

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510117

研究課題名(和文)熱振動の相関効果と中性子散漫散乱

研究課題名(英文)Correlation effects among thermal displacements of atoms by diffuse neutron scattering measurements

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：X線・中性子回折測定から得られる散漫散乱の解析より、熱振動における相関効果を決定した。熱振動の相関効果より力定数を導出する新たな関係式を導き、この力定数を利用してAlのフォノンの分散関係、状態密度、比熱を計算した。J-PARCのiMATERIA装置を利用して、印加圧力処理を行った赤銅型構造Cu<sub>20</sub>の中性子回折強度を測定し、ブラッグラインの形状変化より、結晶粒径および歪み特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Neutron diffraction measurement of powder alpha-Fe sample was carried out at the high resolution powder diffractometer iMATERIA. The correlation effects among thermal displacements of atoms were estimated. The force constants among atoms were obtained using an equation for transforming of the correlation effects to force constants. The force constants and the crystal structure of Fe were used to estimate the phonon dispersion relations, phonon density of states, and specific heat by computer simulation. Neutron diffraction measurements were performed on powder Cu<sub>20</sub> with different samples that are pressure released after a pressing force. Peak widths of Bragg lines increased depending on the pressing force. To clarify the relation between the crystallite size and the microstrain effect, Rietveld refinement analysis was performed. The increasing peak width according to the dependence of pressing force is mainly derived from strain effects.

研究分野：X線中性子回折

キーワード：散漫散乱 原子熱振動 中性子散乱 フォノン分散関係

### 1. 研究開始当初の背景

(1) これまで X 線回折測定および JRR-3 に設置されている HRPD など原子炉を利用した中性子回折測定を行い、室温付近で散漫散乱強度の振動する部分から熱振動の相関効果が決定されていた。この相関効果より原子間の力定数が得られれば、フォノンの分散関係をシミュレートすることができる可能性があった。回折データを結晶構造解析とともに、フォノンの分散関係の議論に利用できることになる。

(2) 高精度の構造解析を行うには、回折強度をブラッグラインとバックグラウンドとに精度よく分離する必要がある。ブラッグラインの形状に関しては、これまで数多くの研究報告があるが、バックグラウンド強度（散漫散乱）の研究については不十分であった。また、解析方法として、通常は物理的な意味をもたないルジャンドル関数などの直交関数系で近似されていた。

### 2. 研究の目的

(1) 国内外の中性子用回折装置を利用して、室温で熱振動の大きなイオン結晶の回折測定を試みる。従来の手法によるバックグラウンド近似関数を用いたリートベルト解析ソフトでは実験値を十分説明できず、系統的な残差が生ずることを明らかにする。熱振動相関効果を取り入れたパルス中性子用バックグラウンド強度式を確立し、この系統的なずれが無くなることを示す。この他に、これまで測定した標準電池材料の回折データ、また熱振動相関効果と歪み効果とを併せ持つ赤銅鋳型構造に適用し、回折データのバックグラウンド補正を行うことで、より精度ある構造解析が可能となることを実証する。

(2) 試料に印加するプレス圧力の変化に伴い、大きな歪み効果が生ずる赤銅鋳型構造の  $Ag_2O$  および  $Cu_2O$  について、ブラッグラインの半値幅および散漫散乱の解析から、結晶歪みと大きな負の熱膨張係数の原因を明らかにする。また、赤銅鋳型構造と類似の原子配位をもつ物質の探索を行い、結晶の不安定性と歪み効果との関係を明らかにする。

(3) 散漫散乱強度の振動する部分の解析から、熱振動における原子間の相関効果が得られる。この値から原子間力定数を決定し、これを基にフォノンの分散関係のシミュレーションを行う。分散関係から音速や比熱などの物性を導く。回折実験は従来の構造解析の枠を超え、材料の物性を理解するためのプローブ(分光学)となることを明らかにする。

### 3. 研究の方法

(1) 赤銅鋳型構造の散漫散乱には大きな歪みによる寄与が生じている。熱振動の相関効果による寄与との判別のため、3 軸型中性子

散乱装置を用いて散漫散乱の弾性散乱部分を測定することで、結晶の歪みによる寄与を分離する。回折測定（歪み効果と熱振動の効果を同時に含む）と弾性散乱の測定（歪み効果のみ）を、高いエネルギー分解能をもつ ANSTO の 3 軸型分光器 (TAIPAN) で行う。また、酸化銀など赤銅型構造をもつ酸化物や、赤銅型構造と類似した結晶構造（たとえばルチル）をもつフッ化亜鉛などの残留圧力効果や温度依存性などについて、J-PARC に設置されている iMATERIA や ANSTO の 2 軸回折装置 Echidna などを利用して中性子回折測定を行う。茨城大学に設置されている X 線散乱装置 (RINT2500HF) を利用した X 線回折測定を実施する。また、TG(熱重量)、TMA(熱膨張)、DSC(示差熱)などの熱測定を併用する。

(2) TOF 型中性子回折装置 (iMATERIA) を利用して、室温で熱振動の大きいイオン結晶の回折測定を実施する。通常のルジャンドル関数などのバックグラウンド計算では、測定強度との間で系統的なずれが生ずることをデータ解析で示す。この系統的なずれを熱振動の相関効果で説明する。リートベルト解析ではプロファイル全体（ブラッグラインとバックグラウンドより構成）をデータに利用するため、バックグラウンドのずれの系統的な影響が解析結果に反映される。KEK を中心に開発されている TOF 用結晶構造解析用ソフト Z-Rietveld のバックグラウンド強度近似関数に、原子熱振動における相関効果による補正因子を考察する。

### 4. 研究成果

(1) iMATERIA を利用した酸化銅の回折実験から、試料のプレス圧力の増加とともに、ブラッグラインの半値幅が増加していくこと、この原因が結晶の歪みに係わることを明らかにした(図1)。また、Taipan を利用した酸化銀および酸化銅の中性子散乱実験から、16 K 程度の低温では、酸化銀のみに比較的強い散漫散乱が生じること、またこの原因が静的な構造乱れ、格子振動のソフト化あるいはエネルギーの低い状態密度数が増加するため

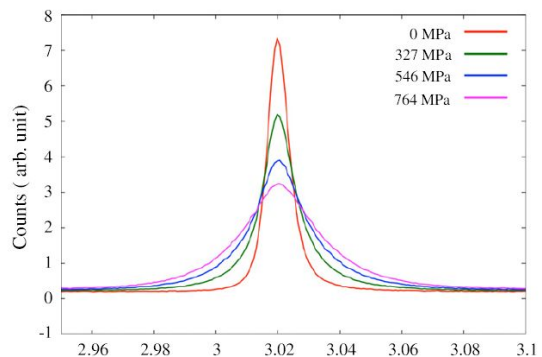


図1  $Cu_2O$  の 111 反射線の圧力依存性

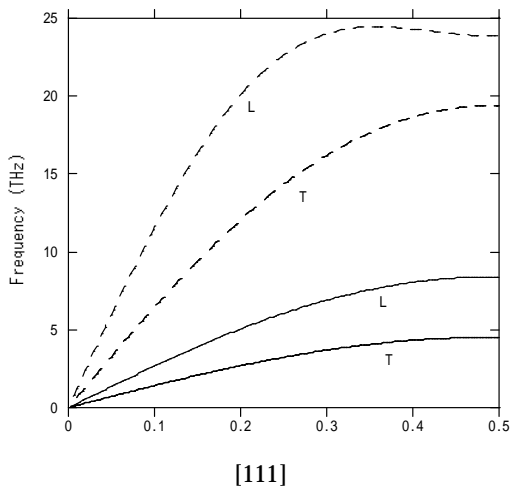


図2 2種の力定数によるフォノン分散関係

であることが判明した。この実験では、散漫散乱強度を静的な乱れと熱的な乱れの要因とに分離するため、回折測定とその弾性散乱測定においてモノクロメータを着脱した。

(2) X線・中性子回折測定から得られるAlのバックグラウンド(散漫散乱)強度の解析から、熱振動における相関効果を決定した。この相関効果は、原子と原子との間に力定数(ばね定数)が存在するために現れる。これまでの解析で利用されていた関係式をそのまま利用した場合、原子間距離が増加した条件化で矛盾が生じた。このため、熱振動の相関効果から力定数を導出する新たな関係式を導き、この力定数を利用して、Alについてフォノンの分散関係(図2)、状態密度、比熱の決定を行った。

(3) 赤銅鉱型構造をもつ $\text{Ag}_2\text{O}$ は、低温で異常に大きな散漫散乱強度をもつ。これを説明するためには、非常に大きな原子熱振動パラメータの値が必要となる。この大きな熱振動パラメータの値の原因が実際に動的な原子熱振動によるか、あるいは静的な原子配列の乱れに起因するかを明らかにするため、ANSTOのTaipan装置を利用し、5K近傍の温度で回折測定および弾性散乱成分のみ観測できる散乱測定を行った。これらの実験から、低温度における散漫散乱強度は、静的な原子配列の乱れによることが判明した。また、ANSTOのEchidna装置を利用し、室温から200付近まで $\text{Ag}_2\text{O}$ の中性子回折実験を試みた。室温から100付近まで格子定数が増加し、その後結晶の分解のため格子定数が減少する結果が得られた。回折実験と併行して、TG(熱重量)、TMA(熱膨張)、DSC(示差熱)などの熱測定を行い、室温以上で通常の物質より2桁ほど大きな熱膨張を示した後に、酸素の放出による重量変化が生じて分解する可能性があるとの結果を得た。

(4) J-PARCのiMATERIA装置を利用して、印

加圧力処理を行ったルチル型構造をもつ $\text{ZnF}_2$ および $\text{MgF}_2$ の中性子回折実験を行った。観測されたデバイラインの半値幅は、赤銅鉱型構造 $\text{Ag}_2\text{O}$ や $\text{Cu}_2\text{O}$ と同様に、印加圧力とともに増加した。また、残留応力効果が得られる物質の探索を行い、X線回折実験よりAgIにおいて、印加圧力の増加とともに、ベータ相からガンマ相に変化することを示すプロファイル変化を観測した。閃亜鉛鉱型構造をもつCuIにおいて、圧力印加による大きな半値幅変化が生じることを確認した。

(5) 高温で酸素導電体となる可能性のあるPrMoO化合物について、原子熱振動および酸素拡散経路を明らかにするため、ANSTOの中性子散乱測定装置Koalaを利用して、室温以上の温度領域でラウエ反射強度データを収集した。この実験で使用した単結晶試料は、ロシアのVoronkova教授により作成され、共同研究を行ったものである。測定データから反射線指数およびこれらの回折線強度への変換作業を行った。伝導経路を可視化するMEM解析を行うため、必要となるプログラムを準備した。また、Echidna装置を利用して、広範囲な温度領域でPrMoO化合物粉末結晶からの回折強度を測定し、詳細な結晶構造を決定した。2015年6月にアメリカで開催されるSSI-20において結果を発表する。

(6)  $\text{CuCl}$ や $\text{CuBr}$ などのイオン結晶は、室温で大きな熱振動パラメータをもつ。低温から室温までの温度領域でTOF装置(iMATERIA)による回折測定を行った。これまで我々が原子炉などの角度分散型装置で決定していた、原子間距離と熱振動における原子間相関の関係式を使用すると、TOF型中性子回折装置においても回折データに含まれる散漫散乱の特徴はほぼ矛盾無く説明できることを確認した。たとえば、第一、第二近接原子間距離をそれぞれ $r_1$ 、 $r_2$ とすると、 $\sin(Qr)=1$ となる散乱ベクトル $Q_1$ 、 $Q_2$ において散漫散乱強度は極大値となった。

(7) 室温付近では原子の熱振動は古典近似が適用でき、散漫散乱強度変化の解析から熱振動の相関効果の値が決定できる。この相関効果は、原子間の力定数と関係している。これまでの解析方法では、第二近接原子より距離の離れた原子間で熱振動の相関が無い場合、ゼロで無い力定数が得られるという矛盾が生じていた。この解析過程を理論的に検討し、新たに原子間の相関効果が無い場合に、ゼロの力定数が得られる解析式を得た。この力定数を用いてフォノンの分散関係、フォノンの状態密度、系のエネルギー、比熱などを計算するシミュレーション用プログラムを、赤銅鉱型、フッ化カルシウム型、面心立方型、体心立方型の結晶構造に適用できるよう開発した。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計7件)

Makhsun, T. Hashimoto, T. Sakuma, H. Takahashi, O. Kamishima, N. Igawa, S. A. Danilkin, Estimation of force constants of Al from diffuse neutron scattering measurement, J. Phys. Soc. Jpn, 83, 2014, 0746021-0746024, <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.074602>, 査読有

佐久間隆, 檜山祐二, 中性子散乱による二次電池材料中の構造乱れの研究, 日本結晶学会誌, 36, 2014, 104-108, 査読有  
Makhsun, T. Sakuma, E. Kartini, Characteristic of  $(\text{AgI})_{0.44}(\text{LiI})_{0.22}(\text{AgPO}_3)_{0.34}$  Ionic Conductor Prepared by Melt Quenching Method, JUSAMI, 15, 2014, 84-87, 査読有

Y. Ishikawa, T. Sakuma, H. Takahashi, S. A. Danilkin, Pressure Dependence of Crystal Structure of  $\text{Cu}_2\text{O}$  by TOF Powder Neutron Diffraction, Solid State Ionics, 262, 2014, 622-624, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.034>, 査読有

Makhsun, T. Sakuma, E. Kartini, R. Sakai, H. Takahashi, N. Igawa and S. A. Danilkin, Derivation of inter-atomic force constants of  $\text{Cu}_2\text{O}$  from diffuse neutron scattering measurement, Atom Indonesia, 39, 2013, 8-12, 査読有

T. Wada, T. Sakuma, R. Sakai, H. Uehara, Xianglian, H. Takahashi, O. Kamishima, N. Igawa, S. A. Danilkin, Inter-atomic force constants of  $\text{Ag}_2\text{O}$  from diffuse neutron scattering measurement, Solid State Ionics, 225, 2012, 18-21, [10.1016/j.ssi.2012.02.007](http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2012.02.007), 査読有

Xianglian, T. Sakuma, S. R. Mohapatra, H. Uehara, H. Takahashi, O. Kamishima, N. Igawa, Inter-atomic force constants from correlation effects among thermal displacement of atoms in  $\text{PbTe}$ , Molecular Simulation, 38, 2012, 448-451, 査読有

### 〔学会発表〕(計12件)

石川喜久, 神山崇, 佐久間隆, M. Avdeev, S. A. Danilkin, 非調和温度因子による酸化銀(I)  $\text{Ag}_2\text{O}$  の負の熱膨張特性, 中性子科学会第14回年会, 2014.12.12, 北海道立道民活動センター(北海道札幌市)

T. Sakuma, Ion Dynamics by Neutron, ICMS 2014, 2014.10.15, BATAN, Serpong(Indonesia)

T. Sakuma, Estimation of Phonon Dispersion Relations of  $\alpha\text{-Fe}$  using Correlation Effects among Thermal

Displacements of Atoms, ICMS 2014, 2014.10.14, BATAN, Serpong(Indonesia)  
石塚直登, 佐久間隆,  $\text{Ag}_2\text{O}$  の結晶構造解析と熱測定, 第17回超イオン導電体物性研究会, 2014.7.19, 日本大学(千葉県習志野市)

Y. HIYAMA, T. SAKUMA and S. A. DANILKIN, NEUTRON SCATTERING STUDY OF Li-ION RECHARGEABLE BATTERY CATHODE MATERIAL, ISN-2013, 2013.12.16, BATAN, Serpong(Indonesia)

佐久間隆, X線・中性子散漫散乱による材料中の乱れの研究, 第39回固体イオニクス討論会, 2013.11.21, 熊本県民交流館(熊本県熊本市)

佐久間隆, 散漫散乱と物性, 第8回 Workshop Cross, 2013.11.11, いばらき量子ビーム研究センター(茨城県東海村)

Makhsun, T. Hashimoto, T. Sakuma, H. Takahashi, O. Kamishima, N. Igawa, S. A. Danilkin, Estimation of specific heat of Al from diffuse neutron scattering measurement, 5th International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, 2013.10.29, 横浜情報文化センター(神奈川県横浜市)

佐久間隆, 橋本拓也, Makhsun, 高橋東之, 神嶋修, 井川直樹, X線および中性子散漫散乱と物性, 第16回超イオン導電体物性研究会, 2013.7.12, 日立市シビックセンター(茨城県日立市)

和田保, 酒井竜太郎, 林純識, Makhsun, 佐久間隆, 高橋東之, X線回折による  $\text{Ag}_2\text{O}$  結晶のプレス圧力依存性, 日本物理学会, 2012.9.20, 横浜国立大学(神奈川県横浜市)

T. Wada, R. Sakai, M. Itakura, Y. Hayashi, M. Watanabe, Makhsun, T. Sakuma, H. Takahashi, S. A. Danilkin, PRESSURE DEPENDENCE OF CRYSTAL STRUCTURE OF  $\text{Ag}_2\text{O}$  BY X-RAY DIFFRACTION MEASUREMENT, 13th Asian Conference on Solid State Ionics, 2012.7.18, 東北大学(宮城県仙台市)

T. Sakuma, Makhsun, R. Sakai, Xianglian, H. Takahashi, K. Basar, N. Igawa, S. A. Danilkin, Inter-Atomic Force Constants of  $\text{BaF}_2$  by Diffuse Neutron Scattering Measurement, APS Conference, 2012.7.11, ITB, Bandung(Indonesia)

## 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