

α-Snの電子密度分布

○小西航、高橋美和子、大嶋建一

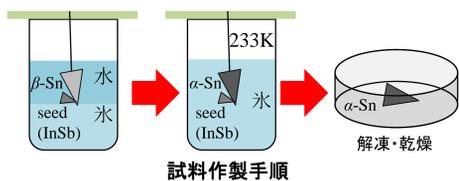
(筑波大学数理物質科学研究科)

緒言

Snは常圧下で高温相β-Snと低温相α-Snの2つの同素体を持つ。この同素変態は古くからスズペストとして知られており、興味深い転移であるため多くの研究が行われている。しかし、転移時の大きな体積変化によりα-Sn単結晶の育成は非常に難しく、α-Sn単結晶を用いた測定は少ない。また、α-Snはダイヤモンド構造であることが知られているが、詳細な電子密度分布は理論計算により求めた報告のみで、他のダイヤモンド構造を持つ物質(C, Si, Ge)と異なり、実際の単結晶を用いた測定結果から求めた例はない。本研究ではα-Sn単結晶を作製し、作製した良質な単結晶を用いて結晶構造解析と最大エントロピー法(MEM)による電子密度分布解析を行い、詳細な電子密度分布を得た。この得られた電子密度分布と、第一原理計算(FP-LAPW法、擬ポテンシャル法)より求めた理論計算結果や結晶構造の近いGe, InSbの測定結果との比較を行った。

試料作製・評価

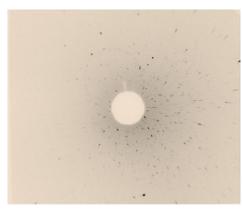
- 試料作製法:A. D. Styrkasの手法[1]
- 試料評価:ラウエ写真, 光学顕微鏡



試料作製手順



作製したα-Sn単結晶



α-Sn単結晶小片のラウエ写真



微小結晶の光学顕微鏡像

α-Sn単結晶
グレイン集合体

実験・解析

- ラウエ写真 (カメラ:RIGAKU(Mo-Kα), IPリーダー:Fujifilm BAS-1800 II)
- 単結晶X線回折装置 (RIGAKU RAPID(Mo-Kα))
- 単結晶構造解析 (Jana2006[2])
- 電子密度分布解析(PRIMA[3])
- 第一原理計算(ELK[4], ABINIT[5])
- 可視化プログラム(VESTA[6])

単結晶構造解析条件・結果(273K)

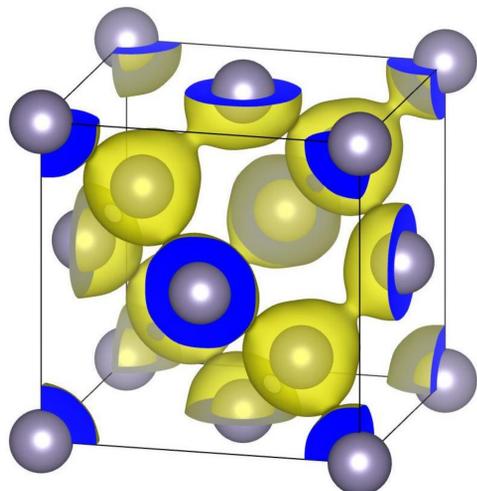
条件

試料	1辺約20μmの多面体
独立反射数	28点
吸収補正	Empirical法
消衰補正	Becker & Coppens type 1
	Gaussian isotropic method

結果

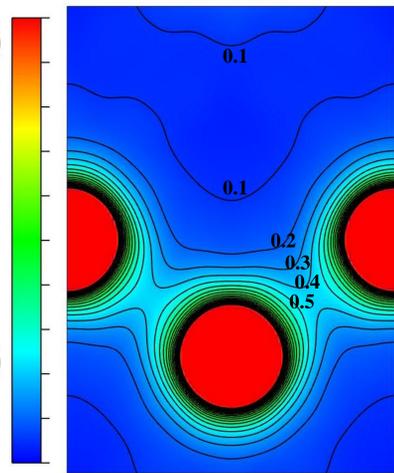
Space Group	$Fd\bar{3}m$
$a(\text{\AA})$	6.4949(20)
$U(\text{\AA}^2)$	0.0134(7)
R-factor	0.011

電子密度分布解析(MEM・差MEM)条件・結果(273K)

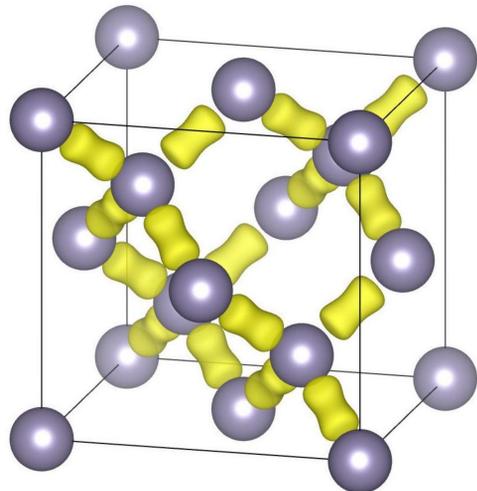


3次元図(等電荷面0.4(e/\AA³))

MEMにより求めたα-Snの電子密度分布($R_{MEM}=0.025$)



2次元図(等高線0.1(e/\AA³))



差MEMにより求めたα-Snの電子密度分布

条件

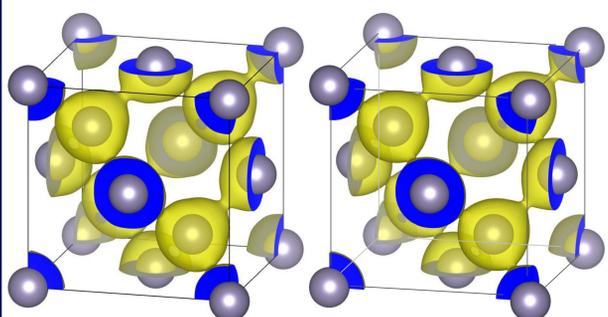
独立反射数	21点
ピクセル分割数	200 × 200 × 200
$\sigma(K)$	$c \frac{\sin\theta/\lambda}{\sqrt{m_{hkl}}}$

差MEMで用いた結晶構造因子

$$F_{val}(K) = F_{obs}(K) \left(\frac{f_{all} - f_{core}}{f_{all}} \right)$$

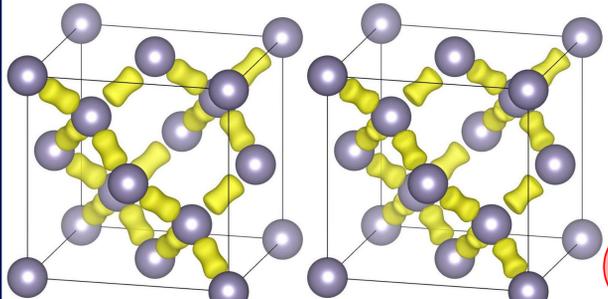
価電子の定性的な位置

理論計算との比較



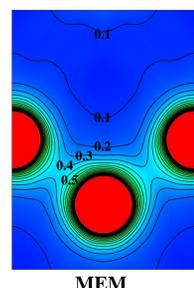
MEM(等電荷面0.4(e/\AA³))

FP-LAPW法(等電荷面0.35(e/\AA³))

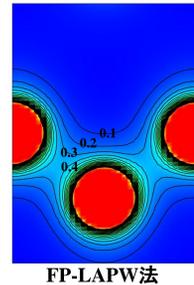


差MEM

擬ポテンシャル法



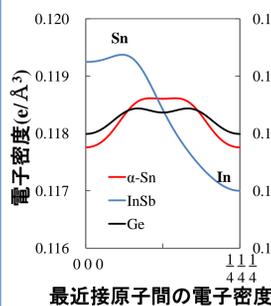
MEM



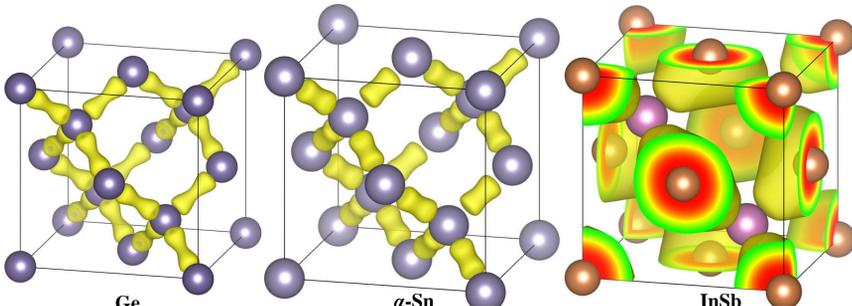
FP-LAPW法

理論計算結果は
実験結果(MEM)
と定量的に一致

Ge, InSbとの比較

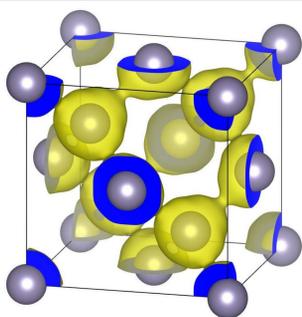


極性に対応

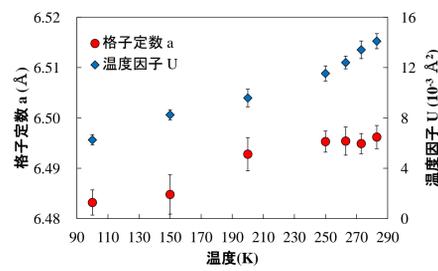


Ge, α-Sn, InSbの差MEMの結果

温度変化



MEM(100K:等電荷面0.4(e/\AA³))



格子定数 $a(\text{\AA})$ と温度因子 $U(\text{\AA}^2)$ の温度変化

250K付近で
傾きに変化

熱散漫散乱の測定
転移点付近の測定

参考文献

- [1] A. D. Styrkas, *Inorganic Materials*, 41(2005), pp. 580-584. [2] Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. (2006)
 [3] F. Izumi and R. A. Dilanian, "Recent Research Developments in Physics," Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum (2002), pp. 699-726. [4] The Elk FP-LAPW Code <http://elk.sourceforge.net>
 [5] X. Gonze et al, *Comput. Phys. Commun.*, 180 (2009), p. 2582. [6] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 41, 653-658 (2008).



筑波大学
University of Tsukuba