

研究室紹介 2023.12.12

結晶物理研究室 (高橋研究室)

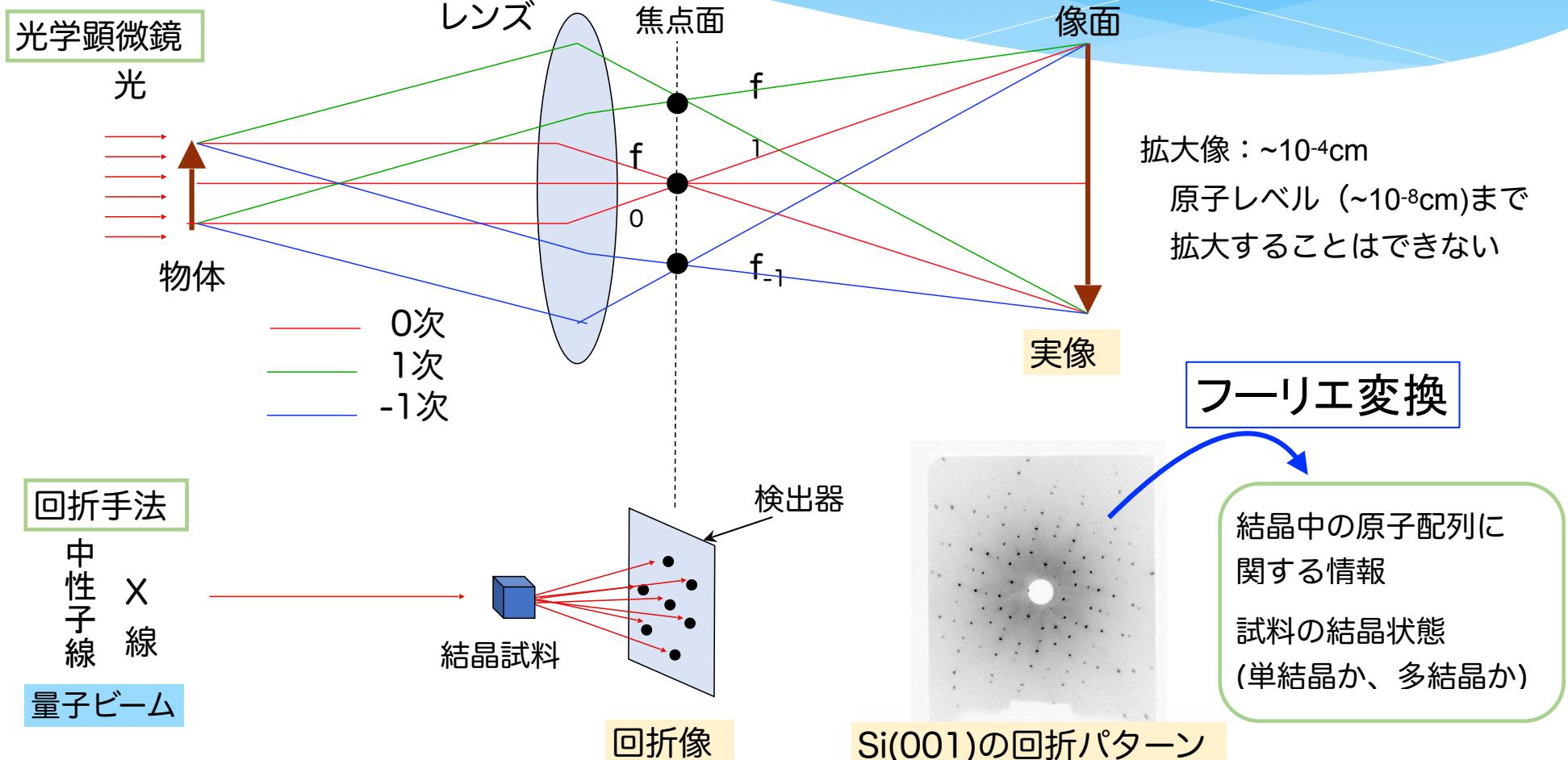
「結晶構造から調べる物性」

はじめに…

我々の研究室では低熱膨張係数を示すインバー合金やゼロギヤップ半導体 α Sn化合物、有機無機複合ペロブスカイト型半導体の結晶構造、およびフラストレーション磁性体の磁気構造を**量子ビーム**(X線、中性子線、放射光)による回折手法を用いて調べ、**局所的な構造ゆらぎや構造相転移**、これに由来する**特異な物性**を明らかにし、これらの物質の**新機能性を探索**することを目指しています。研究は試料作製とその評価から出発し、研究室での**X線回折測定**に加え、東海村の大規模施設J-PARC、JRR3で**中性子回折測定**を行って構造を明らかにしていきます。また、同時に熱測定や磁化測定などの構造に由来する物性についての測定も行います。

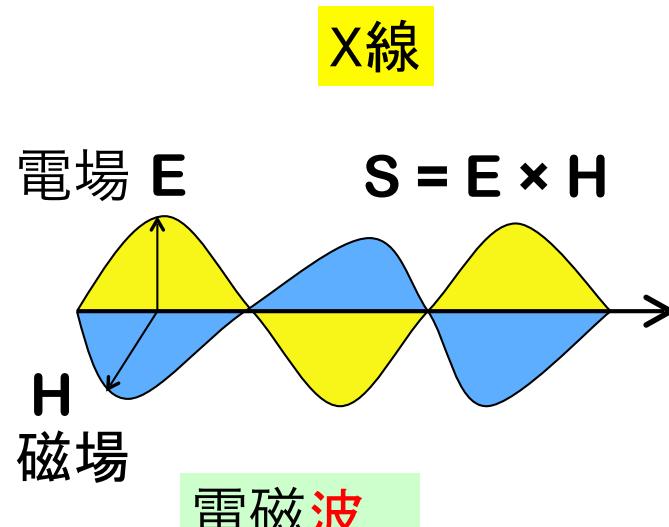
回折法とは

回折法では量子ビームとよばれるX線や中性子線を試料に当て、その散乱波が作る回折像をフーリエ変換することで原子レベルでの構造を観測する。

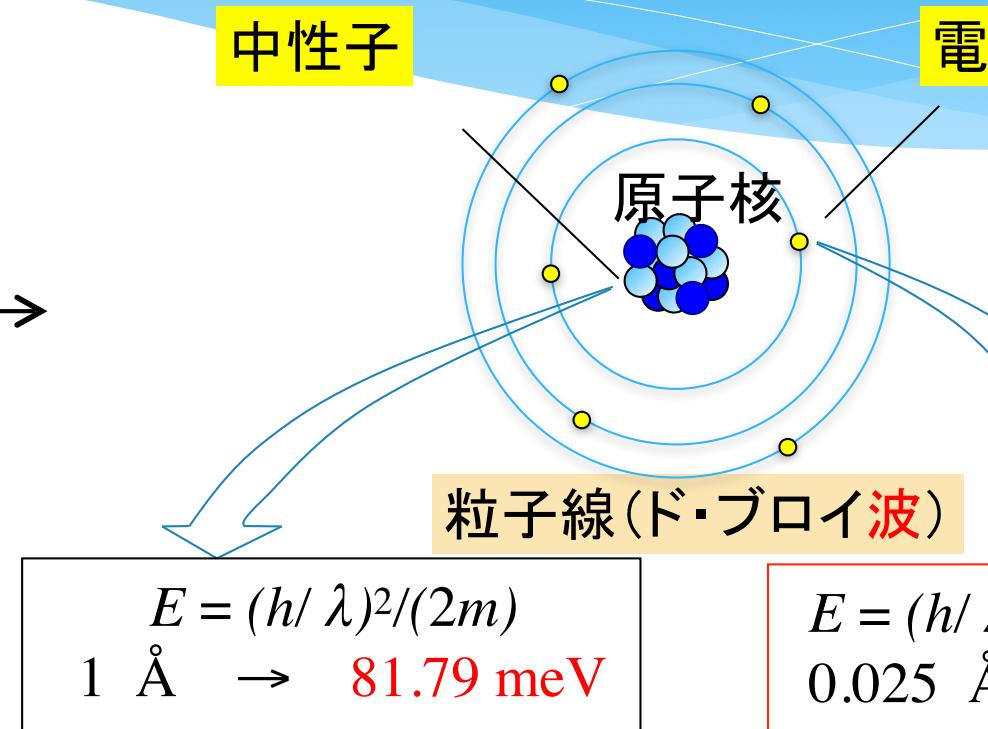


量子ビームを用いた構造研究

X線、中性子線、電子線回折の相補的利用



$$E = hc/\lambda$$
$$1 \text{ \AA} \rightarrow 12.4 \text{ keV}$$



$$E = (h/\lambda)^2/(2m)$$
$$1 \text{ \AA} \rightarrow 81.79 \text{ meV}$$

$$E = (h/\lambda)^2/(2m)$$
$$0.025 \text{ \AA} \leftarrow 200 \text{ keV}$$

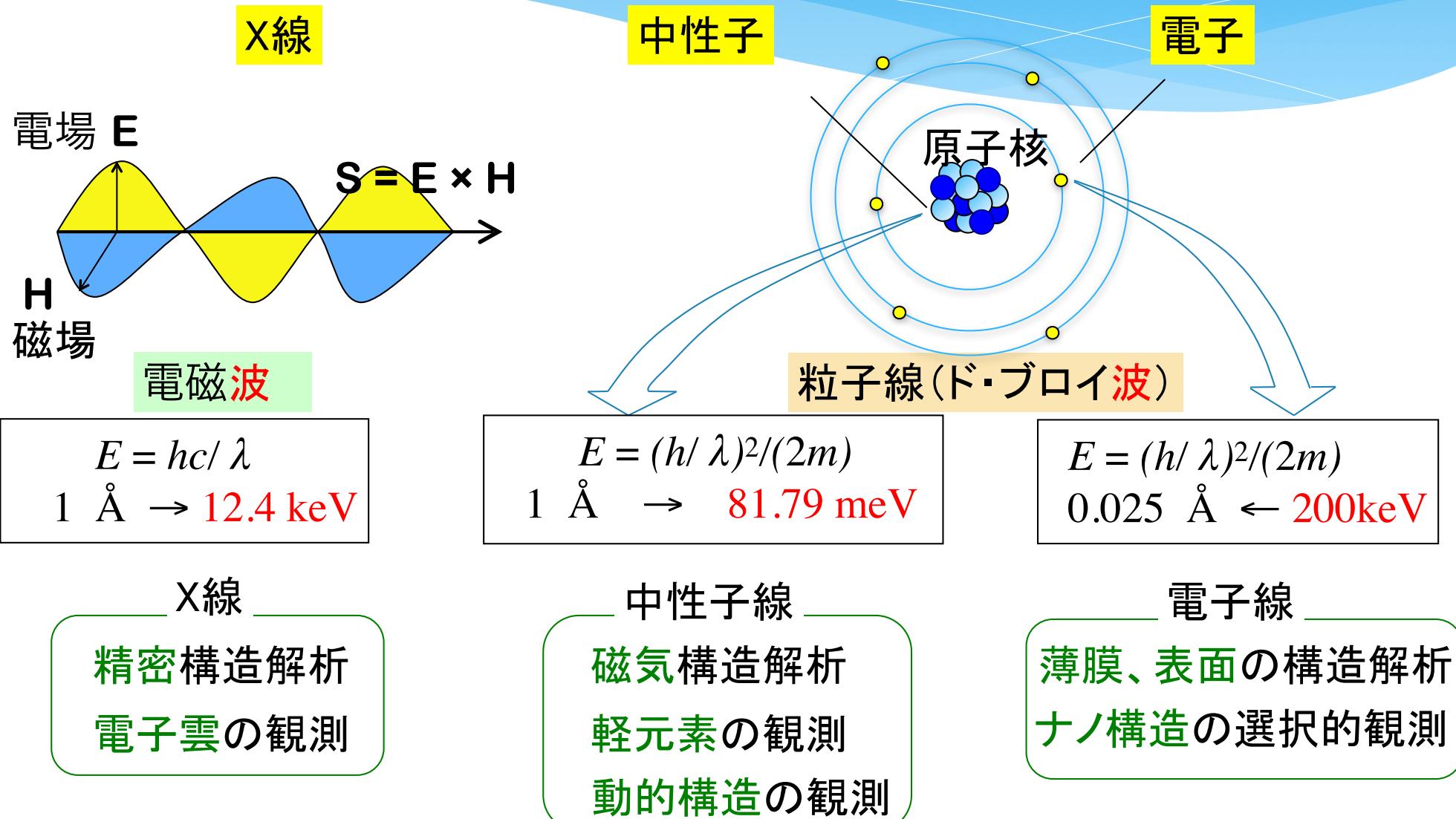
h ; プランク定数、 c ; 光速度、 m ; 中性子、電子の質量

エネルギー E と波長 λ の多様な関係

X線、中性子線、電子線はそれぞれナノ構造を異なるエネルギー スケールで観測する

量子ビームを用いた構造研究

X線、中性子線、電子線回折の相補的利用



高橋研究室でX線、中性子線を相補的を利用して調べている物質

無機物質 (金属、合金)

Pt、Pd

+

3d遷移金属 M
(Mn、Fe、Cuなど)

磁性合金
(Pt-Mn、Cu-Pd-Feなど)

Sn

(金属スズ、半導体スズ)

ドラステイックな構造相転移

インバー合金

(Fe-Ni, Fe-Cu-Niなど)

熱膨張しない合金

有機・無機複合化合物

有機化合物
ビペリジン
モルホリン
メチルアミンなど

+

ハロゲン; Br、Cl、I

+

金属; Pb、Snなど

有機・無機複合結晶
ペロブスカイト型化合物
($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ など)

高効率の太陽電池材料

有機物質 (低糖類)

低糖類(二糖類)

スクロース
トレハロース
ラクトース
マルトース
など

生体保護効果

それぞれの物質が示す構造の特徴をとらえ、その物質特有の物理現象を理解することを目指す

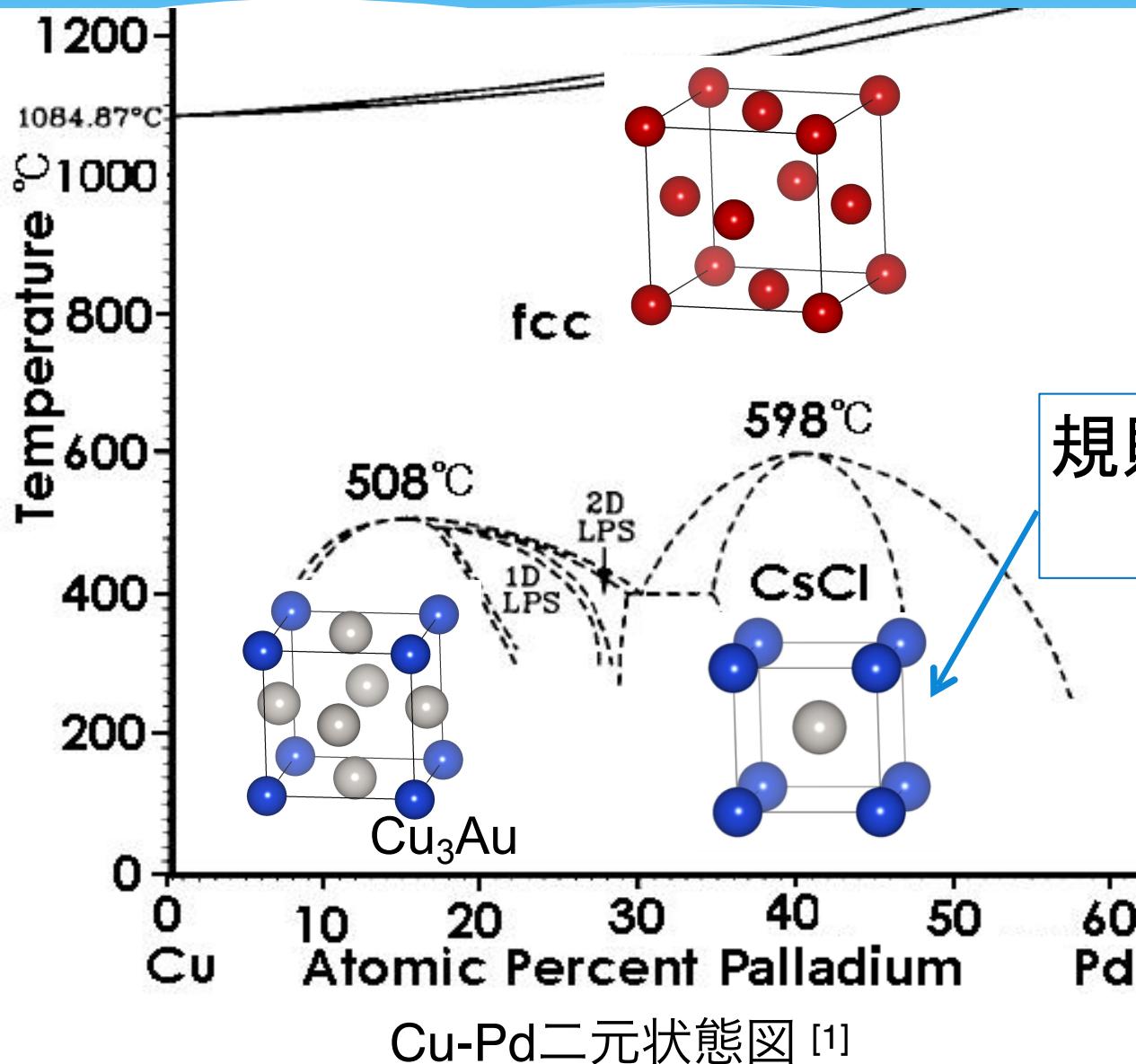
Cu-Pd合金

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1																		2 He
2	3 Li	4 Be																10 Ne
3	11 Na	12 Mg																18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Du	105 Jo	106 Rf	107 Bh	108 Ha	109 Mt									

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

二元合金 Cu-Pd の複雑な相図

水素吸蔵特性、触媒機能が注目される合金



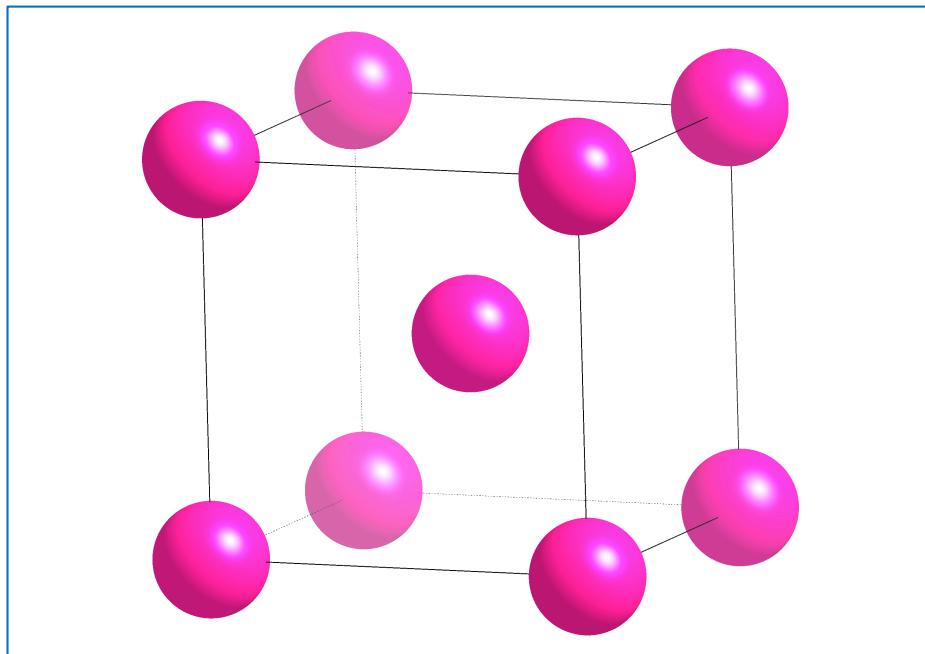
不規則相 fcc

規則相 CsCl型構造
(bccが基本構造)

相転移メカニズムは不明

合金の規則・不規則相転移

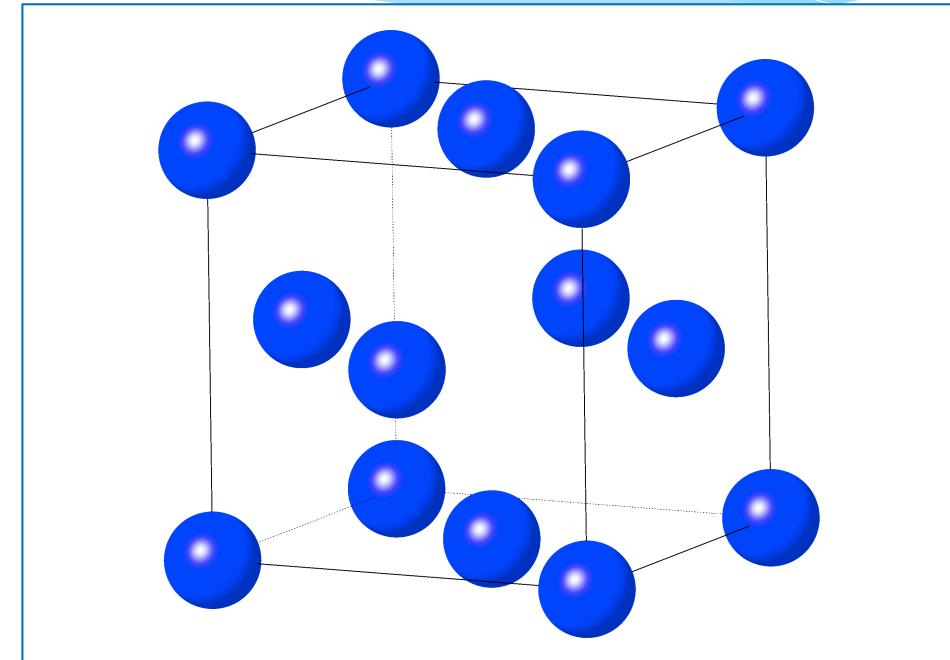
不規則相 bcc



立方格子のコーナーと**体心**を
同じ原子が占める

体心立方構造(bcc)

不規則相 fcc



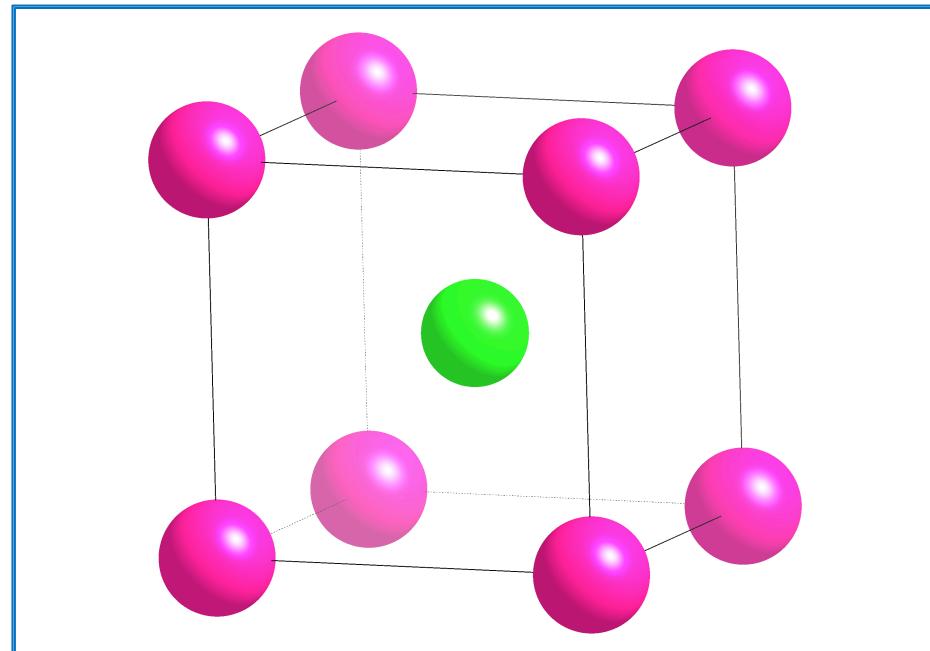
立方格子のコーナーと**面心**を
同じ原子が占める

面心立方構造(fcc)

合金の規則・不規則相転移

ある温度で原子の配列がランダムな状態から規則的な配列へと変化(相転移)する

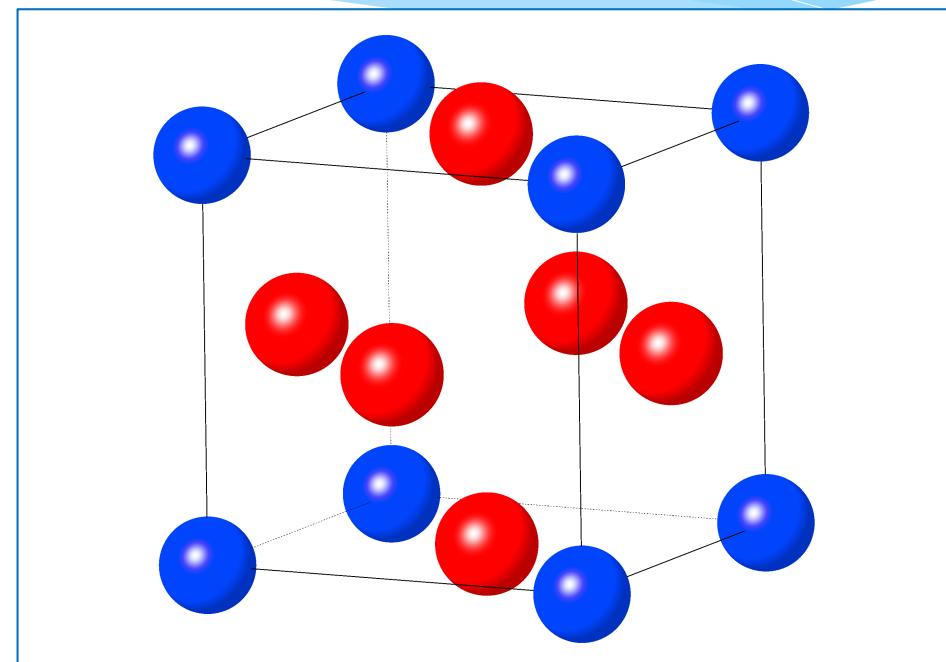
規則相 CsCl型構造



立方格子のコーナーと**体心**を
異なる原子が占める

基本格子はbcc

規則相 Cu₃Au型構造

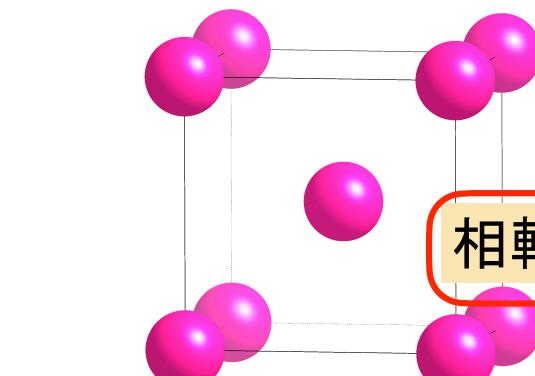


立方格子のコーナーと**面心**を
異なる原子が占める

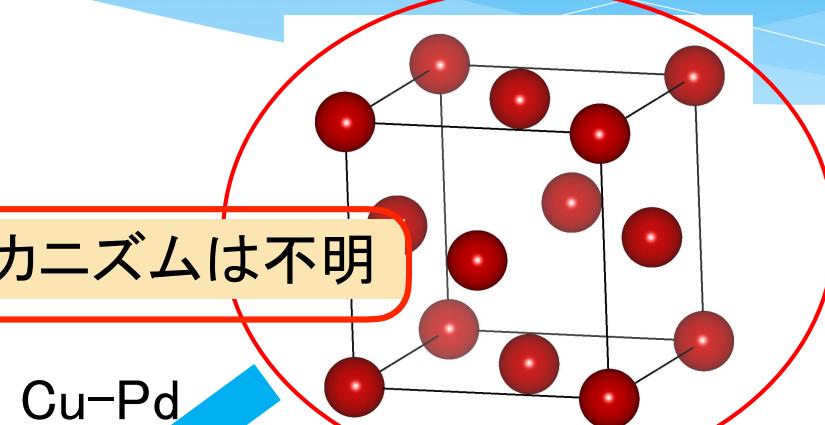
基本格子はfcc

fcc構造からbcc構造を基本とする CsCl型構造への特異な規則化現象

不規則相 bcc



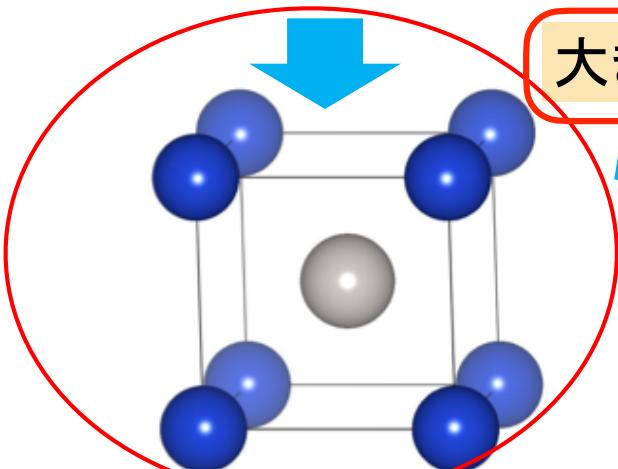
不規則相 fcc



相転移メカニズムは不明

Cu-Pd

大きな格子変形



規則相 CsCl型構造

規則相 CsCl型構造

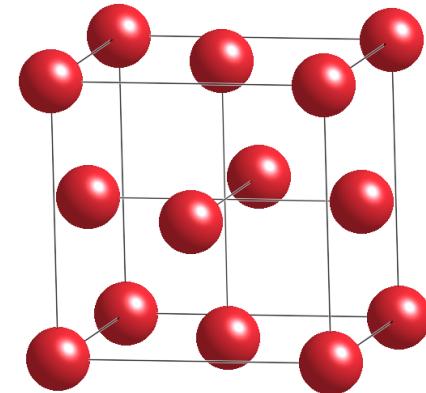
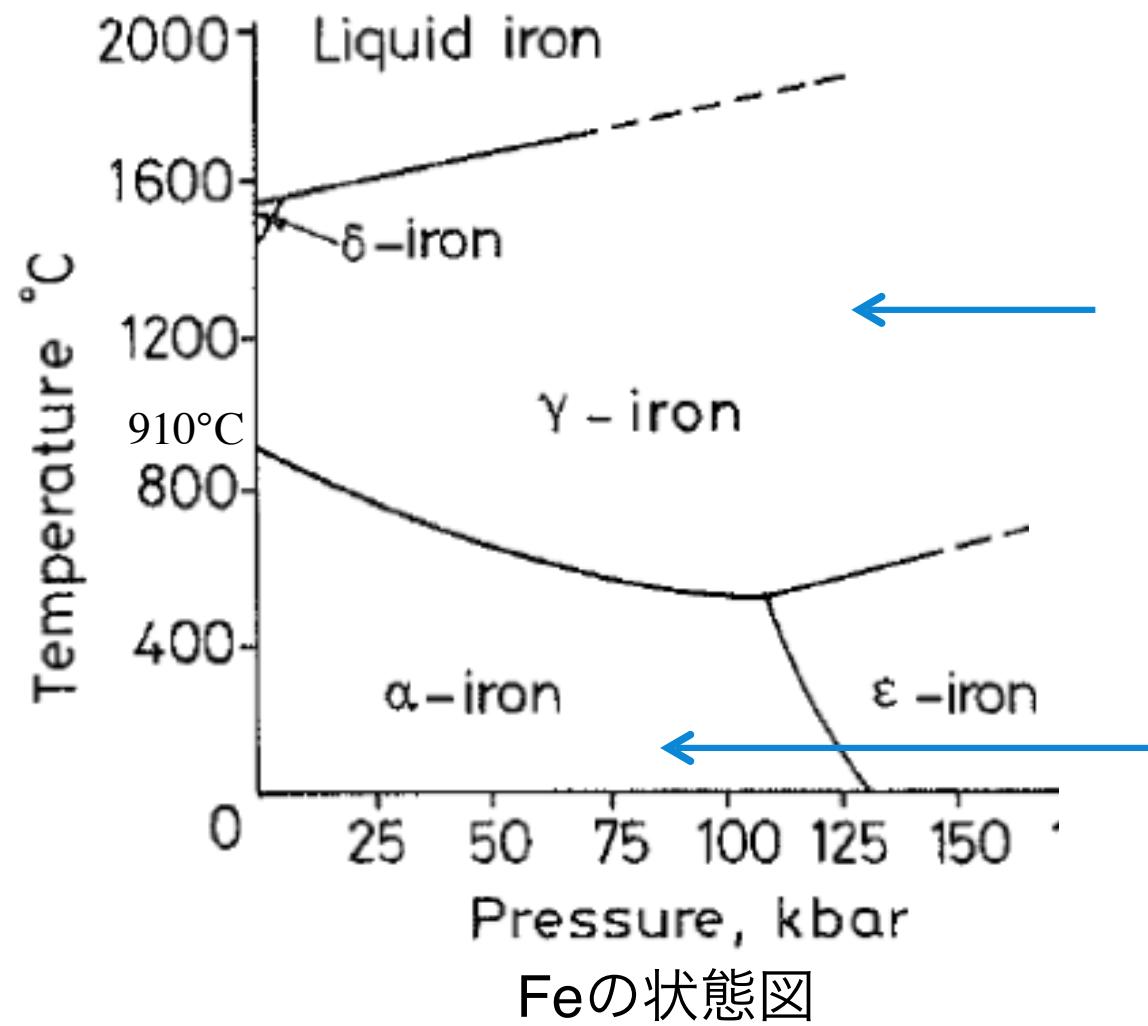
Cu-Pd-Fe三元合金の相転移

Fe添加効果を通して相転移メカニズム解明を試みる

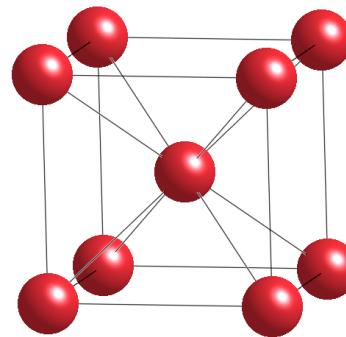
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1																		
2	3 Li	4 Be															2 He	
3	11 Na	12 Mg																
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Du	105 Jo	106 Rf	107 Bh	108 Ha	109 Mt									

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Feの構造相転移



γ - Fe
fcc



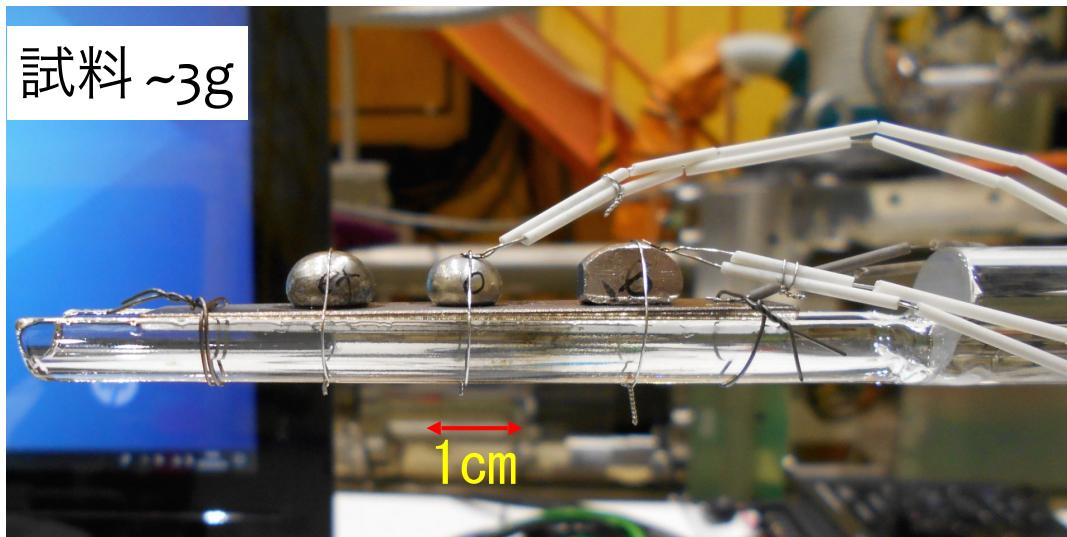
α - Fe
bcc

910°Cより高温側でfcc構造、低温側でbcc構造に相転移するFeをCu-Pd合金に加えると…

中性子線回折

-高温測定で相転移過程を直接観測-

中性子線回折測定: J-PARC・物質・生命科学実験施設MLF・BL19
工学材料回折装置 匠 (室温～1000°C; 赤外線炉)



測定試料：各試料に直接熱電対を取り付ける



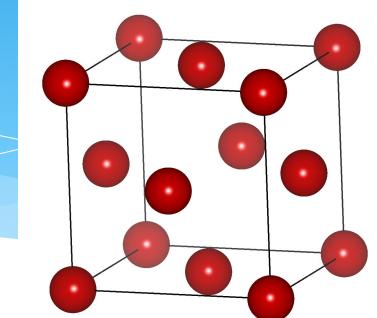
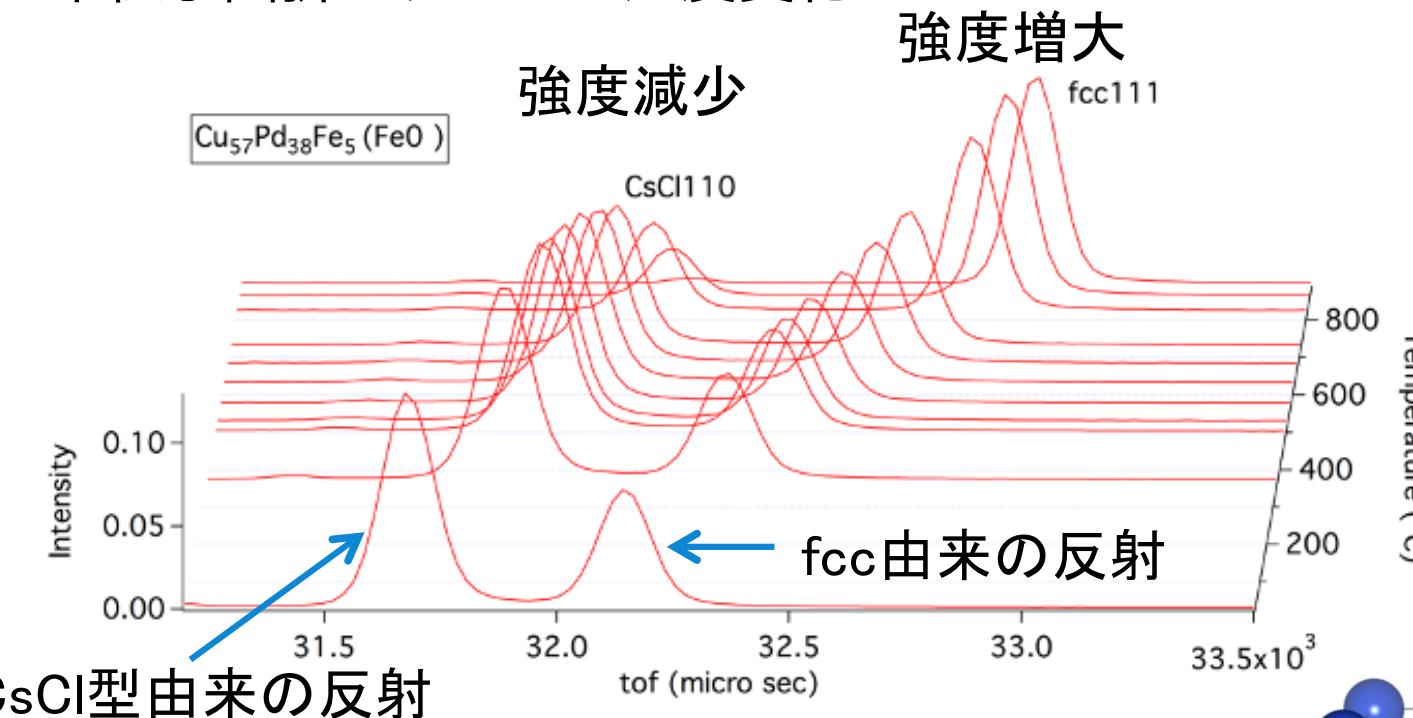
測定に用いた赤外線炉

中性子は数cmオーダーの塊状態(bulk)で試料全体の構造をみることができる
(試料表面に生じる酸化などの影響がほとんど無い)

中性子線回折

-高温測定-

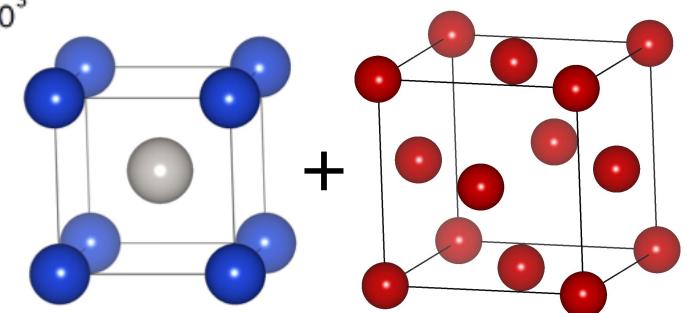
中性子回折パターンの温度変化



不規則相(fcc)



規則相(CsCl)・不規則相
(fcc)の共存状態

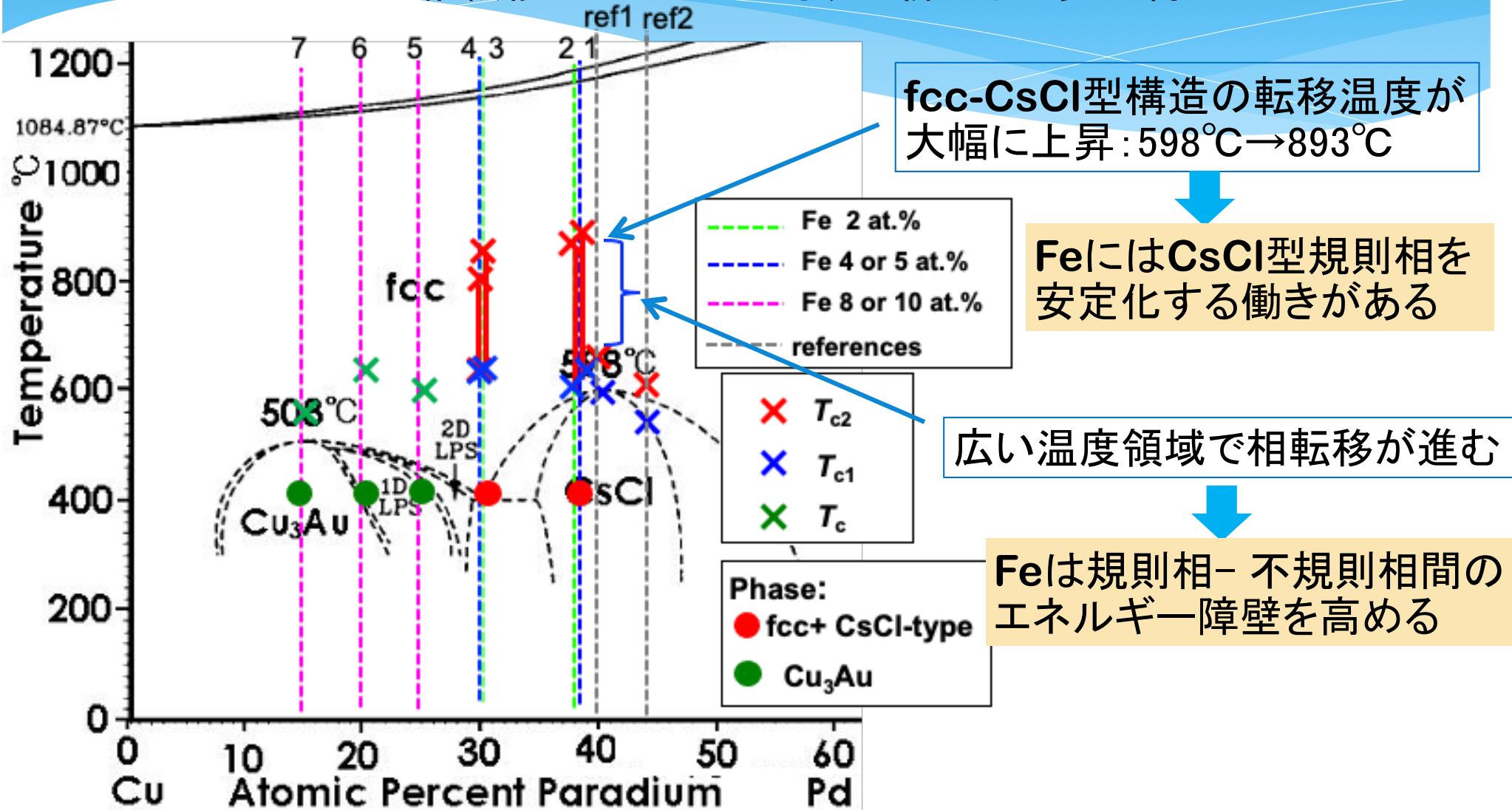


Fe添加により、CsCl型規則構造とfccの不規則相が
広い温度領域にわたって共存し、相転移が非常に
緩やかになること示された

三元合金 Cu-Pd-Fe のFe添加効果

Fe原子は相転移の様相を大きく変化させる

相転移メカニズムに対する新たな知見が得られた



CuPdFe三元合金の転移点(Cu-Pd合金の状態図にプロット)

有機・無機複合結晶ペロブスカイト型化合物

無機物質
(金属、合金)

有機・無機
複合化合物

有機物質
(低糖類)

Pt、Pd

+

3d遷移金属 M
(Mn、Fe、Cuなど)

磁性合金
(Pt-Mn、Pd-Cu-Feなど)

Sn

(金属スズ、半導体スズ)

ドラステイックな構造相転移

インバー合金

(Fe-Ni, Fe-Cu-Niなど)

熱膨張しない合金

有機化合物
ビペリジン
モルホリン
メチルアミンなど

+

ハロゲン; Br、Cl、I

+

金属; Pb、Snなど

有機・無機複合結晶
ペロブスカイト型化合物
($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ など)

高効率の太陽電池材料

低糖類(二糖類)

スクロース
トレハロース
ラクトース
マルトース
など

生体保護効果

物質の構造を研究し、
その物質が示す特異な
物理現象を理解するこ
とを目指す

鉛フリーペロブスカイト型太陽電池材料

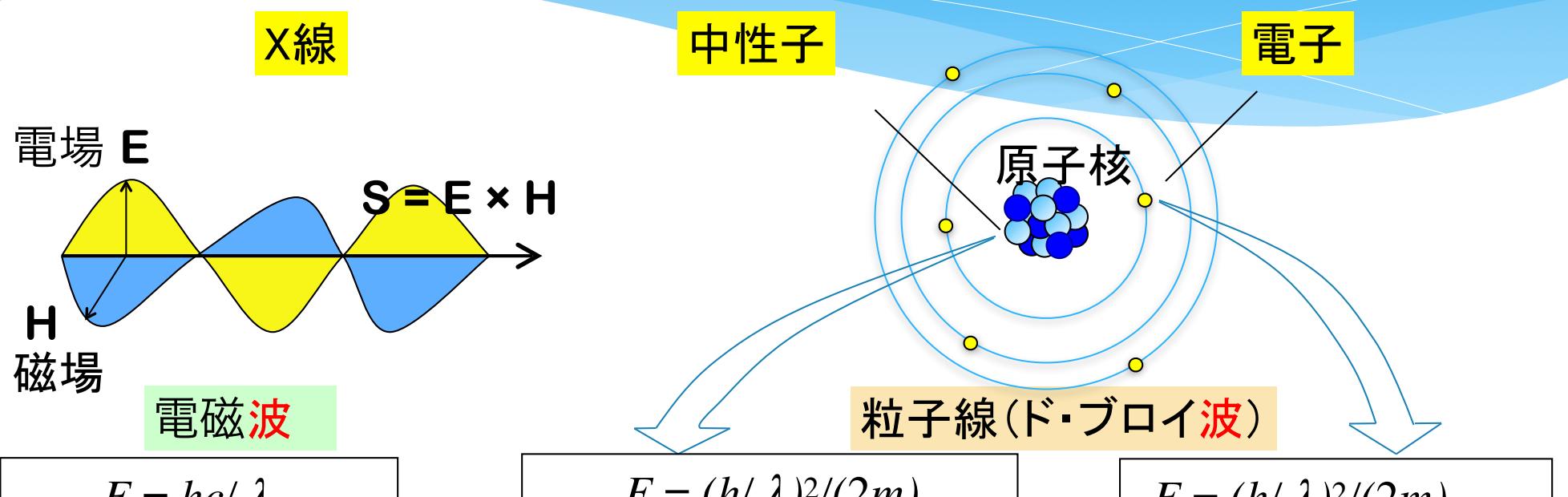
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1						1 H												2 He
2	3 Li	4 Be																10 Ne
3	11 Na	12 Mg																18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Du	105 Jo	106 Rf	107 Bh	108 Ha	109 Mt									

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

鉛フリーペロブスカイト型太陽電池材料

X線(電子密度分布の観測)、中性子線(核密度分布の観測)の相補的利用



X線

精密構造解析
電子雲の観測

中性子線

磁気構造解析
核密度の観測
動的構造の観測

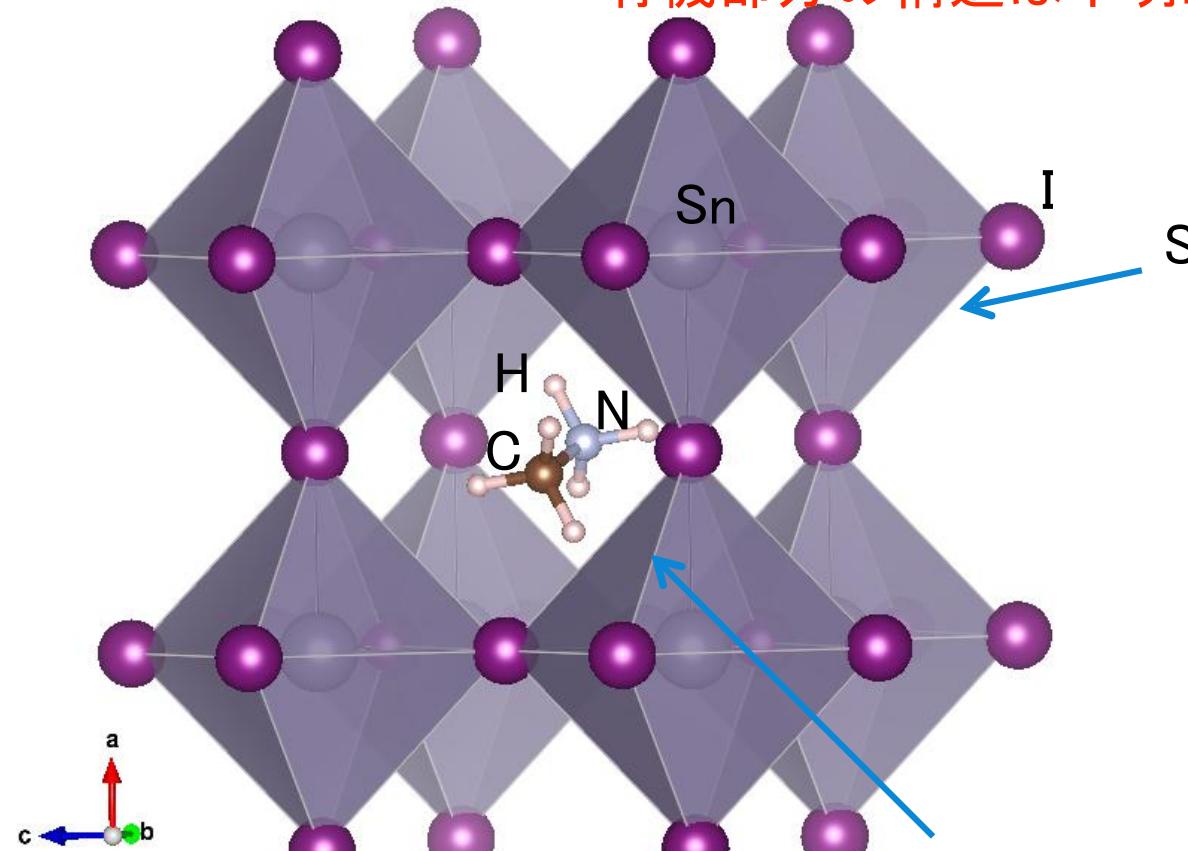
電子線

薄膜、表面の構造解析
ナノ構造の選択的観測

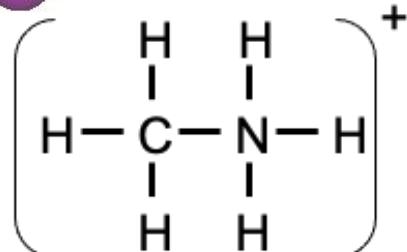
鉛フリーペロブスカイト型太陽電池材料

クリーンで 高効率な太陽電池材料の有力候補

有機部分の構造は不明瞭



$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ の結晶構造
(ペロブスカイト型構造)



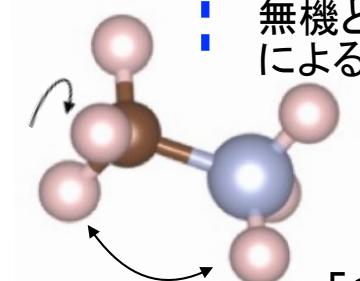
methylammonium (MA)

連結した無機八面体がランダムに回転する有機分子を囲んでいる

無機アニオン



水素結合



無機との相互作用による異方性

ランダムな回転運動
有機カチオン



鉛フリーペロブスカイト型太陽電池材料

X線と中性子の散乱能の比較

水素を基準とした各原子のX線および中性子線強度

	H	C	N	I	Sn
X線	1	36	49	2809	2500
中性子線	1	3.2	6.3	2.0	2.8

*Hに対する中性子線の散乱振幅は負

X線では有機分子の観測は困難(特にH原子は全く観測されない)

	散乱	散乱能	長所
X線	電子	電子数	電子数の多い元素の位置特定
中性子	原子核	元素によってランダムな値	Hの位置を特定 電子数の近いC, N元素の区別

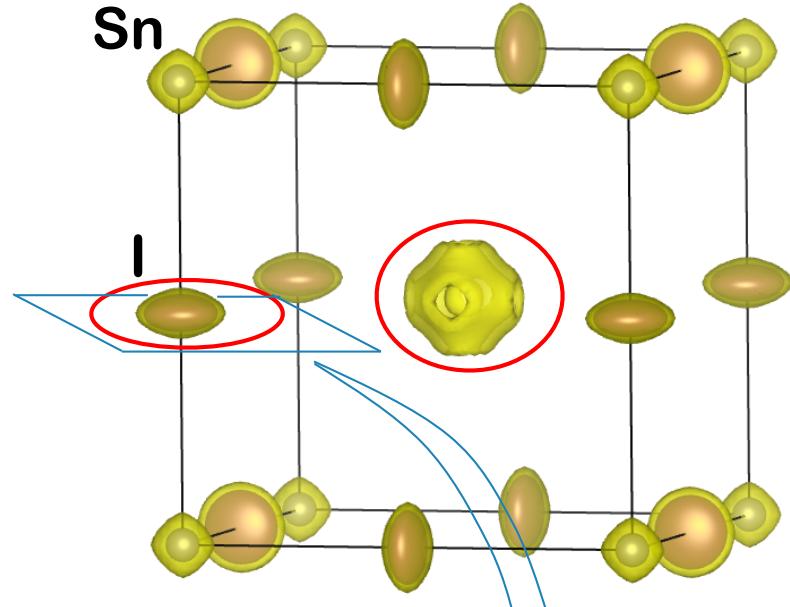
中性子線では有機分子が観測可能(特にHは明確に観測される)

X線回折と中性子回折を相補的に用いることで結晶全体の構造が解明される

鉛フリーペロブスカイト型太陽電池材料

X線でみる電子密度分布と中性子でみる核密度分布

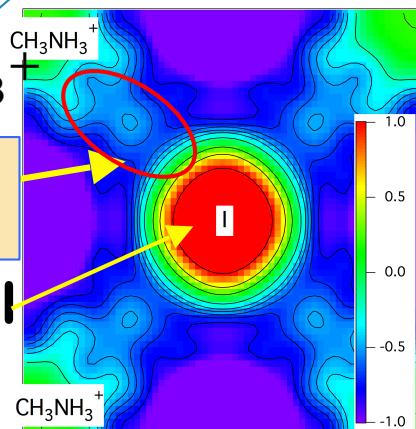
X線回折による電子密度分布



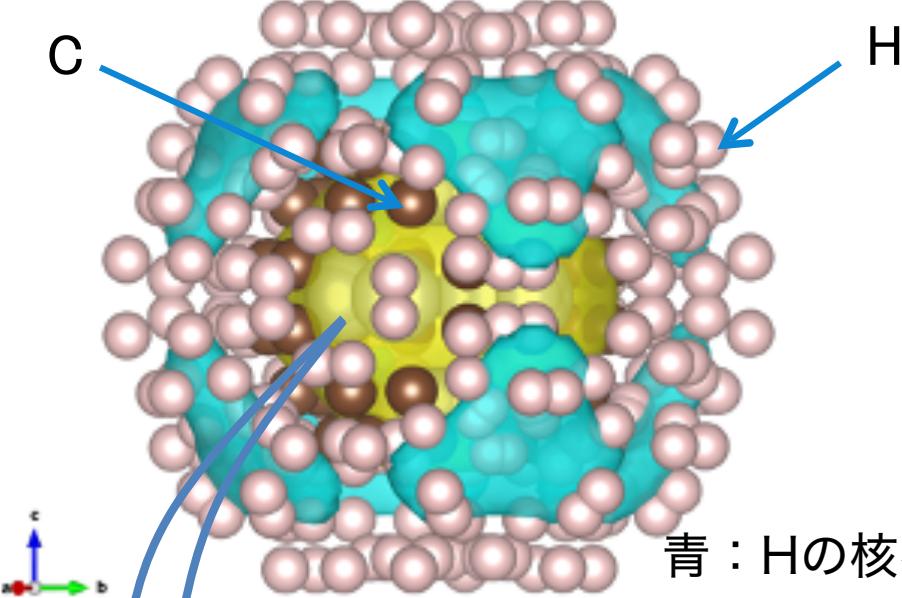
有機力チオニー無機八面体
間の電子雲が観測される

有機一無機間に相互作用

電気伝導度に影響

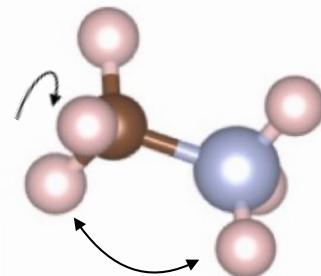
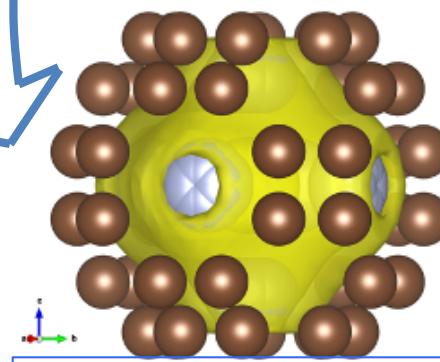


中性子回折による核密度分布



Hが観測される

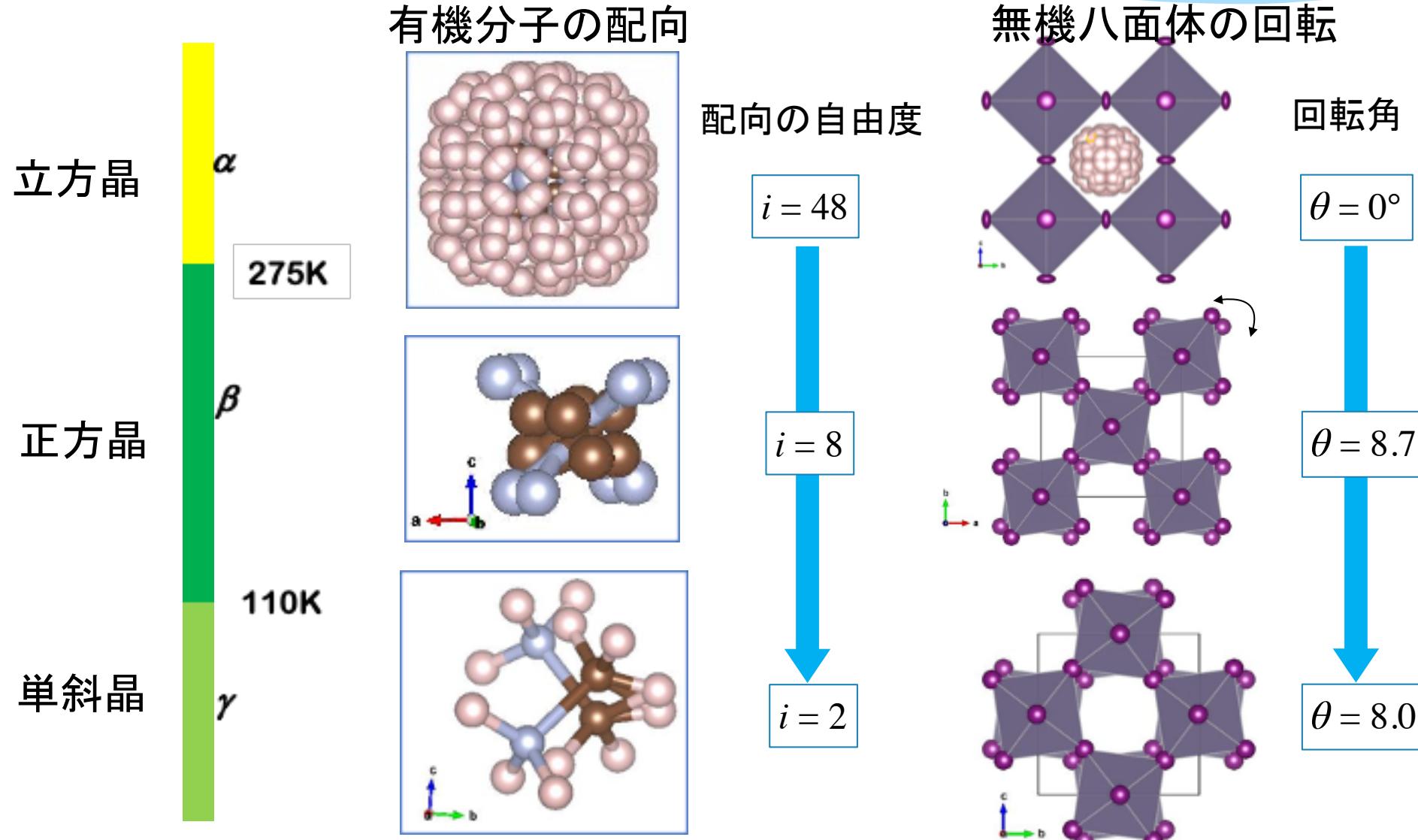
青：Hの核密度
黄：C, Nの核密度



鉛フリーペロブスカイト型太陽電池材料

温度変化による逐次相転移

無機-有機間相互作用は相転移を引き起こす



有機分子は低温で特定方向に配向秩序化し、無機八面体は交互に回転し、歪む

Sn (金属-半導体相転移)

無機物質
(金属、合金)

有機・無機
複合化合物

有機物質
(低糖類)

Pt、Pd

+

3 d 遷移金属 M
(Mn、Fe、Cuなど)

磁性合金
(Pt-Mn、Pd-Cu-Feなど)

Sn

(金属スズ、半導体スズ)

ドラステイックな構造相転移

インバー合金
(Fe-Ni, Fe-Cu-Niなど)

熱膨張しない合金

有機化合物
ビペリジン
モルホリン
メチルアミンなど

+

ハロゲン; Br、Cl、I

+

金属; Pb、Snなど

有機・無機複合結晶
ペロブスカイト型化合物
($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ など)

高効率の太陽電池材料

低糖類(二糖類)

スクロース
トレハロース
ラクトース
マルトース
など

生体保護効果

物質の構造を研究し、
その物質が示す特異な
物理現象を理解するこ
とを目指す

Sn

14属のうちC、Si、Geの3元素は半導体、Pbは金属であるが、
Snは温度によって金属か半導体の性質を示す

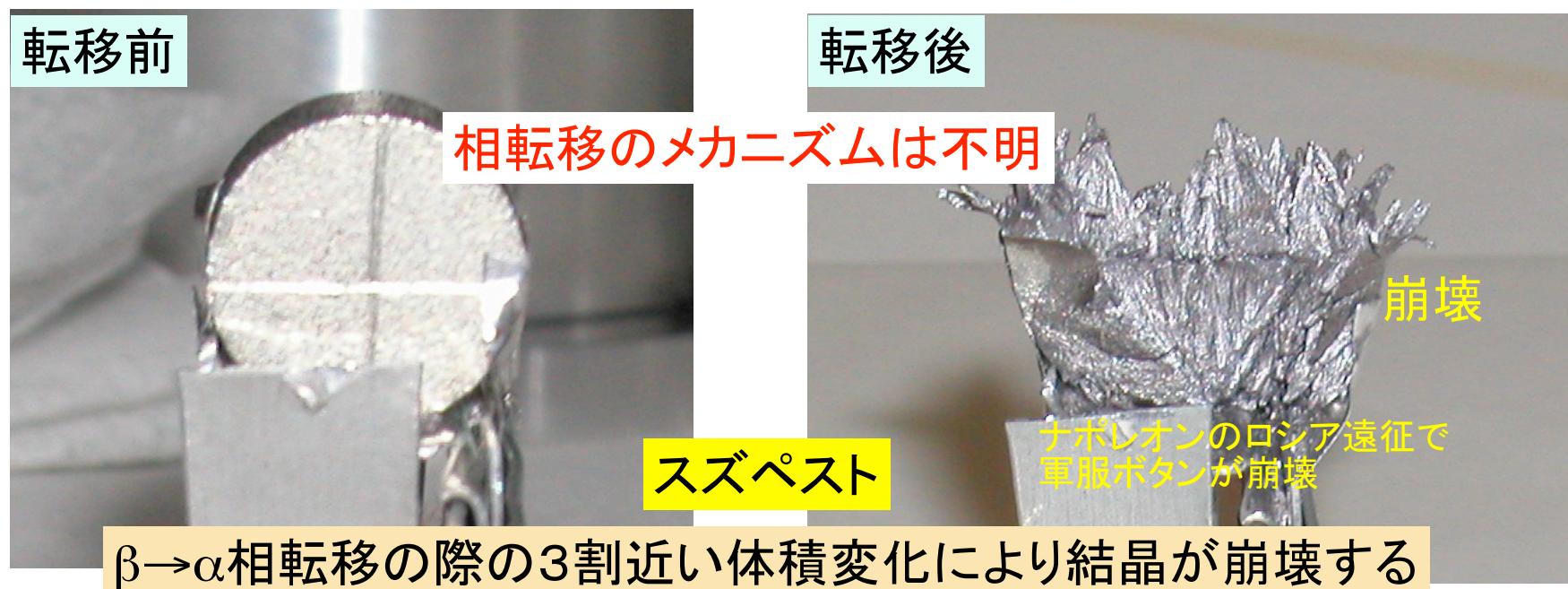
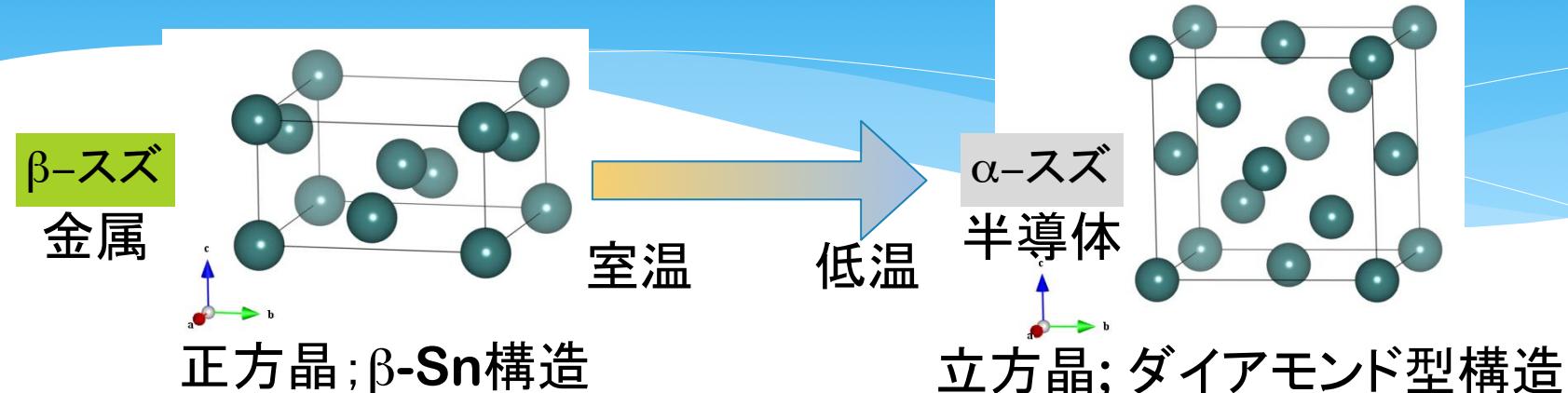
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1																		2 He
2	3 Li	4 Be																10 Ne
3	11 Na	12 Mg																18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn				金属／半導体
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Du	105 Jo	106 Rf	107 Bh	108 Ha	109 Mt						金属			

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

スズの α — β 相転移

結晶構造、電子構造、体積の大きな変化を伴うドラスティックな相転移

幅広い温度にわたって過冷却状態が存在し、なかなか転移しない

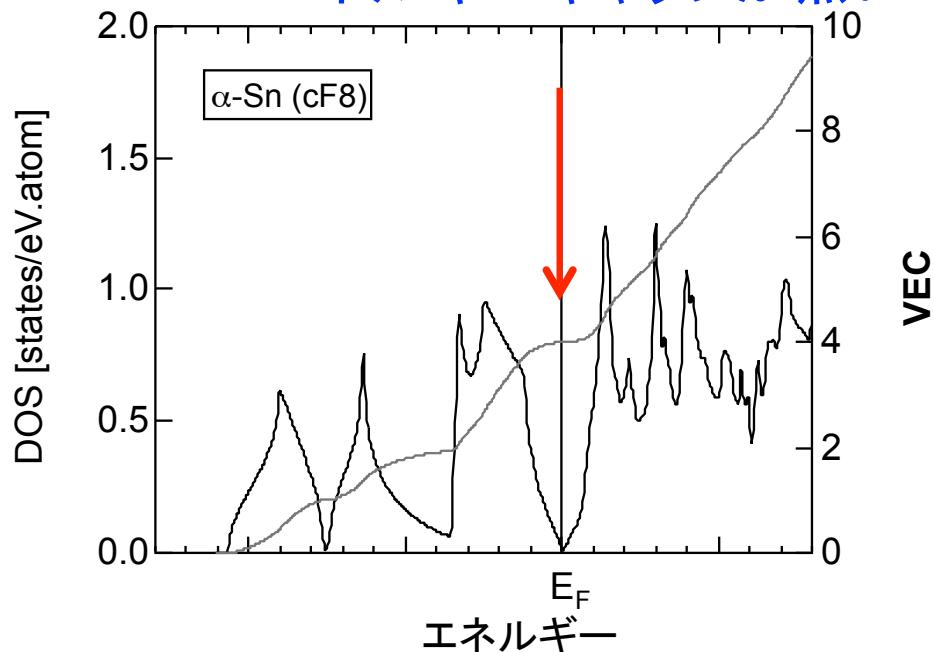


Snの電子状態

フェルミ面近傍の電子の状態密度

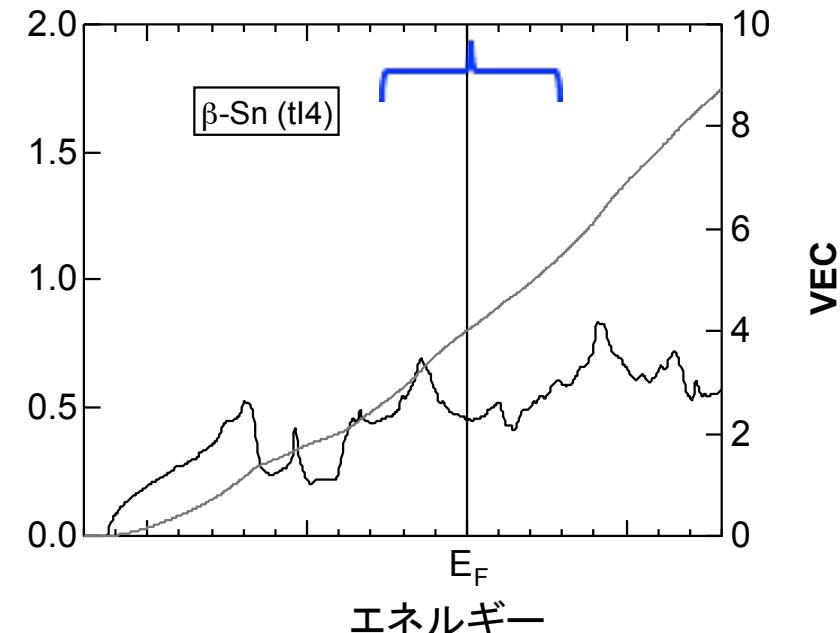
α スズの状態密度

エネルギーギャップが無い



β スズの状態密度

連続的に分布(金属状態)



α スズはゼロギャップ半導体

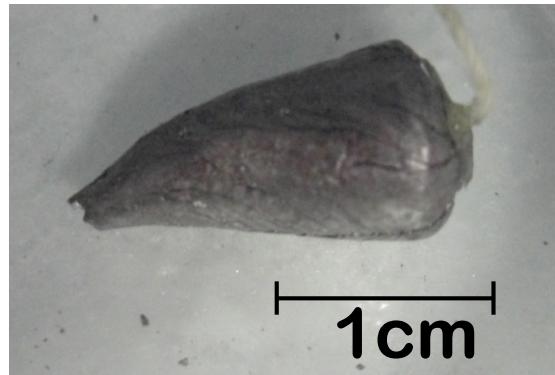
→ デイラック半金属^{*)}の有力候補

^{*)}時間反転対称性と空間反転対称性が保存された場合に現れ、特異な物性が期待される物質

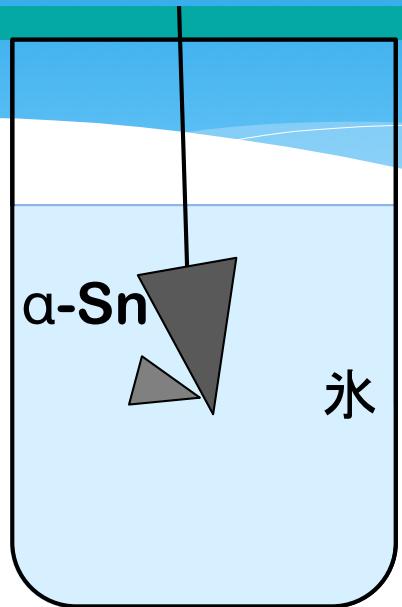
α -Sn単結晶の育成

純度99.999%

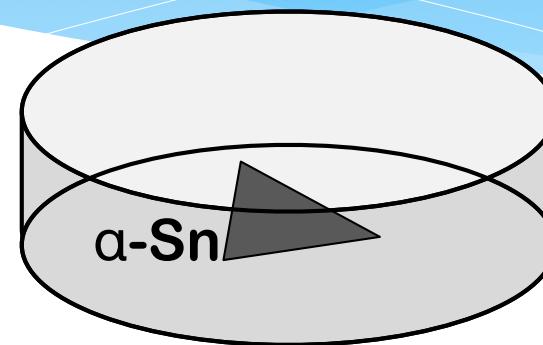
β -Snを氷中でSeed(InSb単結晶)
に接触させ 233Kで保持



作製した α -Snインゴット



$\beta \rightarrow \alpha$ 相転移を利用して氷中で
 α -Sn単結晶を作製



氷を溶かして乾燥

α -Sn単結晶の育成法を確立

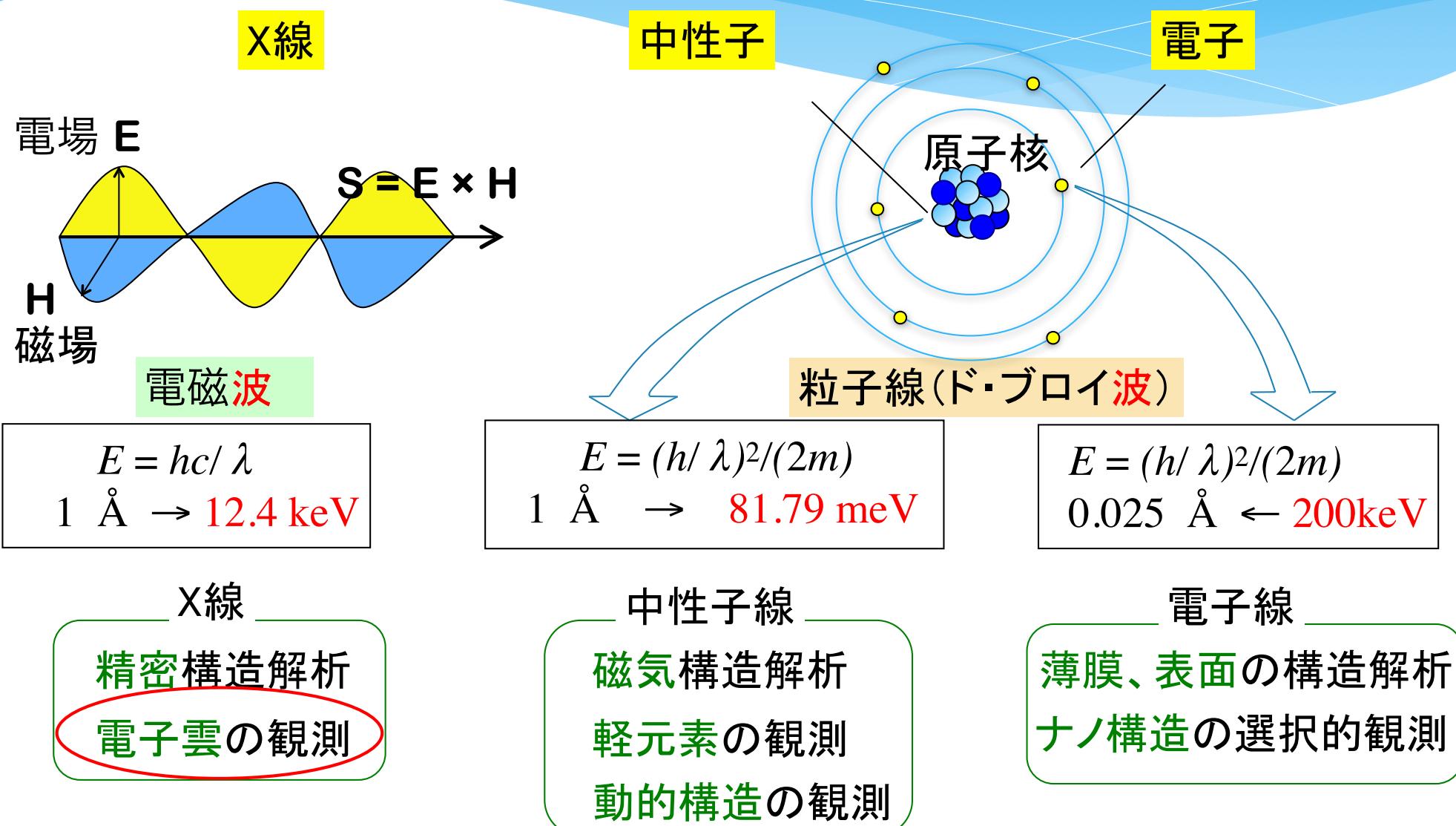
クリーン・容易・安価

相転移に伴う崩壊を抑制

不純物の混入の心配なし

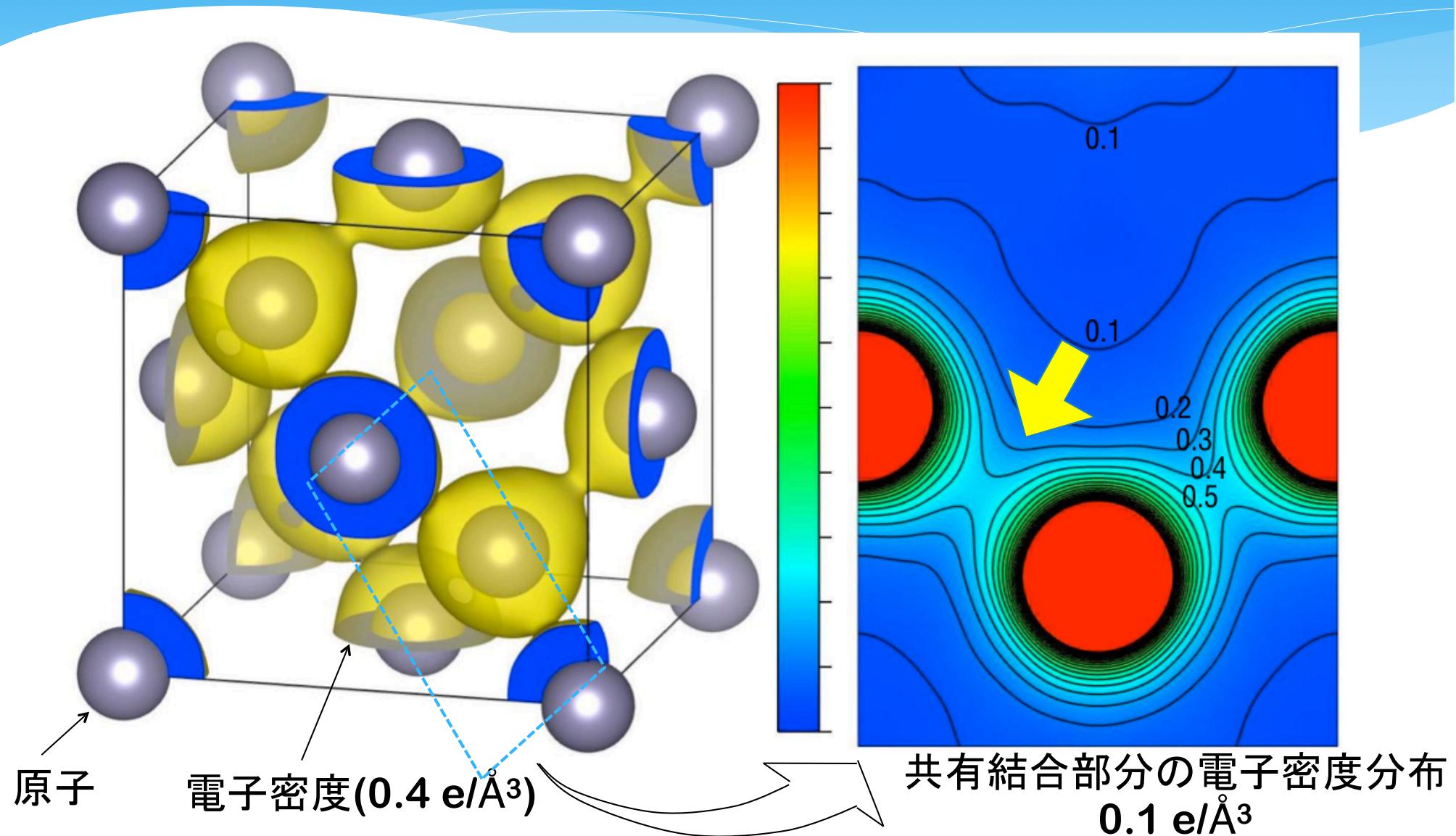
崩壊させずに α -Sn単結晶を得ることに成功

半導体 α -Snの電子密度分布



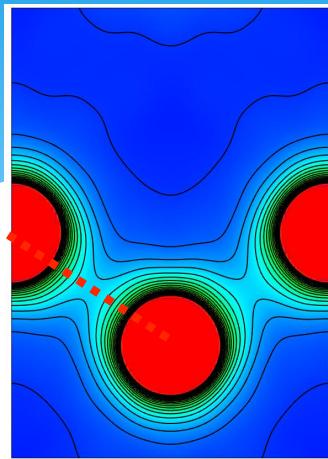
半導体 α -Snの電子密度分布

スズ原子間の共有結合による電子密度を明確に観測



半導体 α -Snの電子密度分布

α -SnとGe, InSbの比較

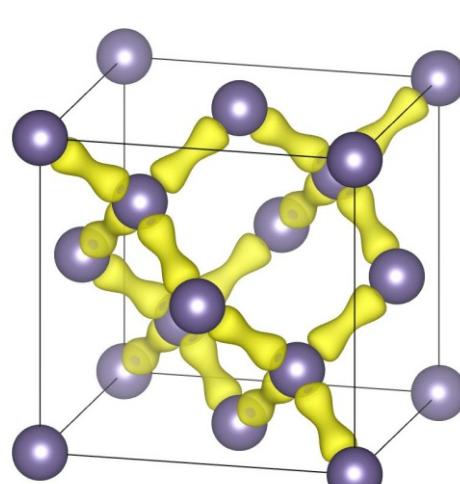


α -Snの(110)面

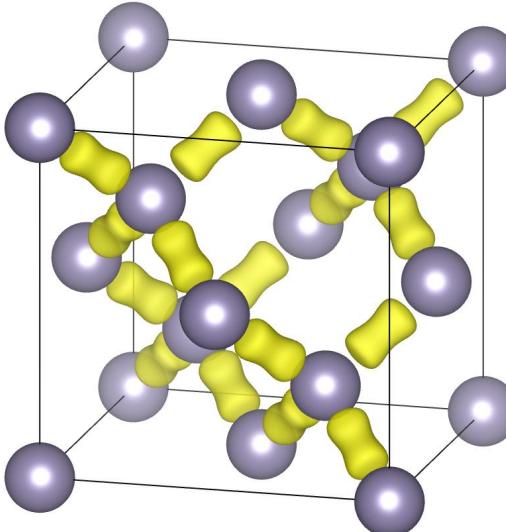
最近接原子間の価電子密度を比較

Ge と α -Snは原子間に電子雲 → 完全な共有結合

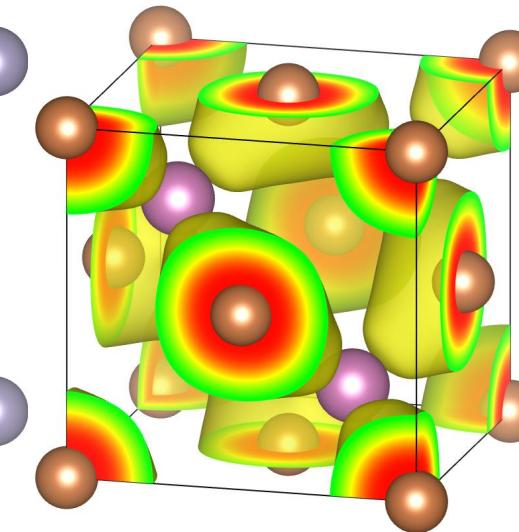
InSbはSb側に偏っている →イオン結合が混在



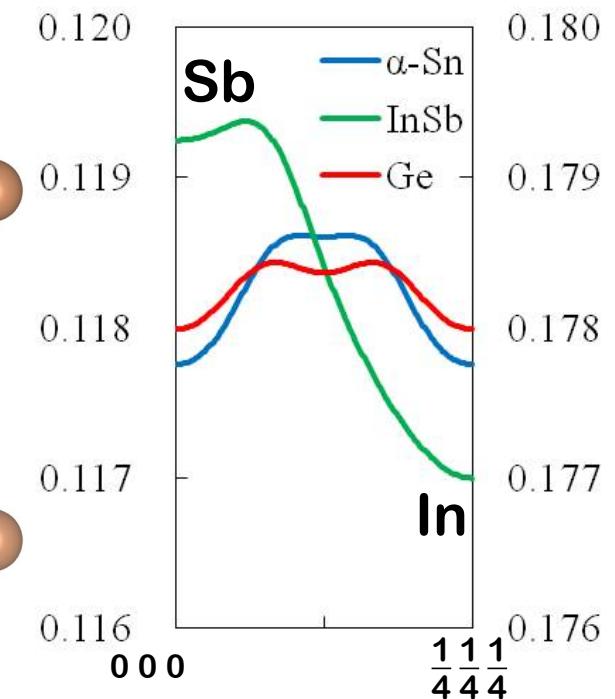
Ge



α -Sn



InSb



最近接原子間の
価電子密度

実験装置—試料作製—

研究は試料作製から開始

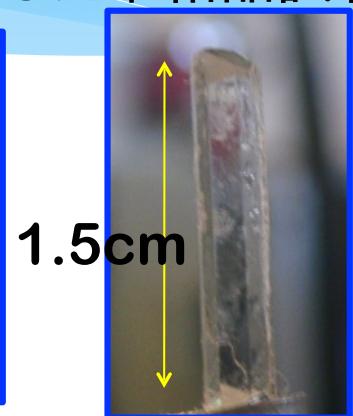
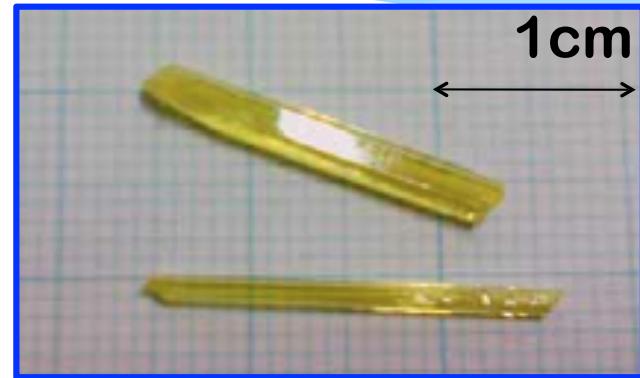
電気炉

~1000°Cで試料を加熱



水溶液から単結晶を育成

水溶液蒸発法により育成した単結晶試料



有機・無機複合化合物

トレハロース

電気炉で融解して単結晶を育成



Fe-Ni-Cuインバー合金の単結晶

実験装置—X線回折—

低温窒素吹付け型4軸回折計
RIGAKU AFC7R (3G218)



結晶構造の温度変化測定が可能
(-200°C ~ 100°C)

研究室G218

単結晶低温4軸回折装置
ラウエ写真用装置

学内共通施設(学内)

2軸回折装置
XpertPro

共同利用実験(学外)

KEK放射光施設PF

大強度: 実験室系X線の $10^3 \sim 10^6$ 倍
連続スペクトル: $10^{-1} \sim 10^3 \text{ Å}$

微弱なシグナルを波長を選択して測定可能

実験装置ー中性子線回折ー

欧洲

HFR(58MW)
FMR-II(20kW)
IBR-2(1.5MW)

ESS(5MW)
ISIS(200kW)

世界の主な中性子源施設

カナダ

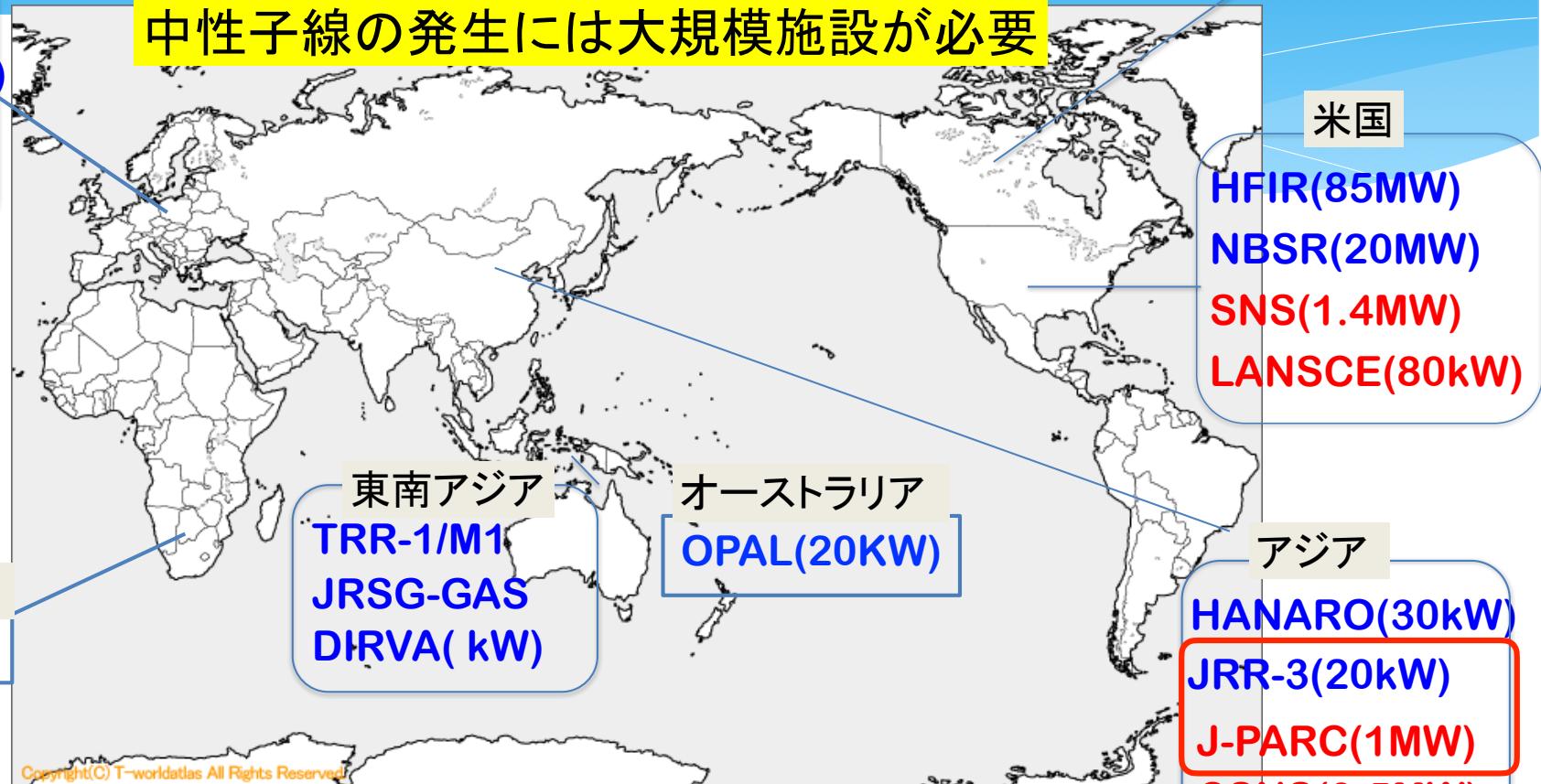
NRU(KW)

米国

HFIR(85MW)
NBSR(20MW)
SNS(1.4MW)
LANSCE(80kW)

南アフリカ
SAFARI-1

中性子線の発生には大規模施設が必要



青: 原子炉
(熱出力)
赤: 陽子加速器
(陽子ビーム出力)

原子炉：ウランを燃料とした核分裂反応

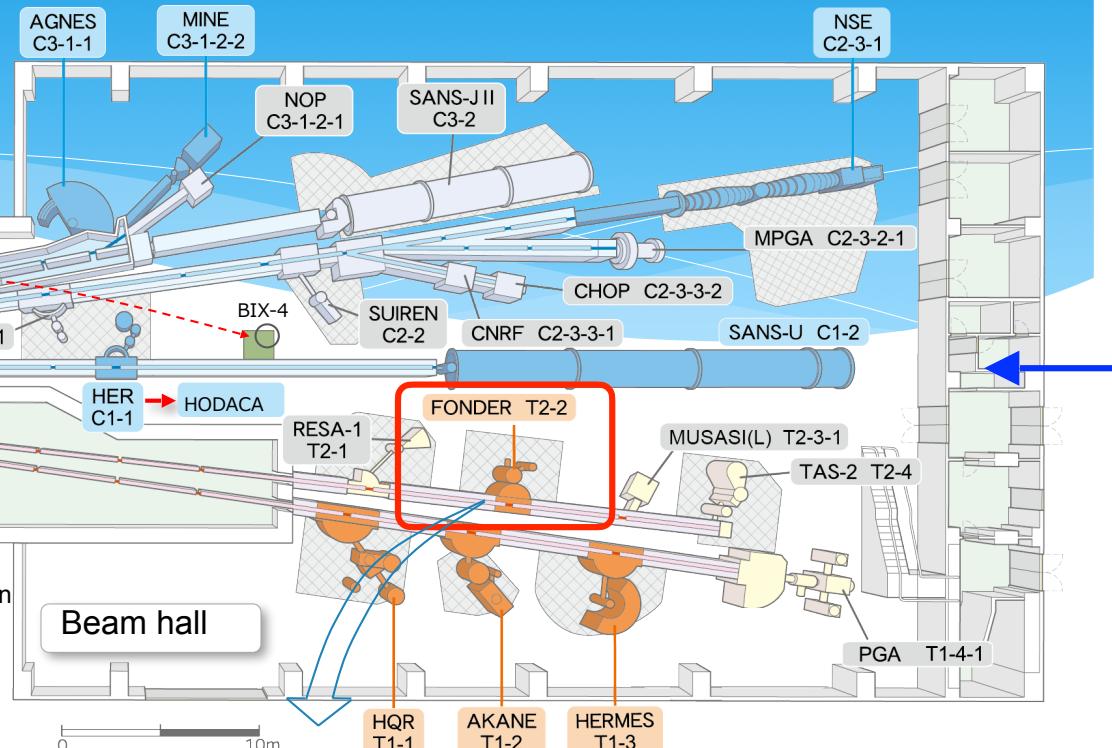
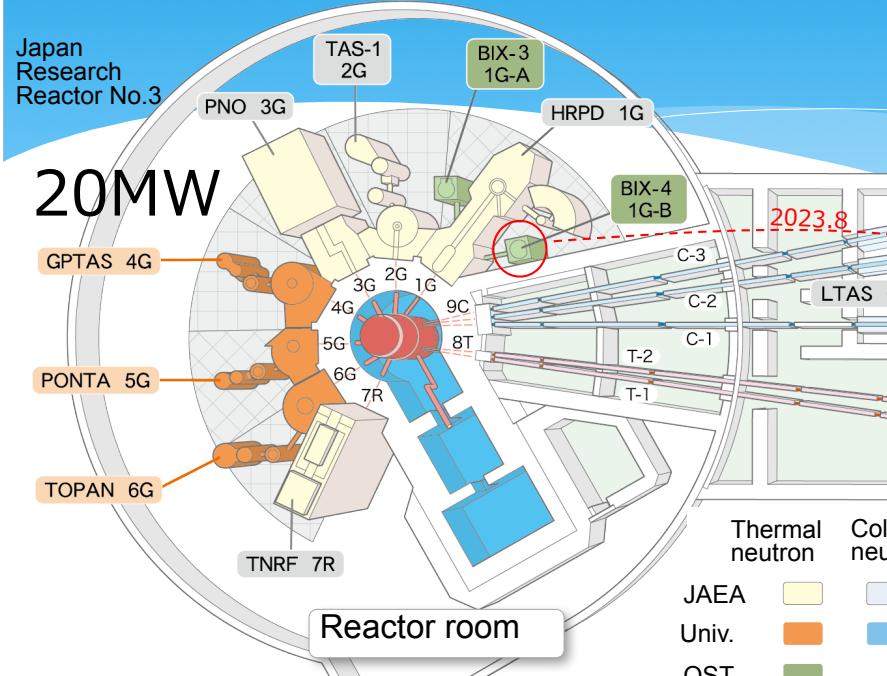
陽子加速器：陽子と金属標的との衝突による核破碎反応

J-PARCとJRR-3で中性子回折実験を行なっている

実験装置－中性子線回折－

単結晶回折装置FONDERを用いて実験を行なっている

研究用原子炉JRR-3



4軸型単結晶回折装置 FONDER



多様な試料環境下
で結晶構造や磁気
構造を高精度で調
べることが可能

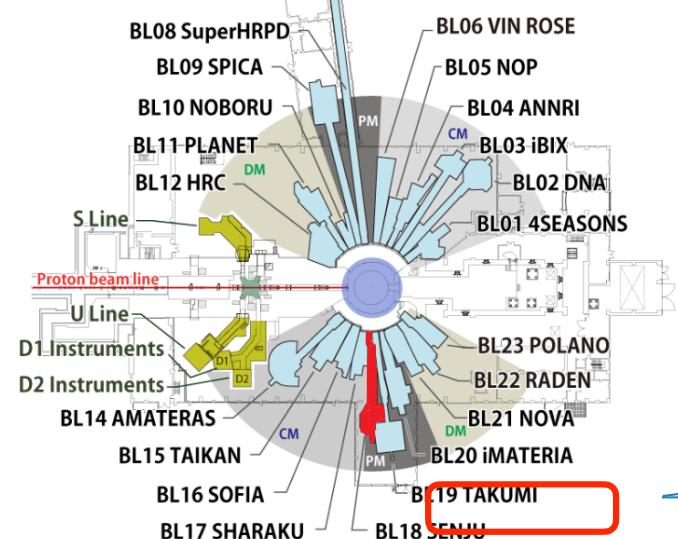
実験装置－中性子線回折－

単結晶回折装置SENJUを用いて実験を行なっている

J-PARC・MLF



MLF－世界最強クラスの中性子源－

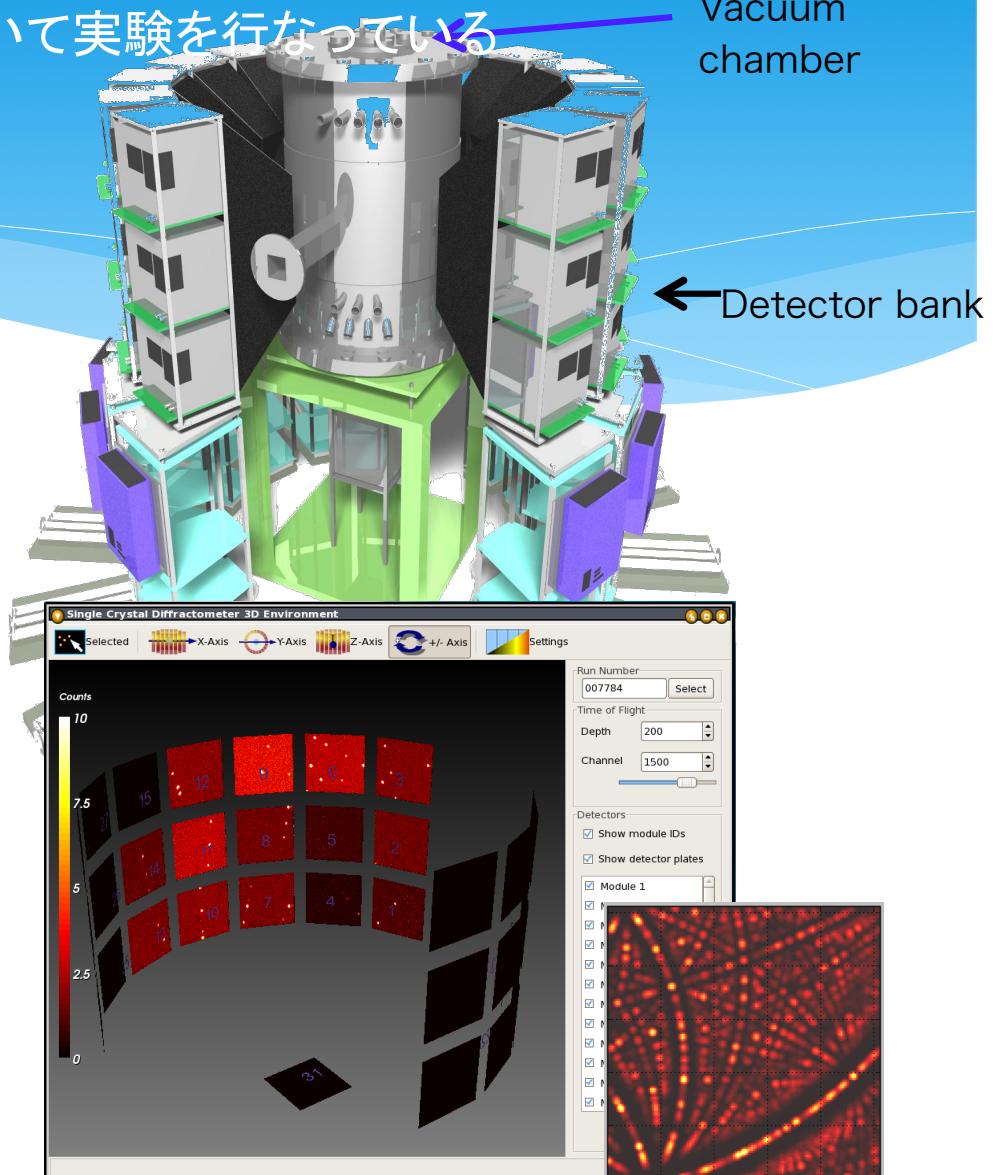


<http://jparc.jp/researcher/MatLife/ja/instrumentation/ns.html>

2023/11 現在; 0.8MW
中性子実験装置21台、
ミュオン実験装置3台稼動

広い逆格子空間を多様な極限状態（強磁場、極低温、高圧、高温等）で観測
特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置「千手」^[1]

[1] T. Ohhara et al., J. Appl. Cryst. 49, 120-127 (2016).



筑波大学外の様々な機関の研究者とともに実験や議論を行う
研究室の目指すもの

J-PARC, JRR-3

量子ビーム
結晶

ミクロな結晶構造

原子配列
構造揺らぎ
相転移現象

特異な物性の起源を解明

金属・合金の研究

東北大金研

- 低熱膨張合金Fe-Ni-Cuの構造ゆらぎと磁性に関する研究
- ゼロギャップ半導体 α -Sn化合物の構造および半導体特性の研究
- Pt、Pdと3d遷移金属からなる合金の原子配列と磁性、電気特性

有機・無機複合物質の研究

筑波大松石研

- 鉛フリーペロブスカイト型化合物における有機部の構造ゆらぎと相転移

低分子糖類の研究

産総研

- 低糖類にみられる生体保護作用の機構解明

学外の様々な機関の研究者と
実験や議論を行う

オープンハウスのお知らせ

場所: 3G218

期間: オープンハウス期間中、12月11日（月）以降であれば、随時
期間外でも連絡してもらえば対応します

連絡先: 853-5288(居室)、853-5049(実験室)

メール: takahasi@bk.tsukuba.ac.jp

※本日紹介した内容は研究室HPでもみることができます

http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~diffraction_lab/index.htm