酸化ビスマス系材料における不規則構造

東工大・総理工 八島正知、石村大樹 東北大・金研 大山研司

1. はじめに 燃料電池,ガスセンサー,電池など多くの応用のためイオン伝導体が長年注目されてきた。ここでイ オン伝導体とは酸化物イオン(O^2)やリチウム陽イオン(Li^+)などの可動イオンが伝導する物質のことをいう。優れたイオ ン伝導体を開発するためにはイオン伝導の機構を理解することが重要であり、そのためにはイオン伝導度が高い高温 においてイオン伝導体の結晶構造を詳しく知る必要がある。蛍石型構造(欠陥蛍石型構造)を有する酸化ビス マスδ-Bi₂O₃およびその固溶体δ-Bi_{2(1-x)}M_{2x}O₃(M: 3価の陽イオン: Yb や Y など)は、酸化物イオン伝導度が最も 高い物質群として知られている。そのためδ-Bi₂O₃ とδ-Bi_{2(1-x)}M_{2x}O₃の結晶構造は 100 年近くもの間、多くの研 究者の研究課題であり続けている。しかしながら、酸化物イオンの拡散経路を可視化した例は今まで無かった。 本課題では、738°と 384℃において Bi_{1.4}Yb_{0.6}O₃の不規則構造と酸化物イオンの拡散経路を明らかにした。

2. 研究経過 : <u>高純度試料の合成</u>:不純物があると精度が落ちるので、酸化ビスマスを高温で焼成 して炭酸塩を除去した。そして、酸化ビスマス-酸化イッテルビウム固溶体Bi_{1.4}Yb_{0.6}O₃を固相法により合成 した。<u>高温中性子回折測定用加熱装置の製作</u>: 20<25°の散乱角度で精度良く測定できなかった高温中性 子粉末回折測定用試料加熱装置を改良した。最大エントロピー法MEMでは最低角度のピークの強度を正確に 測定できるかどうかで解析精度がかなり変わるので重要な改良であった。<u>高温中性子回折データの測定</u>:開 発した加熱装置を利用して、高温中性子回折データを得た。安定したMEM解析の解を得るために数万カウン ト以上の計数を蓄積する必要がある。そのため中性子回折計としては日本原子力研究開発機構の研究用原子 炉JRR-3Mに設置された東北大金研のHERMESを利用した。中性子の波長は1.82Åであった。<u>データの解</u> 析: まずはリートベルト解析を実施した。その後にMEM解析を実施した。特にMEMにより得られた構造 因子を用いて元のデータをパターンフィッティングするMPF法を用いた。

3. 研究成果

738°と384°Cで測定したBi_{1.4}Yb_{0.6}O₃の中性子回折プロファイルにおけるすべてのピークは欠陥蛍石型構造 (空間群 Fm3m)により指数付けされた。回折パターンは複雑な形をしたバックグラウンドを示したので、コ ンピュータープログラム PowderX を用いて、バックグランドを差し引いた。差し引いたデータに対して、欠 陥蛍石型構造を用いてリートベルト解析を行った。すべての原子に対して等方性原子変位パラメーターを用い た。熱膨張のため738°Cにおける格子定数は384°Cにおける値より大きかった。738°Cにおける原子変位パラ メーターは384°Cにおける値より大きいが、これは高温ほど熱振動が大きいことを示している。MEM 核密度 分布から、単純な構造モデルでは表現できない、酸化物イオンの不規則構造がわかった。酸化物イオンは陽イ オンに比べて複雑な不規則構造を示し、大きく広がっている。酸化物イオンは陽イオンとは反対の<111>方向 にシフトしている。これは陽イオンと酸化物イオンの間の反発力に起因するものと考えられる。最も注目され る結果は、[001]方向に沿った酸化物イオンの拡散経路が可視化されたことである。酸化物イオンは[100], [010] または[001]方向に沿って最近接のサイトに3次元的に移動する。安定位置付近では酸化物イオンが<111>方向 ヘシフトするのに対して、拡散経路は<100>方向に沿っているというのはおもしろい。

4. まとめ

本課題では、738°と384°Cにおいて Bi1.4Yb0.6O3の不規則構造と酸化物イオンの拡散経路を明らかにした。

5. 発表(投稿)論文

八島正知、「依頼解説:イオン伝導体における不規則構造と可動イオンの拡散経路」,日本結晶学会誌, 48,[1],25-29 (2006).

B-C-N系ナノ物質の原子配列と物性に関する研究

阪大・産研 奥 健夫、小井 成弘、菅沼 克昭、東北大・金研 川添 良幸、Rodion V. Belosludov

1. はじめに

C₆₀の発見以来、20年が経過しようとしているが、炭素系ナノ物質は、基礎的な分野から応用まで、全世界的にますます幅広い展開を見せている。フラーレンナノ構造は炭素系だけにとどまらずに、1995年にBNナノチューブが発見されて以来、合成は困難なもののBN系においてもいくつかの報告が行われ始めている。BN系ナノ物質は、炭素系ナノ物質と比較して、ワイドギャップ(Eg = 6eV)による優れた電子絶縁性や直接遷移型バンド構造、大気中高温での安定性という特徴を有する。応用可能性としては、BNナノチューブトランジスタ、単一電子デバイス、単磁区ナノ物質、量子ドット発光素子、超常磁性磁気冷凍、水素吸蔵材料、ナノ電気ケーブル、ナノ温度計、生体内薬品輸送など、さらに将来的には炭素系ナノ物質との融合により、BCN系ナノチューブ・フラーレン科学の新しい展開が期待される。

本研究では、B 系粉末を窒素ガス雰囲気中で熱処理することにより、BN ナノチューブ構造を形成し、 高分解能電子顕微鏡(High-Resolution Electron Microscope: HREM)による原子配列評価や、計算による構 造・物性評価を行った。

2. 研究経過及び研究成果

BN ナノ物質の合成として、Fe₄N、 Fe、 FeB、B 粉末及び B 圧粉体上に鉄を蒸着した試料をアルミナボート上に準備し、100 sccm の窒素ガス流下で加熱を行った。加熱条件は 450~1000 ℃である。得られた BN ナノ物質の精製として、HCl、HNO₃、ピリジン処理、遠心分離、高温酸化を行うことにより、Fe 内包 BN ナノ物質、巨大 BN ケージやカップスタック型 BN ナノチューブを選択的に分離した。

JEM-3000F(加速電圧 300 kV)を用いて高分解能電子顕微鏡(HREM)観察を行った。サンプルは、カ ーボングリッドに試料を分散させることで準備した。HREM 観察は 300 kV 電子顕微鏡で行った。また、 合成した物質の組成分析は、JEM3000F に搭載されている EDX (energy disperisve X-ray spectroscopy)分析装 置を用いた。HREM 像の画像処理にはフーリエ変換を用いた。

HREM による構造像観察の結果から、基本構造モデルを構築した。構造最適化は分子力学及び半経験的 分子軌道計算法を用いた。原子の個数が多いため、基本構造を第一原理計算により行い、構造最適化計算 の妥当性を調べた。エネルギーレベル及び電子状態密度は、DV-Xα法による第一原理分子軌道計算を用 いた。HREM シミュレーションは、Multi-slice 法を用いた。

選択的に分離された BN ナノチューブの TEM 像を図 1(a)に示す。BN {002} 面がナノチューブ軸に対し て傾いていることがわかった。これは HREM 像及び電子回折パターンからも確認されている。これらの 実験データより提案された構造モデルが図 1(b)である。これはカップが重なったようなカップスタック型 構造であり、構造のエネルギー計算から積層することにより安定化することがわかった。

3. まとめ

これらのカップスタック型BNナ ノチューブを、今後より詳細に調べ ていくためには、様々な分離技術の 開発及び評価が必要であると考え られる。

4. 発表論文(投稿中)

Formation and atomic structure of boron nitride nanotubes with cup-stacked structure, T. Oku, N. Koi, K. Suganuma, Rodion V. Belosludov and Yoshiyuki Kawazoe.



図1. カップスタック型BN ナノチューブの(a) TEM 像と(b) 構造モデル

書き換え可能な光学メディア中の Ge のまわりの 3 次元原子イメージ

広島工大・工 細 川 伸 也、東北大・金研 林 好 一

1. はじめに

書き換えが可能な光ディスク DVD-RAM の代表的な情報記録材料として、Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜が使われている。この物 質にレーザー光を照射することで結晶-アモルファス相変化を起こさせ、高速でミクロサイズの記録、消去が行われてい る。現在、DVD の実用化が広く進んでいるにもかかわらず、なぜこの物質で高速の相変化が起こるのか、これまで20 年以上にわたって議論されてきたが、そのメカニズムはいまだに明らかではない。

最近、Kolobov、Fons 両博士らによってX線吸収微細構造(XAFS)の精密な測定が行われ、その結晶構造は Ge、Sb、Te 原子が格子点から外れて位置している「ゆがんだ岩塩構造」から構成されているらしいことが明らかになった。 そしてそのアモルファス化による記録は、格子内の Ge 原子がそのまわりの Te 原子とつくる弱い八面体構造(結晶状態) から強い四面体構造(アモルファス状態)へと遷移する「アンブレラ・フリップ」(傘が風で裏返ったり戻ったりするよ うな動き)によって起こるのではないかと想定された。しかしながら、XAFS 実験から得られる情報は、観測している 元素のまわりの原子配列についてすべての方向について平均化したものに過ぎず、相転移のメカニズムを明らかにする ためには、立体的な情報の得られる別の実験手法が必要不可欠である。

本研究で採用したX線蛍光ホログラフィー(XFH)は、X線の照射によってある特定の元素から生じるある特定のエ ネルギーの蛍光X線が、まわりの原子によって散乱、干渉を起こすことを利用して、蛍光X線を出す特定の原子のまわ りの三次元的な原子配列イメージを描くことのできる新しい構造解析手法である。最近の大型放射光施設で得られる、 非常に強く指向性の良い、新しいX線源を用いることにより、原子像を鮮明に描くことが可能になっている。本研究で は、GaSb 基板上にスパッター法によりエピタキシャル成長させた Ge2Sb2Te5 薄膜単結晶の Ge 元素のまわりの三次元原 子配列イメージを、XFH で構築することにより、DVD 内で起こっている高速書換、消去のメカニズムを原子配列の立 場から明らかにしようとした。

2. 研究経過

X線を照射する試料は、つくば市・産業技術総合研究所近接光応用工学研究センターの P. Fons、A. Kolobov 両主任 研究員から提供していただいた。スパッター法により、格子定数がほぼ等しい GaSb(100)基板上に厚さ2ミクロン、大きさ5mm 角程度の Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜単結晶を積層成長させた。

まず、金研にある研究室 X 線蛍光ホログラフィー測定装置を用いて、Ge K α XFH スペクトルを測定し、提供を受けた試料の結晶性の確認を行った。試料を照射 X線 (Mo K α 線)に対して 0° $\leq \theta \leq$ 70°、0° $\leq \phi \leq$ 360°の角度範囲で回転させ、そのとき Ge K α 蛍光 X線 (9.885 keV)の強度が 0.1%程度変化していく様子(ホログラム)を観測した。原子の熱的な揺動を抑えるために、試料はクライオストリームを使って 100 K 程度まで冷却した。検出器としては、高感度でエネルギー分解能の良い半導体検出器 (SSD)を用いた。

さらに著しく精度の高い原子配列の情報を得るために、茨城県つくば市にある放射光施設 PF・KEK のビームライン BL3A (年度途中で BL6C に移転) に設置されている大型ゴニオメータ、および兵庫県佐用町にある大型放射光施設 SPring・8 のビームライン BL37XU に設置されている多目的ゴニオメータに、X線蛍光ホログラフィー測定装置を搬入、 接続してインバースモードによる Ge Ka (9.885 keV) の XFH 測定を行った。蛍光 X線は、円筒型結晶アナライザー でエネルギー分解した後、アバランシェ・フォトダイオード検出器で高速検出した。測定は、測定精度を向上させ、偽 イメージを抑圧するために、PF・KEK では 11.5-14.0 keV の範囲で 0.5 keV おきに、SPring-8 では 22.0-27.0 keV の範 囲で 0.5 keV おきに XFH スペクトルの測定を行った。得られたスペクトルの生データからホログラム信号を抽出し、 Barton のアルゴリズムを用いて Ge 原子のまわりの 3 次元原子配列イメージを構築した。得られたイメージから、原子 間距離の正確な導出、などのデータ解析を行った。

3. 研究成果

図1に、BL3A/PF・KEK で得られた原子配列イメージを示す。(a)が(100)面、(b)が(110)面を示す。粉末 X 線回折、 XAFS の測定結果からは、歪んだ岩塩構造が示唆されていたが、最近接 Te 原子はその構造で存在するべき(a)の破線の 〇で示した位置には見出せなかった。代わって(b)で明瞭に見られるように、Ge のまわりに四面体構造で Te が配置する、 新たな結晶構造を見出した。すなわち、結晶の歪んだ岩塩構造(八面体構造)とアモルファスの四面体構造の間の、中 間的構造とも言える四面体構造が、エネルギー的に非常に近い準安定な相として結晶中に準備されている、という興味 のある結果が得られ、アンブレラ・フリップモデルを強く支持すると思われる。この結果は、Applied Physics Letter 誌で現在印刷中である。



図1 BL3A/PF-KEK で得られた Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜単結晶の Ge のまわりの原子イメージ。(a) (001)面、(b) (110)面

図2に、BL37XU/SPring-8 で得られた原子イメージを、(a) (110)面、および(b) (002)面で示す。図で明らかなよう に、四面体構造とは別の原子イメージを、(a)の破線で示した□の位置に見出した。この原子イメージは、Te 原子による ものと思われ、以前に XAFS による測定結果から予測されていたように、岩塩構造(図(b)の◆の位置)から中心方向に (図(b)で斜めの〇の位置)に大きく歪んでいる。このイメージの予備的な解析結果については既に、昨年開かれた放射 光装置国際会議で林が、ヨーロッパ結晶学会議で細川がオーラル発表を行った。



図 2 BL37XU/SPring-8 で得られた原子イメージ。(a) (110)面、(b) (002)面

4. まとめ

Ge2Sb2Te5薄膜単結晶のGeKaXFHの測定を行い、XAFS、粉末X線回折の結果からは予知できなかったGeのま わりに四面体構造でTeが配置する、新たな結晶構造を見出した。すなわち、結晶の歪んだ岩塩構造(八面体構造)とア モルファスの四面体構造の間の、中間的構造とも言える四面体構造が、エネルギー的に非常に近い準安定な相として結 晶中に準備されている、という興味のある結果が得られた。また、さらに精度のよい結果を目指し、高エネルギーX線 の得られる第三世代放射光施設SPring:8を用いた測定結果より、上記の四面体構造とは別の原子イメージを見出した。 この原子イメージは、Te原子によるものと思われ、以前に粉末X線回折、XAFSによる測定から予測されていた岩塩構 造からきわめて歪んだサイトに位置している。これらの結果より、DVD材料のレーザー誘起結晶-非結晶転移のメカニ ズムをGe原子のまわりで捉えることができた。今後さらに、TeあるいはSb原子のまわりについて同様な研究を推し 進め、転移のメカニズムを視覚的に明らかにしたい。

5. 発表(投稿)論文

"Existence of tetrahedral site symmetry about Ge atoms in a single-crystal film of Ge₂Sb₂Te₅ found by X-ray fluorescence holography", S. Hosokawa, T. Ozaki, K. Hayashi, N. Happo, M. Fujiwara, K. Horii, P. Fons, A. V. Kolobov, and J. Tominaga, Appl. Phys. Lett. (2007), in press.

"X-ray fluorescence holographic study on a single-crystal thin film of a rewritable optical media", S. Hosokawa, K. Hayashi, N. Happo, K. Horii, T. Ozaki, P. Fons, A. V. Kolobov, and J. Tominaga, AIP Conf. Proc. 879 (2007) 1309 -1312.

"Three-dimensional structural image of Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te diluted magnetic semiconductor obtained by X-ray fluorescence holography", S. Hosokawa, N. Happo, and K. Hayashi, J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 2707-2709.