

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 18 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540314

研究課題名（和文） X線・中性子回折による散漫散乱とフォノンの分散関係

研究課題名（英文） Diffuse scattering study by X-ray and neutron diffraction measurement and phonon dispersion relation

研究代表者

佐久間 隆（SAKUMA Takashi）

茨城大学・理工学研究科・教授

研究者番号：10114018

研究成果の概要（和文）：X線回折測定およびJRR-3のHRPDなど原子炉を利用した中性子回折測定により、イオン結晶、金属などの散漫散乱を研究した。室温付近では振動する散漫散乱強度部分から熱振動の相関効果を決定し、この相関効果から原子間の力定数が得られることを明らかにした。この力定数を用いて、計算機シミュレーションによりフォノンの分散関係が導出できることを実証した。回折データは結晶構造解析とともに、フォノンの分散関係が議論できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The oscillatory forms of the diffuse scattering intensities were observed from ordered crystals at room temperature. The observed diffuse scattering intensities were analyzed by including the correlation effects among thermal displacements of atoms. The values of correlation effects decrease rapidly with the increase of inter-atomic distances. From the parameters of Debye-Waller temperature factor and the values of correlation effects, the inter-atomic force constants among first, second and third nearest neighboring atoms were determined. A rough estimation of phonon dispersion relation was performed from the inter-atomic force constants and crystal structure using computer simulation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：X線・中性子回折

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：中性子回折、原子熱振動、相関効果、散漫散乱、フォノン分散関係、力定数

1. 研究開始当初の背景

(1) 超イオン導電体は高いイオン導電率をもち、二次電池および燃料電池の電極や電解質

に利用される。導電イオンの拡散に伴う無秩序な乱れと、異常に大きな熱振動による乱れとが同時に生じている。これまで、X線・中性子線回折を利用して散漫散乱強度を測定

し、原子熱振動は独立振動ではなく原子間の相関効果が重要であることが判明している。(2)散漫散乱に寄与する静的な乱れ(原子の無秩序分布)と動的な乱れ(たとえば、原子熱振動)を含めた原因により生ずる散漫散乱について、一般の物質に適用できる散漫散乱強度式を発表した。原子熱振動のみの乱れをもつ秩序構造の物質(AgCl、CuIなど)において、この強度式が適用できることを確認した。また、リートベルト法による結晶構造解析式にバックグラウンド関数として組み込み、熱振動における原子間の相関効果の値が最小自乗法で決定できることを明らかにした。オーストラリアとの共同研究で行った単結晶および粉末Cu_{2-d}Seの散漫散乱強度が、熱振動の相関効果により説明できることを確認した。

(3)原子散乱因子(X線: $f_{\text{pb}} \gg f_{\text{f}}$)および原子散乱長(中性子線 $b_{\text{pb}}-b_{\text{f}}$)におけるPbとFとの値の違いを利用し、中性子線からは原子熱振動における最近接原子間(Pb-F)の相関効果、またX線からは第二近接原子間(Pb-Pb)の相関効果の値を決定した。最近接原子間以上の原子間距離でも解析式の予想する形状が観測できることを確認した。

(4)中性子ビームの利用は非常に限られており、また散漫散乱強度は弱いため長時間の測定を必要とする。このため中性子回折測定実験は、これまで1年間に1試料(3温度)程度しか実施できなかった。従来の10-100倍の強度をもつJ-PARCが稼働し、茨城大学が茨城県中性子材料構造解析装置(iMATERIA)の管理・運営・開発を担当することになった。このため、中性子ビームの制約がとれ、広い温度範囲、結晶結合の異なる系統的な試料を用いた散漫散乱強度測定が実施できる状況となった。

2. 研究の目的

X線・中性子線回折による散漫散乱強度測定を行い、熱振動効果を取り入れたリートベルト解析から「熱振動における原子間の相関効果」の原子間距離および温度依存性を決定する。これらの相関効果の値を、EXAFS法で取り扱われている「原子位置の変位」に関連づけ、距離依存性および温度依存性をもつ力定数を導出する。これらの力定数を用いてフォノン分散関係を計算し、中性子非弾性散乱から報告された分散関係と比較する。これより、散漫散乱強度測定から、フォノンの分散関係が導出できることを実証する。また、結晶結合と相関効果の値、EXAFSから得られているこれまでの結果との関係を明らかにする。

(1)熱振動における相関効果の温度依存性、原子間距離依存性および結晶結合(イオン結

晶、半導体、金属など)依存性を、X線・中性子散乱測定より明らかにする。これまで中性子非弾性散乱の測定でフォノン分散関係が報告されている、CaF₂などのイオン結晶、CuやAlなどの金属、SiやGeなどの半導体について、低温からデバイ温度近傍までの広い温度領域にわたる測定を行う。

(2)散漫散乱より決定される熱振動の相関効果から力定数を決定するために、EXAFSで利用される「原子位置のずれ」との関係性を明らかにし、力定数の距離依存性を導出する。力定数の距離依存性を取り入れて、フォノン分散関係を計算するプログラムを結晶系ごとに開発する。

(3)力定数を基に計算する分散関係と、中性子非弾性散乱で報告されている分散関係とを比較する。相関効果の誤差の値を考慮し、これら2つの分散関係を一致させる相関効果の値を決定する。

(4)J-PARCで供用が開始される、茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)で散漫散乱の実験を行い、熱振動の相関効果が導出できることを明らかにする。このため、パルス中性子用として新たに、熱振動における原子間の相関効果を取り込んだ散漫散乱強度解析式をリートベルト法のバックグラウンド関数に組み込む可能性を探る。

3. 研究の方法

X線および中性子を用いて、イオン結晶、半導体および金属からの散漫散乱を測定する。温度領域は、熱振動の少ない10 K程度の低温からデバイ温度付近までの広範囲にわたる。試料として、まず秩序分布をもつ物質を選択し、散漫散乱の形状の解析から熱振動における原子間相関効果の値の原子間距離依存性を決定する。これらの相関効果の値から物質の力定数を導出するため、EXAFSでこれまで利用されている解析式を援用する。このためにEXAFSで定義される「原子熱振動における原子位置のずれ」と散漫散乱から導出される相関効果の値との関係を定式化する。力定数の原子間距離依存性を取り入れ、Mathematicaを利用し、フォノンの固有値および固有ベクトルを導出し、これらを用いて主軸方向の分散関係を計算する。この結果をこれまで中性子非弾性散乱で報告されているフォノンの分散関係と比較し、熱振動における相関効果の妥当性を検討する。

(1)ローター型の高出力粉末X線回折装置、原子炉を利用した中性子回折装置(日本原子力研究開発機構に設置されているJRR-3のHRPD)およびパルス中性子用茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)を利用し、イオン結晶CaF₂、半導体Ge、金属Cuなどの散漫散乱測定を行う。解析に必要な熱振動の相関効果を

取り入れた X 線・中性子回折散乱強度式は、X 線回折装置および原子炉の場合すでにリートベルト解析に組み込んだプログラムを使用できる。パルス中性子用解析式のプログラムを開発し解析を行い、熱振動の相関効果の値を決定する。

(2) 相関効果の値から物質の力定数を導出する過程において、EXAFS で利用されている非調和ポテンシャルの方法を使用する。これを利用して解析するために、EXAFS における「ずれ」と散漫散乱から導出される相関効果の値との関係を定式化する。

(3) 力定数の原子間距離依存性を取り入れ、Mathematica を利用し、フォノンの固有値および固有ベクトルを導出するプログラムを開発する。これらを用いて主軸方向の分散関係を計算する。

(4) これまでに報告されている中性子非弾性散乱によるフォノンの分散測定と上記の結果を比較する。散漫散乱から導出する相関効果の値は、特に低温において大きなエラーバーをもつ。中性子非弾性散乱の結果が、このエラーバーの範囲内の値で説明ができるかを検証する。相関効果の値のエラーバー範囲内による計算が中性子非弾性散乱によるフォノンの分散の測定値と一致しない場合が考えられる。この原因が、クーロン力などの遠距離効果を取り入れていないためかを推定するため、結晶結合の異なるイオン結晶、半導体や金属などを試料として利用する。

(5) 熱振動における相関効果の結晶結合依存性を明らかにするため、イオン結晶、半導体、金属などで系統的に散漫散乱の測定を行う。イオン結晶では、EXAFS の解析ではもっとも小さな相関効果の値をもつと報告されている KBr、原子炉から中性子線を利用して回折データを測定した GaAs、金属では X 線回折測定 (CuK α 線) で蛍光 X 線のバックグラウンドが大きい Fe などを試料に選択する。

(6) 超イオン導電体は異常に大きなデバイワラー熱振動パラメータの値をもち、熱振動の研究に適している。秩序構造をもつ 10 K 付近の低温相からフッ素イオンの導電体 (超イオン導電相) となる温度領域まで、BaF₂ の X 線・中性子線による散漫散乱強度の測定を行う。各相におけるリートベルト解析から構造パラメータを決定するとともに、原子散乱因子および原子散乱長における Ba と F との値の違いを利用し、X 線からは最近接原子間の熱振動における相関効果、また中性子線からは第二近接原子間の相関効果の値の導出を試みる。低温相から超イオン導電相への相転移とともに、相関効果の値から計算されるフォノン分散関係の変化を議論する。

(7) iMATERIA 用のリートベルト解析式のプログラミングを検討し、バックグラウンド強度関数に相関効果を取り入れ、散漫散乱強度式

を変更する。これにより、従来使用されているルジャンドル関数などの直交系では表現することの難しい、熱振動からの寄与を含むバックグラウンドの形状が記述できるようになることが期待でき、解析結果としてより小さな R 因子となることを確認する。

4. 研究成果

(1) X 線・中性子線回折による散漫散乱強度測定を行い、熱振動効果を取り入れたリートベルト解析から「熱振動における原子間の相関効果」の原子間距離および温度依存性を決定した。この相関関数から力定数を求め、力定数と結晶構造モデルからフォノンの分散関係を見積った。ローター型の高出力粉末 X 線回折装置、原子炉に設置された中性子回折装置 (日本原子力研究開発機構に設置されている JRR-3 の HRPD) を利用し、イオン結晶 KBr、BaF₂、半導体 Ge、金属 Cu などの散漫散乱測定を行った。熱振動の相関効果を取り入れた X 線・中性子回折散乱強度式を、リートベルト解析に組み込んだプログラムを開発し、これを利用して熱振動の相関効果の値を決定した。相関効果の値から物質の力定数を導出する過程において、EXAFS で利用されている非調和ポテンシャルの方法を使用し、EXAFS における「ずれ」と散漫散乱から導出される相関効果の値との関係を定式化した。

(2) KBr について相関効果の値と力定数との関係を詳細に検討した。力定数の原子間距離依存性を取り入れ、Mathematica を利用してフォノンの固有値および固有ベクトルを導出する試みを行った。これまでに報告されている中性子非弾性散乱による KBr のフォノン分散測定と散漫散乱の解析から得られた結果を比較した。散漫散乱強度測定から得られる相関効果の値を用いたコンピュータシミュレーションによる分散関係は、中性子非弾性散乱によるフォノンの分散関係をほぼ再現できることがわかった。

(3) 中性子回折実験として、日本原子力研究開発機構 JRR-3 およびオーストラリア原子力研究所 (ANSTO) などに設置されている回折装置を利用し、イオン導電体 Cu₂Se やイオン結晶 Ag₂O などの散漫散乱強度について温度依存性を測定した。得られた回折強度のリートベルト解析から、結晶の構造解析を行い原子位置および熱振動パラメータを決定した。これらの結果を用いた散漫散乱強度解析を試みた。Ag₂O の解析結果は、平成 23 年 7 月にワルシャワで開催される SSI-18 で招待講演を行った。

(4) これまでに中性子回折測定を行った、半導体 Ge および金属 Cu について、散漫散乱強度の解析から熱振動の相関効果の値を決定した。これらの値から原子間の力定数を導出

し、論文を発表した。散漫散乱強度測定から得られた Ge の力定数を用いてコンピュータシミュレーションで計算されたフォノン分散関係は、中性子非弾性散乱によるフォノンの分散関係をほぼ再現できることがわかった。熱振動の相関効果の値は、温度の減少とともに、また原子間距離が大きくなるに従い小さくなる。原子間距離が 5 Å 程度で、相関効果の値はほぼ 0 となる。また、イオン結晶の力定数は、半導体や金属の力定数に比較して小さな値となる。

(5) 力定数よりシミュレーションで求めた KBr のフォノン分散関係は、中性子非弾性散乱より測定されていた結果と類似の形状となることが判明した。このように、粉末回折測定は、結晶構造の決定のみならず、音速や比熱などの物性値なども推測できることになった。

(6) 平成 23 年度は東日本大震災の影響で J-PARC や JRR-3 などの実験施設の稼働が停止したため新たな中性子回折実験は実施できなかったが、これまで JRR-3 およびオーストラリア原子力研究所 (ANSTO) など得られたデータを解析し、イオン導電体 Cu_2Se やイオン結晶 Ag_2O などの散漫散乱強度について論文を発表した。イオン導電体では、拡散イオンの無秩序分布と熱振動の相関効果を含む系における散漫散乱強度の説明を行った。室温以下の低温で負の膨張係数を示す Ag_2O の熱振動パラメータの値は 10 K 程度の低温でも大きく、このためこれまで報告されていない散漫散乱の強度変化が低温においても観測された。一方、室温以上での格子定数の温度変化は大きく、熱解析 (TMA, TG) で膨張率の異常な増加、試料の分解に伴う重量の減少などを観測した。また、ハンドプレスにより加圧した試料の X 線回折パターンで、ブラッグラインの半値幅の圧力依存性を観測した。この原因が結晶の歪みに由来することで説明が可能であることを見出した。この圧力に依存する半値幅の増加は、 Ag_2O と同じ赤銅鉱型構造をもつ Cu_2O においても生ずることを確認した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① T. Sakuma, Xianglian, N. Shimizu, S. R. Mohapatra, N. Isozaki, H. Uehara, H. Takahashi, K. Basar, N. Igawa, O. Kamishima, Correlation effects among thermal displacements of atoms in KBr, Solid State Ionics, 192, 2011, 54-57, 査読有
- ② S. A. Danilkin, M. Avdeev, T. Sakuma, R.

Macquart, C. D. Ling, Neutron diffraction study of diffuse scattering in Cu_2Se superionic compounds, J. alloys and compounds, 509, 2011, 5460-5465, 査読有

- ③ S. A. Danilkin, M. Avdeev, T. Sakuma, R. Macquart, C. D. Ling, M. Rusinaand, Z. Izaola, NEUTRON SCATTERING STUDY OF SHORT RANGE CORRELATIONS AND IONIC DIFFUSION IN COPPER SELENIDE, Ionics, 17, 2011, 75-80, 査読有
- ④ T. SAKUMA, S. R. MOHAPATRA, N. ISOZAKI, H. UEHARA, XIANGLIAN, K. BASAR, H. TAKAHASHI, O. KAMISHIMA, N. IGAWA, Estimation of inter-atomic force constants and phonon dispersion using correlation effects among thermal displacement of atoms in Ge, J. Non-crystalline Solid, 357, 2011, 559-562, 査読有
- ⑤ T. Sakuma, Xianglian, S. Siagian, K. Basar, H. Takahashi, N. Igawa, and O. Kamishima, CORRELATION EFFECTS AMONG THERMAL DISPLACEMENTS OF ATOMS IN VSe BY DIFFUSE NEUTRON SCATTERING MEASUREMENT, J. Thermal Anal. Cal., 99, 2010, 173-176, 査読有
- ⑥ Xianglian, T. Sakuma, K. Basar and H. Takahashi, OSCILLATORY DIFFUSE X-RAY SCATTERING FROM LEAD CHALCOGENIDES, J. Thermal Anal. Cal., 99, 2010, 65-69, 査読有

[学会発表] (計 6 件)

- ① R. Sakai, T. Wada, T. Sakuma, H. Takahashi, O. Kamishima, N. Igawa, S. A. Danilkin, Diffuse Neutron Scattering Measurements of Ag_2O and Cu_2O , 1st AOCNS, 2011.11.21, つくば
- ② T. Sakuma, Diffuse Neutron Scattering Study of Solid State Ionics, ICC-IMR International Workshop, 2011.11.18, 仙台
- ③ T. Sakuma, T. Wada, R. Sakai, H. Uehara, Xianglian, H. Takahashi, O. Kamishima, N. Igawa, S. A. Danilkin, INTER-ATOMIC FORCE CONSTANTS OF Ag_2O FROM DIFFUSE NEUTRON SCATTERING MEASUREMENT, SSI-18, 2011.7.4, Warsaw, Poland
- ④ 佐久間隆、和田保、酒井竜太郎、高橋東之、神嶋修, X 線・中性子回折測定と力定数, 第 15 回超イオン導電体物性研究会, 2011.5.21, 奈良
- ⑤ T. Sakuma, FORCE CONSTANTS OF CU CRYSTALS FROM DIFFUSE NEUTRON SCATTERING MEASUREMENT, Conference on Material Science and Technology,

2010.10.21, Serpong, Indonesia

- ⑥ T. Sakuma, ESTIMATION OF PHONON DISPERSION RELATION FROM CORRELATION EFFECTS AMONG THERMAL DISPLACEMENTS OF ATOMS, 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 2009.9.2, Rome, Italy

[図書] (計1件)

T. Sakuma, Xianglian, H. Uehara and S. R. Mohapatra, Diffuse Neutron Scattering Study of Correlation Effects Among Thermal Displacements of Atoms, Nova Science Publishers, Inc., 2011, pp1-33

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐久間 隆 (SAKUMA TAKASHI)
茨城大学・理工学研究科・教授
研究者番号：10114018