

物性工学特論第9回前半 2025.12.9

結晶物理研究室 (高橋研究室)

「結晶構造から調べる物性」

全体の流れ

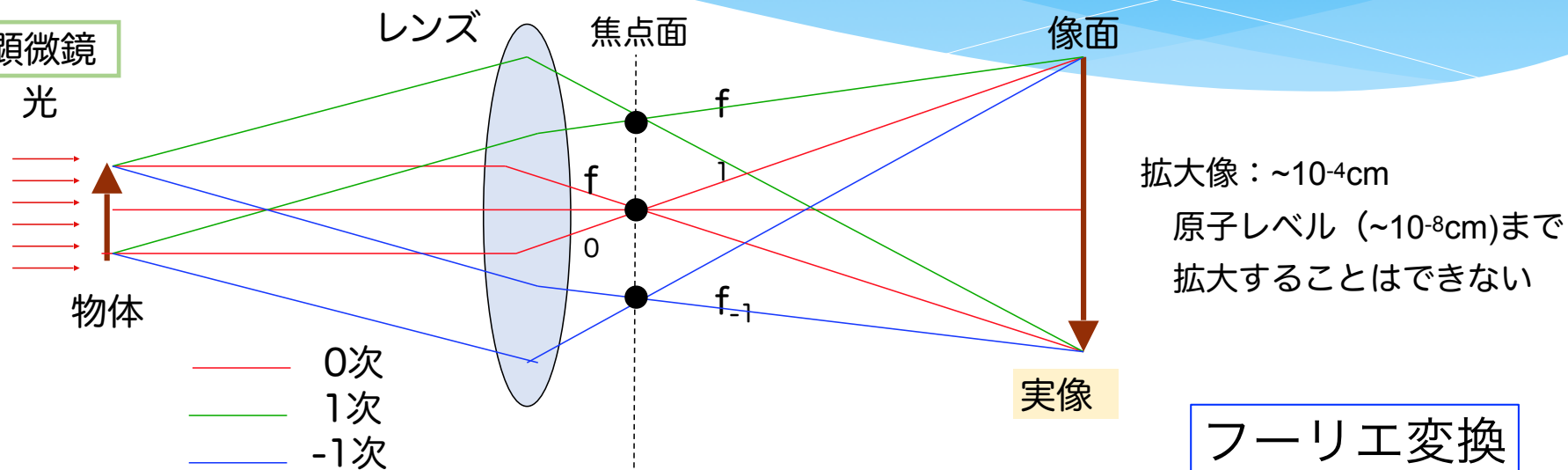
- 回折法とは
- 量子ビームを用いた構造研究
 - **CuPdFe**三元合金の特異な規則・不規則相転移
 - **FeRh**合金の強磁性・反強磁性相転移
 - 有機・無機複合結晶ペロブスカイト型化合物 (**CH₃NH₃SnI₃**など)

実験装置

- 試料作製
- **X**線回折
- 中性子散乱
- 研究室の目指すもの

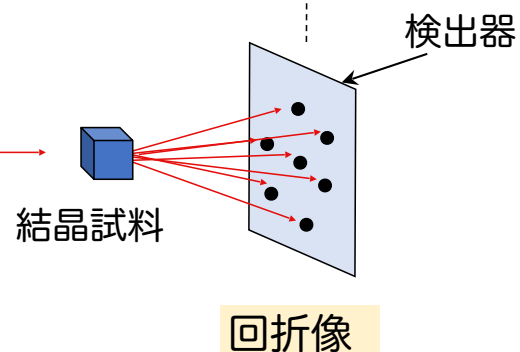
回折法とは

光学顕微鏡



回折手法

中性X線
量子ビーム



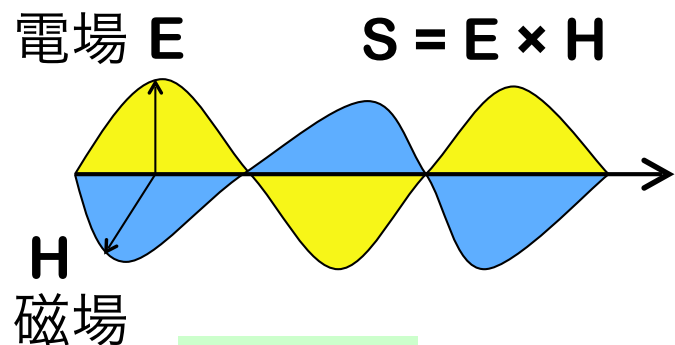
Si(001)の回折パターン

結晶中の原子配列に関する情報
試料の結晶状態
(単結晶か、多結晶か)

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

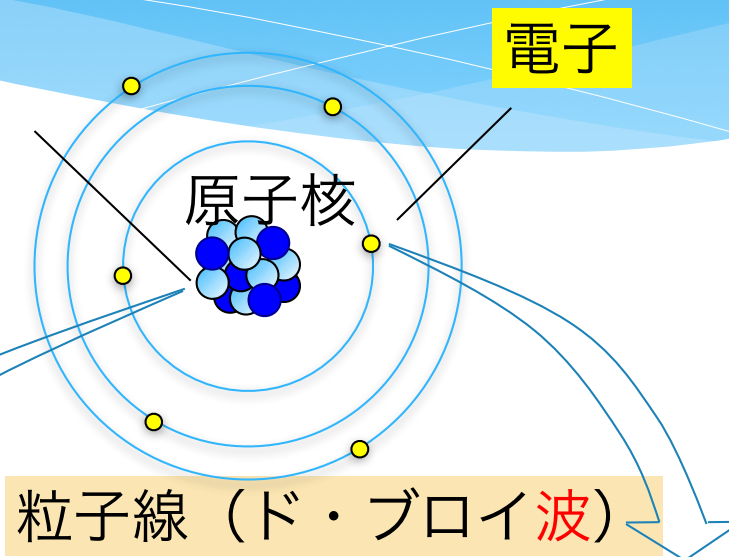
X線



電磁波

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

中性子



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

電子

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

h ; プランク定数、 c ; 光速度、 m ; 中性子、電子の質量

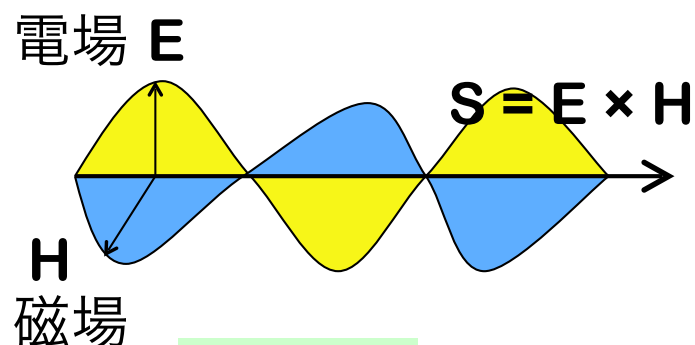
エネルギー E と波長 λ の多様な関係

ナノ構造を異なるエネルギースケールで測

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

X線



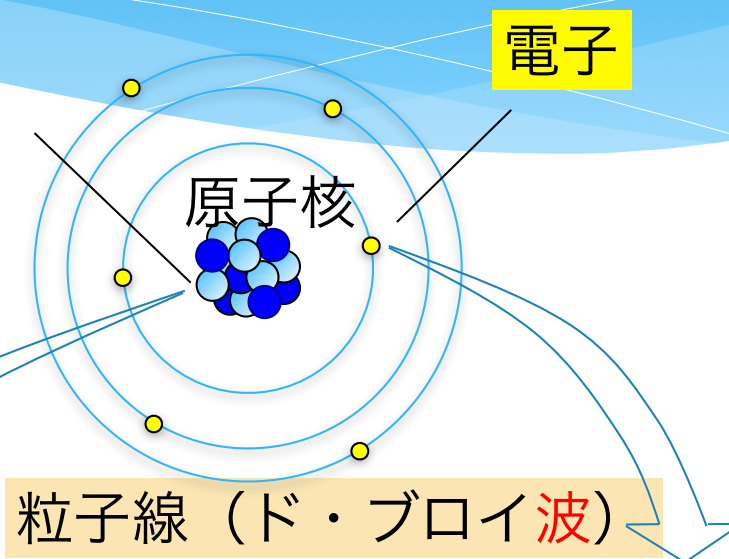
電磁波

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

X線

精密構造解析
電子雲の観測

中性子



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

中性子線

磁気構造解析
軽元素の観測
動的構造の観測

電子

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

電子線

薄膜、表面の構造解析
ナノ構造の選択的観測

X線、中性子線、電子線回折の相補的利用

無機物質 (金属、合金)

3d 遷移金属 合金
(Mn、Fe、Cuなど)

+

白金族・10族元素



規則合金

Cu-Pd-Fe, Pt-Mn, Fe-Rh

インバー合金

Fe-Ni-Cu

低熱膨張など特異な物性

Sn (金属スズ、半導体スズ)

ドラスティックな
構造相転移

有機・無機 複合化合物

有機化合物

ピペリジン

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

生体保護効果

それぞれの物質が示す
構造の特徴を捉えて、
物質特有の物理現象を
理解することを目指す

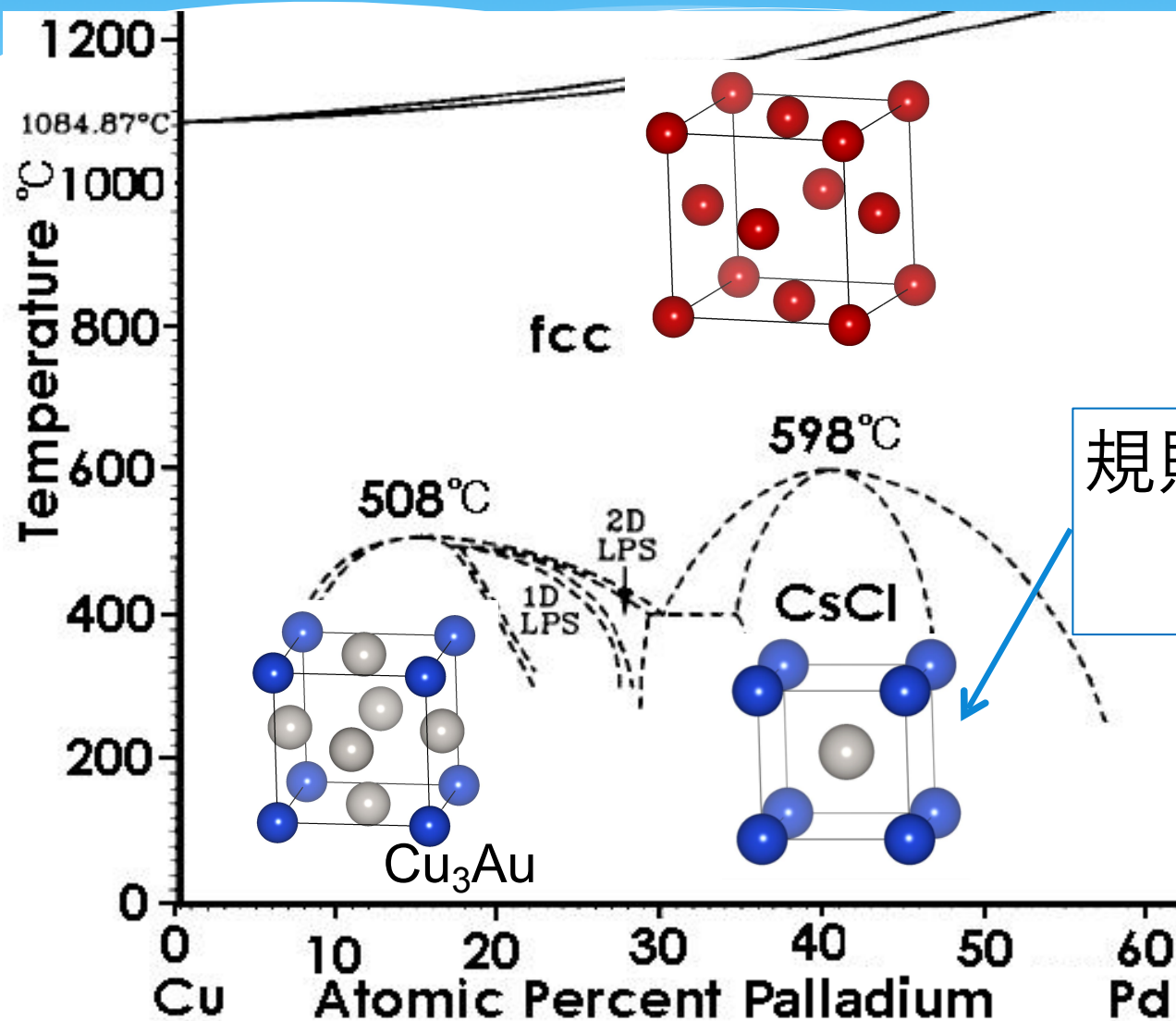
Cu-Pd合金の規則・不規則相転移

	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											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	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)

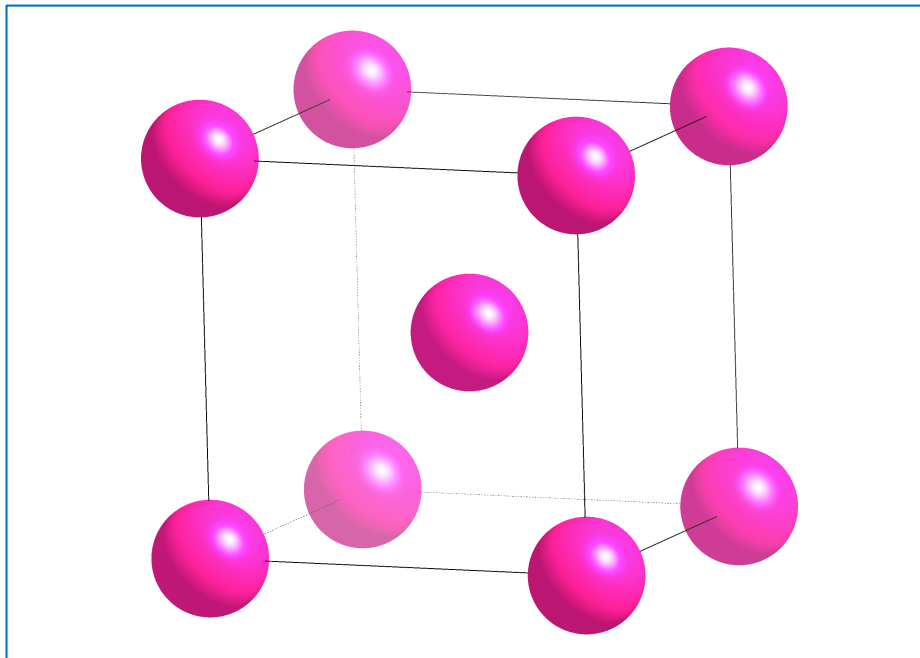
相転移メカニズムは不明

Cu-Pd二元状態図 [1]

[1]二元合金状態図集 長崎 誠三・
平林 真編著 アグネ技術センター.

合金の規則・不規則相転移

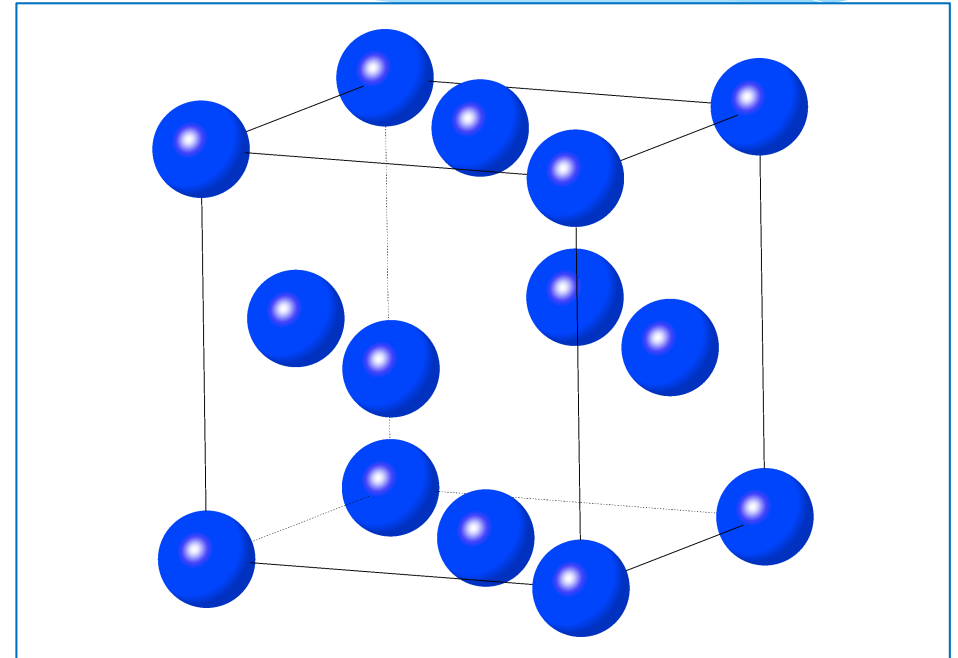
不規則相 **bcc**



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

不規則相 **fcc**

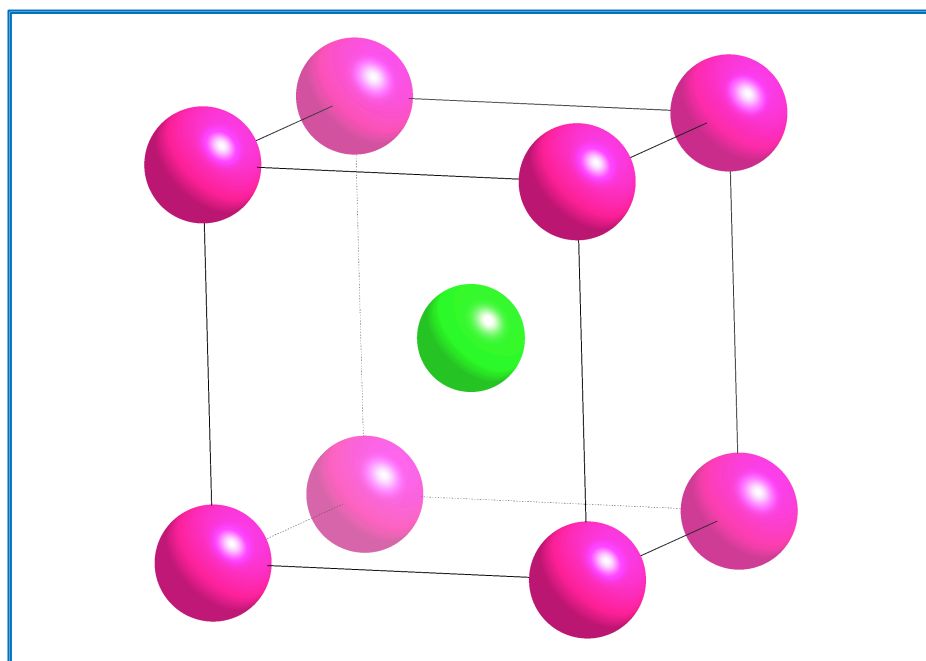


立方格子のコーナーと**面心**を
同じ原子が占める

面心立方構造

合金の規則・不規則相転移

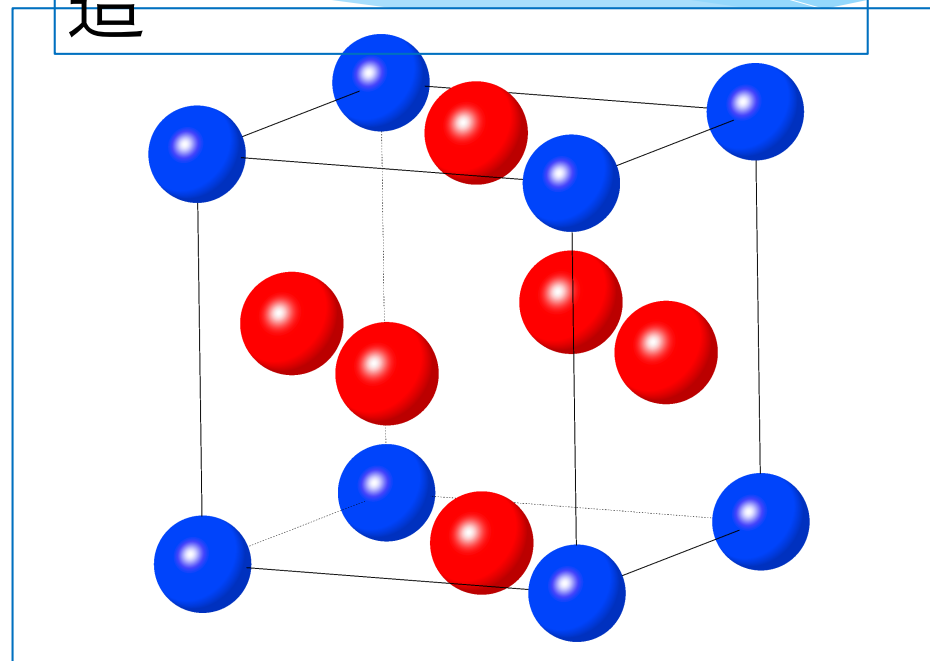
規則相 **CsCl**型構造



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



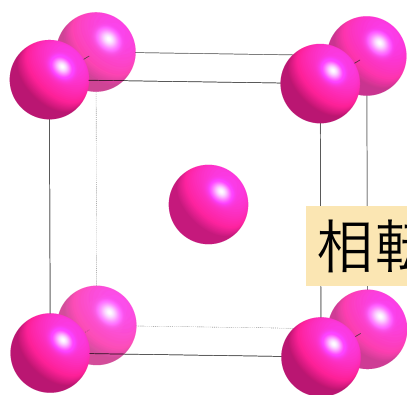
立方格子のコーナーと面心を
異なる原子が占める

基本格子は**fcc**

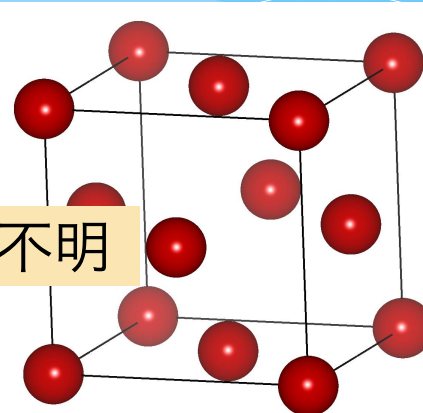
合金の規則・不規則相転移

不規則相 **bcc**

不規則相 **fcc**

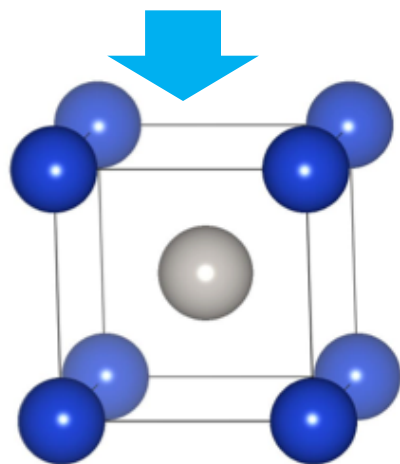


相転移メカニズムは不明

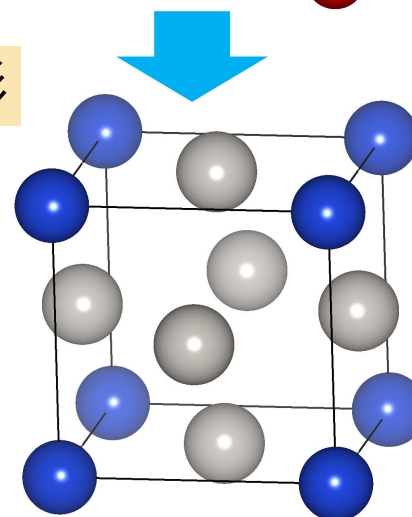


Cu-Pd

大きな格子変形



規則相 **CsCl型構造**



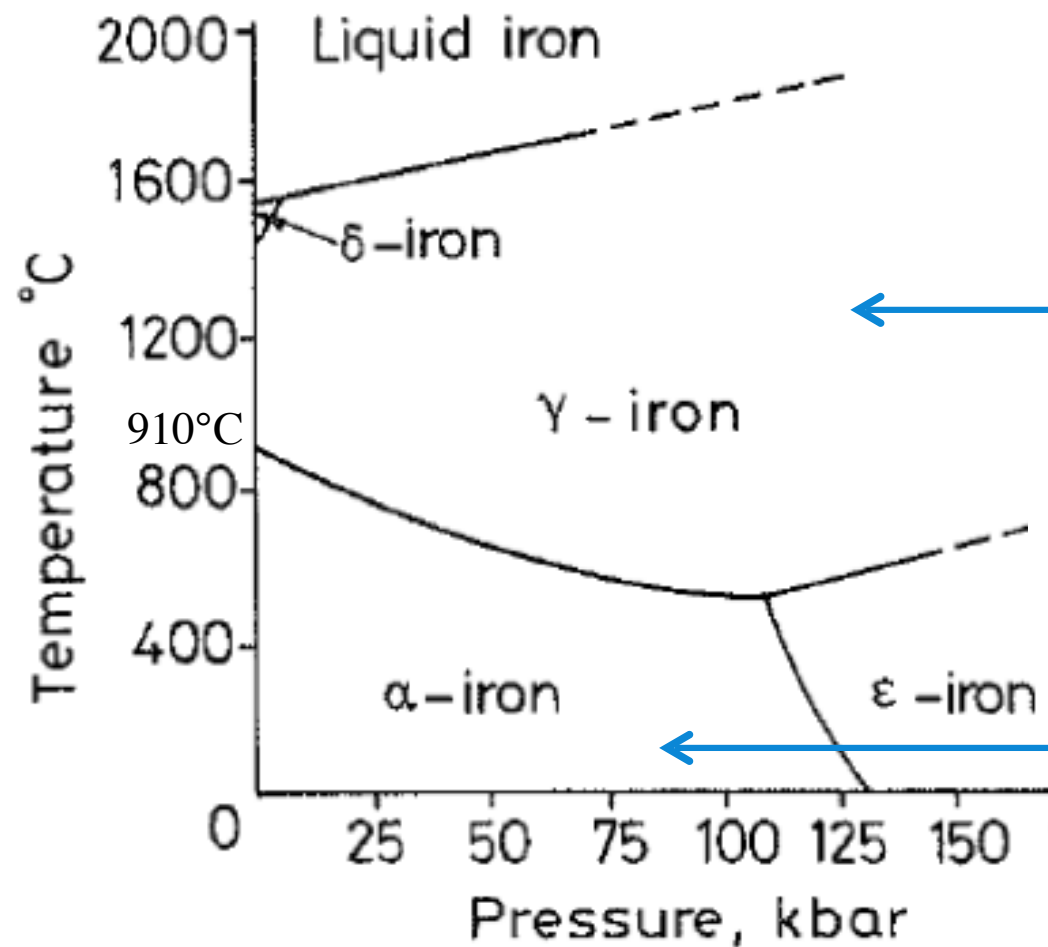
規則相 **CsCl型構造**

Cu-Pd-Fe合金の規則・不規則相転移

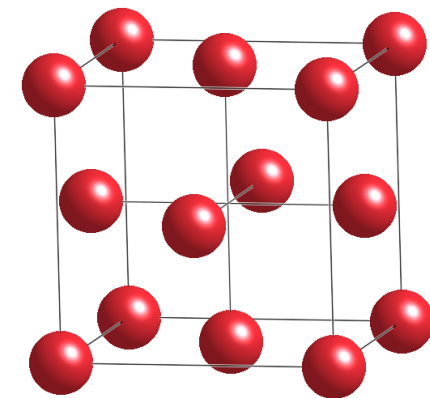
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1						1 H												2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 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

Feの構造相転移

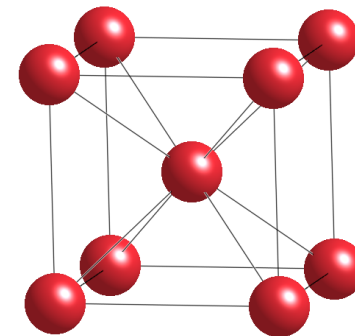


Feの状態図 [1]



γ- Fe

fcc



α- Fe

bcc

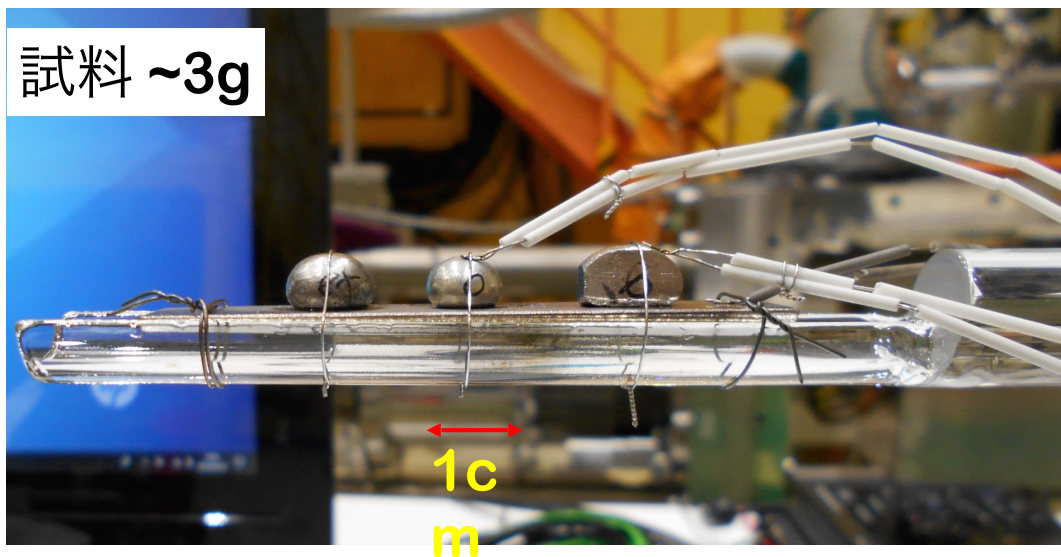
910°Cより高温側で**fcc**構造、低温側で**bcc**構造に相転移するFeをCu-Pd合金に加えると・・・

中性子線回折

-高温測定-

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℃；赤外線炉）



測定試料：各試料に直接熱電対を取り付ける

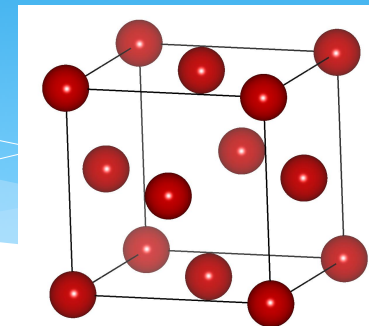


測定に用いた赤外線炉

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

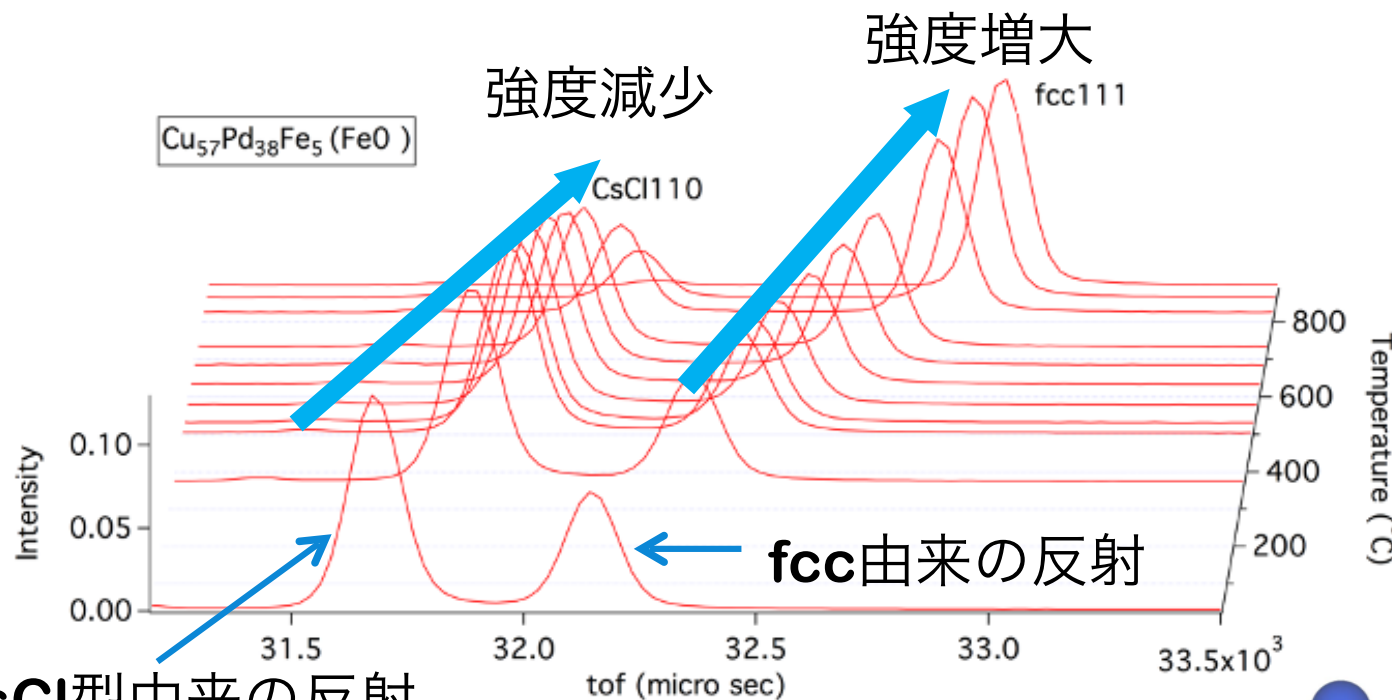
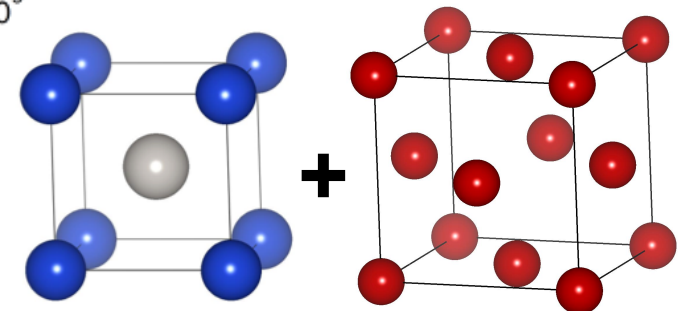
-高温測定-



不規則相(fcc)



規則相(CsCl)・不規則相(fcc)の共存状態

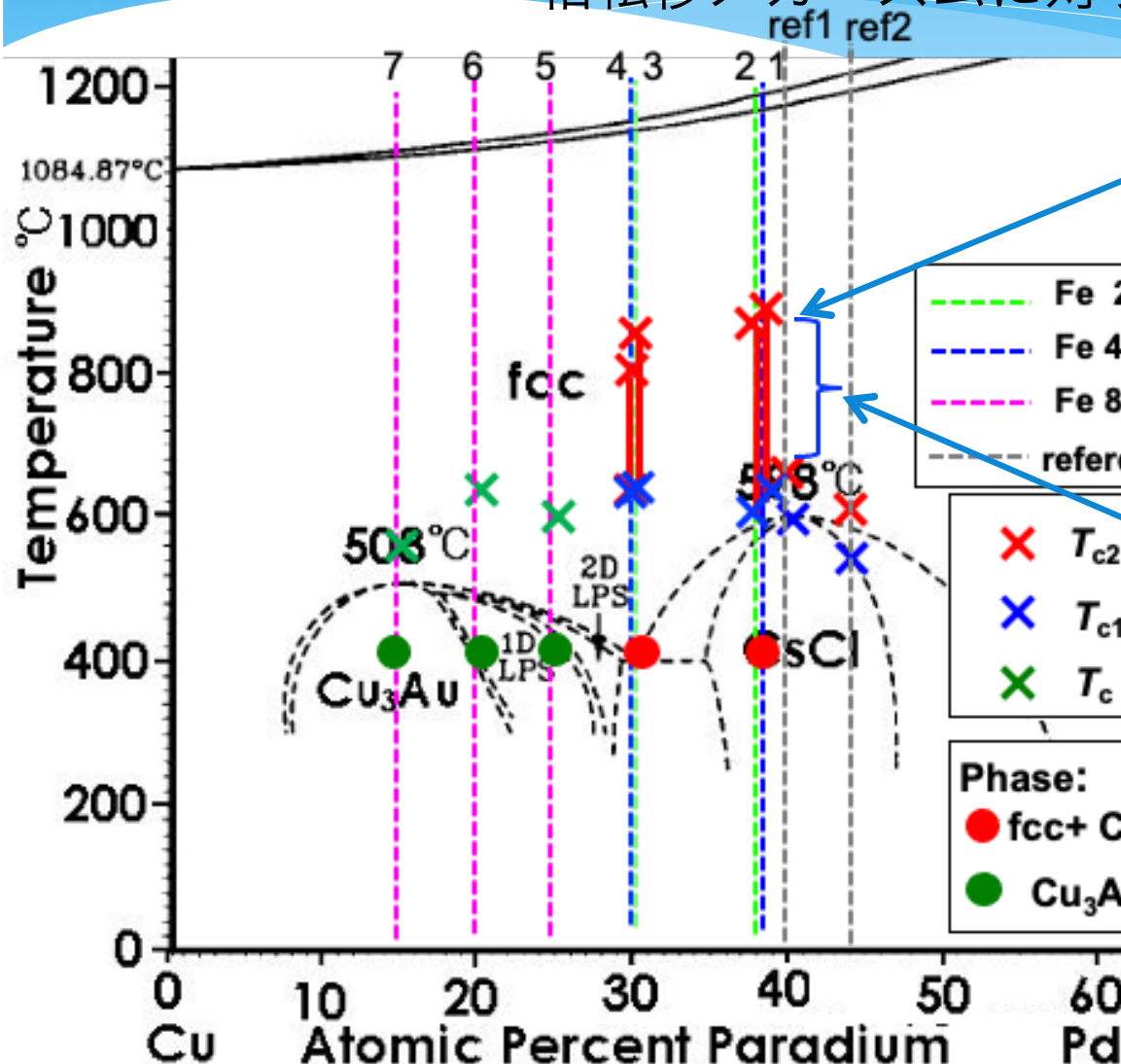


CsCl型由来の反射

中性子回折パターンの温度変化

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



fcc-CsCl型構造の転移温度が
大幅に上昇： $598^{\circ}\text{C} \rightarrow 893^{\circ}\text{C}$

FeにはCsCl型規則相を
安定化する働きがある

広い温度領域で相転移が進む

Feは規則相-不規則相間の
エネルギー障壁を高める

CuPdFe三元合金の転移点 (Cu-Pd合金の状態図に重ねてプロット)

X線、中性子線、電子線回折の相補的利用

無機物質 (金属、合金)

3d 遷移金属 合金
(Mn、Fe、Cuなど)

+

白金族・10族元素



規則合金

Cu-Pd-Fe, Pt-Mn, Fe-Rh

インバー合金

Fe-Ni-Cu

低熱膨張など特異な物性

Sn (金属スズ、半導体スズ)

ドラスティックな
構造相転移

有機・無機 複合化合物

有機化合物

ピペリジン

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

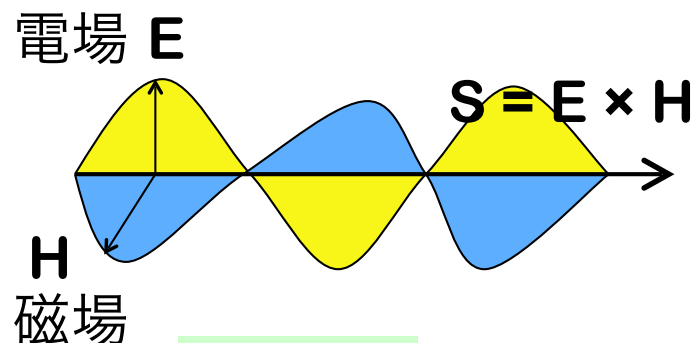
生体保護効果

それぞれの物質が示す
構造の特徴を捉えて、
物質特有の物理現象を
理解することを目指す

FeRh合金の強磁性—反強磁性相転移

X線、中性子線、電子線回折の相補的利用

X線



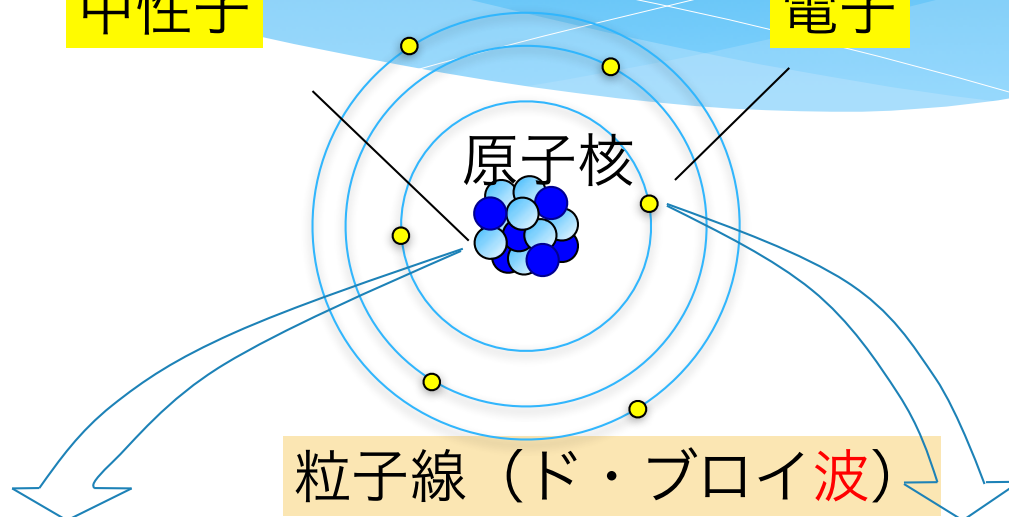
電磁波

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

X線

精密構造解析
電子雲の観測

中性子



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

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

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

電子線

薄膜、表面の構造解析
ナノ構造の選択的観測

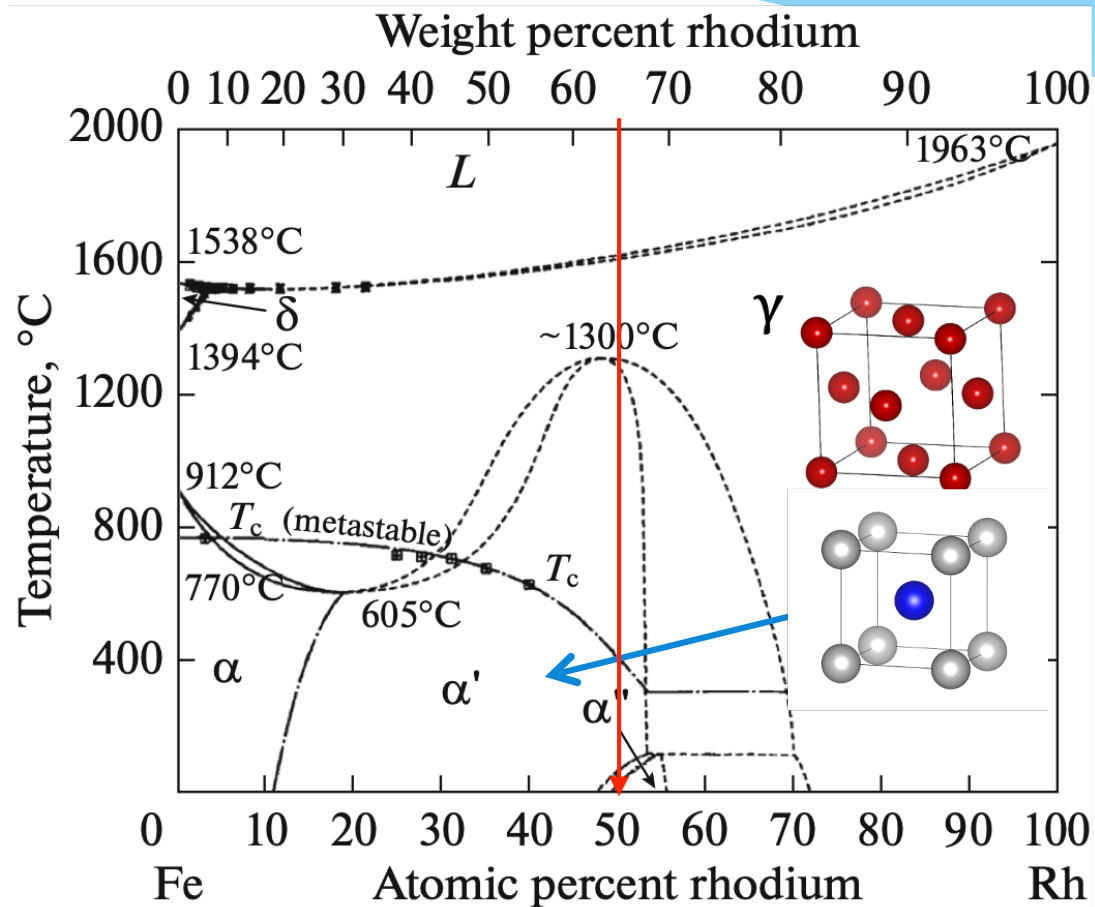
FeRh合金の強磁性—反強磁性相転移

	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											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	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

FeRh合金の強磁性・反強磁性相転移

結晶構造、磁気構造とも**abnormal**な相転移を起こす



不規則相 fcc(γ)

規則相 CsCl型

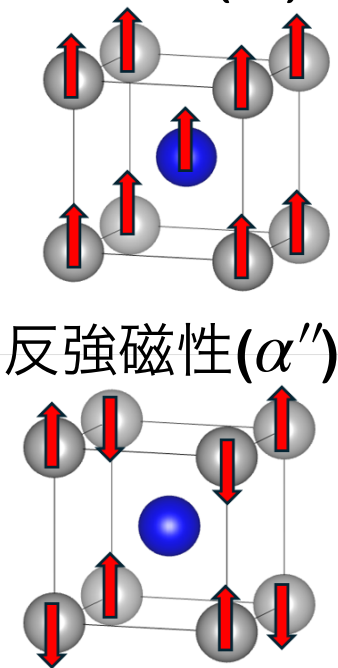
常磁性(α)

強磁性(α')

反強磁性(α'')

強磁性(α')

反強磁性(α'')



fcc不規則相 - CsCl型規則相

強磁性相 - 反強磁性相

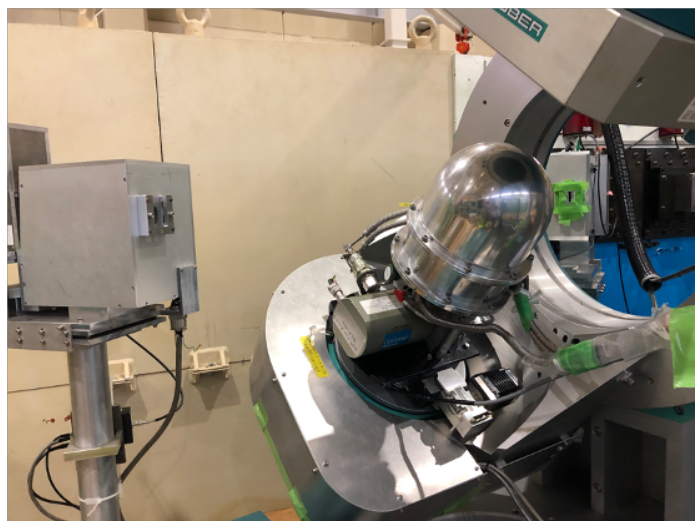
磁気転移に起因する巨大磁歪や磁気熱量効果, 伝導特性の変化

中性子線回折

-低温～高温測定-

中性子線回折測定：日本原子力研究開発機構（JAEA）の研究用原子炉
JRR-3 ・ T2-2ラインに設置された4軸型単結晶回折装置 FONDER

測定試料： $\sim 1\text{mm}^3$

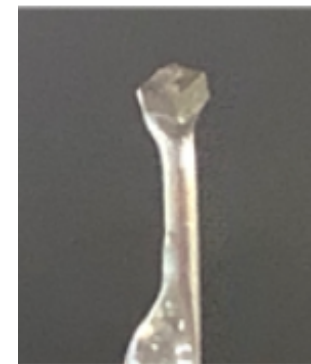


10K~300K: 冷凍機



300K~400K: 高温セル

広い温度範囲で磁気構造を観測

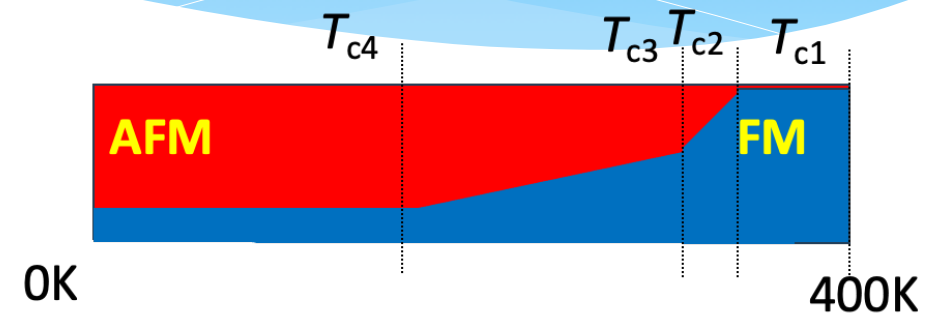
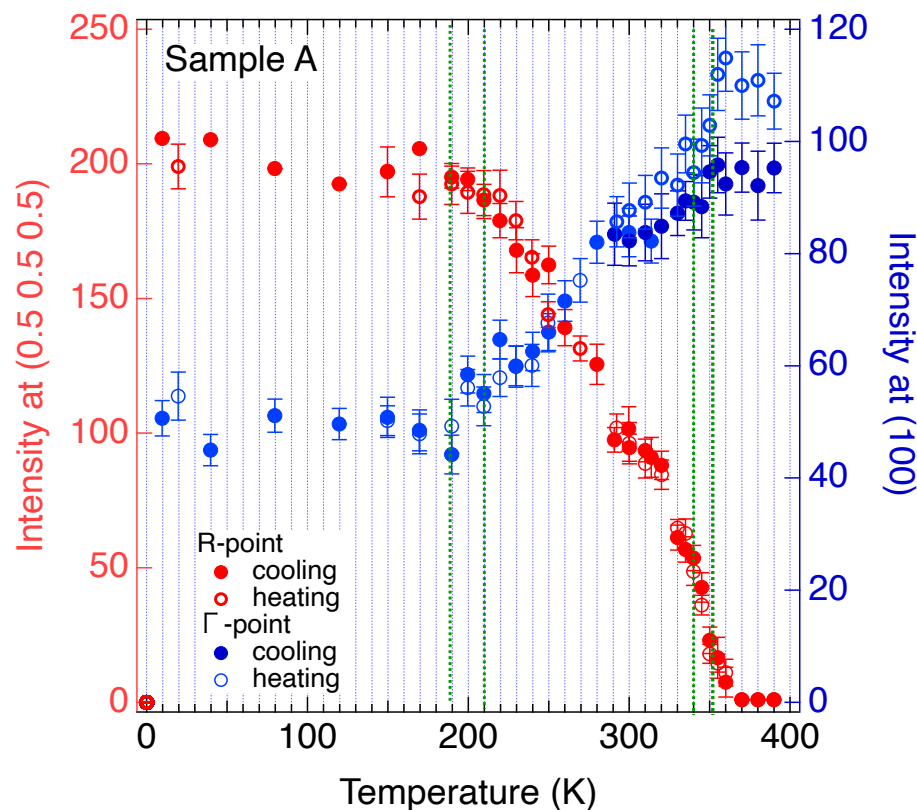


flux法を用いて育成した
単結晶試料を測定

中性子は磁気散乱により結晶構造と合わせて磁気構造も観測することが可能

強磁性・反強磁性相の共存

flux法によりCsCl型構造をほぼ完全に規則化させた単結晶試料を測定



磁気散乱強度から推定される磁気相図（下）には**10K～350K**の広範囲に強磁性・反強磁性相の共存状態が存在することが明らかとなった。

FeRh単結晶における強磁性（**F**:青）および反強磁性（**AF**:赤）反射強度の**10K～400K**にわたった温度変化。

X線、中性子線、電子線回折の相補的利用

無機物質 (金属、合金)

3d 遷移金属 合金
(Mn、Fe、Cuなど)

+

白金族・10族元素



規則合金

Cu-Pd-Fe, Pt-Mn, Fe-Rh

インバー合金

Fe-Ni-Cu

低熱膨張など特異な物性

Sn (金属スズ、半導体スズ)

ドラスティックな
構造相転移

有機・無機 複合化合物

有機化合物

ピペリジン

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

生体保護効果

それぞれの物質が示す
構造の特徴を捉えて、
物質特有の物理現象を
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



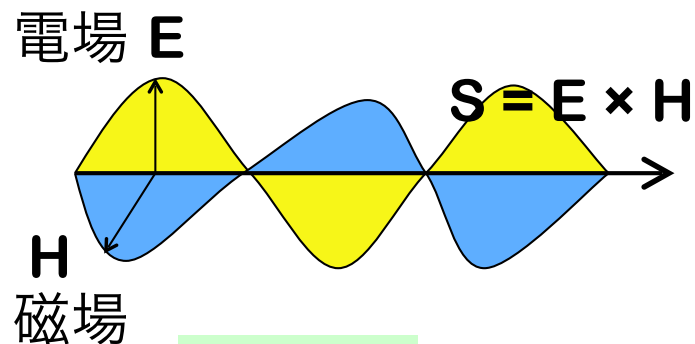
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1						1 H												2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 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、中性子線、電子線回折の相補的利用

X線



電磁波

$$E = hc / \lambda$$

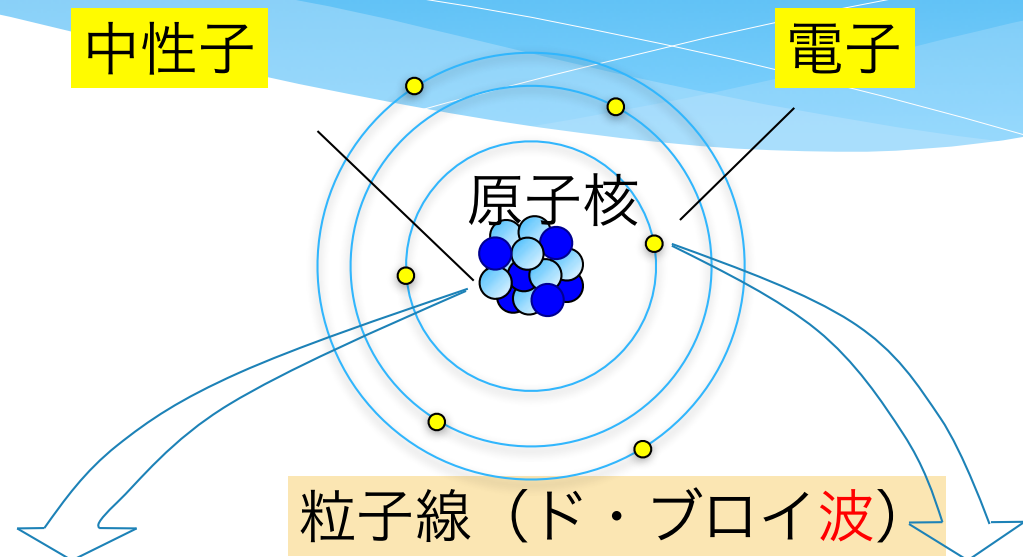
$1 \text{ \AA} \rightarrow 12.4 \text{ keV}$

X線

精密構造解析

電子雲の観測

中性子



$$E = (h / \lambda)^2 / (2m)$$

$1 \text{ \AA} \rightarrow 81.79 \text{ meV}$

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

$$E = (h / \lambda)^2 / (2m)$$

$0.025 \text{ \AA} \leftarrow 200 \text{ keV}$

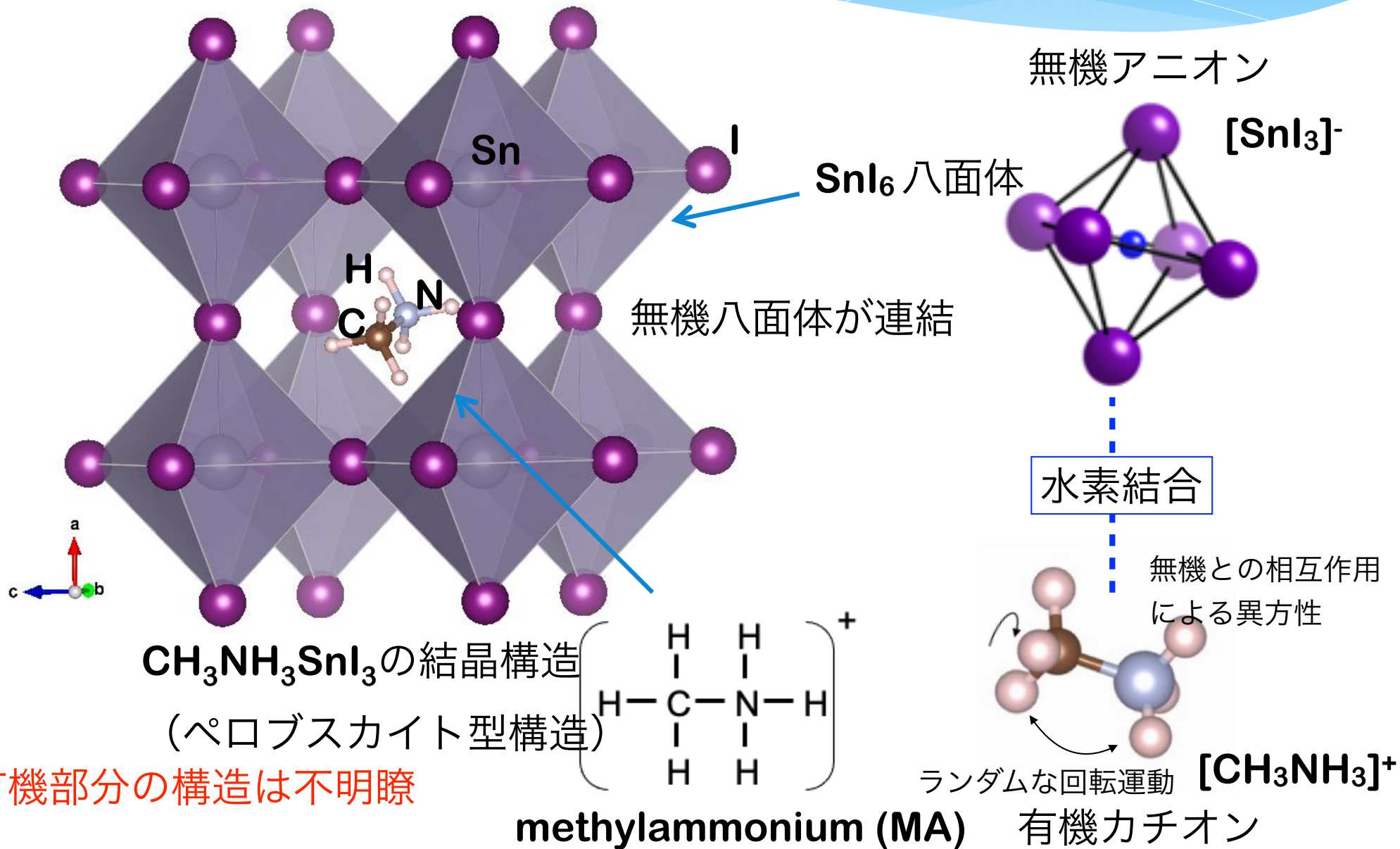
電子線

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



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

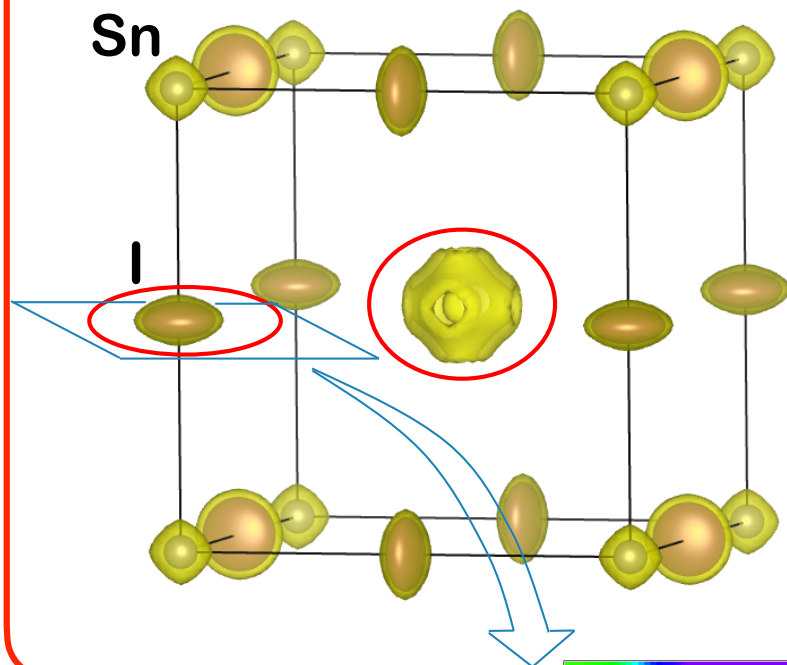
	散乱	散乱能	長所
X線	電子	電子数	電子数の多い元素の位置特定
中性子	原子核	元素によって ランダムな値	Hの位置を特定 電子数の近い元素の区別

X線回折と中性子回折を相補的に用いることで
有機部分の明確な観測が可能

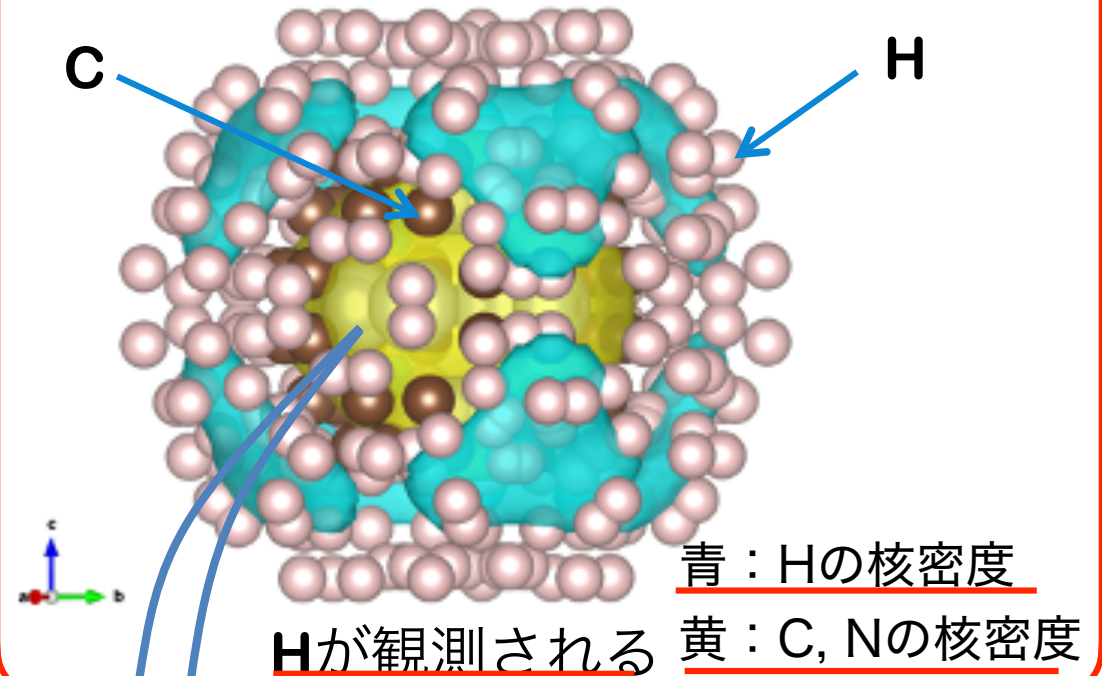
鉛フリーペロブスカイト型太陽電池材料

X線でみる電子密度分布と中性子でみる核密度分布

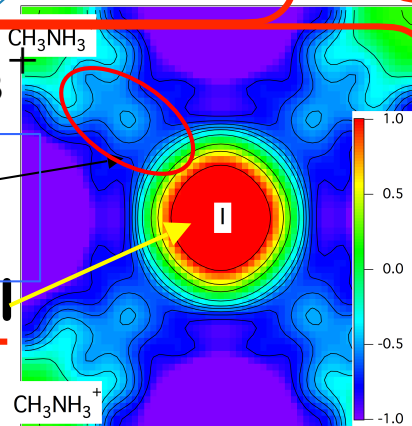
X線回折による電子密度分布



中性子回折による核密度分布



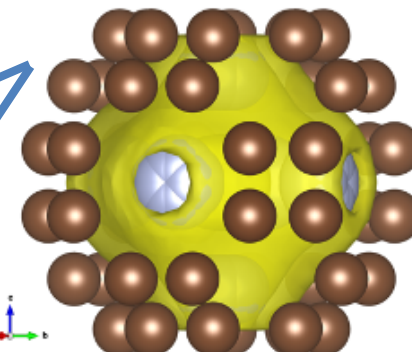
CH_3NH_3^+



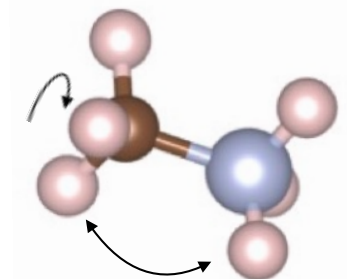
有機カチオン-無機八面体
間に電子雲

有機-無機間に相互作用

電気伝導度に影響



結晶軸方向に凸型

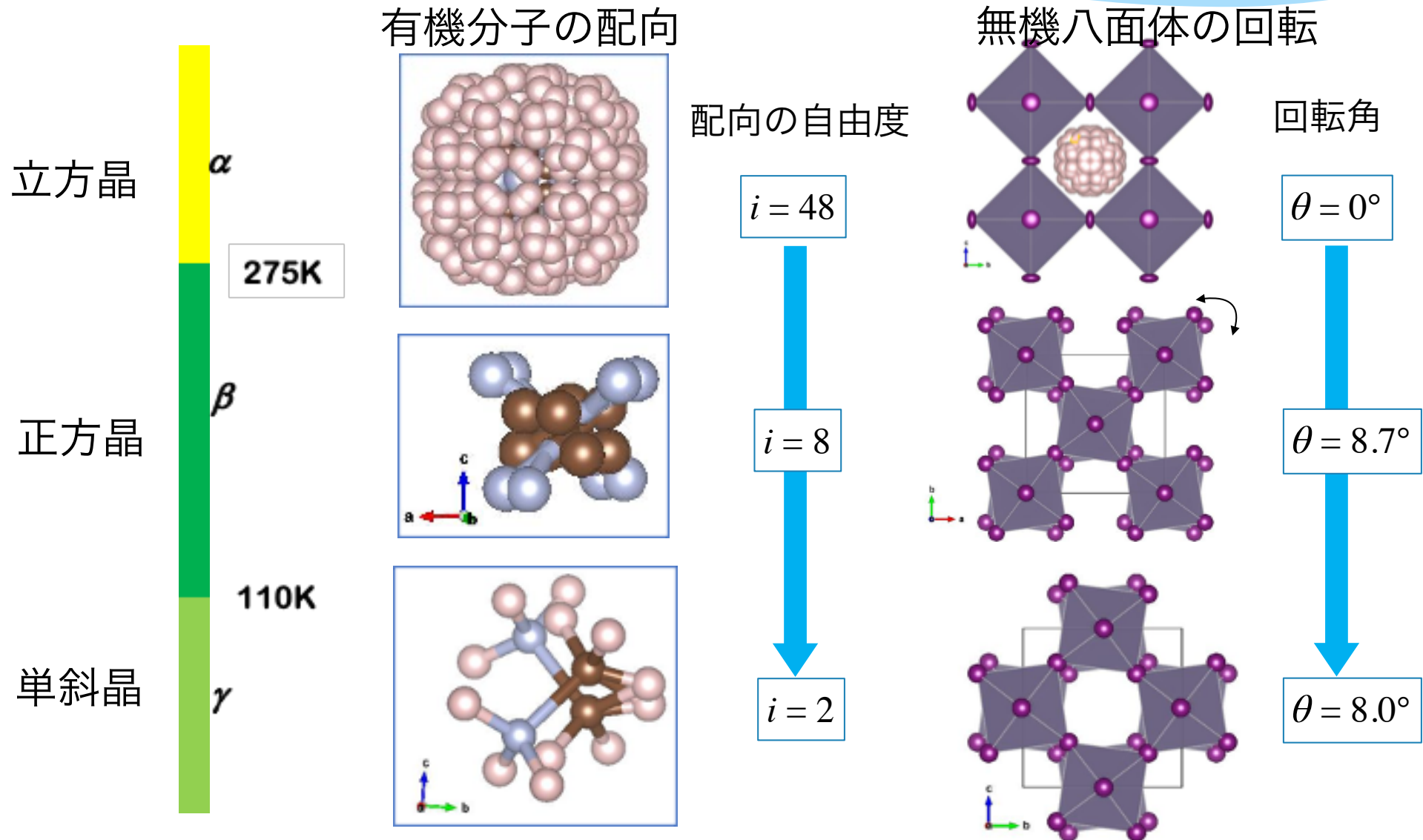


異方的な回転運動

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

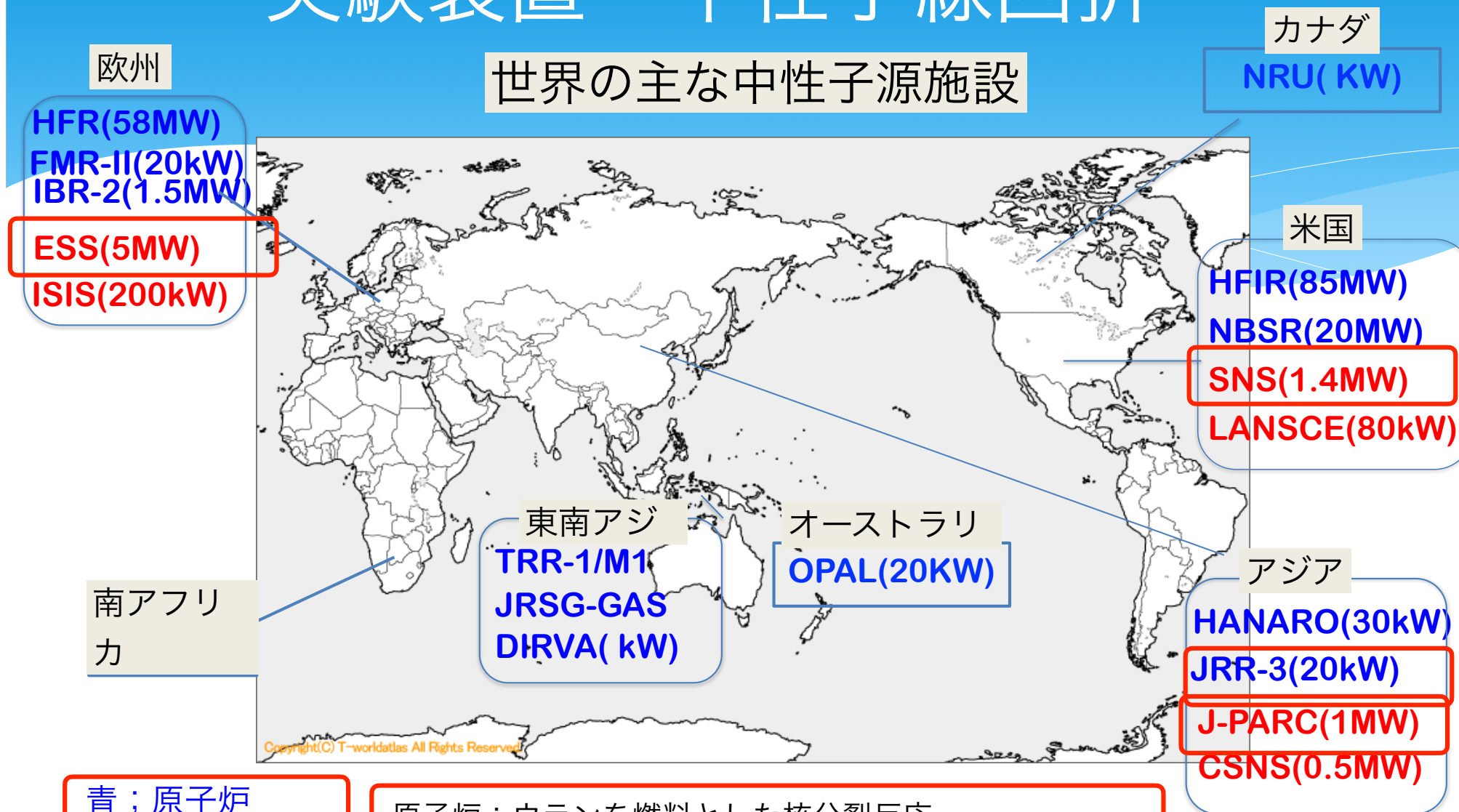
無機-有機間相互作用は相転移を引き起こす



有機分子の配向は低温で秩序化していき、無機八面体は回転しながら歪む

実験装置—中性子線回折—

世界の主な中性子源施設



青；原子炉
(熱出力)

赤；陽子加速器
(陽子ビーム出力)

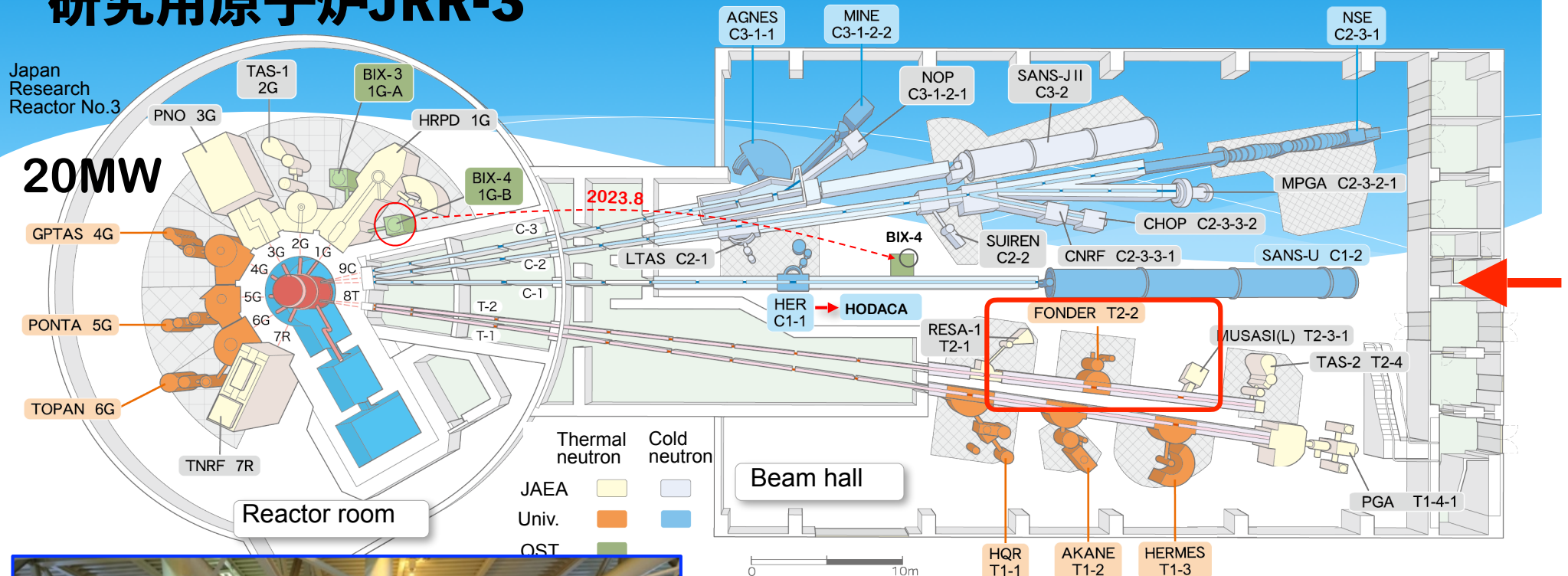
原子炉：ウランを燃料とした核分裂反応

陽子加速器：陽子と金属標的との衝突による核破砕反応

中性子線の発生には大規模施設が必要

実験装置—中性子線回折—

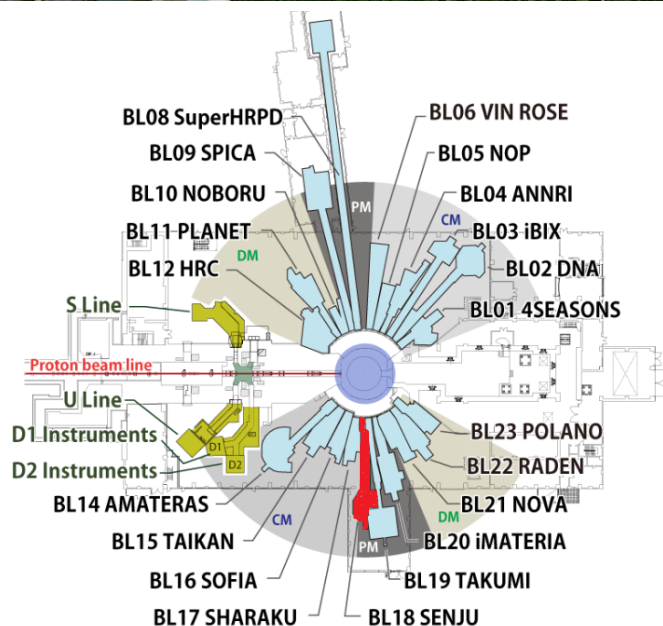
研究用原子炉JRR-3



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

4軸型単結晶回折装置 FONDER

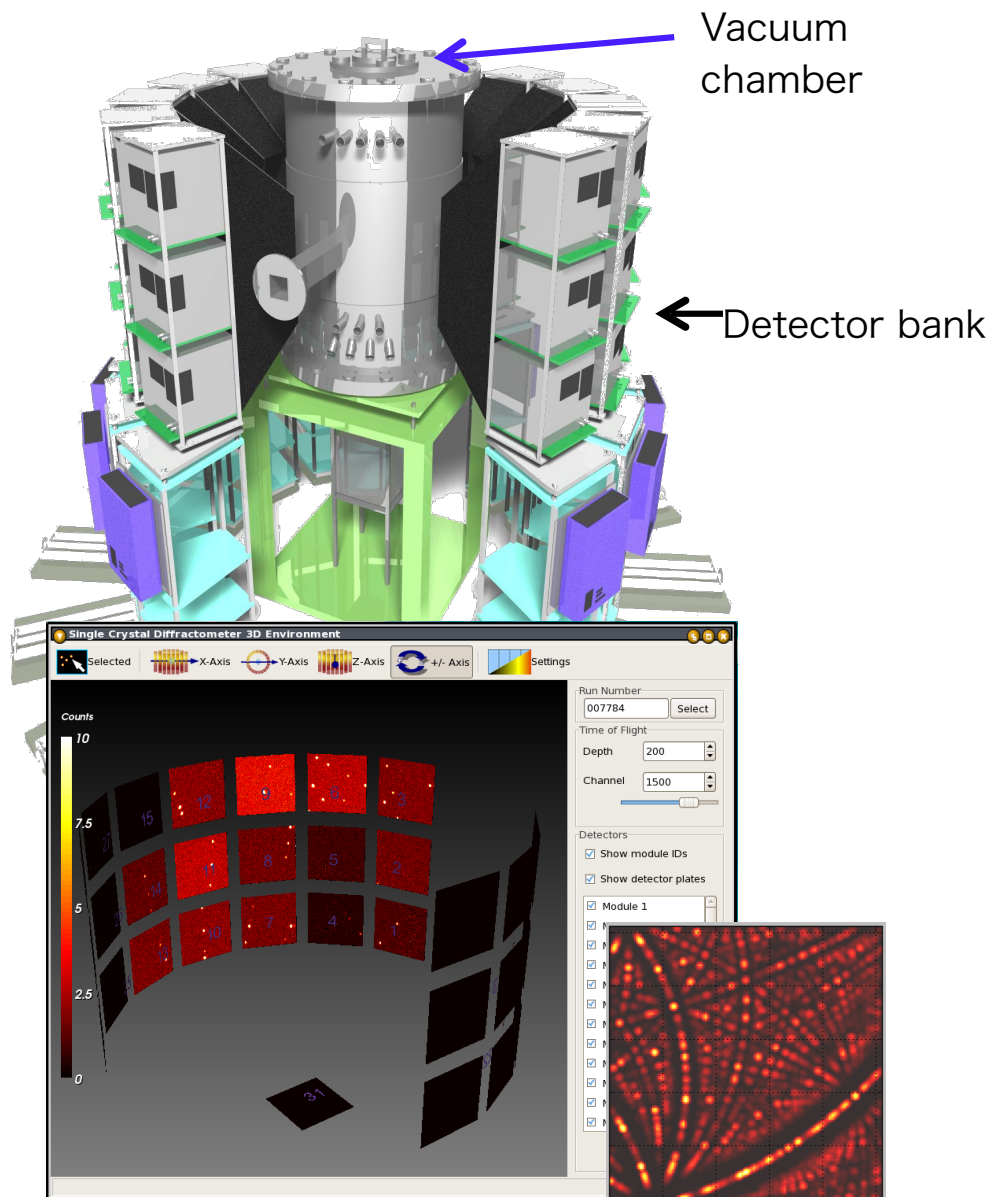
J-PARC—世界最強クラスの中性子源—



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

中性子実験装置23台、
ミュオン実験装置3台

特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置「千手」^[1]

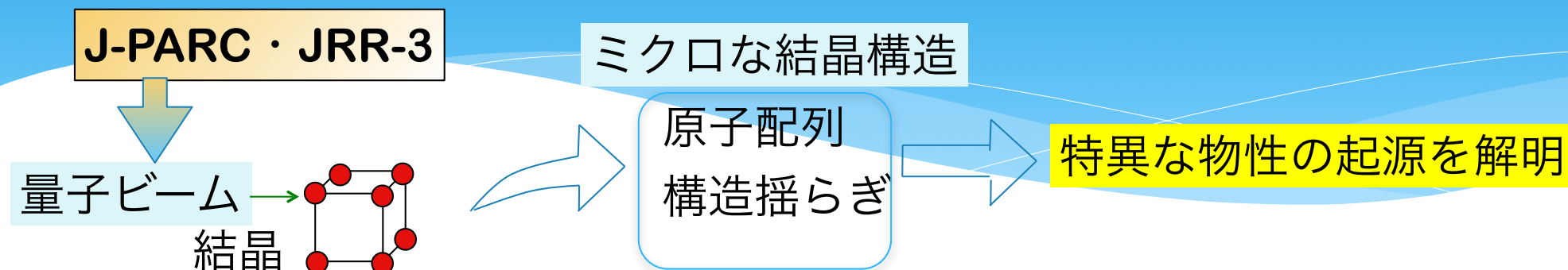


広い逆格子空間を多様な極限状態
(強磁場、極低温、高圧、高温等)
で観測

[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



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
- **Fe-Rh**合金における強磁性・反強磁性磁気転移の研究
- **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

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は随時、期間外でも対応します（要連絡） 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

物性工学特論 第9回前半

終了

出席カードの受付番号：**758263534**