



Title	Crystal Dynamics of Halide and Oxide Solid Ionics by Local Structure Analyses
Author(s)	村井, 啓一郎
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45618
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 ^{むら い けい いち ろう} 村 井 啓 一 郎

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 19075 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 16 年 12 月 10 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 1 項該当

理学研究科宇宙地球科学専攻

学 位 論 文 名 Crystal Dynamics of Halide and Oxide Solid Ionics by Local Structure Analyses
(局所構造解析によるハロゲン化物および酸化物イオン導電体の結晶力学)

論 文 審 査 委 員 (主査)

教 授 山中 高光

(副査)

徳島大学教授 中林 一朗 熊本大学教授 吉朝 朗

教 授 河原崎修三 教 授 川村 光

論 文 内 容 の 要 旨

地球科学、特に地球内部構造を知るうえで、地球内部物質の温度効果や圧力効果は古くから研究されており、現在もなお主要な研究分野の一つである。一方、材料科学においても、その物質のおかれる温度圧力の環境により、どのような物性を示すかを知ることは非常に重要である。特に物質科学、そのなかでも結晶の温度効果あるいは圧力効果が結晶中の局所的な原子の振る舞いに及ぼす影響を知る手段として EXAFS 法がある。EXAFS 法とは、ある原子に X 線を照射したとき、原子の配位環境などにより X 線の吸収スペクトルに微細構造が生じるが、その微細構造を解析し、物質内の局所構造を決定する手法であり、温度因子の解析により原子の熱振動などの振る舞いを知ることができる。本研究では、主として EXAFS 法を用い、結晶の熱振動、特に原子の熱的振る舞いに対する圧力効果、温度効果および結晶の組成効果について実験解析を行い考察した。

圧力効果については、結晶学的にシンプルな構造である岩塩型の KBr および AgBr を試料として用いた。いずれの試料も筑波の高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 (BL-13B2) の焼結ダイヤを用いたキュービックアンビル高圧装置 (MAX90) での高圧その場観察実験で測定した。KBr の高圧相転移点 (2.7 GPa にて岩塩型から塩化セシウム型) での配位数変化 (6 配位から 8 配位) に伴う、Br-K 結合の非調和有効二体間ポテンシャルにおいて、低圧相ではポテンシャル係数の 3 次項が、高圧相では 4 次項が有意な値を持ち、低圧相より高圧相で大きな平均二乗振幅が明らかとなった。これは統計熱力学から指摘されている、高圧相での振動エントロピーの増加を裏付ける結果であった。一方 AgBr は、圧力相転移 (岩塩型から KOH 型) で配位数の変化がなく、相転移前後も Br-Ag 結合のポテンシャルが連続的に深くなり、非調和性が減少することが明らかとなり、この結果から熱振動の非調和性における圧力効果は、配位数に大きく依存することが分かった。

一方、熱振動の温度依存性については、試料としてルチル型第一遷移金属フッ化物を用いた。ルチル型構造は酸化物、ハロゲン化物等多くの化合物が取り、特に第一遷移金属フッ化物は磁氣的・電氣的特性が古くから研究されており、鉱物・材料物性を知るうえで重要である。FeF₂ は室温以上で、結晶の c 軸方向に負の熱膨張率を持つことが知られている。EXAFS 温度因子の解析からは、金属イオンとその近傍イオンとのイオン間のばね定数が得られる。FeF₂

は、他の遷移金属フッ化物に比べ、6 配位八面体を形成する第一近接間でのばね定数が第二近接以遠のそれより有意に大きいことが明らかとなった。また、EXAFS から得られる平均二乗相対変位と単結晶 X 線回折から得られる個々の原子の平均二乗変位とをあわせて得られる変位相関関数からは、 FeF_2 において、第二近接原子間 (c 軸) の相関が他の遷移金属フッ化物に比べて、0.1 以上も小さいことが明らかとなった。このばね定数および変位相関関数の結果から、 FeF_2 については他の試料に比べ第二近接原子間で半位相ずれた熱振動モードが大きく効いていることが推測される。 FeF_2 が負の熱膨張係数を持つという特異性は、この振動モードに起因するのではないかと考えられる。さらに XPS により第一遷移金属フッ化物の $\text{F}1s$ 電子の結合エネルギーを測定したところ、 FeF_2 は傾向から外れ、有意に小さい値をとっている。これは Fe-F 間におけるイオン結合性が大きい事を意味し、第一近接原子間では結合が強いという EXAFS の結果を裏付けるものとなった。

さらに本研究では、結晶熱振動の組成依存をみるために、ペロブスカイト型 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaGeO_3 の 3 試料について非調和性を考慮した熱振動解析を行った。その結果、二体間ポテンシャルにおいて Ti-O 結合が Ge-O 結合に比べて大きな非調和を持つことが明らかとなった。さらに、 CaTiO_3 および CaGeO_3 における Ca-O 、 Ti-Ti 、 Ge-Ge のばね定数を導出した結果、各々の試料で、原子間距離の短い Ca-O 間のばね定数よりも Ti-Ti および Ge-Ge 間のそのほうが有意に大きな値をとることが分かった。これらのことから、結晶中の熱振動におけるばね定数は、必ずしも原子間距離に比例しているのではなく、むしろ原子種に大きく依存していることが明らかとなった。特に本研究の結果からは、原子の重さがばね定数を決定する大きな要素であることを結論付けることができた。

論文審査の結果の要旨

多くの地球物理現象を物質科学的に把握し、演繹的に理解することは現在重要な課題である。地球内部物質は温度や圧力、磁場、電場等の物理的環境に即応して変化する構造や物性の研究がなされてきた。また材料科学においても、物質の高温や高圧下での物性・構造研究報告は多くある。

申請者は EXAFS (Extended X-ray Fine Structure Analysis) 法を主要な手段として結晶の熱振動、特に原子の熱的振る舞いに対する圧力効果、温度効果、さらに結晶の組成効果について実験解析を行い考察した。原子に X 線を照射したとき、原子の配位環境などにより X 線の吸収スペクトルに微細構造が生じるが、その微細構造を解析し、物質内の局所構造と、温度因子の解析により原子の非調和な熱振動などの振る舞いを研究した。

圧力効果については、 KBr および AgBr を試料に関して高エネルギー加速器研究機構の放射光施設の高圧装置を用いて、高圧その場 EXAFS 実験を行った。高圧相転移での配位数変化に伴う、非調和有効二体間ポテンシャルにおいて、低圧相ではポテンシャル係数の 3 次項が、高圧相では 4 次項が有意な値を持ち、低圧相より高圧相で大きな平均二乗振幅を示すことを明らかにした。また加圧により二次相転移で配位数に変化がない相転移前後でポテンシャルが連続的に深くなり、非調和性が減少することを明らかにした。この結果から熱振動の非調和性における圧力効果は、配位数に大きく依存することを証明した。一方、ルチル型第一遷移金属フッ化物について EXAFS 温度因子の解析から熱振動の温度依存性について議論した。 FeF_2 は室温以上で、特異に結晶の c 軸方向に負の熱膨張率を示すことに関して、他の遷移金属フッ化物と比べ、6 配位八面体を形成する第一近接間でのばね定数が第二近接以遠のそれより有意に大きいことが明らかにした。平均二乗相対変位と個々の原子の平均二乗変位とをあわせて変位相関関数の結果から、熱振動モードから説明をした。さらに光電子分光 (XPS) により第一遷移金属フッ化物のフッ素の $1s$ 電子の結合エネルギーを測定し、原子間結合力からも EXAFS の結果の妥当性を示した。

さらに本研究では、結晶内の原子の熱振動の組成依存性を、ペロブスカイト型 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaGeO_3 の 3 試料について非調和性を考慮した熱振動解析から行った。二体間ポテンシャルにおいて各々の試料で、結晶中の熱振動におけるばね定数は、必ずしも原子間距離に比例しているのではなく、むしろ原子種に大きく依存していることを明らかにした。以上のように物質の構造変化に起因する原子の非調和熱振動の温度、圧力、組成効果について実験解析を行ない、その研究は高く評価できる。よって博士の授与に値する。