

NbC_{0.72} からの X 線散漫散乱とその解析

名大工 原田仁平, 大嶋建一
豊橋技科大 森永正彦

1. はじめに

強力な X 線源を用いて散漫散乱を測定する技術の開発を目指し, 名大 HIX-RU-1500, 高エネルギー物理学研究所軌道放射光実験施設 PF およびコーネル大学放射光実験施設 CHESS を利用して, NbC_{0.72} からの散漫散乱の強度測定のための "round-robin study" と称する試験を行なった。これはノースウエスタン大学 J. B. Cohen 教授, P. Georgopoulos 博士と共同で日米科学協力事業の一つとして JSPS と NSF で取り上げてもらい, 1983 年より 2 年半を費し, 昨年 6 月末終了した。この報告の一部は著者達の一人 (原田) が日本金属学会報第 24 巻第 11 号 (1985) の特集号「強力 X 線の利用研究」の中の「新しい強力 X 線源」という題目で解説を書いており¹⁾, また J. Appl. Cryst. にも発表される予定なので参考にしたい。今回はそれらと重複を避け, NbC_{0.72} の解析結果を中心に述べる。

用いた試料 NbC_{0.72} は岩塩型結晶構造を持ち, C 副格子中に 28% もの炭素空孔が存在している。この空孔の存在により特徴ある散漫散乱が出現することは電子回折法により研究されており³⁾, 定性的な解釈が加えられている⁴⁾。また, 中性子散漫散乱の解析から短範囲規則度 (SRO) を求めた報告もある⁵⁾が, 空孔周辺に生ずる局所変位に起因する散漫散乱は無視されており, 完全な解析結果ではなかった。本研究では NbC_{0.72} からの X 線散漫散乱の絶対強度測定を行い, 原子変位の二次成分まで取り入れた強度式に基づく解析を行った。その結果, 散漫散乱は従来より信じられていた空孔間相関による SRO 散乱ではなく, 空孔近傍に生ずる構成原子の変位に基づくものであることが判った。

2. 散漫散乱強度式

Lane 単位で規格化した全散漫散乱強度 I_D は

$$I_D = I_{SRO} + I_{SE} + I_{TDS+H} \quad (1)$$

と表わされる。ここで, I_{SRO} は炭素空孔の短範囲規則による散乱, I_{SE} は構成原子の寸法の違いによる散乱で I_{TDS+H} は TDS と Huang 散乱の和である。(1) 式中の I_{SE} と I_{TDS+H} は次のように書くことができる。

$$I_{SE} = - \sum_j \left\{ \sum_{lmn} h_j \gamma_{lmn}^{P_j} (C-C) \cdot 1 \cdot \sin 2\pi (h_1 l + h_2 m + h_3 n) \right\}, \quad (2)$$

$$I_{TDS+H} = \sum_j \left\{ \sum_{lmn} h_j^2 \left[\delta_{lmn}^{P_j} (Nb-Nb) \cdot \eta^2 \cdot \cos 2\pi (h_1 l + h_2 m + h_3 n) \right. \right. \\ \left. \left. + \delta_{lmn}^{P_j} (Nb-C) \cdot \eta \cdot \cos 2\pi (h_1 l + h_2 m + h_3 n) \right. \right. \\ \left. \left. + \delta_{lmn}^{P_j} (C-C) \cdot 1 \cdot \cos 2\pi (h_1 l + h_2 m + h_3 n) \right] \right. \\ \left. + \sum_j \left\{ \sum_{lmn} h_j h_{j+1} \left[\varepsilon_{lmn}^{P_j P_{j+1}} (Nb-Nb) \cdot \eta^2 \cdot \cos 2\pi (h_1 l + h_2 m + h_3 n) \right. \right. \right. \\ \left. \left. + \varepsilon_{lmn}^{P_j P_{j+1}} (Nb-C) \cdot \eta \cdot \cos 2\pi (h_1 l + h_2 m + h_3 n) \right. \right. \\ \left. \left. + \varepsilon_{lmn}^{P_j P_{j+1}} (C-C) \cdot 1 \cdot \cos 2\pi (h_1 l + h_2 m + h_3 n) \right] \right\}, \quad \eta = f_{Nb}/f_C. \quad (3)$$

(2) および (3) 式中の各フーリエ係数は次のように表わされる。

$$\chi_{lmn}^x(c-c) = 2\pi [x_c^c/x_c^v + \alpha_{cc}^{c-v}] \langle x_{cc}^{c-c} \rangle, \quad (4a)$$

$$\delta_{lmn}^x(Nb-Nb) = 4\pi^2/x_c^v x_c^c \cdot \langle x_A^{Nb} \cdot x_A^{Nb} \rangle, \quad (4b)$$

$$\delta_{lmn}^x(Nb-c) = 8\pi^2/x_c^v \cdot \langle x_A^{Nb} \cdot x_c^c \rangle, \quad (4c)$$

$$\delta_{lmn}^x(c-c) = 4\pi^2 [x_c^c/x_c^v + \alpha_{cc}^{c-v}] \langle x_c^c x_c^c \rangle, \quad (4d)$$

$$\varepsilon_{lmn}^{xy}(Nb-Nb) = 8\pi^2/x_c^v x_c^c \cdot \langle x_A^{Nb} y_A^{Nb} \rangle, \quad (4e)$$

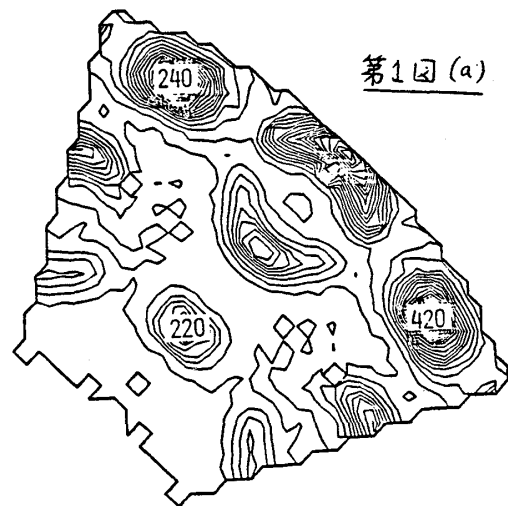
$$\varepsilon_{lmn}^{xy}(Nb-c) = 16\pi^2/x_c^v \cdot \langle x_A^{Nb} y_c^c \rangle, \quad (4f)$$

$$\varepsilon_{lmn}^{xy}(c-c) = 8\pi^2 [x_c^c/x_c^v + \alpha_{cc}^{c-v}] \langle x_c^c y_c^c \rangle. \quad (4g)$$

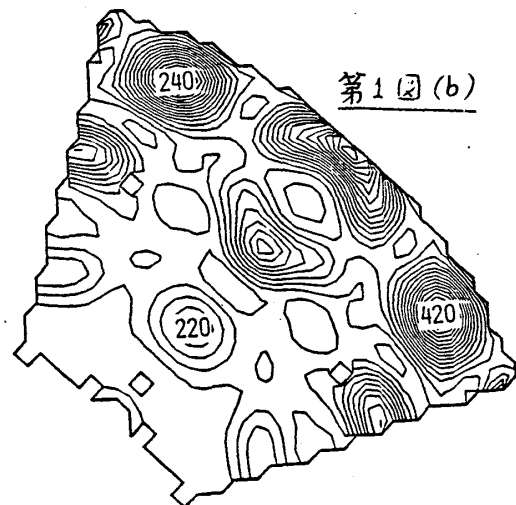
ここで、下添字の A は anion site, C は cation site を意味している。このように、(1)式には I_{SRO} の中にある SRO 係数 α_{cc}^{c-v} を含めて 22 個のフーリエ係数の組が含まれる。逆空間のある 1 点 (h_1, h_2, h_3) で 22 個の項に分離するためには関連した逆空間の点での強度を 22 個以上測定する必要がある。このことを考慮すると完全なるデータセットを作るのに 8000~10000 個の測定点が必要である。データ解析には Georgopoulos & Cohen が提案した方法⁽⁶⁾と最小二乗法⁽⁷⁾があり、両方の方法を用いて解析したところ同じ結果が得られた。ここでは後者の方法で得た結果を示す。

3. 結果と考察

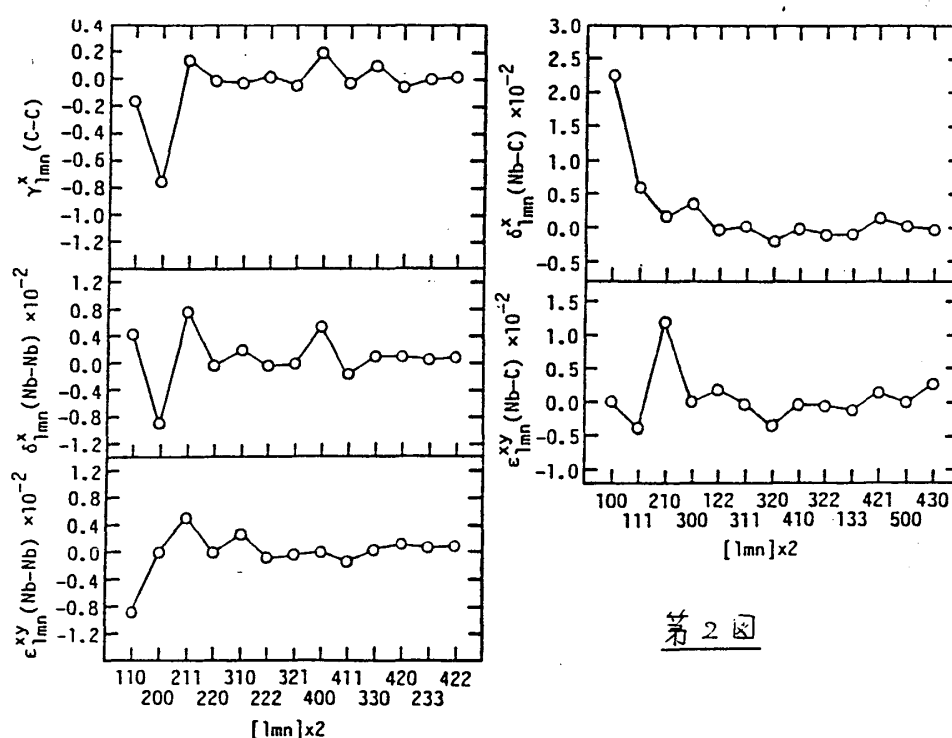
(1)式に基づいて測定強度 I_D から各成分 (I_{SRO} , I_{SE} , I_{TDS+H}) を分離した結果、 I_{TDS+H} が I_D の 90% 以上の値を持つことが分かった。第 1 図 (a) および (b) に測定した全散漫散乱強度 I_D と分離した強度 I_{TDS+H} をそれぞれ示す。このことは (3) 式中に含まれる η および η^2 が 1 に比べて非常に大きいことに由来する。 η および η^2 は一種の enhancement factor を意味している。これに対して、 I_{SRO} は I_D の 1~2% 程度の値である。従って、誤差を考慮すると、 I_{SRO} を分離することは不可能と言える。また、 I_{TDS+H} の中に含まれる 6 種類の C-C 項は Nb-Nb 項および Nb-C 項に比べて無視出来る。そこで、15 組のフーリエ係数の値を最小二乗法で決定した。一方、弾性定数を用いての TDS を計算しその寄与を調べた。その結果 I_{TDS} の寄与は無視出来ることが分かった。これは $NbCo_{0.72}$ からの散漫散乱のほとんどは空孔に近接する Nb 原子の静的変位による Huang 散乱であることを意味している。第 2 図には (4a), (4b), (4c), (4e), (4f) 式で示した 5 種類のフーリエ係数を原子間距離の函数として示した。



第 1 図 (a)



第 1 図 (b)



第2図

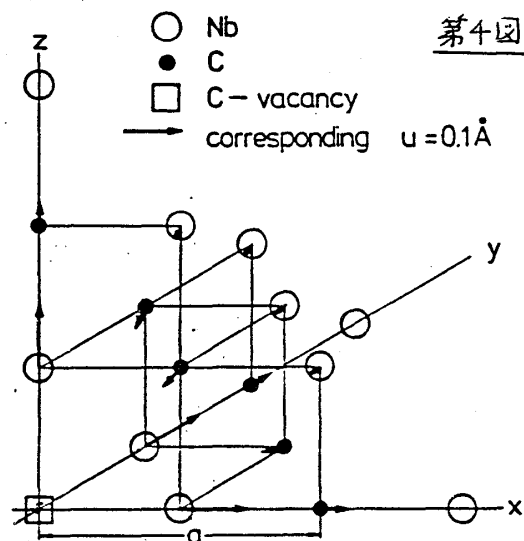
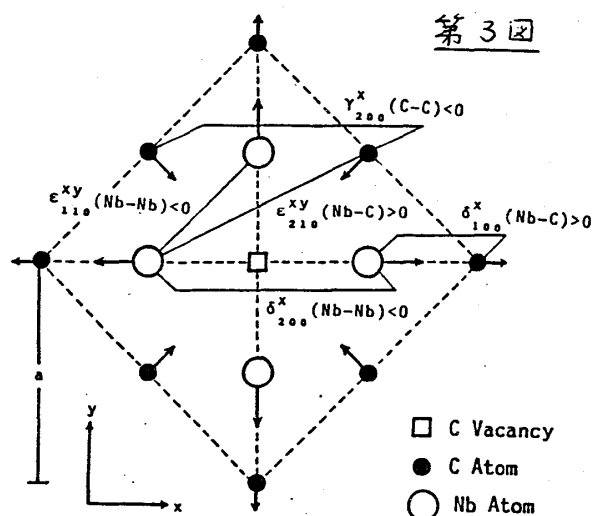
得られた結果のうち大きな変位を持つフーリエ係数の値は次の通りである。

- (1) $\delta_{100}^x(\text{Nb-C}) > 0$, (2) $\epsilon_{110}^{xy}(\text{Nb-Nb}) < 0$, (3) $\delta_{200}^x(\text{Nb-Nb}) < 0$, (4) $\gamma_{200}^x(\text{C-C}) < 0$,
 (5) $\epsilon_{210}^{xy}(\text{Nb-C}) > 0$ 。

これらの事実はいずれ(1)からX軸上の第一最近接にあるNb原子とC原子との変位は同方向にあると言える(4C)式参照)。また、(2)からXY軸上の第一最近接にあるNb原子とNb原子との変位は異方向にある。(3)、(4)、(5)も同様な意味を持つ。これらを一つの空孔の近傍の原子変位に適用すると第3図で示す変位模型が出来る。この図から分かるように、空孔の周りの第一最近接のNb原子は反発し、C原子は引き合う傾向にある。一方、KaufmannとMeyer⁸⁾はイオンチャネリングと中性子回折を組み合わせた実験の解析により一個の空孔の周りの原子変位模型を第4図のように提案している。第3図と第4図を比較して分かるように非常によい一致である。しかし、第一最近接にあるNb原子の変位は本結果では0.7Åであるが、彼らの結果では1.2Åであり、定量的には不一致が見られる。しかし、電子構造的に見て上記の変位模型が安定であることはDV-Xαクラスター法の計算から裏付けられている⁹⁾。

4. おわりに

本報告ではNbC_{0.72}から、散漫散光の強度解析から一個の空孔の周りの構成原子の変位模型を示した。原子変位の型は空孔を中心にして陰イオンと陽イオンが互いに逆方向に動いているところに特徴がある。その意味でこの散光はOptical type Huang scattering induced by short-range ordering of vacanciesということ出来る。さらに、この解析で次のような重要な結論も得た。従来、電子回折図形で見られた散漫散光をすべてSROによるものと仮定して構造モデルが提案されていたがその仮定は明らかに誤りであることがX



線散漫散乱の絶対強度測定とその解析により、初めて分ったことである。

本研究を遂行するに際し、大谷繁樹(無機材研)、松原英一郎(東北大学研)、坂田誠(名大工)および佐々木聡(高工研PF)各位には大変お世話になった。ここに感謝の意を表す。

引用文献

- 1) 原田仁平: 日本金属学会報 24 (1985) 873
- 2) K. Ohshima, J. Harada, M. Morinaga, P. Georgopoulos. and J. B. Cohen : to be published in J. Appl. Cryst.
- 3) J. Billingham, P. S. Bell and M. H. Lewis : Acta Cryst. A 28 (1972) 602.
- 4) M. Sauvage and E. Parthé : Acta Cryst. A 28 (1972) 607.
- 5) V. Moisy-Maurice, C. H. de Novion, A. N. Christensen and W. Just : Solid State Commun. 39 (1981) 661
- 6) P. Georgopoulos and J. B. Cohen : J. Phys. C 7 (1977) 191.
- 7) M. Morinaga : PhD Thesis, Northwestern Univ. (1978)
- 8) R. Kaufmann and O. Meyer : Phys. Rev. B 28 (1983) 6216.
- 9) M. Morinaga : unpublished