

博士学位論文

赤銅鉱型 Ag_2O のプレス圧力効果と散漫散乱

平成 25 年 9 月

茨城大学大学院理工学研究科

応用粒子線科学専攻

和田 保

学位論文要旨

現在いろいろな種類の電池が私たちの身の回りで使用されている。腕時計や電卓などに装着される電池として酸化銀電池がある。酸化銀電池の電極材料として用いられている材料が酸化銀(Ag_2O)である。また、 Ag_2O は超イオン導電ガラスの重要な構成要素であり、X 線及び中性子線回折等により研究されている。 Ag_2O は赤銅鉱(Cuprite)構造に属し、200 K 以下において負の熱膨張を示す等、興味深い特性を持っている。

Ag_2O に対し、プレス圧力効果の研究はこれまで余り行われていない。特に残留状態についての研究は報告されていない。プレス圧力効果を研究することは、構造に対しての理解はもちろん、製造等への応用技術においても重要である。

この論文は、Cuprite 構造である Ag_2O に対し、プレス圧力効果及び散漫散乱の温度依存性について、X 線回折、中性子線回折及び熱分析等の手法を用いて研究した結果をまとめたものである。本論文は、八章で構成されている。第一章では、本研究の背景と目的を述べる。第二章では、基本概念と原理について述べる。X 線回折強度及び散漫散乱について、理論的な説明を行う。第三章では、試料の作製方法と実験について述べる。 Ag_2O 粉末をプレスする方法を説明し、各種実験装置及び、それらの実験方法について解説する。

第四章では、X 線回折法による Ag_2O の構造解析結果について、熱処理を行わない試料(アニール無し試料)と 200°C でアニールを行った試料(アニール有試料)について報告する。プレス圧縮された Ag_2O 試料では、残留効果としてブラッグラインの半値幅が広がる傾向であることを明らかにした。リートベルト解析により構造パラメーターのプレス圧力依存性について分析を行った。Williamson-Hall plot を用い、歪及び結晶子径に対し、プレス圧力依存性を検討した結果を報告する。 Ag_2O の結晶形は 400 MPa 程度で Cuprite から Hexagonal に変化することが報告されており、今回の研究結果である 300 MPa 程度で歪が飽和することは、この値と近く、関連性が考えられる。アニール有試料では、アニール無し試料に対し格子定数が増加することを確認した。歪はアニール無し試料に比べ 1/2 程度に減少し、この結果は、鈴木による従来の研究結果と傾向が一致している。TEM 分析法を用いて、プレス圧力による結晶の変化を観察するとともに Williamson-Hall plot で求めた結晶子径との良い一致を確認できた。

第五章では、各種の熱分析を行った結果について報告する。 Ag_2O 粉末をプレス圧縮した試料に対し、アニール無し試料とアニール有試料について各種の熱分析を行った。TMA 測定により、プレスされた Ag_2O 試料では通常の物質よりも非常に大きな熱膨張率を示すことを明らかにした。TG 分析を行い、分解がプレス圧力に従い増加し、300 MPa 程度で飽和する傾向を確認した。X 線回折及び TG の結果を用いて TMA の熱膨張の原因について議論し、TMA による熱膨張に対する歪と分解の関係について考察した。

第六章では、プレス圧力による電気伝導度の違いを比較検討した結果を報告する。電気伝導度の測定試料は、これまで、高い圧力(751 MPa) でプレスし作製されていたので、今

回、低圧力(65 MPa)で試料を作製して測定を行い比較した。この研究により、プレス圧力により電気伝導度の増加傾向に違いがあることを見出した。

第七章では、低温(8 K)及び室温(295 K)で測定した Ag_2O 粉末の中性子回折実験データに対する散漫散乱強度の解析結果について述べる。散漫散乱強度は温度と結晶構造に依存し、これまで、いろいろな物質の散漫散乱が検討されてきた。今回の研究では、まず、 Ag_2O における原子の熱振動の熱相関効果について温度による違いを議論する。そして、散漫散乱強度を解析し、原子の熱振動による熱相関効果に対し原子間距離と温度による依存性について検討する。最近接原子の熱相関効果が大きいと考えられるが、第二、第三及び第四近接原子までの分析を行った。熱相関効果の値が他の物質とは違い、低温においても大きいことを明らかにできた。力定数は、熱相関効果およびデバイ-ワラー温度パラメーターから計算され、他の結晶構造型のものと比較し、室温の第一近接原子の力定数は、たとえば KBr の値とほぼ等しい値であることを確認できた。第八章では、まとめと今後の課題について述べる。

以上、本研究により、プレス圧縮された Ag_2O 試料では、残留効果としてブラッグラインの半値幅が広がる傾向があること、歪には強いプレス圧力依存性があり、300 MPa 程度で一定値になることを明らかにした。TEM 観察からは、プレス圧力により再結晶化が起こっていることを突き止め、Williamson-Hall plot で求めた結晶子径と良く一致することを確認できた。TMA 測定により、プレスされた Ag_2O 試料が非常に大きな熱膨張率を有すること、その熱膨張率が、プレス圧力に強く依存し 300 MPa 程度で一定値になることを見出した。更に、散漫散乱を分析することにより、 Ag_2O においては、振動的な散漫散乱強度が 8 K および 295 K の両方で観測され、近接原子の熱相関効果の値が、他の物質とは異なり低温においても大きいことを明らかにした。

Abstract

Various kinds of batteries are used in our life. Silver oxide cell is used for a battery in a watch or an electronic calculator. Silver oxide (Ag_2O) is used as cathode of zinc-silver oxide batteries, and has been studied as an important component of superionic glass by X-ray and neutron diffraction measurement. Ag_2O belongs to cuprite structure and shows negative thermal expansion below 200 K and has interesting characteristics. The study of the press effect on Ag_2O has not been reported. This effect is important for an applied technology of production and essential to understand of the crystal.

In this thesis, press effect of Ag_2O and the temperature dependence of diffuse scattering have been studied by X-ray diffraction, neutron diffraction and thermal analysis method. This thesis consists of eight chapters. In chapter 1, background and the purpose of this study are shown. In chapter 2, the basic concept and principle are described. Theoretical explanation about X-ray diffraction intensity and the diffuse scattering are described. In chapter 3, method for preparing samples and the experimental details are described.

In chapter 4, the structure analysis of Ag_2O by X-ray diffraction was performed for the samples which are not annealed and annealed at 200°C . The full width at half maximum (FWHM) of the Bragg line increases with the increase of pressure. The pressure dependence of the structure parameters was analyzed by Rietveld analysis. Using Williamson-Hall plot, the pressure dependence of the crystallite size and strain was obtained. It had been reported that the Ag_2O crystal transforms from cuprite structure to hexagonal structure above 400 MPa. The strain is saturated at 300 MPa in our study. The phase transition of the crystal structure is related to the change of residual strain. In the samples which were annealed at 200°C , lattice constants increased in comparison with samples without annealing. The strain with annealing samples decreased by 1/2 of the samples without annealing. This result fits with the previous research by Suzuki. Using TEM analysis, the change of the crystallite size by the press is observed. The result of the TEM measurement agrees with crystallite size by Williamson-Hall plot.

In chapter 5, the result of various thermal analyses of Ag_2O is reported. The samples which are annealed at 200°C and not annealed are used. The expansion coefficient of Ag_2O was obtained by TMA measurement. From TG analysis, decomposition of Ag_2O increases with increase of pressure, and is saturated at about 300 MPa.

In chapter 6, electrical conductivity of Ag_2O is observed. Electrical conductivity of a sample at high pressure (751 MPa) was compared with the sample at low pressure (65

MPa). The difference of the electrical conductivity with pressure was observed.

In Chapter 7, the neutron diffuse scattering intensity of Ag_2O was measured at 8 K and 295 K. The intensity of the diffuse scattering depends on temperature and crystal structure. The dependence of correlation effects on atomic distance and temperature is obtained from the analysis of diffuse scattering intensity. The correlation effects among 1st nearest neighboring atoms are strong. The correlation effect among 2nd, 3rd and 4th nearest neighboring atoms are obtained. The correlation effects among thermal displacements of neighboring atoms in Ag_2O were large even at low temperature. The force constants among neighboring atoms in Ag_2O are obtained from the values of correlation effects and Debye-Waller temperature parameters at 295 K. The force constants are compared to those of other crystal binding types and crystal structure types. The obtained force constant was almost equal to that of KBr at room temperature. In chapter 8, a summary of the thesis is described.

In this thesis, it was found that the full width at half maximum of the Bragg line increases with the increase of pressure. The strain increases with the increase of pressure in the range from 0 to 300 MPa and remains almost constant above 300 MPa. Using a TEM analysis, the recrystallization by the press was observed. It is found that the average crystallite size measured by Williamson-Hall method is in good agreement with TEM result. Oscillatory diffuse scattering intensities are clearly observed at 8 K and 295 K in Ag_2O . From the analysis of diffuse scattering intensities, the correlation effects among neighboring atoms in Ag_2O were large even at low temperature.

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的	2
1.3 本論文の構成	4
第2章 基本概念と装置の原理	5
2.1 X線回折	5
2.2 リートベルト解析	7
2.3 Williamson-Hall plot	8
2.4 熱分析	11
2.4.1 熱機械分析	11
2.4.2 熱重量測定	12
2.5 電気伝導度	13
2.6 散漫散乱	14
第3章 試料の作製と実験	19
3.1 プレス試料作製	19
3.2 SEM 分析	21
3.3 X線回折実験	23
3.3.1 アニール無し試料	23
3.3.2 アニール有試料	25
3.4 歪及び結晶子径実験	26
3.5 熱分析実験	27
3.6 電気伝導度実験	29
3.7 中性子回折測定	31
第4章 Ag_2O の X線回折測定と構造解析	33
4.1 アニール無し試料 X線回折実験結果	33
4.1.1 X線回折パターン測定結果	33
4.1.2 リートベルト解析結果	34
4.2 アニール有試料の X線回折実験結果	38
4.2.1 X線回折パターン測定結果	38
4.2.1 リートベルト解析結果	39

4.3 Williamson-Hall plot 結果	43
4.3.1 アニール無し試料	43
4.3.2 アニール有試料	47
4.4 TEM 分析	52
第 5 章 熱分析の結果と議論	54
5.1 熱機械分析(TMA)の測定結果	54
5.2 熱重量(TG)の測定結果	58
第 6 章 電気伝導度測定	61
6.1 温度補正	61
6.2 Ag ₂ O 電気伝導度測定結果	62
6.3 Ag ₂ O 活性化エネルギー	65
第 7 章 Ag ₂ O の散漫散乱	67
7.1 Ag ₂ O の中性子回折実験と構造解析	67
7.2 散漫散乱強度の解析	72
第 8 章 まとめと今後の課題	79
8.1 まとめ	79
8.2 今後の課題	81
謝辞	82
参考文献	83
付録 1 プレス圧力換算	85
付録 2 Ag ₂ O の空間群	89

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

現在、いろいろな種類の電池が存在し、私たちの生活を支えている。腕時計や電卓などに用いられる電池に酸化銀電池がある¹⁾。酸化銀電池は、温度変化に強く、経年劣化が小さいなどの優れた特性を持つ。この酸化銀電池に、電極材料として用いられている材料が酸化銀(Ag_2O)である。 Ag_2O は超イオン導電性ガラスにも重要な材料として使用されている。超イオン導電体 (固体電解質) とは、固体でありながら、熔融状態と同程度のイオン伝導度を示す物質である²⁾。超イオン導電性ガラスは電解質溶液に匹敵するほどの高い導電性を有する物質である。例えば、 $\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系のガラスがある³⁾。 Ag_2O は重要な材料として各方面に積極的に利用されている。

Ag_2O の結晶構造に関しては、X 線や中性子回折により幅広く研究されている。これまでに報告されている主な研究について述べると、例えば、Suzuki は、X 線回折法により粉末の Ag_2O と Cu_2O について構造及び特性について検討した⁴⁾。格子定数の検討、歪に関しては、積分幅を用いた Williamson-Hall 法⁵⁾により検討した結果を報告している。アニール効果についても触れている。Kato 等は、 Ag_2O 粉末のアニール効果について研究している⁶⁾。 Ag_2O 粉末に対し、アニール条件及び雰囲気条件を変えて、X 線回折法により格子定数の変化を測定し、アニールにより格子定数が増加することを報告している。また、S. P. Srivastava 等は、 Ag_2O に対し、X 線回折法を用いて 150 K から 520 K までの間で、格子定数の温度依存性について研究を行った⁷⁾。この実験は、加熱した状態でのその場観察による測定である。

ところで、実験方法としてプレス圧力印加は、固体の電子状態を制御できる有効な実験方法であり、どのような物質にも容易に適用できる。プレス圧力印加して実験を行った例として、A. Werner 等は、 Ag_2O 及び Cu_2O について高圧力下での室温において X 線回折の実験を行っている⁸⁾。 Cu_2O に関しては印加圧力が 0~24 GPa までであり、 Ag_2O に関しては 29 GPa までの高圧力下における測定を行っている。圧力を印加した状態、すなわち in-situ 測定において、 Cu_2O では 10 GPa で、 Ag_2O では 400 MPa で結晶構造が Cuprite から Hexagonal にそれぞれ変化し、プレス圧力を取り除くと、元の結晶構造に戻ることを報告している。

以上、いくつか研究結果を紹介したが、これまでの研究においては、プレス圧縮していないあるいは、していてもその場観察であり、プレス後の残留状態に対する研究がまったく行われていない。そこで、本研究においては、プレス圧縮した試料の残留状態に焦点を当て、各種特性に関するプレス圧力依存性の研究を行うことにした。 Ag_2O においては、もともと歪が存在していることが知られている。その歪のある結晶構造が各種特性に影響している可能性がある。プレス圧縮し、その残留状態を研究することは、 Ag_2O の構造や特性に関し多くの情報を得るための有効な実験方法と考えられる。

結晶構造に対する他の有力な研究方法として、散漫散乱による解析がある。散漫散乱の研究として、例えば、Beni 等は、デバイ・モデルの格子振動を用いて、fcc 結晶に対し熱相関効果の温度依存性について研究を行った⁹⁾。また、CuI(閃亜鉛鉱タイプ)あるいは AgBr(NaCl タイプ)のような秩序構造を持つイオン結晶では、室温において強い振動的な散漫散乱強度になることが、原子の熱振動の分析から結論されている^{10, 11)}。

散漫散乱の研究において、熱振動による原子間の熱相関効果を取り入れた散漫散乱強度の理論的な取扱い方法が最近提案された^{12, 13)}。佐久間らは、秩序構造における散漫散乱においても熱振動による寄与があることを突き止め、散漫散乱強度における振動的な形状の説明として、最近接原子間の熱相関効果が最も寄与していることを明らかにした。そして、物理的に意味を持たないバックグラウンドの近似関数を、結晶構造や原子の熱振動による乱れの情報を含む物理的に意味のある散漫散乱強度式に変えることで構造解析の精度を向上させた^{10, 11, 14)}。

これまで X 線回折や中性子回折実験により、いろいろな物質の散漫散乱が検討されてきた。散漫散乱の原因は主に、格子構造に由来する静的な乱れと、熱振動に由来する動的な乱れにより引き起こされている。Ag₂O がプレス圧縮の影響を受けやすく、歪が大きく変化すること、分解しやすいことなど、各特性に原子の結びつく力が関係していると考えられる。散漫散乱の分析により力定数が求められる。また、Ag₂O の興味深い特徴として、負の熱膨張がある^{15, 16, 17)}。負の熱膨張は、200 K 以下において格子定数が増加する現象である。これまで、Ag₂O に対し、低温における散漫散乱の研究は行われていない。そこで、本研究では、低温と室温における散漫散乱の測定を行い、温度依存性について研究を行うことにした。

1.2 本研究の目的

本研究の目的は、Ag₂O に対し、プレス後における残留状態の研究及び散漫散乱の温度依存性を研究することである。以下、各実験ごとの目的を述べる。

(1) X 線回折測定による Ag₂O の結晶構造へのプレス圧力効果

Ag₂O は電極材料として重要であり、現在も盛んに研究されている。材料においてプレス圧縮による特性の変化は大きく、プレス圧縮した特性を研究することは構造や物性を理解する上で有効な方法である。Ag₂O に関し、プレスした後の残留状態に対する圧力依存性についてはほとんど明らかにされていない。特に残留歪については現在のところ報告が見られない。そこで我々は、プレスした試料の圧力依存性に関して研究を行うことにした。

プレス圧力を 0～655 MPa まで変化させ、各種特性に対してプレス圧力依存性の検討を行った。一般にアニールを行うことにより、内部の歪は解放される。200℃で熱処理した試料(以下、アニール有試料と呼ぶ)を検討し、プレス圧力を加えて室温作製した熱処理無しの試料(以下、アニール無し試料と呼ぶ)と比較検討することで歪の変化を、より明確にできる

と考えられる。また、熱分析及び電気伝導度測定においては、加熱して特性の変化を測定する方法がとられている。アニール有試料を検討することで各実験の測定結果に対し多角的な議論が可能となる。アニール無し試料とアニール有試料に対し X 線回折測定を行い、回折データに対しリートベルト解析から Ag_2O の格子定数、デバイ・ワーラー温度パラメーター等の構造パラメーターを求め、結晶構造とプレス圧力との関係を研究する。

また、Williamson-Hall plot により歪及び結晶子径を計算し、プレス圧力との関係を調べる。更に、TEM 分析を行い、結晶子径の分布を求め、プレス圧力による結晶子の変化の様子を観察し、Williamson-Hall plot による結果と比較する。

(2) 熱分析及び電気伝導度測定による各特性のプレス圧力依存性

熱膨張及び重量変化は、TMA 装置と TG 装置を用いて分析され、プレス圧力依存性を検討する。TMA 測定では Ag_2O 粉末をプレス圧縮した試料に対し熱膨張を測定する。プレス圧力を 0~655 MPa まで変化させて、測定温度を分解温度(約 200°C)まで上昇させプレス圧力による膨張率の違いを測定する。分解に関しては、プレス圧力を変えた試料(0~655 MPa)を用いて TG 測定を行う。X 線回折の結果及び TG 測定の結果を用いて TMA 測定での熱膨張の原因について考察する。

電気伝導度測定用の試料は、これまでプレス圧縮(751 MPa)する方法で作製されていた。プレス圧力により特性に違いが出る可能性について確認する。プレス圧力の違う試料(65 MPa 及び 751 MPa)に対し電気伝導度を測定し、プレス圧力による特性の変化を比較検討する。

(3) 中性子回折測定による Ag_2O の散漫散乱

散漫散乱を解析することにより、結晶中の乱れの情報を得ることができる。結晶中の乱れは、主に格子構造の無秩序分布である“静的な乱れ”と原子の熱振動による“動的な乱れ”により構成される。物質の熱的な性質を理解するためには、原子の熱振動による熱相関効果を求めることが重要な要因である。

今回の研究では、中性子散漫散乱回折法によって Ag_2O における原子の熱振動の熱相関効果及び力定数について議論する。粉末試料の Ag_2O に対し、低温(8 K)及び室温(295 K)で測定を行う。8 K 及び 295 K における中性子回折測定において生じる散漫散乱強度を解析し、原子の熱振動による熱相関効果に対し原子間距離と温度による依存性について検討する。最近接原子の熱相関効果が大きいと考えられるが、遠い位置にある原子の熱相関効果も有効に影響していることも考えられるため、第二及、第三近接原子及び第四近接原子までの分析を行った。力定数は、熱相関効果およびデバイ・ワーラー温度パラメーターから計算され、他の結晶構造型のものと比較される¹⁸⁾。

1.3 本論文の構成

本論文は八章で構成されている。以下、各章ごとに内容を概説する。

第一章では、本研究の背景と目的を述べる。

第二章では、基本概念と原理について述べる。X線回折強度、散漫散乱及び電気伝導度等について、理論的な説明を行う。

第三章では、試料の作製方法と実験について述べる。 Ag_2O 粉末をプレスする方法を述べ、各種実験装置および、それらの実験方法について述べる。

第四章では、X線による Ag_2O の構造解析について、熱処理を行わなかった試料(アニール無し試料)と 200°C でアニールを行った試料(アニール有試料)について検討した結果を述べ、積分幅がプレス圧力に強く依存していることを報告する。Williamson-Hall plotを行い残留している歪及び結晶子径のプレス圧力依存性について報告する。結晶子径はTEM分析の結果と比較される。

第五章では、 Ag_2O に関し、プレス圧力を変化させてアニール無し試料とアニール有試料について各種の熱分析を行った結果について報告する。TMA測定により通常の物質よりも非常に大きな熱膨張が測定され、TG測定ではプレス圧力依存性に関してTMAの傾向との類似性が見られた。TMAによる熱膨張が歪と分解に関係していることを考察する。

第六章では、電気伝導度のプレス圧力依存性について報告する。通常の測定試料は高いプレス圧力(751 MPa)で圧縮して作製しており、圧力依存性を検討するために低圧力(65 MPa)で試料を作製して測定を行い、プレス圧力による特性の違いを比較検討した。

第七章では、低温(8 K)と室温(295 K)で測定した中性子回折実験で得られた Ag_2O の散漫散乱について散漫散乱強度の解析結果を報告する。リートベルト解析結果、散漫散乱強度解析による熱相関効果の温度依存性及び力定数について議論される。

第八章では、まとめと今後の課題について述べる。

第2章 基本概念と装置の原理

2.1 X線回折

結晶等の周期的な構造を有する物質に X 線が入射すると、周期的な構造により反射し回折を起こす。回折強度は X 線の入射角度に依存し、非常に強く反射する角度と、ほとんど反射しない角度がある。結晶に対する X 線回折における単純な理論を、Bragg, W. H と Bragg, W. L は 1913 年に提出した。

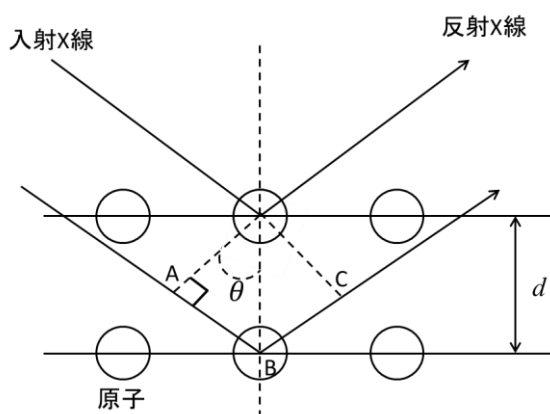


図 2-1 ブラッグ反射

ブラッグ等の理論では、結晶による X 線の回折は、結晶を構成する原子の周期的な構造により X 線が反射され、干渉を起こすことで説明している。規則正しく周期的に並ぶ原子により原子面が形成される。原子面が平行である場合、これに入射する X 線の各原子面による反射波は、図 2-1 に示す様に、 $AB+BC$ の光路差を生ずる。光路差が入射 X 線の波長 λ の整数倍になるときは各原子面からの反射波は互いに強め合う。入射線と面の成す角を θ とするとき、強めあう条件は、

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (2.1)$$

となる。これをブラッグの条件といい、この条件で起こる反射をブラッグ反射という。ブラッグの法則は、X 線の波長、結晶面の間隔、および結晶面と X 線が成す角度の間の関係を説明する。

結晶のユニットセルが立方晶であれば面間隔 d とミラー指数 hkl と格子定数 a との関係は式(2.2)のように表される。

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2.2)$$

X 線あるいは中性子線が結晶に当たると回折現象を起こす¹⁹⁾。X 線においては電子によ

り散乱され、中性子線では原子核により散乱される。方向が入射 X 線ビームの方向であり、大きさが $2\pi/\lambda$ のベクトル、すなわち波数ベクトルを考える。入射及び散乱波数ベクトルをそれぞれ $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1$ とする。波長の変化は無いので、大きさとして $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_0$ が成り立つ。

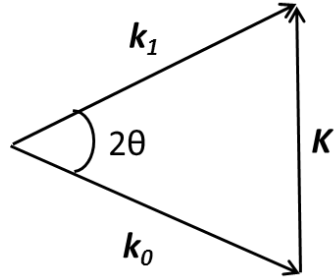


図 2-2 散乱ベクトルの定義

散乱ベクトルを \mathbf{K} とすると、今 $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ と定義する。 $k_1 = k_0 = 2\pi/\lambda$ なので、図 2-2 の三角形が二等辺三角形となることから、 $K = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ が得られる。位相差は、

$$\text{位相差} = \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} \quad (2.3)$$

となる。 \mathbf{r} は電子のある位置である。この位相差を持った波が散乱されるので、散乱ビームの振幅は、 $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r})$ で表される。電子密度が連続分布している場合、散乱ビームの振幅は、

$$A(\mathbf{K}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.4)$$

となる。ここに、 $\rho(\mathbf{r})$ は電子密度である。 $\rho(\mathbf{r})$ を 1 原子の電子密度とすれば、上の式は原子散乱因子となる。通常、記号としては $f(\mathbf{K})$ と書かれる。

1 格子についての散乱振幅は $f(\mathbf{K})$ を用いて、

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.5)$$

となる。ここに、 x, y, z は、格子の座標を表し、 N は 1 格子内に N 個の原子を有することを意味する。回折強度は $|F^2|$ に比例する^{19, 20)}。

2.2 リートベルト解析

リートベルト解析法は、X 線回折測定や中性子回折測定から得られた回折強度データを用いて、結晶の各種構造パラメーターを精密化する解析方法である²¹⁾。まず既知の結晶構造モデルやプロファイル関数のパラメーター等を入力しておく。各種パラメーターを変化させることで、回折実験で得られた回折強度データと計算値を収束させる方法により結晶の構造パラメーターを精密化する。これにより、格子定数、原子座標、デバイ・ワーラー温度パラメーター等が決定できる。ただし、あくまで精密化であって、未知の物質に対しては構造解析は行えない。初期値が大きいくずれていると発散してしまうからである。

角度分散型の粉末 X 線・中性子回折の場合、回折強度を一定のステップ角度間隔で測定したとし、 i 番目の回折強度を y_i とする。理論計算による強度を I_i 、統計的重みを $w_i = (1/y_i)$ 、残差 2 乗和を $S(x)$ とすると、

$$S(x) = \sum_i w_i [y_i - I_i(x)]^2 \quad (2.6)$$

を最小にする可変パラメーター x を非線形最小二乗法により精密化する。理論計算による回折強度 I_i は

$$I_i(x) = \sum_K S_K |F_K|^2 M_K P_K L(2\theta_K) G(\Delta 2\theta_{iK}) + I_B(2\theta_i) \quad (2.7)$$

となる。各記号の意味を下に示す。

I_i : i 番目のステップに対する計算強度

S_K : k 番目のピークに対する尺度因子

F_K : 構造因子

M_K : 多重度因子

P_K : 選択配向因子

$L(2\theta_K)$: ローレンツ因子

$G(\Delta 2\theta_{iK})$: プロファイル因子

$I_B(2\theta_i)$: バックグラウンド関数

2.3 Williamson-Hall plot

粉末状態の結晶材料においては、粒子が個別に分散している。結晶粒径とはこの粒子の大きさを表す。粒子は結晶子(crystallite)から構成されており、結晶子径は結晶子の大きさを表すので、結晶粒径(grain size)とは一般的には異なる。X線回折においては結晶子径が測定される。平均結晶子径が $0.1\ \mu\text{m}$ ($100\ \text{nm}$) 以下になるとX線の回折ピークは広がる傾向を示す。外部から圧力等が加えられ結晶子内に歪(不均一歪み)が発生していてもX線の回折ピークは広がる。従って、回折強度ピークの幅が広がっている場合には、結晶子径による広がり歪による広がり両方の影響を考える必要がある²²⁾。

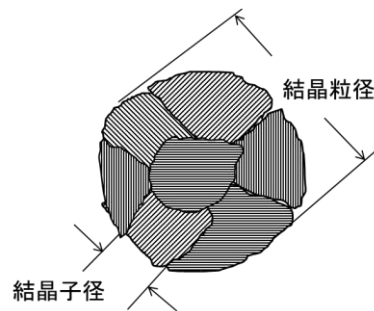


図 2-3 結晶粒径と結晶子径

回折強度ピークの広がりに対し結晶子の大きさと不均一歪みの両方が影響していると考えられる場合、Williamson-Hall 法が用いられる²³⁾。不均一歪み η と積分幅 β'_i との間には

$$\beta'_i = 2\eta \tan \theta \quad (2.8)$$

の関係がある。積分幅は図 2-4 に示す様にピーク面積をピーク強度で割った値で定義される。

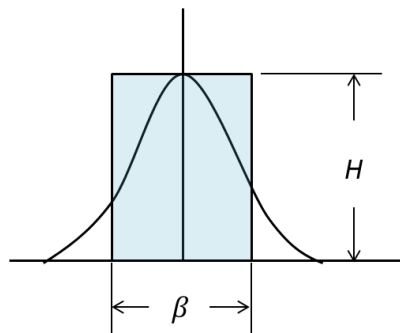


図 2-4 積分幅

ここに、 β は積分幅、 H はピーク強度を示す。結晶子の直径と不均一歪みによる積分幅は、

$$\beta = \beta_i + \beta'_i \quad (2.9)$$

となる。Sherrer の式を用いて、

$$\beta = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos \theta} + 2\eta \tan \theta \quad (2.10)$$

となり、変形すると

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 2\eta \frac{\sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{\varepsilon} \quad (2.11)$$

となる。更に変形すると、

$$\beta \cos \theta = \lambda/\varepsilon + 2\eta \sin \theta \quad (2.12)$$

となる。歪と結晶子径は、この線形方程式によって計算される。ここに、 $\varepsilon, \lambda, \eta$ と θ は結晶子径、X 線の波長、歪及びブラッグ角をそれぞれ示す。歪の大きさは、直線の傾きから求められ、結晶子の大きさは Y 軸との切片から、

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{\Delta y} \quad (2.13)$$

によって求められる。ここに、 Δy は、Y 軸との切片である。

歪及び結晶子径の値を求める手順としては、まず、各回折ピークの積分幅を求める。Y 軸に $\beta \cos \theta$ をとり、X 軸に $\sin \theta$ をとって、最小二乗法により直線を引く。この直線の傾き及び Y 軸の切片から不均一歪み(2η)と結晶子径 (ε) がそれぞれ求められる。

図 2-4 に各歪の種類を示す²³⁾。図 2-5 (a) では、歪みがない結晶の回折ピークを示す。歪が無い場合回折ピークの位置に変化は無い。(b) には、均一歪による回折ピークを示す。回折ピーク位置は、格子面間隔が小さくなると高角度側に移動する。すなわち、ブラッグの式(2.1)において、入射波長は変化しないので、 $2d \sin \theta$ の値は変わらない。もし、格子面間隔 d を小さくすると $\sin \theta$ の値が大きくならなければならないので、 θ が 0° から 90° までの範囲では θ は大きくなる。(c) には不均一歪による回折ピークを示す。結晶に圧力が加わるなどして原子面間隔がランダムに変化すると、それぞれの面間隔からの回折が起こるようになる。測定される回折ピークは、各面間隔により回折されるピークの総和なので回折幅は広がることになる。回折ピークの広がりには結晶子の大きさと不均一歪みに依存する。

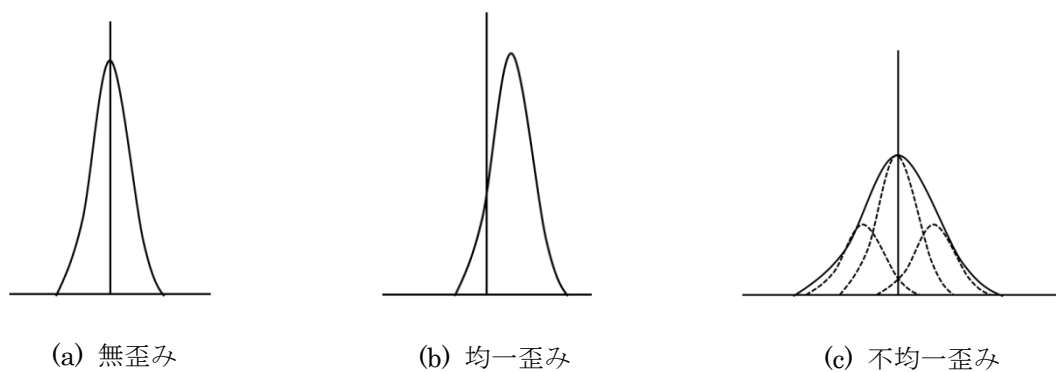


図 2-5 歪の種類

X 線回折装置には、装置由来の回折ピークの幅がある。従って、歪を計算するためには、装置に由来するピークの広がりを差し引かなければならない。装置由来の回折ピークの幅を求めるには、通常、Si 等の歪のない鋭いピークを持つ標準試料が用いられる。測定試料のピーク幅から標準試料のピーク幅を引いて計算する。下に示す式(2.14)を用いて回折ピークの広がり β を求める。

$$\beta^2 = \beta_{\text{meas}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2 \quad (2.14)$$

ここに、 β_{meas} は測定されたピーク幅、 β_{inst} は装置由来のピークの幅をそれぞれ示す。

2.4 熱分析

今回の実験では、熱機械分析(TMA)装置及び熱重量測定(TG)装置を用いて分析を行った。

2.4.1 熱機械分析 (Thermomechanical Analysis : TMA) 測定

TMA は、「物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、圧縮、引張、曲げねじり等の非振動的な荷重を加えて、その物質の変形を温度の関数として測定する技法」と定義されている。TMA 装置による測定方法には、主に 4 種類の測定方法があり、測定する試料や目的によって適切な測定方法が選択される。測定モードとして、圧縮荷重、引張荷重、ペネトレーション、そして曲げがあり、圧縮荷重モード、引張荷重モードでは、膨張率及び膨張係数が求められる²⁴⁾。

膨張・圧縮プローブは最もよく用いられるプローブであり、圧縮荷重をかけて試料の熱膨張や相転移による形状変化等を測定するプローブである。針入プローブは加熱することで軟化する試料等に用いられる。針状の細い突起が圧縮プローブの先端に設けられ、局部的に大きな荷重をかけて測定する。引張りプローブはフィルムやファイバー状の試料の測定に用いられる。引張り荷重をかけ、試料の熱膨張や熱収縮等を測定する際に使用されるプローブである。曲げプローブは曲げ荷重を試料にかけ、曲げ変形の測定に使用されるプローブである。

TMA 装置の構成図を図 2-6 に示す。試料は、試料管の底部に置かれ、試料の上部には変位を検出するプローブが、荷重をかけた状態で乗せられる。分銅等により一定の荷重がかかるように荷重発生部により制御されている。ヒーターにより試料が加熱あるいは冷却され、熱膨張や軟化等により試料が変形する。試料の近くには温度測定用の熱電対が配置されている。プローブは変位検出部と荷重発生部に接続されている。プローブは試料の上部に乗せられ、試料と共に移動する。変位検出部により位置の変化量が検出され、熱膨張や熱収縮等が測定される。

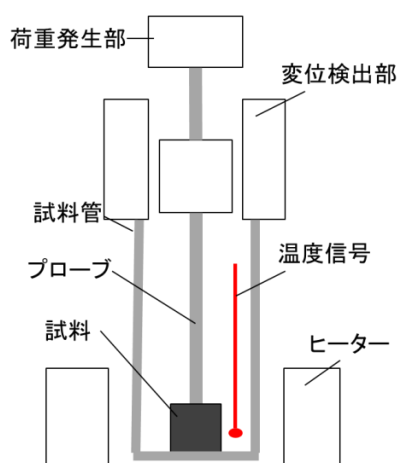


図 2-6 TMA 装置の構成

2.4.2 熱重量測定 (Thermogravimetry : TG)

TG は、「試料の温度を一定のプログラムによって変化または保持させながら、試料の質量を温度または時間の関数として測定する方法」と定義されている。TG の構造としては、主に上皿型、吊り下げ型及び水平型の 3 種類がある²⁵⁾。今回の実験で用いた装置は水平型である (図 2-7)。

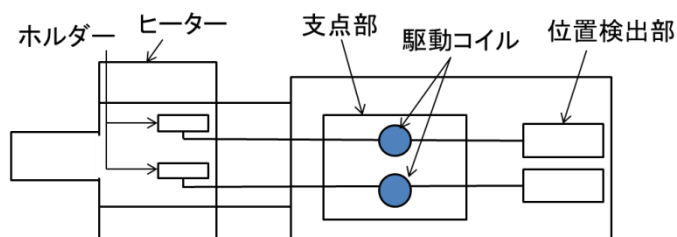


図 2-7 TG 装置の構成

ヒーター内には試料用ホルダーと基準物質用ホルダーがあり、ヒーターにより同時に加熱される。加熱により試料の重量が変化すると、各ホルダーに配置されている天秤ビームが傾き、この傾きを検出部が検出する。ビームを水平に維持するように駆動コイルが作動し、試料の重量が駆動コイルに流れた電流により求められる構造となっている。

2.5 電気伝導度

電気伝導度を測定する方法として、直流を用いる方法と交流を用いて測定する方法がある。今回は交流を用いて測定を行ったので下に示す式(2.15)が用いられる。コンダクタンス G を測定することにより、電気伝導率 σ が求められる。

$$\sigma = G \times \frac{L}{S} \quad [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (2.15)$$

ここに、 L は試料の厚さであり、 S は試料の面積である。活性化エネルギーは、下に示すアレニウスの関係式 (2.16) により計算される。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_s/k_B T) \quad (2.16)$$

各記号の意味を示す。

σT : 電気伝導率 \times 温度 ($\text{K} \cdot \text{S/cm}$)

σ_0 : 頻度因子 (S/cm)

E_s : 活性化エネルギー (J)

k_B : ボルツマン定数 (J K^{-1})

T : 温度 (K)

アレニウスの関係式の対数を取り、ボルツマン定数を代入すると、

$$\log \sigma T = \log \sigma_0 + (-3.145 \times 10^{19}) \cdot E_s \cdot 1000/T \quad (2.17)$$

となる。 $\log \sigma T = Y$ 、 $\log \sigma_0 = A$ 、 $(-3.145 \times 10^{19}) \cdot E_s = B$ 、 $1000/T = X$ と置くと、

$$Y = A + B \cdot X \quad (2.18)$$

となる。この方程式をプロットすることにより、傾きから活性化エネルギーが求められる。

$$E_s = B/(-3.145 \times 10^{19}) \quad (2.19)$$

単位をエレクトロンボルト (eV) に変換するには式 (2.20) を用いる。

$$E = E_s/(1.60219 \times 10^{-19}) = B/(-5.041494) \text{ (eV)} \quad (2.20)$$

2.6 散漫散乱

X線や中性子線による回折ではバックグラウンドが測定される。バックグラウンドは単なるノイズではなく結晶構造に関する有益な情報を含んでいる。バックグラウンドは、結晶の熱振動や結晶の不均一性等による散漫散乱により発生する。散漫散乱を解析することにより結晶中の熱振動や乱れを調べることができる。散漫散乱の一般式について説明する。

全バックグラウンドの散乱強度を I_B とすると、

$$I_B = I_D + I_{\text{incoh}} \quad (2.21)$$

となる。ここに、 I_D は散漫散乱部分であり、 I_{incoh} は非干渉性散乱部分である。

$$I_{\text{incoh}} = k \sum_s \sigma_{\text{incoh}} \quad (2.22)$$

である。 k は偏極や測定装置に依存する量であり、 σ_{incoh} は非干渉性散乱による核子の散乱断面積である。 I_D は

$$I_D = k \sum_s \sum_{s'} \exp[2\pi i \mathbf{b} \cdot (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'})] \langle \Delta F_s \Delta F_{s'}^* \rangle \quad (2.23)$$

である。ここに、 \mathbf{R}_s は原子位置 s の位置ベクトルである。 ΔF_s は、

$$\Delta F_s \equiv F_s - \overline{F_s}$$

で定義される。ここに、 F_s は、原子位置 s における結晶構造因子であり、 $\overline{F_s}$ は、結晶構造因子の時間空間平均である。原子位置 s における結晶構造因子 F_s は、

$$F_{s(i)} = f_{s(i)} \exp\{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{r}_{s(i)})\} \quad (2.24)$$

である。すべてのイオンが disorder に分布しているとする、

$$\begin{aligned} \Delta F_{s(i)} &= f_{s(i)} \exp\{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{r}_{s(i)})\} - \overline{f_{s(i)} \exp\{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{r}_{s(i)})\}} \\ &= f_{s(i)} \exp\{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{r}_{s(i)})\} - p_i f_i \exp\{-B_i (\sin \theta / \lambda)^2\} \\ &= f_{s(i)} \exp\{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{r}_{s(i)})\} - p_i f_i \exp\{-M_i\} \end{aligned} \quad (2.25)$$

となる。ここに、 B_i は i 原子の熱振動因子である。

散漫散乱は、格子構造の無秩序な分布による“静的な乱れ”と原子の熱振動による“動的な乱れ”両方を含んでいる。原子が無秩序に分布している場合には(2.25)式に静的乱れの効果を検討しなくてはならない。そこで、近距離秩序パラメーターとして Short Range Order パラメーター(S.R.O.パラメーター)を導入する。無秩序構造の場合の一般式を下に示す。

$$\begin{aligned}
I_B = & I_0 K N_0 \sum_S n_i f_{S(i)}^* f_{S'(j)} \{1 - \exp(-2M_{S(i)})\} \\
& + I_0 K N_0 \sum_S \sum_{S'} n_i f_{S(i)}^* f_{S'(j)} \left[\exp\left\{-\left(M_{S(i)} + M_{S'(j)}\right)\left(1 - \mu_{r_{S(i)S'(j)}}\right)\right\} - \exp\left\{-\left(M_{S(i)} + M_{S'(j)}\right)\right\} \right. \\
& \quad \left. + (1 - P_i)(\alpha_{ij} - \beta_{ij}) \cdot \exp\left\{-\left(M_i + M_j\right)\right\} \right] \times Z_{S(i)S'(j)} \frac{\sin \frac{4\pi r_{SS'} \sin \theta}{\lambda}}{\frac{4\pi r_{SS'} \sin \theta}{\lambda}} \\
& + I_0 K N_0 \sum_S n_i \sigma_{incoh} + C
\end{aligned} \tag{2.26}$$

下に各記号の意味を示す。

I_B : 全バックグラウンド強度

K : X線、中性子線の強度や単位体積当たりの原子数等に依存する量

f : 原子散乱因子

e^{-M} : デバイ-ワラー因子

Z : 配位数

I_0 は入射強度、 K は偏光因子、 N_0 は単位体積当たりのユニットセルの数、 n_i はユニットセル中の i 原子の数である。 f は原子番号に依存し、 σ_{incoh} は原子の非干渉性散乱断面積で、 C は、ノイズや装置による定数である。 α_{ij} と β_{ij} は、Short Range Order (SRO)パラメータである。図 2-8 において、 $\alpha_{r_{S(i)S'(j)}}$ はサイト S に i タイプの原子が存在したとき、そこから距離 r だけ離れたサイト S' に j タイプの原子が存在する確率である。 $\beta_{r_{S(i)S'(j)}}$ は、サイト S に i タイプの原子が存在しないとき、そこから距離 r だけ離れたサイト S' に j タイプの原子が存在する確率である。表 2.1 に、原子の分布状態と SRO パラメータについてまとめたもの示す。

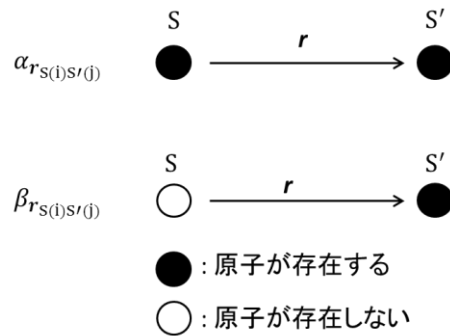


図 2-8 原子間の S.R.O パラメーター

表 2.1 サイトの状況と SRO パラメータ

i	j	$(1 - p_i)(\alpha_{ij} - \beta_{ij})$	α_{ij}	β_{ij}
order	order	0	1	1
order	disorder	0	p_j	p_j
disorder	order	0	1	1
disorder	disorder	$\alpha_{ij} - p_j$	α_{ij}	$(p_j - p_i \alpha_{ij}) / (1 - p_i)$

Ag_2O は秩序構造の結晶と考えられる。SRO パラメータの効果が影響してくる状態は、 i サイトと j サイトが両方ともに無秩序の場合のみである。今回の Ag_2O の検討では、この項は 0 と考えてよい。従って、散漫散乱の一般式は次の様になる^{26, 27)}。

$$\begin{aligned}
 I_B = & I_0 K N_0 \sum_S n_i f_{s(i)}^* f_{s'(j)} \left\{ 1 - \exp(-2M_{s(i)}) \right\} \\
 & + I_0 K N_0 \sum_S \sum_{S'} n_i f_{s(i)}^* f_{s'(j)} \left[\exp\left\{ - (M_{s(i)} + M_{s'(j)}) (1 - \mu_{rs(i)s'(j)}) \right\} - \exp\left\{ - (M_{s(i)} + M_{s'(j)}) \right\} \right] \\
 & \times Z_{s(i)s'(j)} \frac{\sin \frac{4\pi r_{ss'} \sin \theta}{\lambda}}{\frac{4\pi r_{ss'} \sin \theta}{\lambda}} + I_0 K N_0 \sum_S n_i \sigma_{incoh} + C
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

原子の熱変位による熱相関効果の値は無次元パラメーター μ であり、次の様に定義される。 $s(i)$ 番目と $s'(j)$ 番目の原子間の熱振動による相関効果の値は

$$\mu_{rs(i)s'(j)} = \frac{2\langle \Delta r_{s(i)} \cdot \Delta r_{s'(j)} \rangle}{\langle \Delta r_{s(i)}^2 \rangle + \langle \Delta r_{s'(j)}^2 \rangle} \tag{2.28}$$

と定義される。 $\Delta r_{s(i)}$ と $\Delta r_{s'(j)}$ は、原子のある瞬間における $s(i)$ 番目と $s'(j)$ 番目のサイト位置からの変位である(図 2-9)。

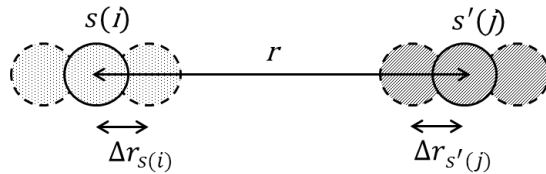


図 2-9 原子の変位

この変位に相関がなければ、 $\langle \Delta \mathbf{r}_{s(i)} \cdot \Delta \mathbf{r}_{s'(j)} \rangle$ は 0 となる。ここに、平衡位置からの偏差は $\Delta \mathbf{r}$ によって示される。原子の熱振動による熱相関効果は振動相関関数 (displacement correlation function DCF) に比例する^{9, 28)}。

中性子が物質に反応する確率は散乱断面積で表される。干渉性散乱断面積 σ は、次の式で計算される。

$$\sigma = 4\pi b^2 \quad (2.29)$$

干渉性散乱断面積 σ の単位は、barn (10^{-24}cm^2) が使用される。

中性子回折の場合、散乱長と核子の非干渉性散乱断面積は回折角に依存しないので定数となる。また、偏光因子を含む K も回折角に依存しないので $K=1$ となる。従って、中性子を用いた場合では、散漫散乱強度 I_B は中性子散乱長 b を用いて、は次の様に表される。

$$\begin{aligned} I_B = & I_0 N_0 \sum_S n_i b_s^* b_s \left\{ 1 - \exp(-2M_{S(i)}) \right\} \\ & + I_0 N_0 \sum_S \sum_{S'} n_i b_s^* b_{s'} \left[\exp \left\{ - \left(M_{S(i)} + M_{S'(j)} \right) \left(1 - \mu_{r_{S(i)S'(j)}} \right) \right\} - \exp \left\{ - \left(M_{S(i)} + M_{S'(j)} \right) \right\} \right] \times \\ & Z_{S(i)S'(j)} \frac{\sin Qr_{ss'}}{Qr_{ss'}} + I_0 N_0 \sum_S n_i \sigma_{inc} + C \end{aligned} \quad (2.30)$$

ここに、 $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ である。 b_s はサイト s にある原子の原子散乱長である。 $I_0 K$ は、実験条件に依存する定数である。 N_0 は、単位体積中の単位胞の数であり、 Z は、 s 番目の周囲にある、 s 番目に隣り合って属するサイトの数である。 n は 1 つの単位胞当たりの原子の数に対応する。 $\exp(-M)$ ($=\exp\{-B(\sin \theta / \lambda)^2\}$) は、原子のデバイ・ワーラー温度パラメーターである。 σ_{inc} は、原子の非干渉性散乱断面積である。定数 C は、バックグラウンドノイズの修正のために加えられる。式(2.21)の第 2 項における原子の熱振動による熱相関効果の振動的な形状は、 $\sin(Qr)/Qr$ によって表される。ここに、 r は s サイトと s' サイトとの間の原子間距離である。

リートベルト解析において、結晶物質からの理論的な回折強度は、ブラッグラインおよび散漫バックグラウンドとから構成されている²⁹⁾。バックグラウンド強度は、非干渉性散乱、熱振動、空気散乱、多重散乱等いくつかの情報を含んでいる。リートベルト解析においては通常、物理的意味のないルジャンドル多項式によってバックグラウンドは近似される。今回の分析においては、振動的な散漫散乱に与える主な寄与は、式(2.30)における熱相関効果によって近似された。測定された回折強度と理論的な回折強度の間で最小二乗法によるフィッティングを行った。

デバイ・ワーラー温度パラメーターおよび平均二乗変位(mean square displacement :

MSD) Δr^2 は、 $B=8\pi^2\langle\Delta r^2\rangle$ として直接関連づけることができる。原子の熱振動の平均二乗 $\langle\Delta u_{ss'}^2\rangle$ は、平均二乗変位(MSD)及び変位相関関数(DCF)の定義に従って、式(2.31)のように熱相関効果及びデバイ-ワラー温度パラメーターによって記述できる。

$$\begin{aligned}\langle\Delta u_{s(i)s'(j)}^2\rangle &= (\langle\Delta r_{s(i)}^2\rangle + \langle\Delta r_{s'(j)}^2\rangle) \left(1 - \frac{2\langle\Delta r_{s(i)} \cdot \Delta r_{s'(j)}\rangle}{\langle\Delta r_{s(i)}^2\rangle + \langle\Delta r_{s'(j)}^2\rangle}\right) \\ &= \frac{1}{8\pi^2}(B_s + B_{s'})(1 - \mu_{ss'})\end{aligned}\quad (2.31)$$

室温付近における古典的近似の場合では、関係式 $\langle(\Delta u)^2\rangle=k_B T/\alpha$ ¹⁸⁾ を用いることによって、最近接原子の力定数 α を見積もることができる。低温においては、力定数を見積もるために量子効果を考慮する必要がある³⁰⁾。

第3章 試料の作製と実験

3.1 プレス機による試料の作製

実験に使用される試料は、プレス装置によって作製される。プレス装置としては、従来から装備されている(RIKEN SEIKI CO. LTD RIKEN POWER SI-120,P-16B)と、新規で購入したプレス装置(エヌピーエーシステム株式会社 簡易成形機 TB-100H-V09)がある。従来のプレス装置に実験途中でプレス能力の低下が起きたため購入した。

使用した薬品は、粉末の酸化銀 (SILVER(1)OXIDE :高純度化学研究所 99%up powder) である(図 3-1)。酸化銀の化学式は Ag_2O と書かれ、暗褐色の立方晶系結晶で、Cuprite 構造をしている。熱に対して不安定であり 200°C 以上で分解する。分解の際、酸素を放出する ($2\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2$)。



図 3-1 実験に使用した Ag_2O 粉末

プレス機による試料の作製手順を述べる。手動による油圧式のプレス機(エヌピーエーシステム製)を用い、円筒状のダイスに Ag_2O 粉末を詰め、ゲージの示す値に圧力を上げ、30分間室温でその状態を維持する。圧力値は、試料の表面積から計算により圧力換算して求めた(付録.1 参照)。円筒形のダイスに粉末試料を充填する(図 3-2)。



図 3-2 ダイスと粉末試料

プレス機に挟んで所定のプレス圧力でプレス圧縮する(図 3-3)。プレス圧力をプレス機付属のゲージ圧力計で合わせる。例えば、エヌピーエーシステム製のプレス機では、30 MPa にメーターを合わせる。試料に加わっている実際の圧力は、試料表面積等を考慮して換算すると 327 MPa となる。



図 3-3 プレス機による圧縮

ダイスから取り出すと、粉末試料はコイン状に固められている(図 3-4)。



図 3-4 プレスされた Ag_2O 粉末

3.2 SEM 分析

プレス試料の走査電子顕微鏡(SEM)観察を行う。Ag₂O 粉末試料及びプレスした Ag₂O 試料を SEM 観察して、断面状態及び粒径等を観察し、プレス圧力による変化をみることを目的とする。

Ag₂O 粉末試料をプレス圧縮して試料を作製する。プレス装置は、エヌピーエーシステム株式会社製の簡易成形機 (TB-100H-V09) を用いた。試料のプレス圧力を 0、65、218、655 MPa まで変化させて試料を作製する。観察に使用した走査電子顕微鏡装置は、茨城大学フロンティアセンターに設置されている走査電子顕微鏡 (JEOL (日本電子株式会社) model: JSM-6610LA) を使用した。性能を表 3.1 に示す。

表 3.1 走査電子顕微鏡の性能

分解能	3.0 nm (30 kV)
加速電圧	0.3~30 kV
倍 率	×5~300,000

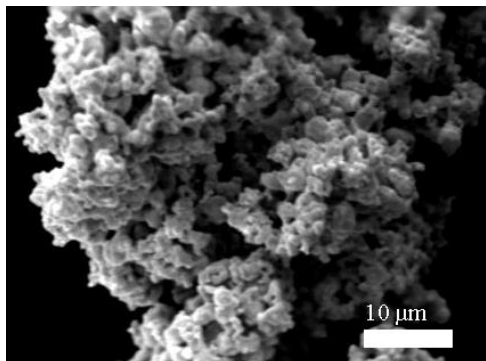
SEM の観察条件は、加速電圧が 15 kV である。Ag₂O 試料の破片を試料台に両面テープで固定し、その試料を装置内にセットして、真空引き後に観察を行った。試料の観察場所は、図 3-5 に示す様に、試料を割った断面である。



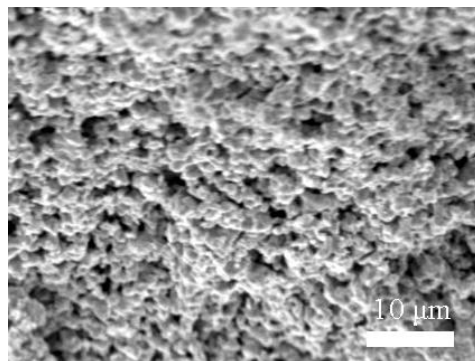
図 3-5 試料の観察場所

各プレス圧力に対する試料の SEM 観察結果を図 3-6 に示す。粉末では、粒径が 1~2 μ m 程度の粒子が集合している状態であった。65 MPa では、粒子が密着してきているが隙間も少しある。更に圧力が上昇すると隙間が小さくなり、655 MPa では、ほとんど隙間がなく密着している。粒径に関しては、SEM 写真では正確な測定は難しいが、圧力によるはっきりとした違いは無く、2 μ m 程度であった。

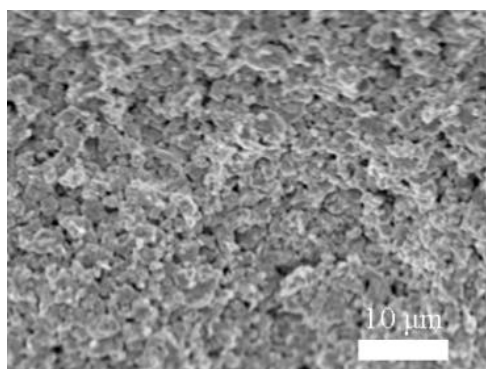
粉末(0 MPa)



65 MPa



218 MPa



655 MPa

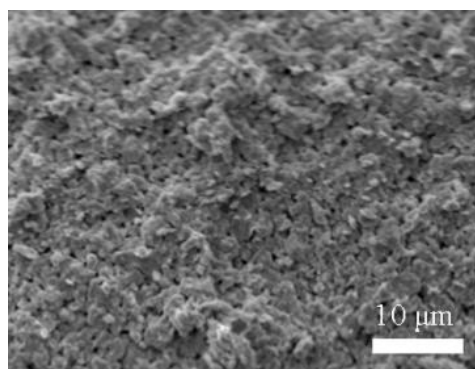


図 3-6 各プレス圧力による試料の SEM 写真

3.3 X線回折実験

3.3.1 アニール無し試料

使用した X 線回折装置は、リガク製の RINT-2500HF である(図 3-7)。X 線回折装置においては、分解能を最大にする条件を選択した。粉末試料をプレスするために使用したプレス装置は、エヌピーエーシステム株式会社製の簡易成形機(TB-100H-V09)である。薬品は、高純度化学研究所製の Ag_2O 粉末(99%up powder)を用いた。

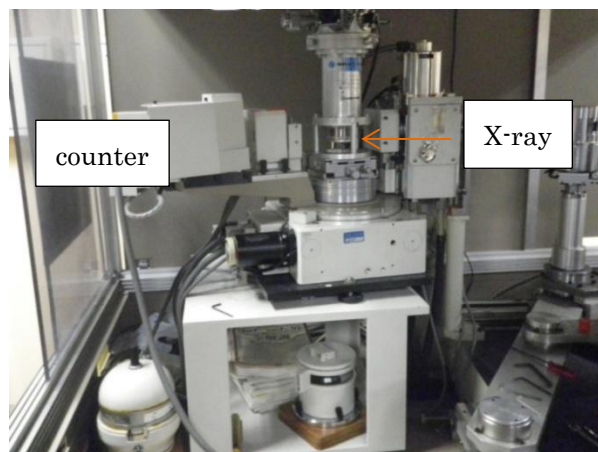


図 3-7 リガク製 RINT-2500HF

測定試料の作製は、プレス装置により 0 MPa ～655 MPa の圧力で圧縮する（3.1 プレス機による試料の作製参照）。メノウ乳鉢で軽く粉状に粉碎する。粉碎された試料は、銅製のホルダーに詰め、空気散乱からの影響を避けるためにクライオスタット中にいれ、真空引きした後、室温で測定した。

X 線回折用の銅製のホルダーに粉末試料を充填する作業手順としては、まず、銅製のホルダーの内側にオイルコンパウンド（信越シリコン）を薄く塗布する。ふるいに粉末試料を入れ、銅製ホルダーの上で軽く振る。銅製ホルダーに粉末試料を堆積させ、一杯になったらガラス板を上に乗せ、軽く押さえて上面を平らにする。銅製ホルダーの周囲の粉末を除去しておき、粉末試料を固めるため、コロジオンと酢酸メチル溶液を混ぜた溶液をスポイトで吸い、粉末試料の詰まっている銅容器の角 4 点に一滴ずつ垂らす。コロジオンと酢酸メチル混合比は、体積比で

コロジオン：酢酸メチル＝1：3～5

とする。溶液は粉末試料に染み込み、中央までいきわたらせる。30 分以上乾燥させる(図 3-8)。

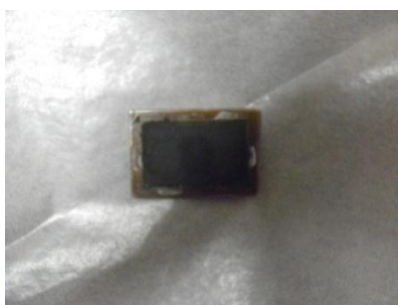


図 3-8 測定粉末が充填されたホルダー

X 線回折装置の操作を説明する。まず、安全装置を解除(DOOR ボタン押す)し、遮蔽用の扉を開ける。試料台のビスをレンチで外し、ベリリウム窓を回して外す。X 線装置へ銅製ホルダーを差し込み、試料を装着する。ビスで固定した後、遮蔽用の扉を閉める。

次に、真空引きを行う。装置側の弁を閉じ、真空計を ON する。真空ポンプを立ち上げ、真空引きする。装置側の弁をゆっくり開ける。これは、試料周辺が急激に真空状態になると試料が破損しまうためである。真空荒引(低真空)及び本引き(高真空)を行い、真空度が 0.05 Pa 以下になるまで真空引きする。

低温作業する場合には、真空計が 0.05 Pa 以下であることを確認し、ヘリウムガス装置のスタートボタンを ON する。クライオ装置の POWER を ON し、Mode、温度 Rate(10°C/Min)、設定温度(K)、ホールド時間を設定する。START/HOLD レバーを下げ、スタートさせる。

パソコン操作に関しては、Rigaku→左測定→標準測定と進み、設定画面を開く。フォルダ名、ファイル名、サンプル名、測定角度、角度ステップ、計数、電圧、電流を入力し測定実行する。今回の実験における測定条件を表 3.2 に示す。

表 3.2 測定条件

温度	室温(293 K)
ステップ幅	0.02°
計数時間	2 秒
測定角度範囲(2θ)	10~90°
測定時間	2 h 15 min 程度

3.3.2 アニール有試料(200℃)の X 線回折実験

アニール有試料に対する X 線回折実験も、アニール無し試料の場合と同様の方法で行った。アニール有試料の作製方法を説明する。図 3-9 に示す様に、 Ag_2O 粉末をプレス圧縮したコイン状の試料を試験管に入れ、酸素バーナーを用いて試験管中央部を加熱する。試験管を回しながら酸素バーナーで熱して柔らかくし、引っ張って径が数ミリになるまで細める。冷ましてから、針金を通して通るか確認する。再度、細めた試験管を真空装置に装着して真空引きする。0.05 Torr 以下になるまで 10 分程度引く。真空引きしながら、再び酸素バーナーで、細めた部分を熱し引っ張ることで密封する。真空封入された試料を、電気炉（アズワン製 F-B1414M）でアニールする。アニール条件は、200℃で 3 時間処理とした。電気炉の中央に位置するように安定させるためガラスウールを敷いて、その上に置いてアニールした。冷却は、電気炉の電源を切り、室温になるまで徐冷する。アニール後の試料の色は、黒い灰色であり、アニール前とほとんど変化がなかった。試験管から取り出し、メノウ乳鉢で軽く砕き粉状にして X 線回折測定を行う。

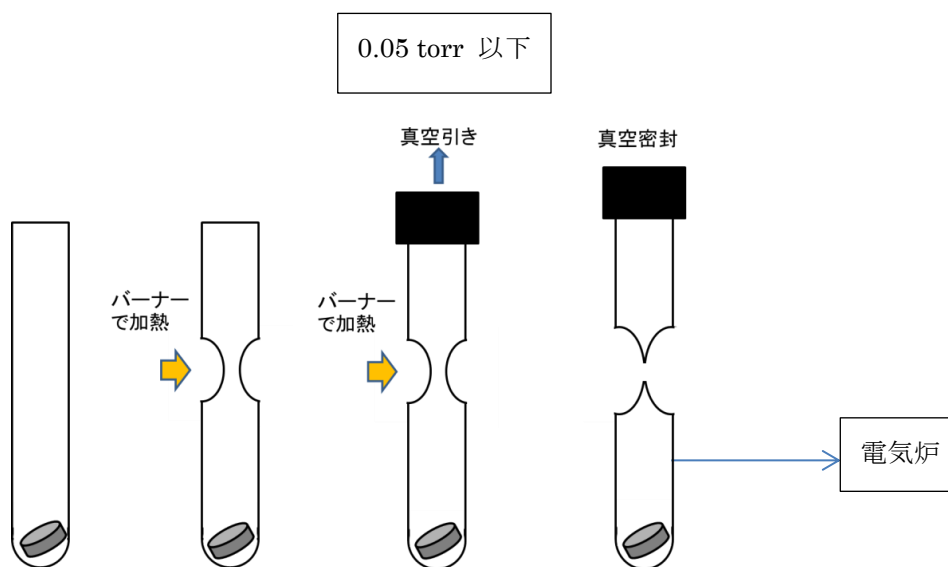


図 3-9 試料の真空封入

3.4 歪及び結晶子径実験

各プレス圧力に対する試料の X 線回折データを用いて積分幅を求め、Williamson-Hall plot 法により歪と結晶子径の解析を行う。Williamson-Hall plot を行うためには、積分幅が必要となるため、(110), (111), (200), (220), (311), (222)の 6 点のピークに対する積分幅を測定した。測定した各ピークの積分幅に対してはピークの補正が必要である。

熱振動や結晶の不完全性により測定データにはバックグラウンドが発生する。積分幅の正確な測定には、バックグラウンドの除去が必要である。Sonnel-Visser 法により、ピーク幅閾値を 0.1 として解析ソフトにより除去した。測定されたピークには $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ のピークが重なっている。そのため $K\alpha_1$ だけによる真の積分幅を測定しなければならない。 $K\alpha_2$ ピークの除去は X 線装置(RINT-2500)のソフトを用いて行った。条件は相対強度を 0.5 として $K\alpha_2$ ピークの除去を自動的に行った。

装置固有のピークの広がりに対する補正を行う必要がある。装置固有の積分幅は、標準試料としてシリコン等いくつかの試料を用いて測定を行った。装置固有の積分幅の測定結果を用いて、下の式(3.1)により β の値を求めた。

$$\beta^2 = \beta_{\text{meas}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2 \quad (3.1)$$

ここに、 β_{inst} は装置固有の積分幅、そして β_{meas} は測定された積分幅をそれぞれ示す。

補正に用いた装置固有の積分幅の角度依存性のグラフを図 3-10 に示す。

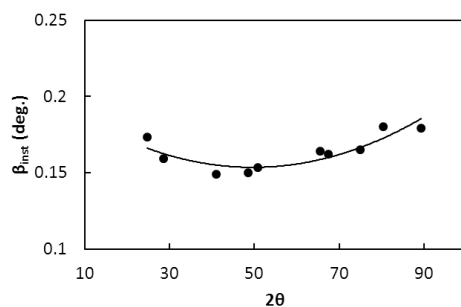


図 3-10 装置固有の積分幅

3.5 熱分析実験

実験に使用した装置は、リガク製の TMA 装置と TG 装置であり、型番がそれぞれ TMA8310 と TG8120 である。どちらの装置も茨城県東海村の茨城大学フロンティアセンターに設置されている(図 3-11)。



図 3-11 TMA 装置(右側)及び TG(左側)装置

TMA における膨張量と熱膨張率の定義を下に示す。

$$\text{膨張量}(\mu\text{ m}) \quad \Delta L = L - L_0 \quad (3.1)$$

$$\text{熱膨張率}(\%) \quad E = (\Delta L / L_0) \times 100 \quad (3.2)$$

ここに、 L_0 は、試料の初期厚みであり、 L は任意温度における膨張した試料の厚みである。TMA 装置の試料台は狭いので、プレスされたコイン状の試料を、装置にセットできる大きさに割っておく。TMA 測定には、試料厚が必要なので、予めノギス等で初期厚みの測定をしておく。

装置の操作手順を、以下に示す。

- 1) TMA 装置裏側の電源スイッチを ON する。TMA 装置上部の POWER ON スイッチを長押しし、装置を起動する。
- 2) 操作パネルの OPEN スイッチを ON すると試料台が上昇し、装置に向かって右側の試料室が開く。
- 3) 本体上部にあるねじ込み式の丸い窓カバーを回して開ける。内部にあるネジの目盛を 15 mm に合わせる。
- 4) 本体の中にある分銅皿の上に分銅をピンセットで乗せる。10 g 乗せることで 100 mN までの荷重を試料に加えることができる。ねじ込みカバーを閉める。
- 5) 落下防止版(黒いゴムカバー)を、電気炉冷却ファンの上にかぶせてから、標準試料を向

かって左側に立てる(通常 20 mm)。右側に試料を乗せるための石英棒(図 3-12)を熱電対の上に立てる。石英棒の長さは、試料の厚みを加えて標準試料の長さに近くなるように選ぶ。石英棒の上に試料を乗せる。

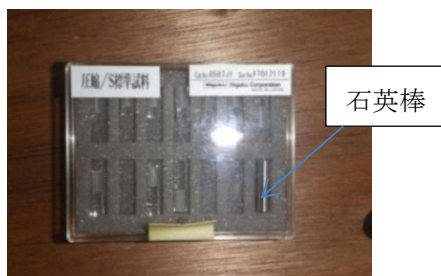


図 3-12 各サイズの石英棒

- 6) 検出器の調節つまみを回転させ検出器先端を標準試料の上面に接触させてから、SET ボタンを押す。検出器が降りてきて測定試料に接触する。
- 7) 落下防止版(黒いゴムシート)を取り外し、CLOSE ボタンを押して試料室を閉じる。
- 8) N₂ ガスボンベのバルブを開け、レギュレーター弁を回し圧力を上げる。流量を 200 ml/min に調節して測定前に 15 分程度流す。
- 9) 液体窒素(LN₂)を使用する場合には LN₂ 容器に LN₂ を入れておき LN₂ コントローラーを ON することで温度が下がる。
- 10) デスクトップの「測定」のアイコンをクリックし、表示された EVO モニタパネルの [EVO - TMA] をクリックする。[測定] ウィンドウで [ファイル名]、[測定条件名]、[温度プログラム名]、を順に選択し、ファイル、測定条件、温度プログラムを設定する。「RUN」ボタンをクリックして測定を開始する。

TG では熱を加えてどれだけ試料の重量が変化するかを測定することができる。熱重量の定義は、熱重量(μ g) $\Delta G = G' - G$ である。ここに、 G は、試料の初期重量であり、 G' は任意温度における試料の重量である。

装置の操作手順を以下に示す。

- 1) 右側電源を ON し、Open ボタンを ON する。
- 2) Al パンに測定試料を入れ電子天秤で重量を計る(10 mg)。同様に、リファレンスの試料(Al_2O_3)の重さを、Al パンに入れて計測する(10 mg)。
- 3) 窒素ボンベを開け、200 ml/min の流量で N₂ を流す。
- 4) close ボタンを押し、蓋を閉める。
- 5) 測定条件を設定し、RUN を押し、スタートする。

3.6 電気伝導度実験

Ag_2O に対する電気伝導度のプレス圧力依存性の測定を行う。実験方法としては、試料作製時のプレス圧力を 65 MPa 及び 751 MPa の 2 種類の試料を作製した。 Ag_2O の電気伝導はイオン電導ではなく、電子伝導あるいはホール伝導と考えられる。交流電流による抵抗値を、20～500000 Hz までの周波数に対し測定した。1000 Hz の値を採用してグラフで比較する。

電気伝導度を測定するために使用した装置は、図 3-13 に示すような LCR メーター (WAYNE KERR 6430B PRECISION COMPONENT ANALYZER) 及び温度コントローラー (RKC LABOX Portable Temperature Control Box) である。

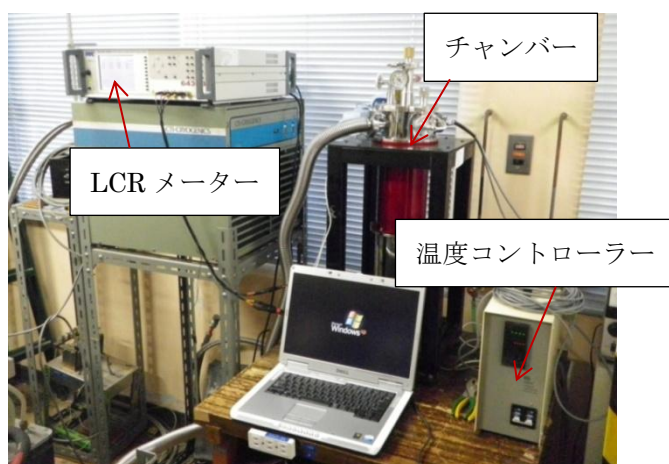


図 3-13 電気伝導度測定装置

温度補正を行うために、基準試料としてヨウ化銀(AgI)を用い、その変化点を利用して補正を行った。 AgI は、146℃まで室温の安定型 (β 型) であり、146℃ 以上では高温安定型 (α 型) となり、この時電気伝導度が急激に変化する。

実験で使用した薬品は、酸化銀(I) (SILVER (I) OXIDE Ag_2O : 高純度化学研究所 99%up powder) とヨウ化銀(I) (SILVER (I) IODIDE AgI : 高純度化学研究所 99%up powder) である。

電気伝導度測定用の試料には、電極を付けておく必要がある。電極は銀粉末を用い、銀電極付コイン状試料を作製する。プレス用ダイス内に Ag 粉末をふるいで敷き、次に Ag_2O 粉末を充填する。さらに Ag 粉末を振りかけてプレス装置により 751 MPa, 65 MPa の圧力で圧縮成型する (第 3 章 プレス機による試料の作製参照)。ヨウ化銀についても同様に作製する。

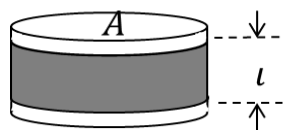


図 3-14 電気伝導度測定用の試料 (A : 面積 l : 厚み)

電気伝導度を計算するために、試料の面積及び厚みを測定しておく(図 3-14)。測定結果を表 3.3 及び表 3.4 に示す。

表 3.3 Ag_2O 試料の測定結果

圧力(MPa)	751 (1 回目)	751 (2 回目)	65 (1 回目)	65 (2 回目)
面積(cm^2)	1.378	1.378	1.378	1.378
厚み(cm)	0.145	0.145	0.205	0.215

表 3.4 AgI 試料の測定結果

圧力(MPa)	751	65
面積(cm^2)	1.378	1.378
厚み(cm)	0.270	0.275

測定手順としては、試料をチャンバー内の所定の位置に設置し、真空引きする(0.02 torr)。温度コントローラーにより、温度を 40°C ～ 210°C まで上昇させる。低温領域では 20°C 間隔、高温領域では 10°C ～ 5°C 間隔で上昇させる。抵抗値の測定は設定温度に達してから 30 分後に LCR メーターで読み記録する。

3.7 中性子回折測定

中性子線の場合も X 線と同様に、物質に中性子線が入射するとブラッグの回折条件を満たして回折する。中性子回折に用いられる熱中性子の有効侵入深さは数十 mm と非常に大きい。そのため、物質内部の結晶構造を正確に調べることが可能となる。中性子回折法では原子核によって散乱が起こるので散乱角の増加に伴う散乱強度の減少が無い。従って、高角度の測定あるいは低温の実験においても強い回折パターンが得られる³¹⁾。

今回の中性子回折測定は、粉末試料の Ag_2O (99 % up, 高純度化学研究所) に対し、8 K 及び 295 K において、日本原子力研究所の改 3 号炉 (JRR-3) に設置された高分解能粉末回折装置 HRPD を用いて行った。高分解能粉末回折装置 (HRPD) は粉末試料あるいは多結晶試料の結晶構造や磁気構造を調べる装置である。原子炉から発生する中性子にはいろいろな波長の中性子が混ざっているので水平散乱角及び垂直散乱角が大きく広がる。回折実験を行うには、発散角と波長を狭い範囲に制御する必要がある。図 3-15 に示される、第一コリメーターにより水平散乱角は 6° 、 12° 、 35° (絞らない) に小さく絞られ、この時、垂直方向擬湾型のモノクロメーターを使用して中性子の波長を単色化しながら垂直方向にビームを収束する (表 3.5)。その結果、中性子波長はそれぞれ、 $1.8229(3) \text{ \AA}$ 、 $1.8232(0) \text{ \AA}$ 、 $1.8236(4) \text{ \AA}$ になる。散乱角と波長が調節された中性子ビームは第二コリメーターを通して、試料に照射される。粉末試料は直径 10 mm のバナジウム製の容器に詰められる。バナジウム (V) は、干渉性散乱は非常に小さく、回折線がほとんど見えないので容器の回折線の影響を避けることができるからである³²⁾。

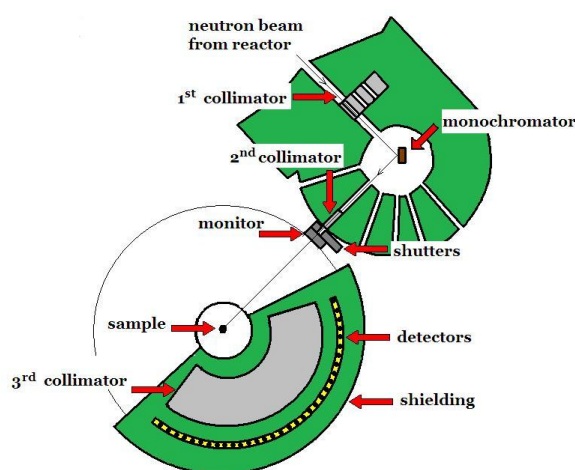


図 3-15 HRPD の全体像

試料によって散乱された中性子を検出するための検出器は、 2θ が $2.5^\circ \sim 162.5^\circ$ までの角度に全部で 64 本配置されている。今回の実験では、 1.823 \AA の入射中性子波長を用い、 $20^\circ \sim 150^\circ$ に渡って 0.05° の角度間隔で一日に渡ってデータ収集が行われた。

表 3.5 HRPD のスペック

中性子源	JRR-3
波長	1.823 Å
散乱角範囲	2.5°～162.5°
ステップ	0.05°
検出器数	64
第 1 コリメータ発散角	6', 12', 35'
モノクロメータ結晶枚数	11
モノクロメータ散乱角	89°
第 2 コリメータ	第 2 コリメータ
第 3 コリメータ散乱角	6'

高分解能粉末回折装置(HRPD)は ^3He 比例計数管と呼ばれている。検出器は円筒状の形状を有しており、 ^3_2He が筒の中に充填されている。中心には細いワイヤーが張られており、陽極に接続され外側の筒を陰極にして電圧がかけられている。中性子が筒の中に侵入すると ^3_2He が反応してプロトンと(P)とトリトン(T)を放出する。その結果、周囲の ^3_2He が電離し、一時電子と呼ばれる電子を発生する。一時電子は陽極ワイヤーに移動する際、更に他の He 原子と衝突して電離を起こす。この時放出される電子は二次電子と呼ばれ、印加電圧により二次電子の個数が決まる。この電流量を測定することにより中性子の個数が求められる。

測定試料の準備手順を説明する(図 3-16)。台にネジを取り付け、このネジにバナジウム容器を取り付ける。バナジウム容器、ネジ、台及びキャップを合わせた重さを計っておく。このバナジウム容器に試料を詰める。少し詰めては、トントンたたいて空間を無くす。容器上部まで詰めたら、深さをゲージで計る。試料を詰めた後の重さをはかる。これにより、容器内の試料の密度が求められる。容器の寸法は、直径が 10 mm で高さが約 50 mm である。キャップをしてから、装置にセットして測定を行う。

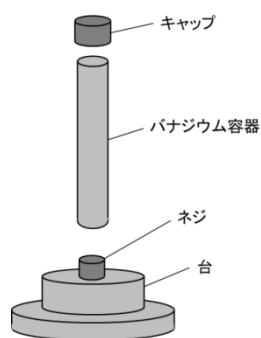


図 3-16 中性子回折測定用バナジウム容器の構成図

第4章 Ag_2O の X 線回折測定と構造解析

4.1 アニール無し試料の X 線回折実験結果

4.1.1 X 線回折パターン測定結果

図 4-1 に、アニール無し試料の場合の X 線回折パターンを示す。 Ag_2O 粉末を 0~655 MPa のプレス圧力で試料を作製し、その X 線回折強度を室温で測定した。各ピークの幅は、プレス圧力が増加するに従い広がる傾向にある。 Ag_2O 試料の歪がプレス圧力により増加していると考えられる²³⁾。ブラッグ反射のピーク位置は、プレス圧力の増加に関し、ほとんど違いは見られない。ピーク強度は、プレス圧力が増加すると小さくなる傾向がある。

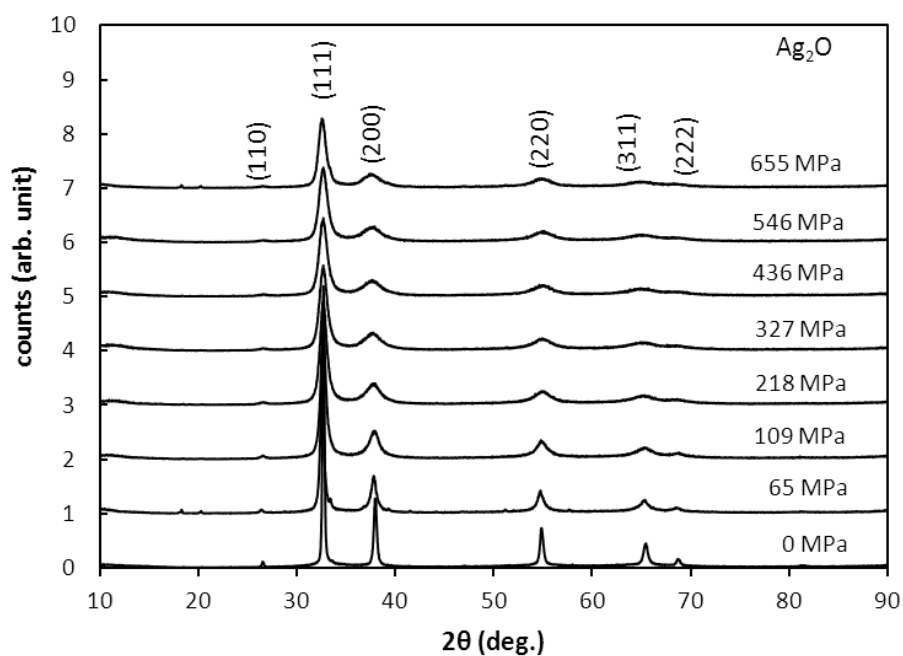


図 4-1 各プレス圧力における X 線回折強度パターン(0~655 MPa)

4.1.2 リートベルト解析結果

Ag_2O の結晶構造は、空間群 $Pn\bar{3}m$ による Cuprite 構造に属す。図 4-2 において、Ag 原子は(0 0 0) で 4b 位置を占有し、O 原子は $(1/4\ 1/4\ 1/4)$ で 2a 位置を占有する³³⁾。リートベルト解析から格子定数 a とデバイ-ワーラー温度パラメーター(B_{Ag} 及び B_{O})が決定される。

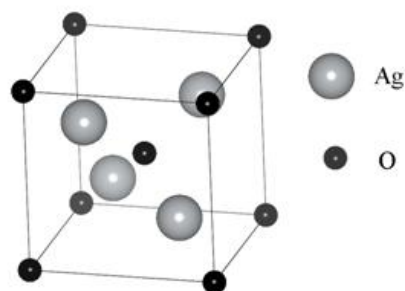


図 4-2 Ag_2O の結晶構造

リートベルト解析は RIETAN-2000 を用いて、プレス圧力が 0～655 MPa までの試料に対して行われた³⁴⁾。解析結果を図 4-3 及び表 4.1 に示す。リートベルト解析を行った結果、プレスされた試料についてもよいフィッティングを行うことができた。 S 値は、 Ag_2O に関しては他の物質に比べ大きくなる傾向がある(表 4.1)。

表 4.1 解析による構造パラメータ及び R 値、 S 値

	Pressure (MPa)							
	0	65	109	218	327	436	546	655
a (Å)	4.7204(2)	4.7275(4)	4.7285(5)	4.7243(7)	4.7298(8)	4.7271(8)	4.7294(8)	4.7294(9)
B_{Ag} (Å ²)	3.27(6)	3.09(6)	3.09(4)	3.20(4)	3.49(4)	3.48(4)	3.64(4)	3.64(5)
B_{O} (Å ²)	4.23(55)	3.51(61)	3.73(43)	2.90(44)	3.37(46)	3.34(46)	3.84(48)	3.74(55)
R_{I} (%)	3.41	5.07	2.58	1.39	1.68	1.40	1.52	1.63
R_{F} (%)	4.30	3.54	1.66	0.86	1.07	1.02	1.05	1.13
R_{wp} (%)	15.47	16.66	11.89	11.23	11.00	11.05	11.23	13.06
R_{e} (%)	8.13	8.44	7.65	7.71	7.89	8.10	8.18	8.94
S	1.90	1.97	1.55	1.46	1.39	1.36	1.37	1.46

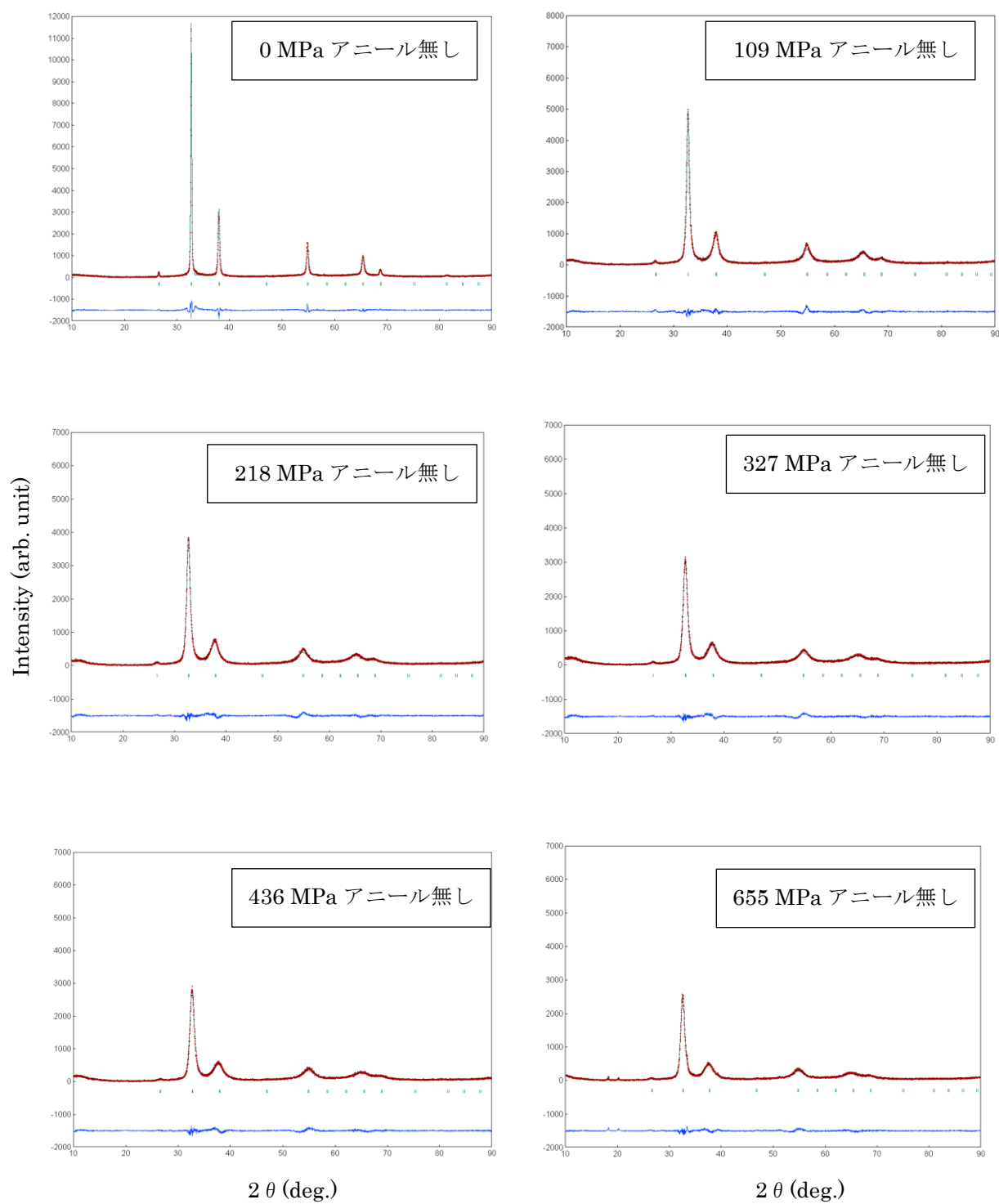


図 4-3 各プレス圧力におけるリートベルト解析

アニール無し試料の場合の、プレス圧力による格子定数の変化を図 4-4 に示す。図 4-4 の格子定数の曲線は二次の多項式を仮定し最小二乗法により計算した曲線である。プレスなし(0 MPa)の粉末試料に対しては格子定数は 4.723 Å 程度の値であった。Suzuki による研究では、格子定数が 4.720 ± 0.004 Å でありほぼ一致している⁴⁾。プレスした試料においては、わずかながら増加する傾向が見られた。300 MPa 以上では、ほぼ一定値になっており約 4.728 Å である。格子定数はプレス圧力には強く依存していなかった。

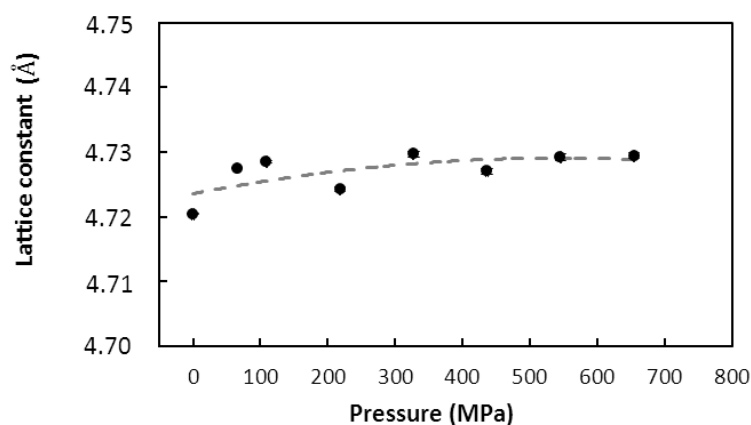


図 4-4 プレス圧力による格子定数の変化

格子定数が過去の報告と比べばらつく傾向があるようにみられる (表 4.2)。例えば、過去の報告として我々の中性子による測定結果³⁵⁾は、4.718 Åであったが、今回は 4.723 Å 程度(近似曲線)であり 0.005 Å 程度の違いがある。また、格子定数は、報告書によってもばらつきが見られる。これらは、実験による違い(中性子と X 線)及び試料の違い(製造会社)等によりばらついているのではないかと考えられる。

表 4.2 Ag₂O の格子定数

参考文献	格子定数 (Å)
4)	4.720
8)	4.736
6)	4.720
35)	4.718
38)	4.718
今回	4.720

図 4-5 は、アニール無し試料の場合における、プレス圧力による銀原子と酸素原子のデバイ・ワーラー温度パラメータの変化を示している。酸素原子は、300 MPa 以下の低い圧力では値にばらつきがみられる。300 MPa 以上の圧力では、ほぼ 3~4 の間の値に一定している。銀原子については、3.5 程度の一定した値となっている。0 MPa については、酸素原子が 4.23 \AA^2 であり銀原子が 3.27 \AA^2 であった。前回の中性子によるデバイ・ワーラー温度パラメーターは、酸素原子が 5.37 \AA^2 で銀原子が 4.30 \AA^2 であった³⁵⁾。値に 1 程度の違いが見られたが、測定方法による違いではないかと考えられる。酸素の値が銀よりも 1 程度大きくなる傾向は一致している。

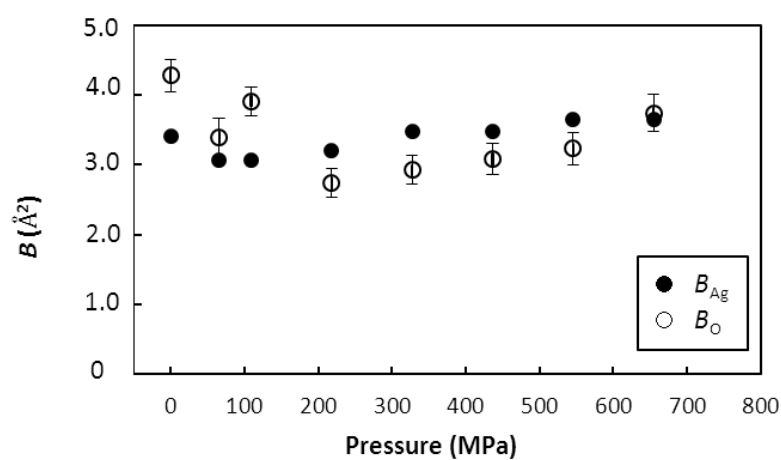


図 4-5 銀原子及び酸素原子のプレス圧力によるデバイ・ワーラー温度パラメーターの変化

4.2 アニール有試料(200℃)の X 線回折実験結果

4.2.1 X 線回折パターン測定結果

図 4-6 に、アニール有試料の場合の X 線回折パターンを示す。アニール無し試料の場合と同様に、プレス圧力を 0～655 MPa まで変えた試料に対し、X 線回折装置によりアニール無し試料と同条件で室温において測定された。ブラッグ反射による各ピーク幅は、プレス圧力の増加により広がる傾向がある。アニール無し試料の場合と比べると、ピーク幅は狭く、鋭いピークとなっている。これは、アニールすることにより不均一歪が減少したためと考えられる⁴⁾。各ピーク位置は、プレス圧力が増加しても違いは見られない。アニール無し試料の場合と比べると、回折強度はどのプレス圧においても大きい値となっていた。

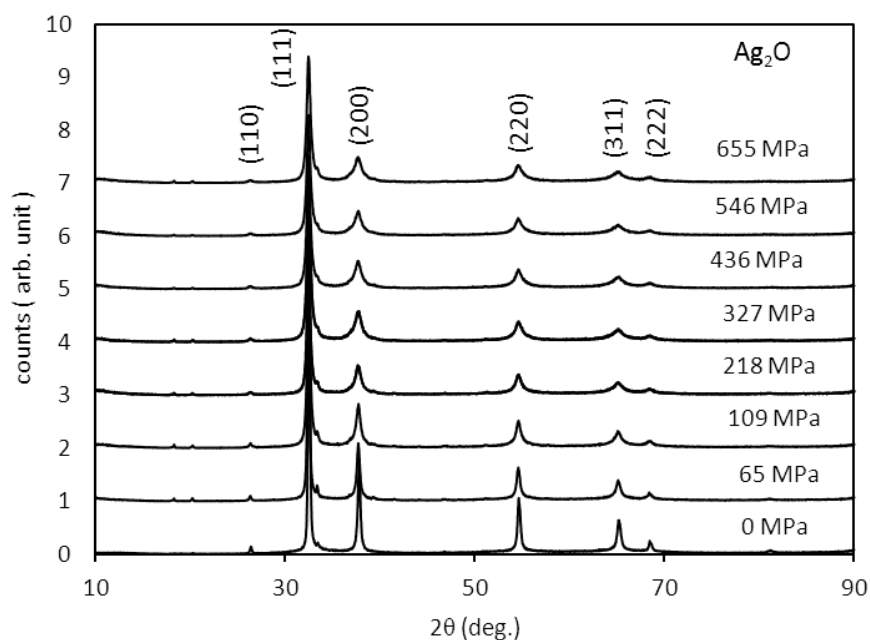


図 4-6 各プレス圧力における X 線回折強度パターン(0～655 MPa)

4.2.2 リートベルト解析結果

アニール無し試料の場合と同様に、プレス圧力が 0～655 MPa までのアニールした試料において測定された回折強度データに対し、RIETAN-2000 を使ってリートベルト解析を行った。解析結果を図 4-7 及び表 4.3 に示す。アニール有試料についてもよいフィッティングを行うことができた。

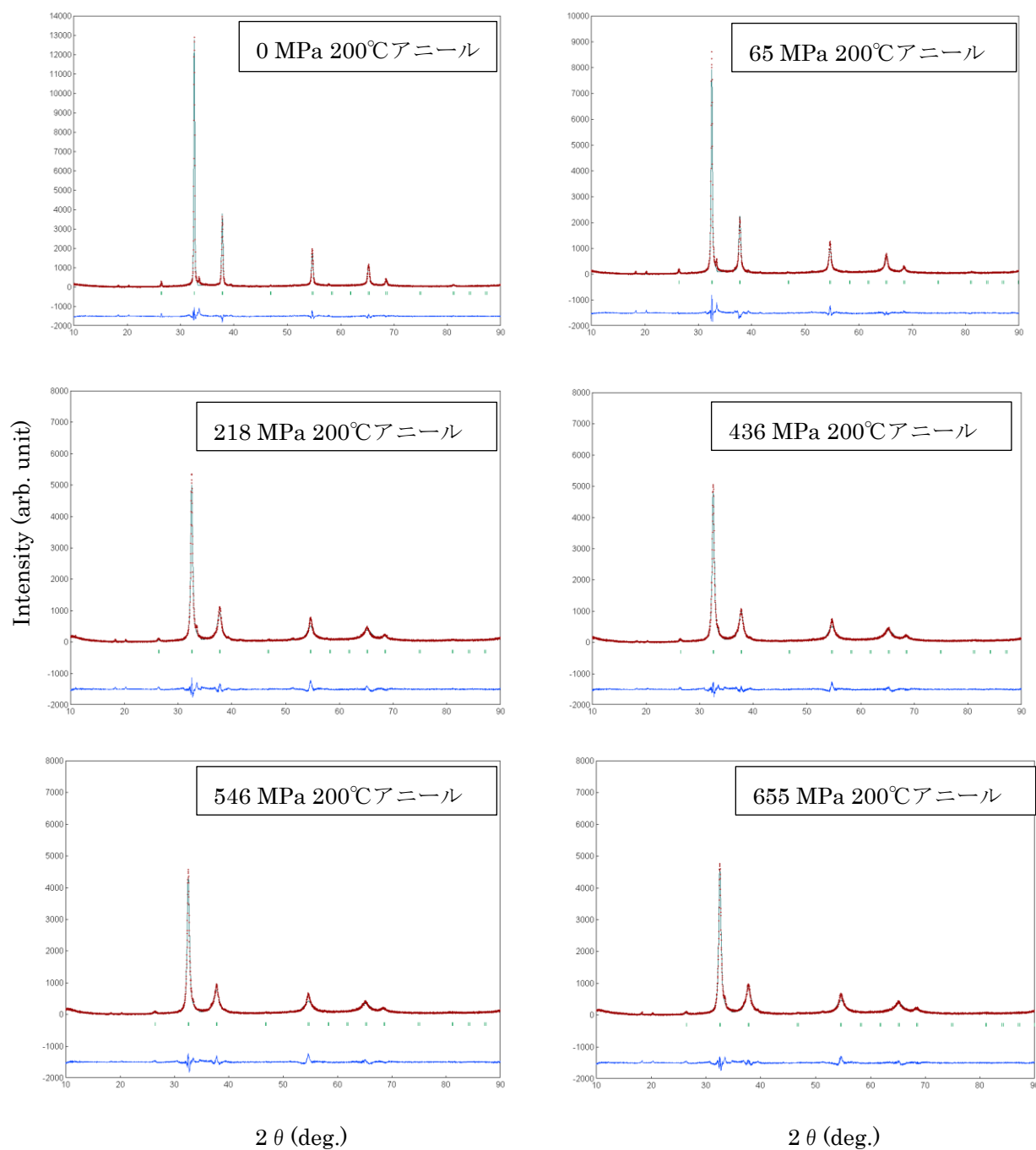


図 4-7 各プレス圧力におけるリートベルト解析

表 4.3 解析による構造パラメータ及び R 値、 S 値

	Pressure (MPa)							
	0	65	109	218	327	436	546	655
a (Å)	4.7507(2)	4.7459(2)	4.7460(3)	4.7464(4)	4.7464(4)	4.7425(5)	4.7531(6)	4.7425(5)
B_{Ag} (Å ²)	3.66(6)	3.23(5)	3.29(5)	2.94(5)	3.10(5)	2.58(4)	2.88(5)	2.70(5)
B_{O} (Å ²)	4.24(50)	3.52(50)	2.46(46)	3.66(53)	3.74(49)	2.68(46)	2.59(49)	1.57(45)
R_{I} (%)	3.84	8.33	2.68	2.59	4.99	3.92	5.72	4.15
R_{F} (%)	4.25	7.21	2.99	1.70	2.93	1.85	2.67	1.97
R_{wp} (%)	15.16	14.44	14.23	13.99	13.37	12.85	13.77	12.83
R_{e} (%)	8.18	8.43	7.99	8.56	8.08	8.39	8.67	8.37
S	1.85	1.71	1.78	1.63	1.66	1.53	1.59	1.53

アニール有試料の場合の格子定数の変化を図 4-8 に示す。図 4-8 の格子定数に対する曲線は二次の多項式を仮定した最少二乗法により計算した曲線である。プレス圧力に対しわずかに減少するようにも見られるが、ばらついており、ほぼ一定と考えられる。近似曲線から見積もると平均値は約 4.745 Å であり、アニール無し試料では約 4.725 Å であったので、0.02 Å 程度増加しており、比率では約 0.4% の増加となる(図 4-9)。Kato 等はプレスなしの Ag_2O (0 MPa) に対し 210 分間、真空中でアニールすることにより、格子定数が約 4.72 Å から約 4.735 Å に増加することを報告しており⁶⁾、約 0.015 Å の増加であったので傾向は一致している。

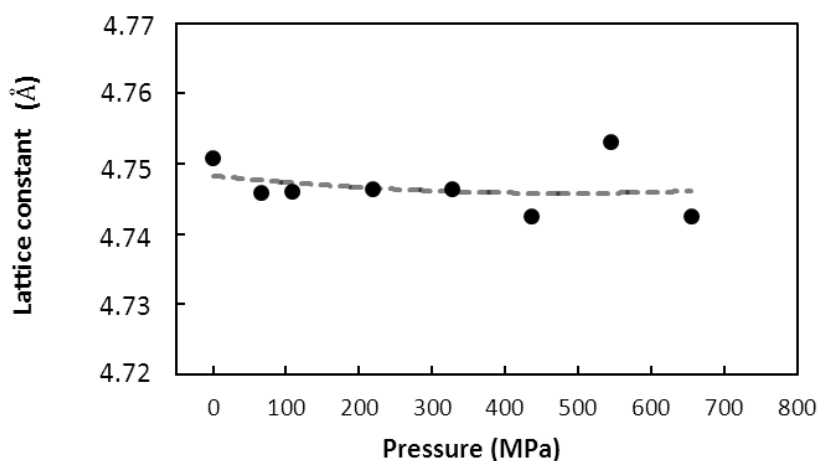


図 4-8 プレス圧力による格子定数の変化.

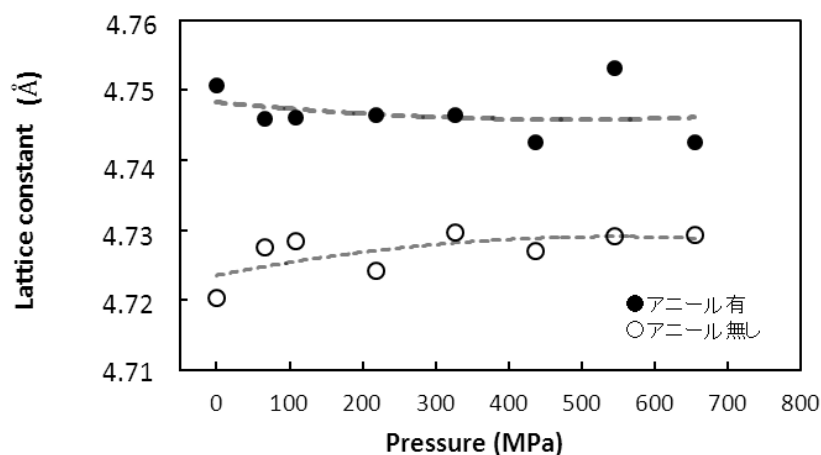


図 4-9 アニール無し試料及びアニール有試料の格子定数のプレス圧力依存性

図 4-10 は、アニール有試料の、プレス圧力による銀原子と酸素原子のデバイ・ワーラー温度パラメーターの変化を示している。アニール有試料では、銀原子の値は一定しており、酸素原子についてはばらつきがみられる。銀原子は 4~3 の間に、酸素原子は 4~2 の間の値となっている。全体的にわずかにプレス圧力により減少している傾向があった。アニール無し試料の場合と比較すると、銀原子の値は同程度の値となっているが、酸素原子の値は低い値となっている。

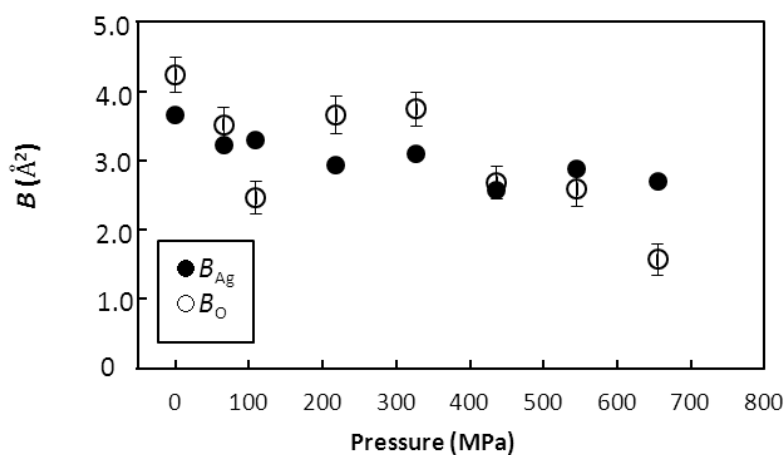


図 4-10 プレス圧力によるデバイ・ワーラー温度パラメーター

Ag_2O の X 線回折測定と構造解析の結果をまとめると、アニール無し試料の場合は、プレス圧力を上昇させることにより、X 線回折プロファイルにおいてブラッグラインがどのピー

ク位置においても広がる傾向が見られた。格子定数は、プレス圧力の増加によりわずかに格子定数の上昇が見られたが、明確なプレス圧力依存性はなかった。デバイ・ワーラー温度パラメーターに関しては、300 MPa 程度まではデータにばらつきが見られ、300 MPa 以上になると、Ag 及び O の値はほぼ一定の値であった。

アニール有試料の場合は、X 線回折プロファイルにおいて、アニール無し試料の場合と同様にブラッグラインがどのピーク位置においてもプレス圧力に依存して広がる傾向が見られた。アニール無し試料に比べるとどのピークについてもブラッグラインの幅は狭く鋭いピークとなっていた。格子定数は、プレス圧力に対し明確な傾向は見られなかったが、アニールにより格子定数が増加していた。アニール無し試料よりも、近似曲線からは 0.02 Å 程度増加しており、この結果は Kato らの報告と傾向及び値がよく一致している。今回の研究により、アニールして格子定数が増加する傾向は、プレスした試料においても同程度起こっていることが分かった。

4.3 Williamson-Hall plot 結果

4.3.1 アニール無し試料

アニール無し試料の場合について、プレス圧力に対する各ピークの補正後の積分幅を、図 4-11 に示す。ブラッグ反射によるピークとして、(110), (111), (200), (220), (311), (222) ピークを使用した。装置固有の広がりに対する補正前後においても、積分幅の変化は僅かであり、ほぼ同様の傾向であった。

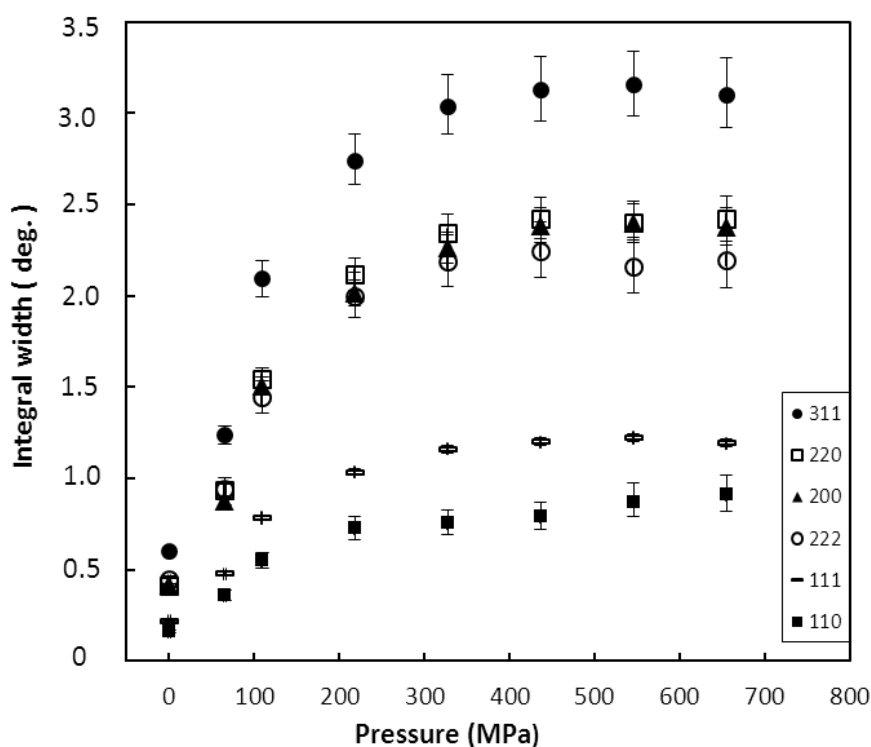


図 4-11 プレス圧力による積分幅の変化(0～655 MPa)

積分幅の傾向としては 300 MPa 位までは、どのピークにたいしても直線的に上昇しているが、それ以上の圧力では、ほぼ一定値となっている。

第 2 章の Williamson-Hall plot の項でも述べたが、積分幅が変化する場合、歪あるいは結晶子径の変化が主な原因と考えられる。積分幅が増加する原因については、Williamson-Hall plot を使用することで原因を明らかにすることができる^{5, 36, 37)}。歪は、第 2 章で説明した以下に示す線形方程式によって計算される。

$$\beta \cos \theta = \lambda / \varepsilon + 2\eta \sin \theta \quad (4.1)$$

ここに、 ε , λ , η と θ は結晶子径、X 線波長、歪、そしてブラッグ角をそれぞれ示す。歪の大きさは直線の傾きから、結晶子の大きさは Y 軸との切片から求められる。各圧力に対する Williamson-Hall plot の結果を図 4-12 及び表 4.4 に示す。

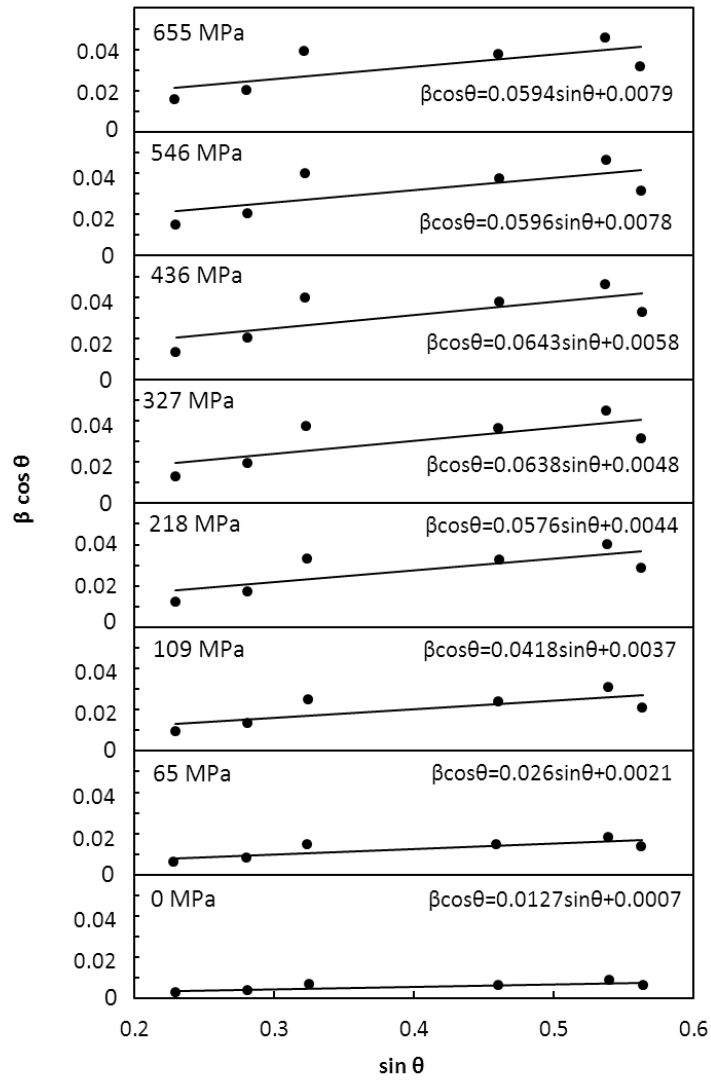


図 4-12 各プレス圧力に対する Williamson-Hall plot

表 4.4 アニール無し試料の場合の傾きと切片

プレス圧力 (MPa)	傾き(η)	切片(Δy)
0	0.0127	0.0007
65	0.0260	0.0021
109	0.0418	0.0037
218	0.0576	0.0044
327	0.0638	0.0048
436	0.0643	0.0058
546	0.0596	0.0078
655	0.0594	0.0079

図 4-12 において、プレス圧力の増加により傾きが大きくなり、300 MPa 程度までは増加している。300 MPa 以上では、傾きはほぼ一定値となっており、歪の値が飽和していることが予想される。切片に関してはプレス圧力により値が増加しており、結晶子径が減少していることを示している。

図 4-13 に、アニール無し試料の場合における歪の値とプレス圧力との関係をまとめた。アニール無し試料の場合、歪の値は、プレス圧力が約 300 MPa 位まで急激に増加し、それ以上のプレス圧力では飽和し、0.035 程度でほぼ一定の値となっている。

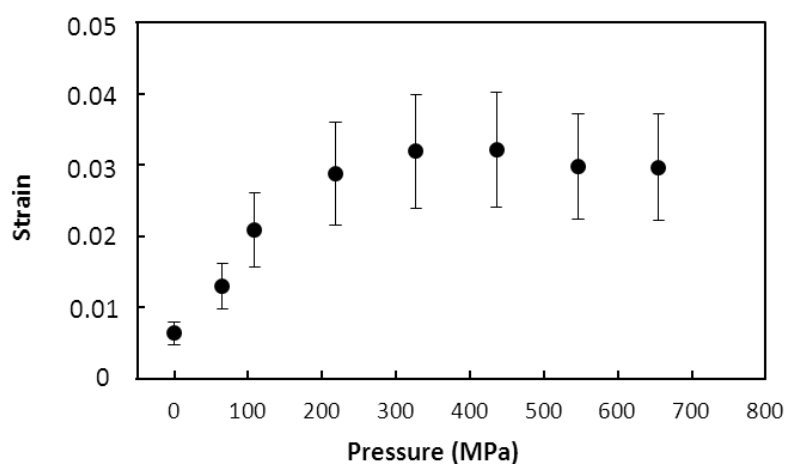


図 4-13 プレス圧力による歪の変化

Ag_2O においては、400 MPa 以上の圧力を加えると、圧力印加時には結晶構造が Cuprite から Hexagonal に変わる⁸⁾。今回の実験では、歪が飽和する圧力が 300 MPa 程度と、結

晶形が変化する値に近い値となった。結晶構造が変化的ことと歪が飽和することには関係があるものと予想される。300 MPa 以上においても X 線回折による結晶構造が Cuprite であることは結晶形が、プレス圧力を取り除くことにより元の Cuprite 構造に戻っていることを示しており、報告されている結果と一致している⁸⁾。

実際には試料に 300 MPa 以上の圧力がかかっていないため値が飽和しているのではないかと考えることもできるが、同じ Cuprite 構造の他の物質(例えば Cu_2O)に関しても、同じ方法で実験を行っており、その場合にはプレス装置限界の 700 MPa 程度まで、X 線回折及び中性子回折法により、圧力に比例した半値幅(積分幅)の変化が観測されていることを確認している。従って、試料は所定の圧力にプレスされており、飽和する傾向は Ag_2O 特有の傾向と考えられる。

図 4-14 に結晶子径と圧力の関係を示す。Williamson-Hall plot から切片を求め、各プレス圧力に対する結晶子径を求めた。

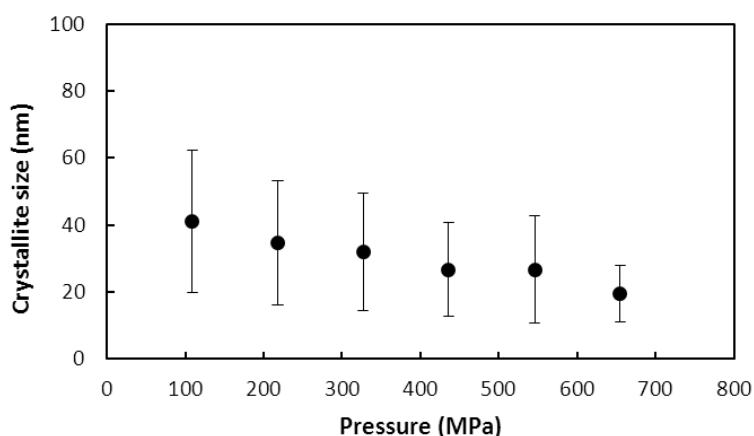


図 4-14 プレス圧力による結晶子径の変化

プレス圧力が増加するに従い、結晶子径が 20 nm 程度まで比例してわずかに減少する傾向が見られた。結晶子がプレス圧力を受けることで変化し、結晶子径が小さく測定されるようになったのではないかと考えられる。

4.3.2 アニール有試料(200℃)

アニール有試料の、プレス圧力に対する補正後の積分幅を図 4-15 に示す。アニール無し試料の場合と同様にブラッグ反射によるピークとして、(110), (111), (200), (220), (311), (222) ピークを使用した。装置固有の広がりに対する補正前後の積分幅の変化は、アニール無し試料の場合と同様に僅かであり、補正前とほぼ同様の傾向であった。

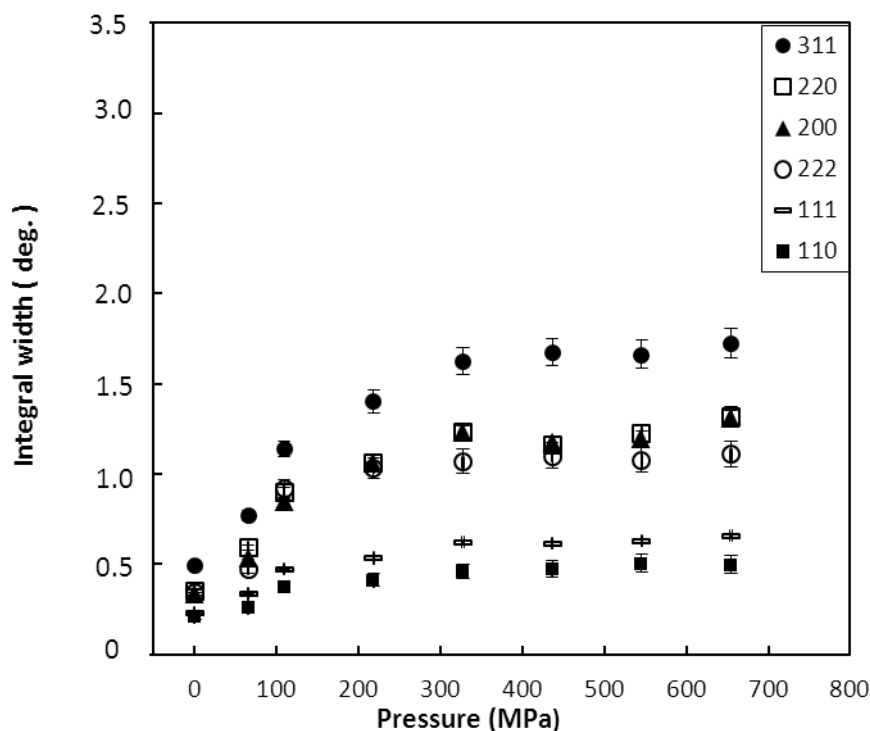


図 4-15 プレス圧力による積分幅の変化(0~655 MPa)

アニール無し試料の場合と同様に 300 MPa 位までは、どのピークに対しても直線的に上昇しているが、それ以上の圧力では、ほぼ一定値となっている。アニール無し試料に比べて、全体的に 1/2 程度の値に減少している。すべてのピークに対し 300 MPa 位で一定値になる傾向はアニール無し試料の場合と同様である。

アニール有試料において、各圧力に対する Williamson-Hall plot の結果を図 4-16 及び表 4.5 に示す。アニール有試料の場合においても、アニール無し試料の場合と同様でありプレス圧力が増加すると、近似直線の傾きが増加し、切片も増加する傾向がみられた。全体的に、アニール無し試料よりも傾き及び切片の値が小さくなった。これは、歪が減少し、結晶子径が増加していることを示している。

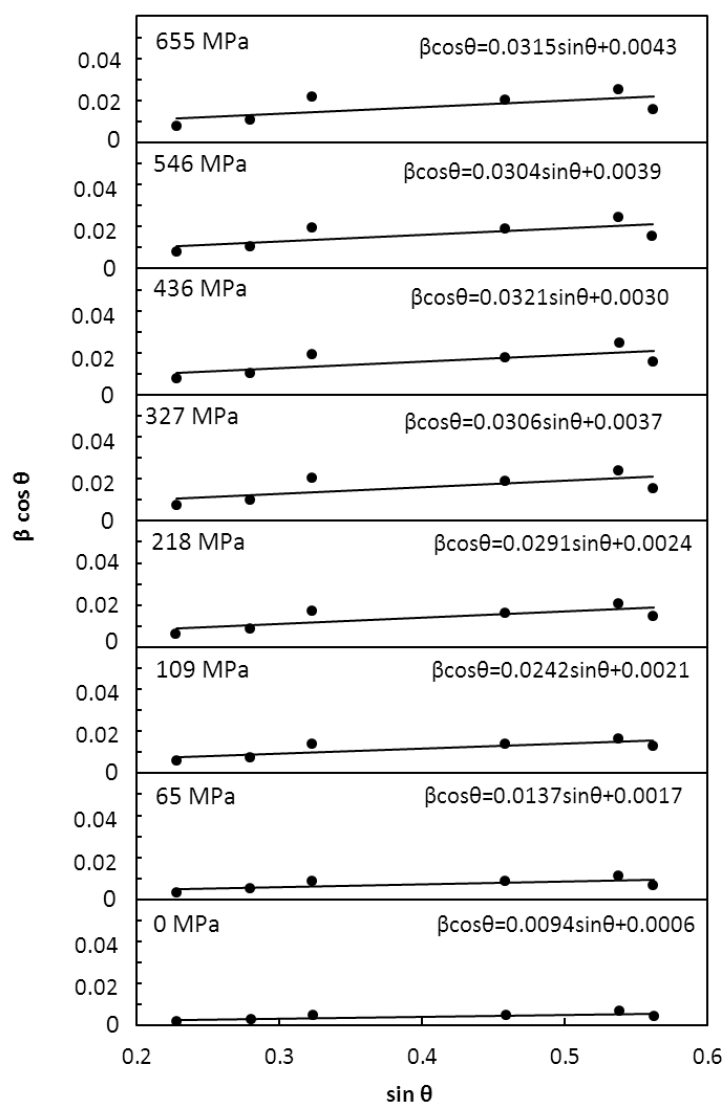


図 4-16 各プレス圧力に対する Williamson-Hall plot

表 4.5 アニール有試料の傾きと切片

プレス圧力 (MPa)	傾き(η)	切片(Δy)
0	0.0094	0.0006
65	0.0137	0.0017
109	0.0242	0.0021
218	0.0291	0.0024
327	0.0306	0.0037
436	0.0321	0.0030
546	0.0304	0.0039
655	0.0315	0.0043

図 4-17 に、アニール有試料の場合の歪の値とプレス圧力との関係をまとめた。アニール有試料の場合にも、プレス圧力が約 300 MPa 位まで歪の値が増加する傾向がある。それ以上のプレス圧力では飽和し、0.015~0.017 の間ではほぼ一定の値となっている。この値はアニール無し試料の場合の 1/2 程度の値となっている。この結果は Suzuki の報告と一致している⁴⁾。Suzuki の報告は 0 MPa での結果であるが、200℃でアニールした試料においても歪が完全に消えることはなく、アニール無し試料に比べ 1/2 程度になると結論付けている。

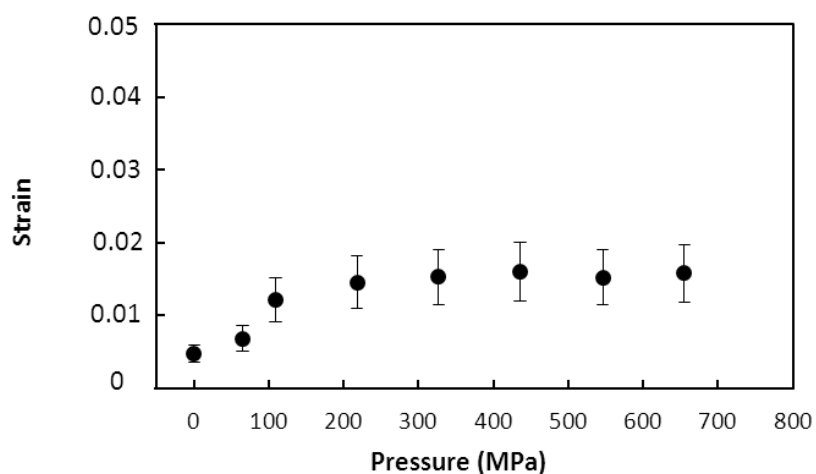


図 4-17 プレス圧力による歪の変化

今回の研究により、この 1/2 に減少する傾向は、圧力を加えた試料においても、すべての圧力に対し成り立つことが分かった(図 4-18)。歪の値は、アニールしても 1/2 程度残る構

造があり、プレスすることにより増幅されたと考えられる。

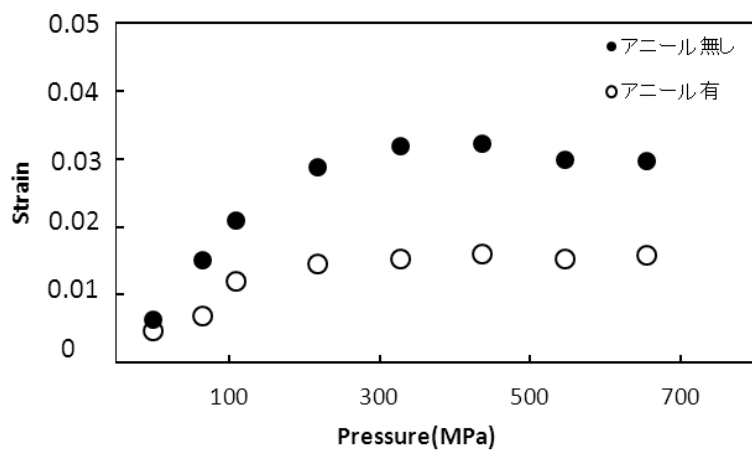


図 4-18 プレス圧力による歪の変化 (●：アニール無し試料、○：アニール有試料)

図 4-19 及び図 4-20 にアニール有試料の結晶子径とプレス圧力との関係を示す。結晶子径に関しては、傾向はアニール無し試料の場合と同様であった。プレス圧力の上昇により結晶子径がわずかに比例して減少する傾向がみられた。

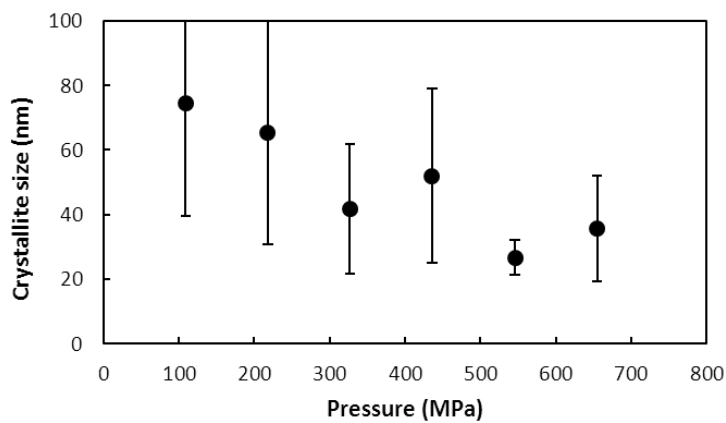


図 4-19 プレス圧力による結晶子径の変化

図 4-20 にアニール無し試料の値と比較した結果を示す。どのプレス圧力においても、アニール有試料のほうがアニール無し試料よりも大きな値となっていた。Kato らの結果でも結晶子径が増加することが報告されている⁶⁾。今回の研究により、プレス圧縮した試料においても結晶子径が増加することを明らかにできた。

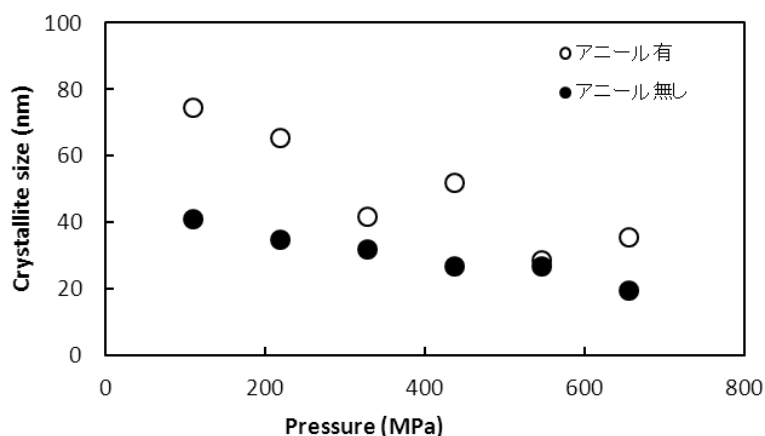


図 4-20 プレス圧力による結晶子径の変化。

(● : アニール無し試料、○ : アニール有試料)

格子定数の膨張率は 0.4%程度であった。格子定数の増加だけでなくアニールをすることにより、結晶子が成長するなどして、結晶子径の値が増加したことが考えられる。

X 線回折(XRD)測定実験から得られた結果のまとめを述べる。Ag₂O 試料に対し、アニール無し試料及びアニール有試料について XRD 測定を用いて研究を行った。アニール無し試料では、積分幅はプレス圧力に依存しており、プレス圧力が高くなるほど積分幅が広がる傾向があることが分かった。Williamson-Hall plot を用いて歪のプレス圧力による傾向を調べた。その結果、300 MPa 程度までは、比例して増加する傾向があり、300 MPa 以上のプレス圧力では、ほぼ一定の値に飽和することが分かった。結晶子径はプレス圧力によりわずかに減少する傾向であることを明らかにできた。

アニール有試料では、積分幅は、アニール無し試料の場合と同様にプレス圧力に依存しており、プレス圧力の増加により積分幅が広がる傾向がみられた。アニール処理を行うことにより、アニール無し試料に比べ積分幅は狭くなり、強度も増加した。Williamson-Hall plot を用いて、歪及び結晶子径に対するプレス圧力依存性を検討した。その結果、200℃アニールを行うことにより、アニール無し試料の場合よりも歪が、すべての圧力において 1/2 程度に減少すること及び、結晶子径がどのプレス圧力においても増加することを明らかにできた。

4.4 TEM 分析

Ag₂O 粉末をプレスして作製された試料に対し TEM 分析を行い結晶子径及び分布のプレス圧力依存性の確認を行った。プレス圧力は、0 MPa(粉末)及び 436 MPa の 2 種類とした。TEM 写真から求めた結晶子径と分布を、Williamson-Hall plot から求めた結晶子径と比較した。試料の準備は、茨城大学に設置されている FIB-SEM (JEOL JIB-4501)及びイオンビームにより各試料に対し 100 nm 厚の断面が作製された。FIB 断面は、同じく茨城大学に設置されている TEM (JEOL JEM-2100) によって加速電圧が 200 kV で観察された。

TEM 写真及び結晶子径分布を図 4-21 に示す。0 MPa では、結晶子径にばらつきがある。436 MPa では、同程度の一定した直径を有する結晶子が観察された。プレス圧縮により再結晶化されたのではないかと考えられる。

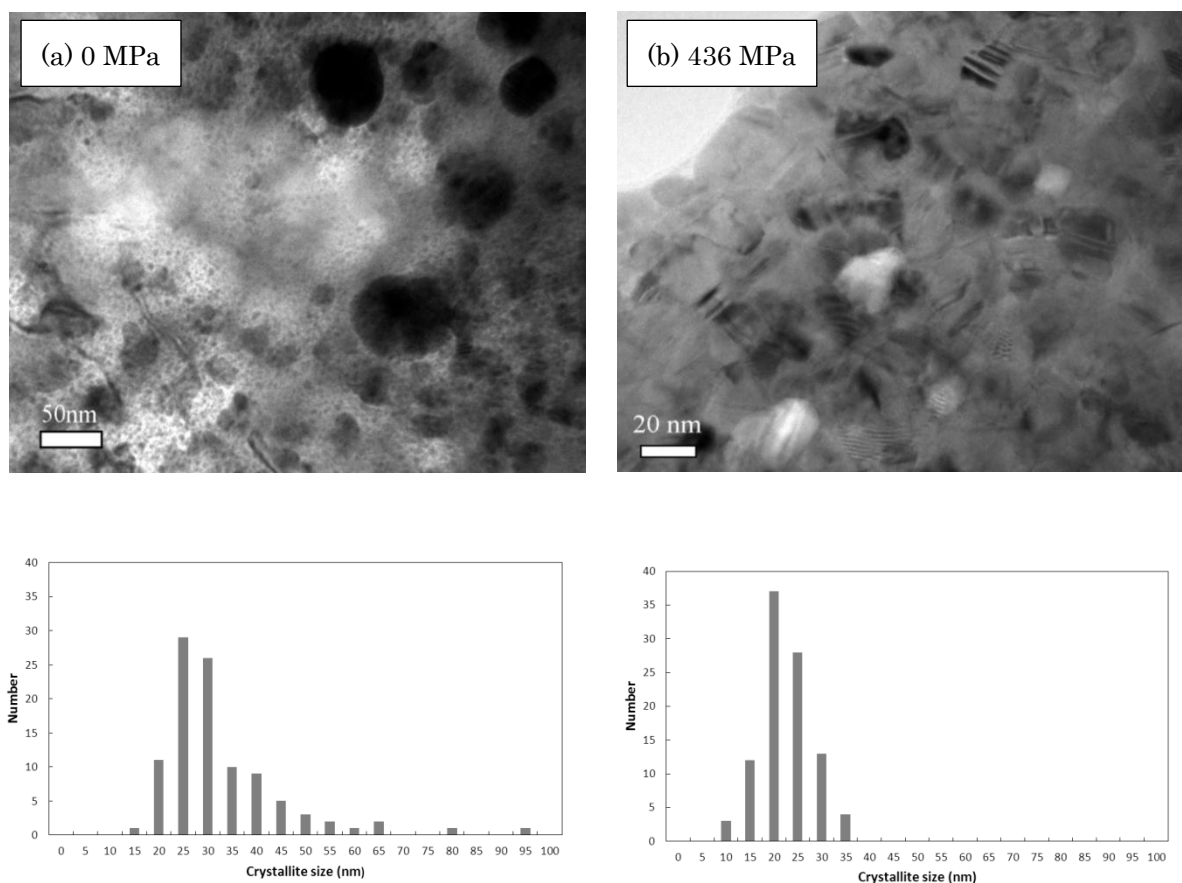


図 4-21 Ag₂O の TEM 写真及び結晶子径の分布。(a) : 0 MPa、(b) : 436 MPa

表 4.6 結晶子径の分布

Pressure (MPa)	Mean crystallite diameter (nm)	Standard deviation (nm)
0	35.35	12.38
436	20.04	5.46

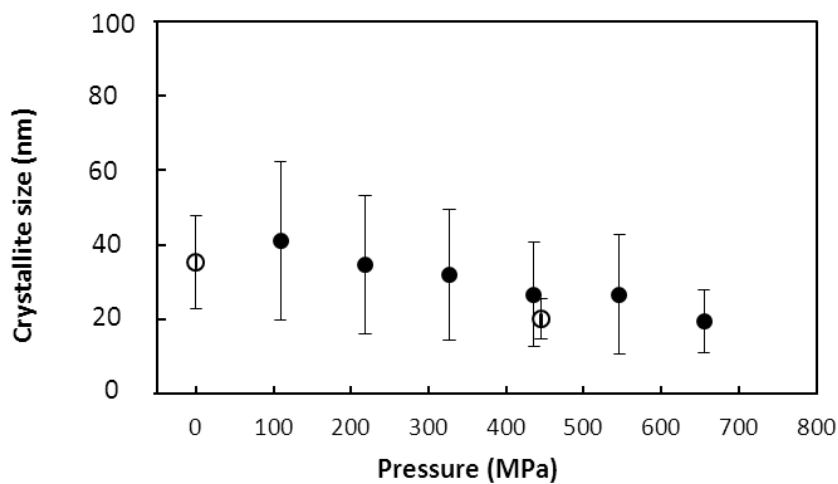


図 4-22 Williamson-Hall plot と TEM 写真から求めた結晶子径の比較
(●:Williamson-Hall plot , ○:TEM 写真)

TEM 分析結果のまとめを述べる。表 4.6 に示す様に、0 MPa では、平均結晶子径は約 35.4 nm であり、標準偏差は、約 12.4 nm でばらつきの大きい広がった分布であった。436 MPa では平均結晶子径は約 20.0 nm に減少しており、標準偏差は、5.5 nm で、ばらつきが減少し均一な結晶子径となっていた。プレス圧縮により再結晶化が起こり、界面エネルギーの小さい方向に、すなわち粒径が均一化する方向に再結晶化が進んだためではないかと考えられる。図 4-22 に示す様に、Williamson-Hall plot から求めた結晶子径との比較では、実験誤差の範囲内で一致した。

第5章 熱分析の結果と議論

5.1 熱機械分析(TMA)の測定結果

試料は、 Ag_2O 粉末を 0 ～751 MPa のプレス圧力範囲でプレスして作製した。熱膨張の測定には、TMA 装置としてリガク製熱機械分析装置 (Thermo mechanical analyser : TMA-8310)を用いた。測定条件は、窒素雰囲気 200 ml/min 中で、測定温度範囲は 30℃～200℃までとし、200℃まで加熱した後、100℃まで冷却した。加熱、冷却温度レートは、10℃/min 一定とした。膨張棒には、直径が 3.5 mm の石英棒を使用した。

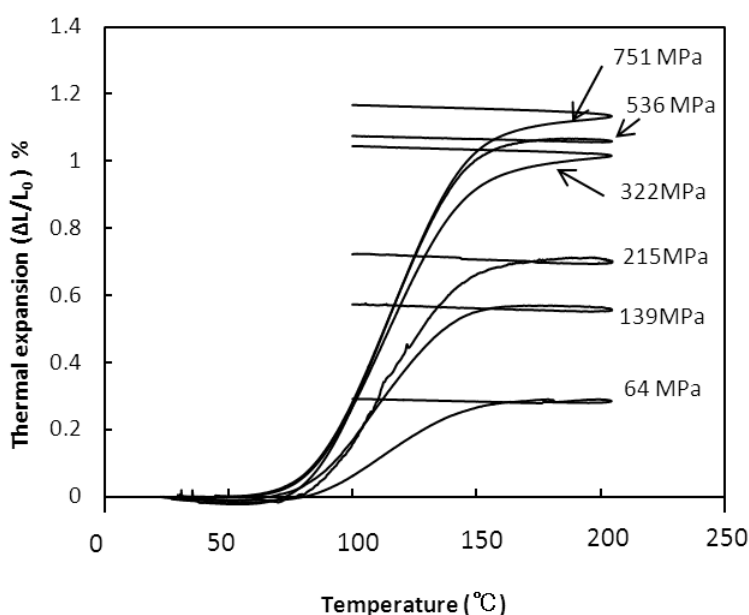


図 5-1 各プレス圧力に対する熱膨張率の温度変化

TMA で測定した熱膨張率の結果を図 5-1 に示す。熱膨張率は $\Delta L/L_0$ であり、ここに、 ΔL はプローブの変位を表し L_0 は初期試料厚を示す。温度が上昇するに従い試料が膨張することが見出され、熱膨張率は温度の上昇により増加した。また、膨張率は、プレス圧力の増加に従い増加する傾向が見られた。熱膨張はどのプレス圧力に対しても約 70℃付近から始まり、そして約 170～180℃以上になると一定値になっている。200℃からの冷却時には、膨張したままの値が維持され変化は見られなかった。膨張率は、300 MPa 以上では 1% 以上の値となっており、通常物質と比べ非常に大きな値となっている。

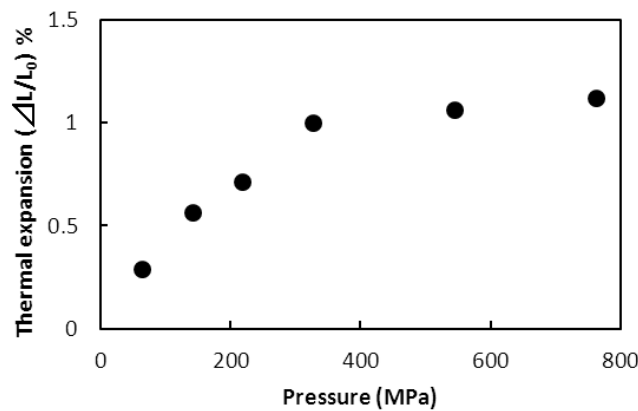


図 5-2 200℃でのプレス圧力による熱膨張率

200℃における熱膨張率と各プレス圧力との関係を図 5-2 に示す。プレス圧力が 300 MPa 付近までは一定して増加している。300 MPa 付近以上では、徐々に飽和し、一定値になる傾向が見られた。この膨張率のグラフは第 4 章で示したプレス圧力による歪のグラフと同様の傾向を示している。

第 4 章の X 線回折の結果により、200℃でアニールした試料(アニール有試料)では歪が 1/2 程度に減少していた。歪の大きさと熱膨張率が関係しているとする、アニール有試料では熱膨張は小さくなるあるいは、ほとんど起こらないのではないかと考えられる。そこでアニール有試料の TMA を測定することにした。試料は、218 MPa と 655 MPa の圧力でプレスした試料を用いた。アニール条件は、他の実験におけるアニール有試料と同じ条件とし、真空封入して 200℃で 3 時間アニールを行い、室温まで徐冷したものを使用した。TMA の測定条件は、アニール無し試料の場合と同様とした。測定結果を図 5-3 に示す。

アニール有試料では熱膨張は起こらなかった。アニール有試料では、Williamson-Hall plot から、歪は 0 にはなっておらず 1/2 程度残留していた。アニール後の歪は熱膨張には寄与しないことが考えられる。

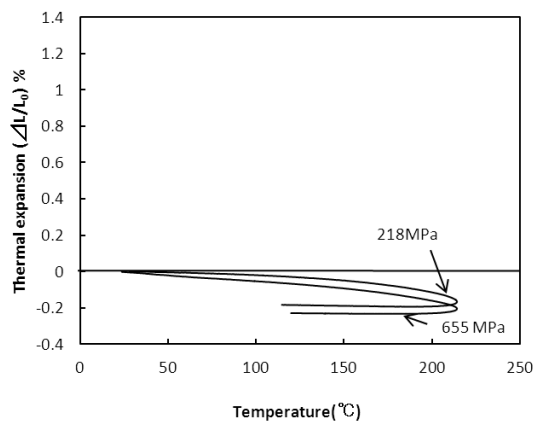


図 5-3 アニール有試料に対する TMA

歪が熱膨張の原因と考えると、試料中のすべての歪が熱膨張に寄与できるのではなく、歪の 1/2 程度のみが熱膨張を引き起こしているものと考えられる。熱による歪の解放が熱膨張の原因と考えるならば、アニール無し試料の歪の値からアニール有試料の歪を引いた値が、熱膨張率の大きさに関係すると予想される(図 5-4)。歪の解放が熱膨張に比例しているとする、この差のグラフは熱膨張率のグラフと同じ形状になるはずである。

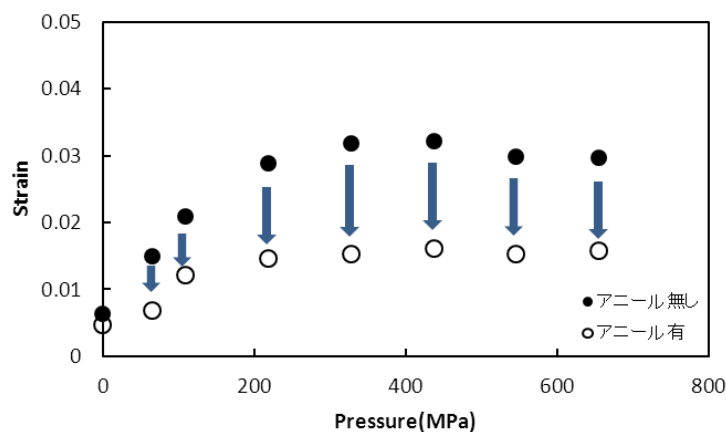


図 5-4 アニール無し試料の歪の値とアニール有試料の歪の差
(●：アニール無し試料、○：アニール有試料)

図 5-5 に、アニール無し試料の歪の値からアニール有試料の歪を引いた値をプロットしたグラフを示す。プレス圧力が 300 MPa 程度までは歪の値は上昇し、それ以上では飽和し、ほぼ一定値になっている。この傾向は図 5-2 の TMA 測定による熱膨張率の傾向とよく一致しており、試料中の歪が熱によって解放され、解放された歪により熱膨張が引き起こされているという考えを支持している。今後、更に詳しく検討し、歪が 1/2 程度に減少する

原因や結晶子径が増加する原因等を明確にしたい。

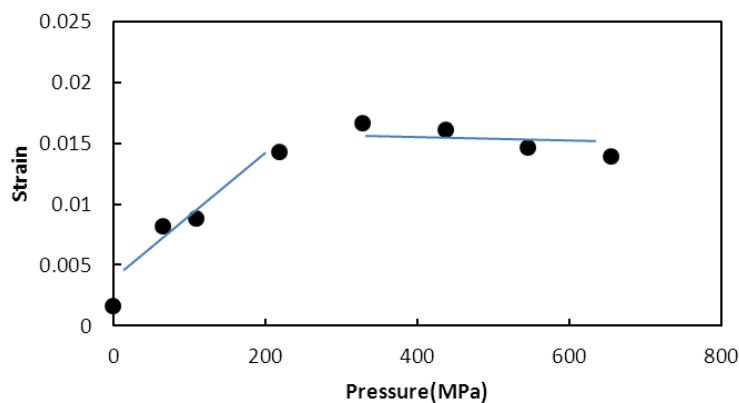


図 5-5 アニール無し試料とアニール有試料の歪の差

アニール有試料では、むしろ僅かながら収縮する傾向がみられる(図 5-3)。200℃を超えると、収縮が大きくなることが予想される。そこで、200℃以上における TMA 測定を行った。設定温度を 300℃として、他の測定条件は同じにして測定を行った。測定試料は、218 MPa と 655 MPa でプレスしたアニール無し及びアニール有り試料に対し測定を行った(図 5-6)。

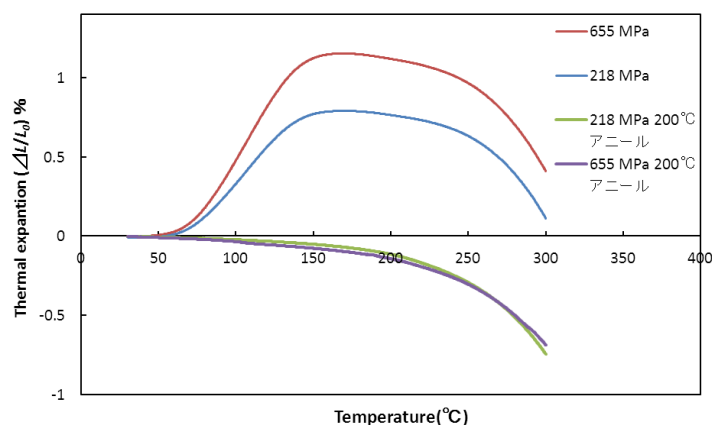


図 5-6 各試料に対する収縮

200℃を超えると徐々に収縮率が大きくなり 250℃以上では急激に収縮している。200℃以上ではアニール無し試料とアニール有試料が同様の傾向を示している。また、プレス圧力を変えても同じ収縮傾向を示しており、この収縮が同じ原因によって引き起こされていることを示唆している。

5.2 熱重量測定 (TG)

分解が熱膨張と関係しているとする、試料の重量に変化が生じるはずである。TG 分析を行い、重量の変化をみることで分解の傾向を探り、熱膨張との関係を考察する。

試料は、 Ag_2O 粉末を 0 ～ 655 MPa の圧力範囲でプレスして作製した。TG 装置としては、リガク製の熱重量測定装置 (Thermo gravimetry analyzer : TG-8120) を用いた。測定条件は、窒素雰囲気 200 ml/min 中で、測定温度範囲は 30℃～300℃までとし、300℃まで加熱した後、100℃まで冷却した。加熱、冷却温度レートは、10℃/min に一定とした。標準試料として Al_2O_3 (10 mg) 粉末を使用した。0 MPa、218 MPa、655 MPa に対しては、同じ試料に対して 2 回測定し、一回加熱後の傾向も測定した。

図 5-7 に各プレス圧力に対する TG の測定結果を示す。100℃を超えたあたりからどのプレス圧力においても重量の減少が始まっている。徐々に減少率が増加し、170～180℃付近で急激に重量の減少が見られ、200℃以上では、緩やかな減少に変わっている。重量減少が大きいということは、分解量が増加していると考えることができる。プレス圧力の増加により分解量が増加すると考えられる。

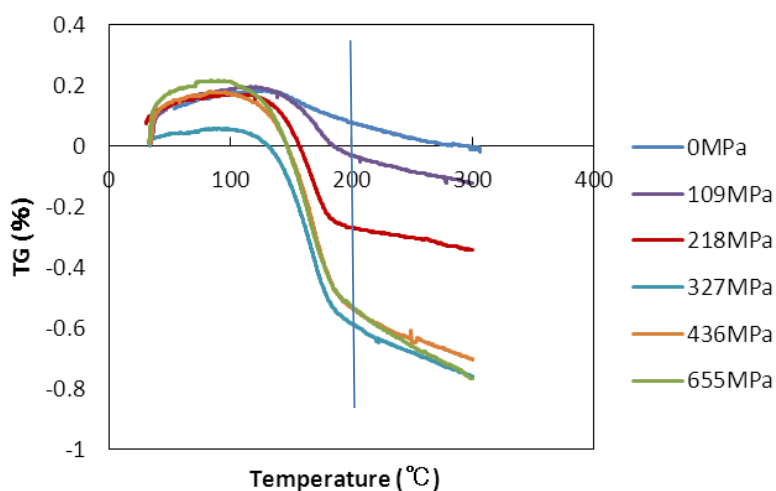


図 5-7 各プレス圧力に対する TG

図 5-8 に、200℃におけるプレス圧力に対する TG の減少量を示す。減少量は、減少する前のピーク値から 200℃における値までの差を求めて各プレス圧力に対して求めた。プレス圧力が増加するに従い TG の減少量も増加し 300 MPa 程度からはほぼ一定値となった。この傾向は TMA 測定におけるプレス圧力による熱膨張率の傾向とよく一致している。

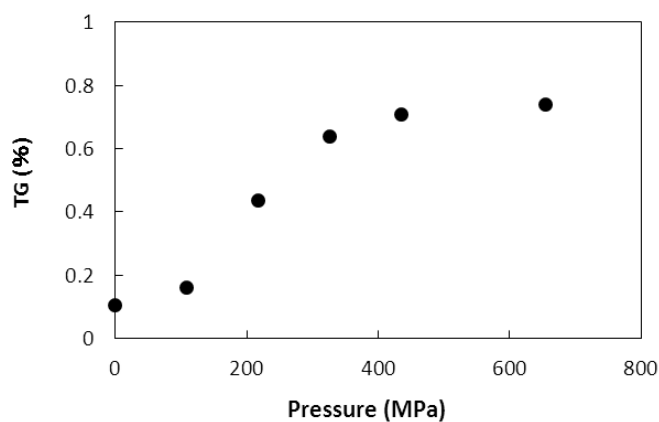


図 5-8 200°Cにおけるプレス圧力に対する TG

同じ試料に対し 2 回目の測定を行った結果を図 5-9 に示す。2 回目の測定では重量の減少が見られなかった。これはアニールした試料で膨張が見られなかったことに対応させることができる。以上のことから、分解も TMA により測定された熱膨張に関係していることが推察される。

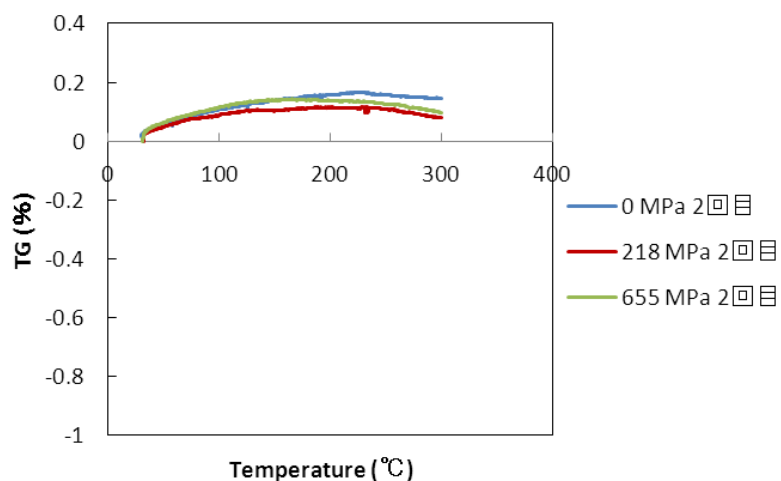


図 5-9 2 回目の TG 測定

熱分析から得られた結果のまとめを述べる。プレス圧縮した Ag_2O 試料における熱膨張について、TMA 測定及び TG 測定により研究を行った。その結果、TMA 測定からは、加熱することにより膨張が起こることを見出した。プレス圧力を増加させることにより、熱膨張率が増加することを明らかにできた。TG 測定からは、プレス圧力の増加に従い分解する

量が増加することが分かった。熱分析の結果と第4章の XRD 測定による結果を合わせて考察することにより、熱膨張には歪と分解が関係していることが推察される。

第 6 章 電気伝導度測定

6.1 温度補正

温度測定用熱電対の位置と試料を設置する位置とがずれて構成されているため、測定温度が実際の温度とはずれていることが予想された。実際の試料の温度は、測定されている温度よりも低くなっていることが考えられる。AgI の電気伝導度測定を行い、その結果を用いて温度補正を行った。温度補正は、式(6.1)を仮定して行った。

$$\text{試料の温度} = 0.76 \times (\text{測定温度} - \text{室温}) + \text{室温} \quad \text{----- (6.1)}$$

今回の測定では、室温は 10℃ 付近であったため、室温を 10℃ として計算した。751 MPa のプレス圧力で試料を作製し、周波数は 1000 Hz で測定した。図 6-1 に示す様に、電気伝導度としては 145℃ 付近から急激に上昇し始め、155℃ 位まで急激に上昇していた。155℃ 以上では上昇は止まり、0.35 S/cm 位で一定になっている。

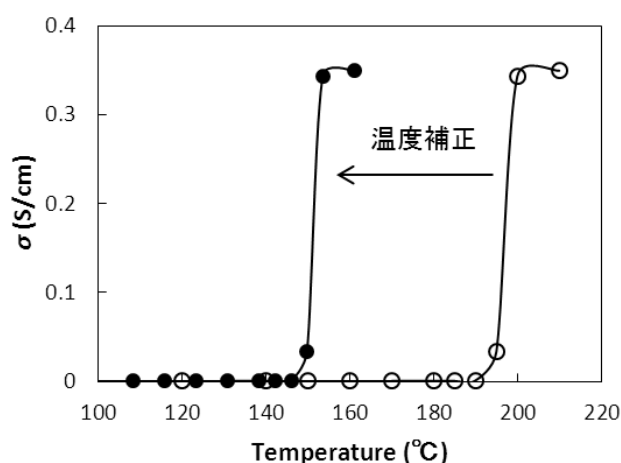


図 6-1 AgI における電気伝導度の温度補正

6.2 Ag₂O 電気伝導度測定結果

Ag₂O の電気伝導度に関しては、プレス圧力として 751 MPa と 65 MPa について検討した。各圧力に対し再現性を見るため 2 回実験を行った。温度補正は、AgI の測定で得られた補正データを用いて行った。

751 MPa で作製した試料については、図 6-2 に示す様に、電気伝導度が 143°C 付近から急激に上昇し始め、160°C 位まで急激に上昇していた。160°C の値としては 0.17 S/cm 程度であった。対数による図 6-3 から、155°C くらいから傾きが減少し一定値になる傾向が見られる。測定後の試料の形状には変化はなかった。

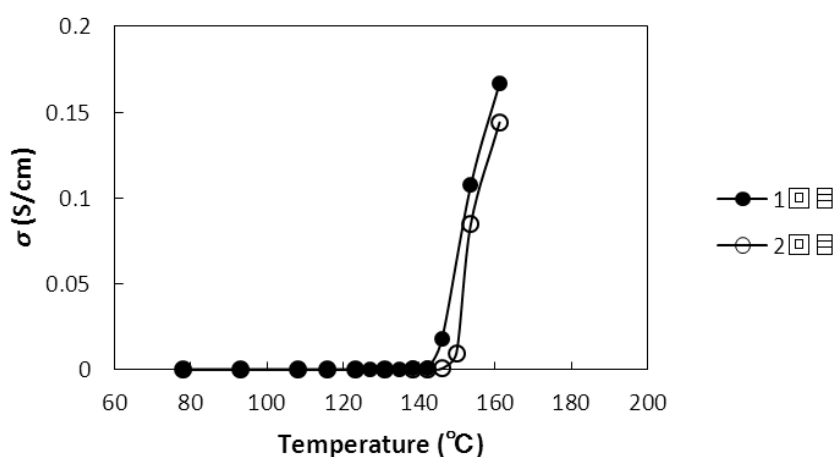


図 6-2 温度による電気伝導度の変化(751 MPa)

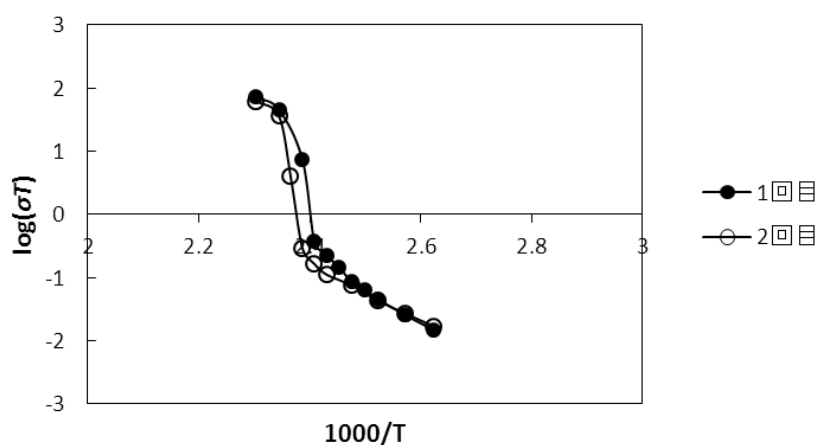


図 6-3 温度による $\log(\sigma T)$ の変化(751 MPa)

65 MPa で作製した試料については、図 6-4 に示す様に、電気伝導度としては 143℃付近から急激に上昇し始め、150℃位まで急激に上昇していた。155℃位から傾きが減少し一定値になる傾向が見られる。160℃の値としては 0.34 S/cm 程度であった。対数による図 6-5 から、150℃程度から傾きが減少し一定値になる傾向が見られる。

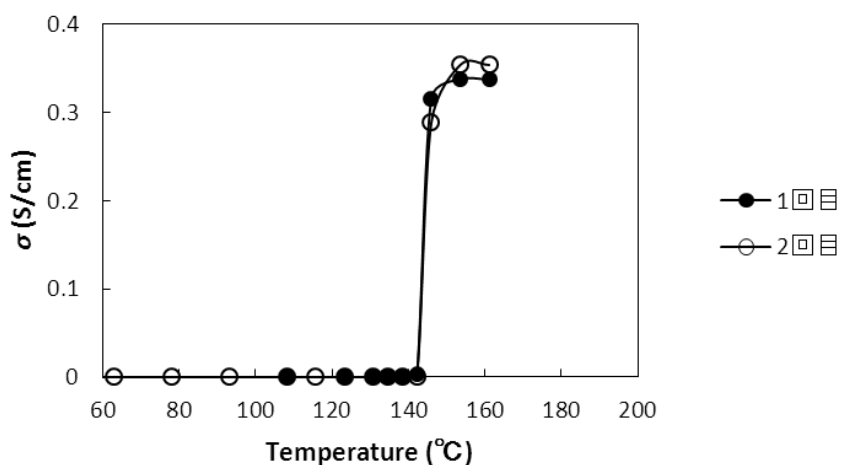


図 6-4 温度による電気伝導度の変化(65 MPa)

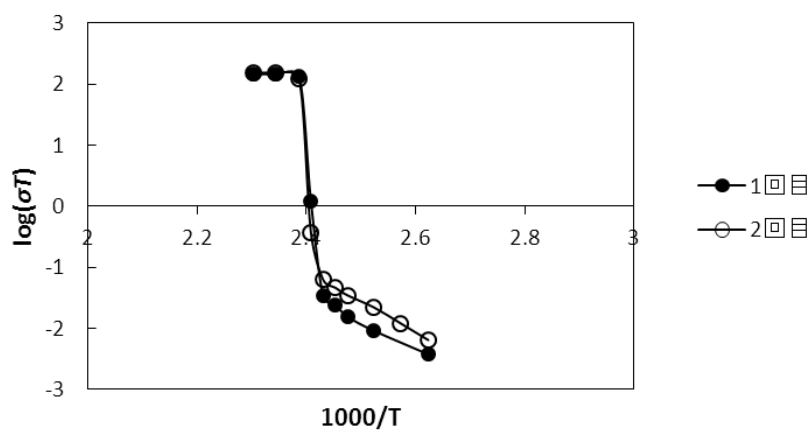


図 6-5 温度による $\log(\sigma T)$ の変化(65 MPa)

751 MPa と 65 MPa の電気伝導度の変化を比較する、図 6-6 に示す様に 65 MPa では急激に上昇し一定値に達しているが、751 MPa では傾きが小さく一定値に達しておらず、更に温度を上昇させることにより電気伝導度は増加することが予想される。

65 MPa では、751 MPa よりも大きな傾きを示している。低圧力の試料では反応しやすく、急激に金属化が進んで電流が流れやすくなったと考えられる。

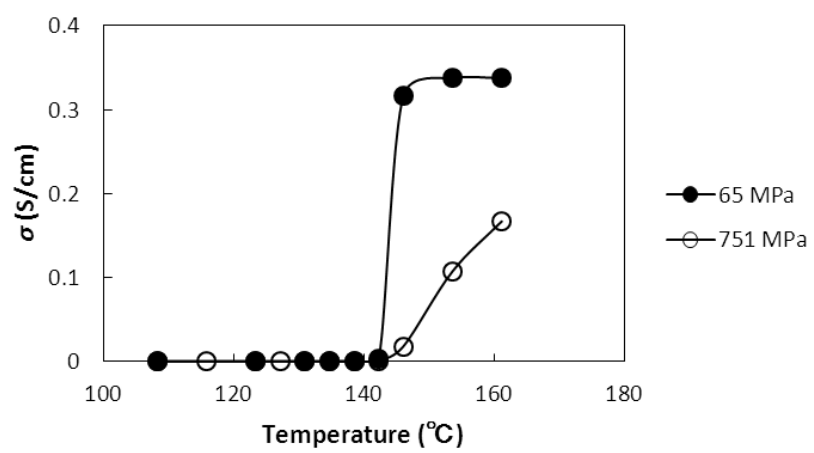


図 6-6 プレス圧力による電気伝導度の変化

6.3 Ag₂O の活性化エネルギー

751 MPa で作製した試料の活性化エネルギーを求めた。活性化エネルギーは、直線部分の拡大図から $\log(\sigma T)$ の傾きを求めて計算した(図 6-7)。

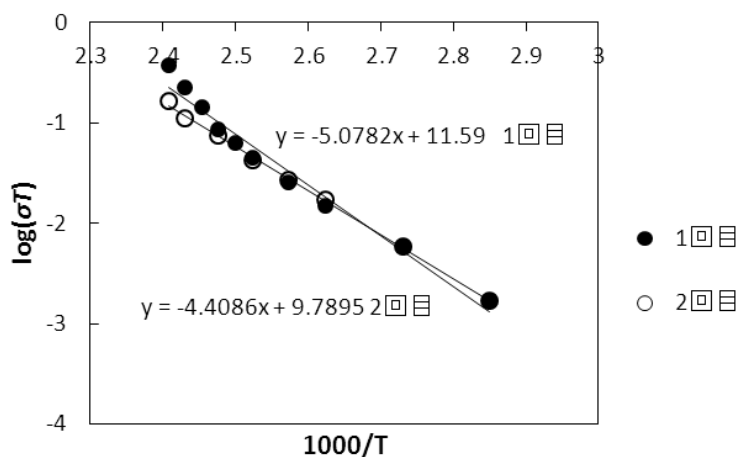


図 6-7 $\log(\sigma T)$ と $1000/T$ による傾き(751 MPa)

傾き(B) $=-5.078$ として計算すると、 $E = 1.007$ eVであった。2 回目も同様に計算し $E = 0.875$ eVとなり、平均すると $E = 0.941$ eVとなった。

65 MPa で作製した試料の活性化エネルギーを求めた。直線部分の拡大図を求め、それから $\log(\sigma T)$ の傾きを求めた(図 6-8)。

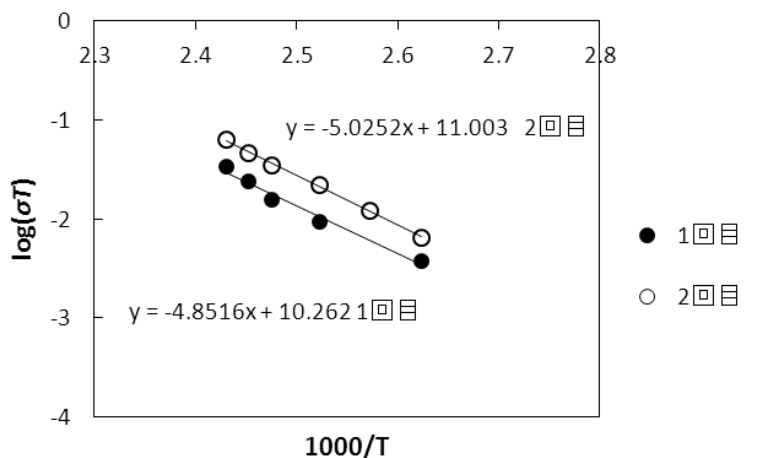


図 6-8 $\log(\sigma T)$ と $1000/T$ による傾き(65 MPa)

傾き(B) $=-4.852$ (1 回目) と傾き(B) $=-5.025$ (2 回目) を用いて活性化エネルギーを計

算し、平均値として $E = 0.980 \text{ eV}$ を得た。751 MPa に比べるとわずかに大きな値となっている。活性化エネルギーのまとめを表 6.1 及び図 6-9 に示す。活性化エネルギーのプレス圧力による依存性はみられなかった。

表 6.1 プレス圧力による活性化エネルギー

圧力(MPa)	751 (1 回目)	751 (2 回目)	65 (1 回目)	65 (2 回目)
活性化エネルギー(eV)	1.007	0.875	0.962	0.997
平均(eV)	0.941		0.980	

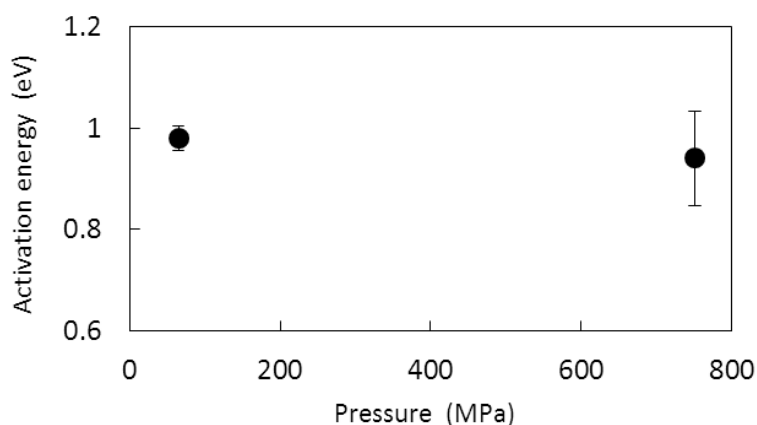


図 6-9 活性化エネルギーのプレス圧力依存性(65 MPa と 751 MPa)

電気伝導度の結論及び考察について述べる。143℃付近において電気伝導度が急激に上昇した。この温度付近で電気的な物性が変化するものと考えられる。おそらく、143℃付近までは物性的には半導体的であり、それ以上になると徐々に金属的性質になると考えられる。

電気伝導度の上昇が始まる温度は圧力によらず約 143℃で違いはなかった。プレス圧力が低い 65 MPa の試料では電気伝導度の上昇が急激であった。751 MPa では、傾きが小さくなだらかに上昇し、飽和に達するまでの温度も高くなっていると予想される。これは、プレス圧力が高くなると結晶状態が変わり、金属化が進みにくくなり、電気的な導通の変化が緩やかになったためではないかと考えられる。

活性化エネルギーについては、プレス圧力を一桁程度上昇させても変化は見られなかった。実験したプレス圧力範囲内においては、圧力依存性は無いと考えられる。今後、プレス圧力による電気伝導度上昇の違いについてどのような物理量が関係しているのか切り分け、明確にしていきたい。

第 7 章 Ag_2O の散漫散乱

7.1 Ag_2O の中性子回折実験と構造解析

中性子回折実験は、JRR-3 に設置されている高分解能粉末回折装置(High-Resolution Powder Diffractometer)によって行われた。 $\lambda=1.823 \text{ \AA}$ の熱中性子線を用い、試料の温度を 8 K 及び 295 K として回折強度の測定が行われた。中性子を Ag_2O 粉末に照射し、反射されてくる中性子の強度を測定する。8 K 及び 295 K の温度で測定された Ag_2O 粉末の回折強度の結果を図 7-1 に示す。

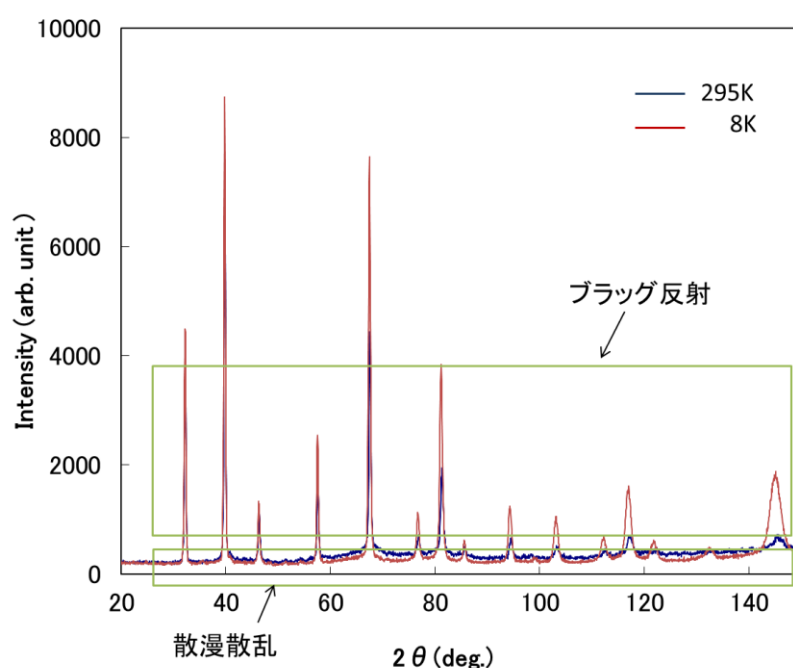


図 7-1 Ag_2O 粉末の回折強度(8 K および 295 K)

回折強度は鋭いピークのブラッグ反射と全体を押し上げているバックグラウンドから構成されている。散漫散乱による解析にはバックグラウンドを用いる。バックグラウンドには、特徴的な角度依存性があり熱振動に関する多くの情報が含まれている。バックグラウンドは振動的に波打っており、散漫散乱は原子の熱振動により大きく影響される。測定された回折強度について、散漫散乱を拡大して描いた図を図 7-2 に示す。

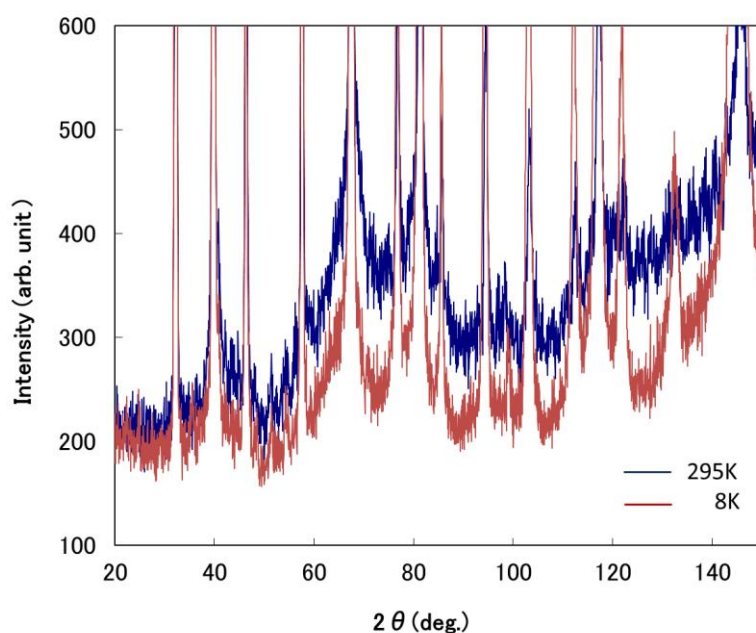


図 7-2 8 K と 295 K における散漫散乱の拡大図

いくつかの鋭いブラッグラインおよび振動的な散漫散乱は、8 K および 295 K の両方の測定で観測された。散漫散乱強度は、高温である 295 K において強く観測されている。振動的な散漫散乱のピークが $2\theta \sim 40^\circ$ 、 70° および 130° の付近で発生していた。10 K 付近の低温においては、CuI、AgBr および KBr のような秩序構造を持つイオン結晶では、散漫散乱強度の中に明瞭な振動する形状は観測されなかった^{10, 18)}。しかし、Ag₂O の散漫散乱強度においては、振動的な形状が 8 K でも明瞭に測定された。

原子の熱振動による熱相関効果を含む散漫散乱強度の理論的な取扱いは、すでに報告されている³⁹⁾。以下、散漫散乱強度の解析を行い、原子間の熱相関効果について温度依存性を検討する。

4.1.2 で述べた Ag₂O の構造モデルを用い、8 K 及び 295 K における回折強度に対しリートベルト解析を行った。295 K 及び 8 K に対する解析後のグラフを図 7-3 及び図 7-4 に示す。

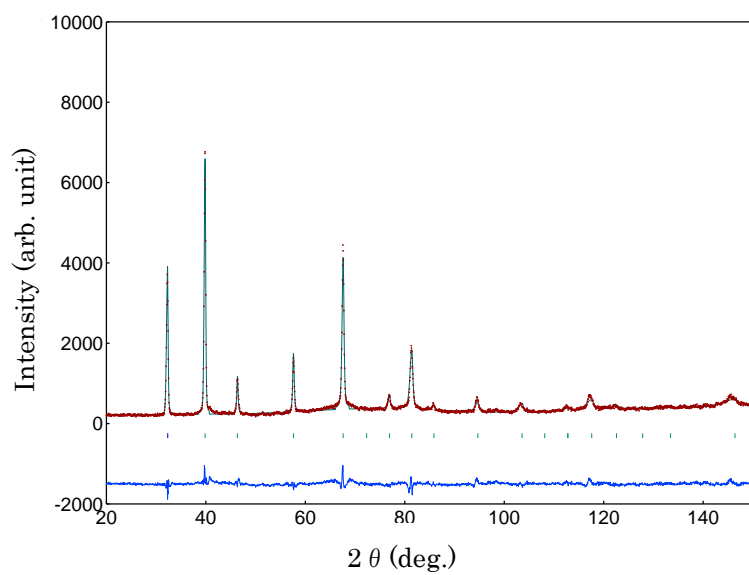


図 7-3 回折強度に対するリートベルト解析(295 K)

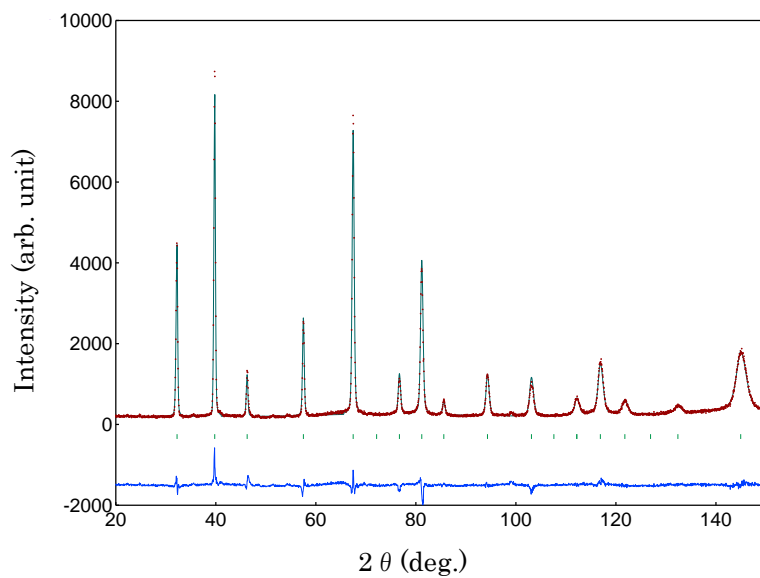


図 7-4 回折強度に対するリートベルト解析(8 K)

リートベルト解析から格子定数 a 及びデバイ-ワーラー温度パラメーター(B_{Ag} と B_{O})が決定される。解析を行い最適化された構造パラメーターを表 7.1 に示す。

表 7.1 Ag_2O の R 因子と各パラメータ (8 K と 295 K)

	8 K	295 K
a (Å)	4.7243(7)	4.7183(2)
B_{Ag} (Å ²)	1.13(3)	4.30(5)
B_{O} (Å ²)	1.53(3)	5.37(7)
R_{wp} (%)	8.27	8.49
R_e (%)	4.85	4.94
S	1.70	1.72

295 K において得られた格子定数 $a=4.7183(2)$ Å は、これまでの報告書の値 ($a=4.720(4)$ Å) とよく一致している⁴⁾。図 7-5 に示す様に、295 K での格子定数は、8 K のものより小さかった。これは、負の熱膨張による効果と考えられる(図 7-6)。デバイ・ワラー温度パラメーターについては、温度の上昇により増加していた(図 7-7)。温度の上昇により熱振動が激しくなっていると考えられる。

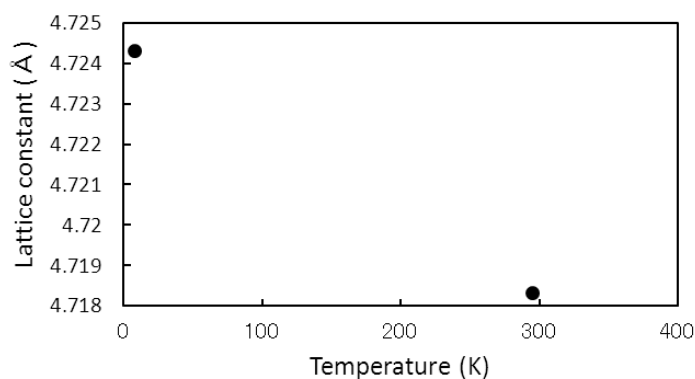


図 7-5 格子定数の温度依存性

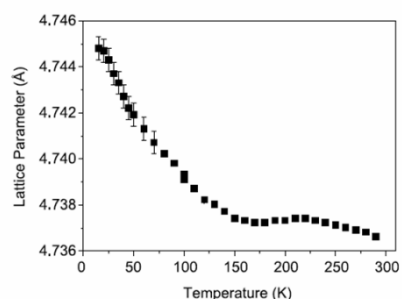


図 7-6 負の熱膨張 (参考文献 16 から引用)

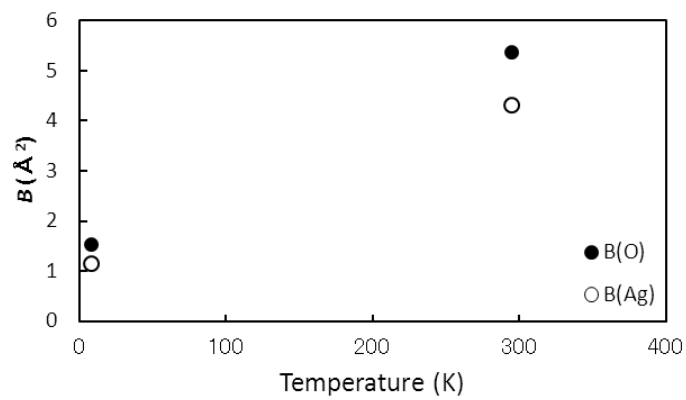


図 7-7 デバイ-ワラー温度パラメータ(B)の温度依存性

7.2 散漫散乱強度の解析

散漫散乱強度の解析の手順は、まず、リートベルト解析から求めた格子定数により原子間距離を決める。散漫散乱の一般式に各種パラメータ(n, Z, r)を代入し、測定データに合うように熱相関効果(μ) 及び定数を最適な値に決める。今回の解析においては、振動的散漫散乱における散乱強度は、散漫散乱強度の一般式(3.9) における熱相関効果を調整することによって近似することができた。Ag₂O における第 4 近接原子までの熱振動による熱相関効果を考慮した散漫散乱強度の計算を行った。原子数(n)及び原子間距離間(r)、配位数(Z)を表 7.2 及び表 7.3 に示す。

第 2 章で示した中性子回折に対する散漫散乱の一般式 (2.30) を用いて全バックグラウンドすなわち散漫散乱強度 I_B の計算を行う。一般式 (2.30) に Cuprite 構造のパラメータ(表 7.2)を代入し、展開した式を下に示す。

$$\begin{aligned}
 I_B = I_0 N_0 [& 4b_{Ag}^2 \{1 - \exp(-2M_{Ag})\} + 2b_O^2 \{1 - \exp(-2M_O)\} \\
 & + 16I_0 N_0 b_{Ag} b_O [\exp\{-(M_{Ag} + M_O)(1 - \mu_{1,Ag,O})\} \\
 & - \exp\{-(M_{Ag} + M_O)\}] \frac{\sin(Qr_{1,Ag,O})}{Qr_{1,Ag,O}} \\
 & + 48I_0 N_0 b_{Ag}^2 [\exp\{-2M_{Ag}(1 - \mu_{2,Ag,Ag})\} \\
 & - \exp(-2M_{Ag})] \frac{\sin(Qr_{2,Ag,Ag})}{Qr_{2,Ag,Ag}} \\
 & + 48I_0 N_0 b_{Ag} b_O [\exp\{-(M_{Ag} + M_O)(1 - \mu_{3,Ag,O})\} \\
 & - \exp\{-(M_{Ag} + M_O)\}] \frac{\sin(Qr_{3,Ag,O})}{Qr_{3,Ag,O}} \\
 & + 16I_0 N_0 b_O^2 [\exp\{-2M_O(1 - \mu_{4,O,O})\} - \exp(-2M_O)] \frac{\sin(Qr_{4,O,O})}{Qr_{4,O,O}} \\
 & + I_0 N_0 (4\sigma_{inc(Ag)} + 2\sigma_{inc(O)}) + C
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

干渉性散乱長及び非干渉性散乱断面積は、それぞれ、 $b_{Ag}=0.5923 \times 10^{-12}$ cm、 $b_O=0.5805 \times 10^{-12}$ cm 及び $\sigma_{inc(Ag)}=0.580 \times 10^{-24}$ cm²、 $\sigma_{inc(O)}=0.0008 \times 10^{-24}$ cm² とした⁴⁰⁾。

表 7.2 Ag_2O 結晶における各パラメータ

対応原子	パラメータ数値
n_{Ag}	4
n_{O}	2
$Z_{1,\text{Ag},\text{O}}$	2
$Z_{2,\text{Ag},\text{Ag}}$	12
$Z_{3,\text{Ag},\text{O}}$	6
$Z_{1,\text{O},\text{Ag}}$	4
$Z_{3,\text{O},\text{Ag}}$	12
$Z_{4,\text{O},\text{O}}$	8

表 7.3 原子間距離間及び配位数

	8 K		295 K	
	Z	$r(\text{\AA})$	Z	$r(\text{\AA})$
Ag-O	2	2.045	2	2.043
-Ag	12	3.341	12	3.336
-O	6	3.917	6	3.912
O-Ag	4	2.045	4	2.043
-Ag	12	3.917	12	3.912
-O	8	4.092	8	4.086

Ag_2O に関して 295 K 及び 8 K に対し、測定された中性子回折強度(黒い実線)、計算による散漫散乱強度(赤い実線)を図 7-8 及び図 7-9 にそれぞれ示す。

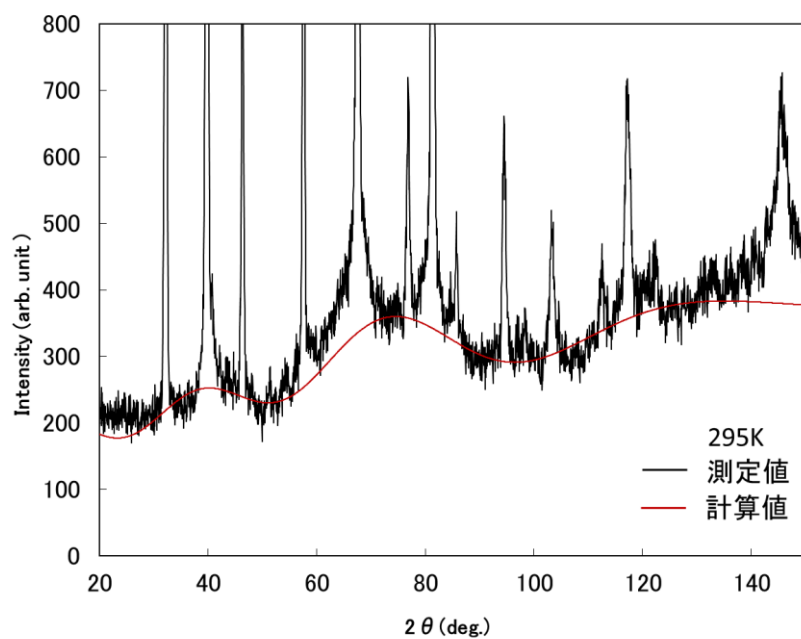


図 7-8 中性子回折強度と散漫散乱計算値(295 K)

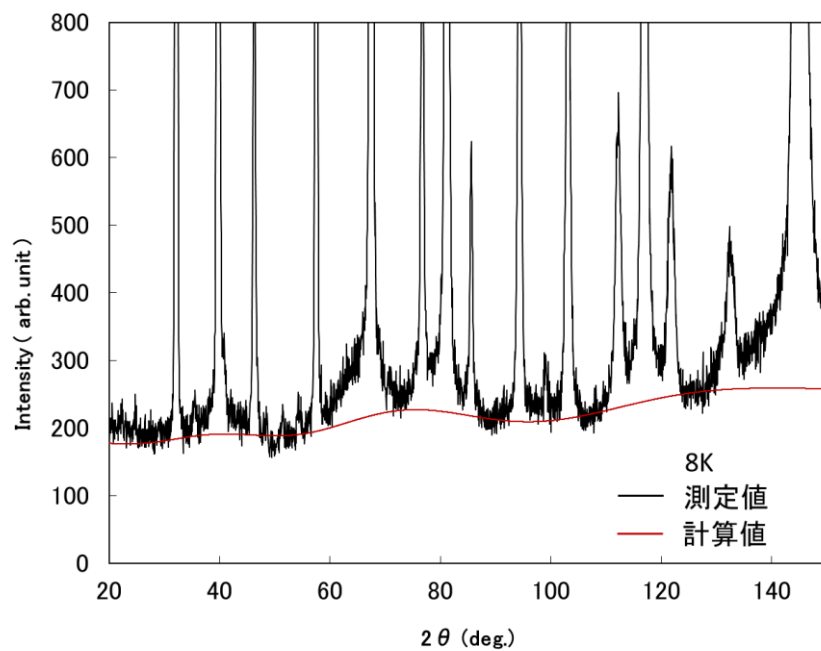


図 7-9 中性子回折強度と散漫散乱計算値(8 K)

295 K および 8 K における振動的な散漫散乱強度の計算による各振動要素は、図 7-10 及び図 7-11 にそれぞれ示される。

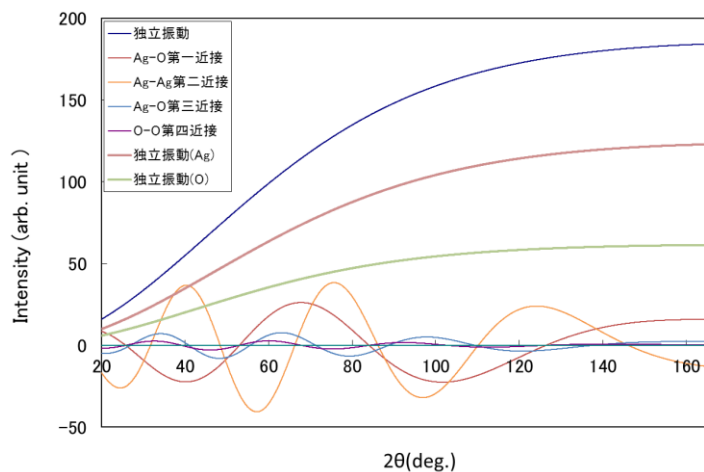


図 7-10 振動的な散漫散乱の各振動要素(295 K)

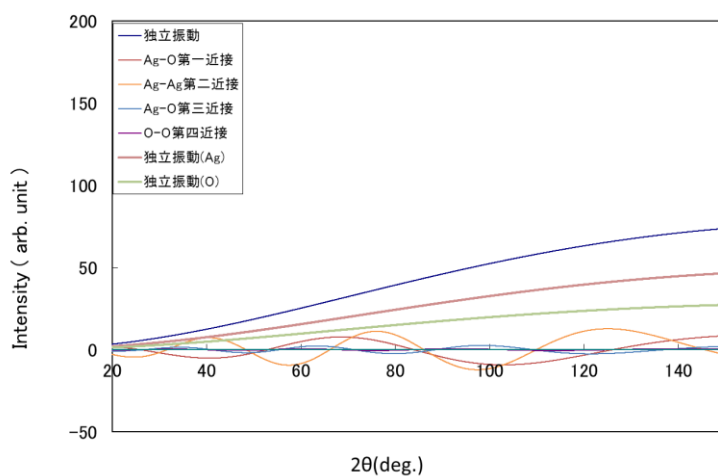


図 7-11 振動的な散漫散乱の各振動要素(8 K)

図 7-10 及び図 7-11 における Ag (独立振動)および O (独立振動)は、一般式(3.9)の第一項に対応する。散漫散乱強度における振動的な部分は第一近接原子(Ag-O)及び第二近接原子(Ag-Ag)の熱振動による熱相関効果の重ね合わせによって定性的に説明できることがわかる。散漫散乱の計算を行うことにより、振動のピークを予想することができる。295 K および 8 K における振動的な散漫散乱のピークは、 $2\theta \sim 40^\circ, 70^\circ$ および 130° 付近に現れる。最的なフィッティングを行うことで得られた熱相関効果を表 7.4 に示す。

表 7.4 8 K 及び 295 K の熱相関効果

	8 K	295 K
	μ	μ
Ag-O	0.73(12)	0.85(5)
-Ag	0.32(4)	0.65(3)
-O	0.15(13)	0.20(10)
O-Ag	0.73(12)	0.85(5)
-Ag	0.15(13)	0.20(10)
-O	0.01(25)	0.03(22)

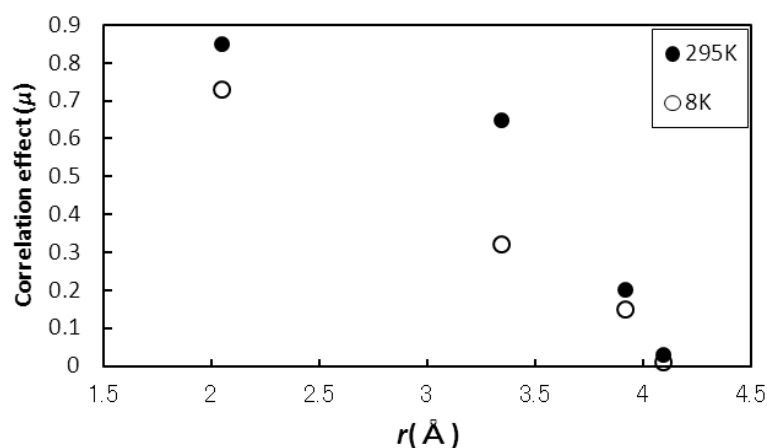


図 7-12 原子間距離による熱相関効果

表 7.4 及び図 7-12 において、 Ag_2O の熱相関効果は、 $\text{ZnSe}^{41)}$ 及び $\text{Cu}^{42)}$ と同様に、原子間距離が増加すると減少する。 Ag_2O の熱相関効果の値は 8 K において、原子間距離間 $r \sim 2.0 \text{ \AA}$ に対し約 0.7 であり、 $r \sim 3.3 \text{ \AA}$ に対しては約 0.3 である。本研究により低温における Ag_2O の熱相関効果の値は、図 7-12 に示す様に、295 K の値に近い大きな値であることが分かった。他の物質では、低温においては室温よりも非常に小さい値となる。

力定数を求めるには、リートベルト解析で求めたデバイ-ワラー温度パラメーター(B)及びフィッティングから決めた熱相関効果(μ)を用いて原子の平均二乗変位を求める。そして、平均二乗変位と力定数との関係式から力定数を求める。295 K において得られた Ag_2O の第一近接原子の力定数は、

$$\begin{aligned}
\langle \Delta u_{ss'}^2 \rangle &= \frac{1}{8\pi^2} (B_s + B_{s'}) (1 - \mu_{ss'}) \\
&= \frac{1}{8\pi^2} (4.30 + 5.37) (1 - 0.85) \\
&= 0.01837 \\
\alpha &= \frac{k_B T}{\langle (\Delta u)^2 \rangle} \tag{7.2} \\
&= \frac{1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 295 \text{ K}}{0.01837 \text{ \AA}^2} \\
&= 2217077 \times 10^{-23} \text{ J/\AA}^2
\end{aligned}$$

1J = 6.241×10^{18} eVであるので

$$\alpha_{\text{Ag-O}} = 1.37 \text{ eV/\AA}^2$$

となる。他の力定数についても同様に計算される。295 Kにおける Ag_2O の第二及び第三近接原子による力定数は、それぞれ、 $\alpha_{\text{Ag-Ag}} = 0.66 \text{ eV/\AA}^2$ 及び $\alpha_{\text{Ag-O}} = 0.26 \text{ eV/\AA}^2$ である。295 Kにおける Ag_2O の第一近接原子の力定数は、 ZnSe (6.16 eV/\AA^2) 及び Cu (5.58 eV/\AA^2) のものより小さいが、 KBr (1.45 eV/\AA^2) の力定数とはほぼ等しいことがわかった(図 7-13)。

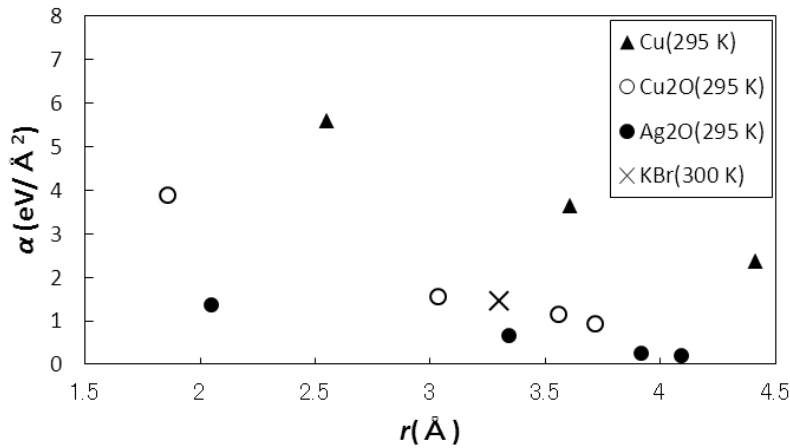


図 7-13 原子間距離による力定数

Ag_2O の構造はシンクロトロン X 線および粉末中性子回折法によって研究されてきた。これらの研究においては、デバイ・ワーラー温度パラメーターは低温で非常に大きな値であった。従来の研究結果は、我々の得た今回の結果と一致している。しかしながら、我々は、 Ag_2O において 35 K 以下における第一次の相転移に対する証拠を測定することはできなかった。図 7-1 において、8 K および 295 K で測定された回折パターンを比較検討したが、8K において特別なブラッグラインは観測されなかったからである。低温においては、デバイ・ワーラー温度パラメーターに対し二つの影響があるのかもしれない。一つは、原子の実

際の熱振動であり、もう一つは、原子の平均位置からの静的変位である。これら 2 つの影響は、回折および弾性散乱測定によって分離されるであろうと考えられる⁴³⁾。

散漫散乱に対する解析結果のまとめを述べる。中性子回折法により 8 K および 295 K で測定された Ag₂O 粉末の回折強度の結果を解析した結果、Ag₂O において振動的な散漫散乱強度が 8 K および 295 K の両方で観察された。中性子散漫散乱強度は原子の熱振動の熱相関効果を最適化することで説明された。そして、Ag₂O における近接原子の熱相関効果は低温でさえ大きいことを明らかにできた。室温の第一近接原子の力定数は、KBr の値とほぼ等しい値であることが分かった。

第 8 章 まとめと今後の課題

8.1 まとめ

本研究のまとめとして、各章の結論を全体にわたり概括する。

第 4 章の X 線回折測定と構造解析に関しては、アニール無し試料において、プレス圧力を上昇させることにより、残留効果として X 線プロファイルにおいてブラッグラインの半値幅がどの回折ピークにおいても広がる傾向があることを明らかにできた。格子定数においては、明確なプレス圧力依存性はみられなかった。アニール有試料については、アニール無し試料に比べると、どの回折ピークについてもブラッグラインの半値幅は狭く鋭いピークとなることを観測した。アニール有試料では格子定数が増加することを確認し、アニール無し試料に比べ、どのプレス圧力においても、0.02 Å 程度増加することが分かった。

Williamson-Hall plot においては、アニール無し試料及びアニール有試料に対して XRD 測定を用いて研究を行った。アニール無し試料では、積分幅はプレス圧力に依存しており、圧力が高くなるほど積分幅が広がる傾向であることをつかんだ。Williamson-Hall plot から、アニール無し試料の場合、歪はプレス圧力が 300 MPa 程度までは、比例して増加する傾向があり、300 MPa 以上のプレス圧力では、ほぼ一定の値となることを明らかにできた。結晶子径はプレス圧力によりわずかに比例して減少する傾向である結果を得た。アニール有試料に対しては、積分幅は、アニール無し試料の場合と同様に、プレス圧力が高くなるほど積分幅が広がる傾向であった。アニール無し試料の場合よりも積分幅は狭くなり、強度も増した。Williamson-Hall plot から、どのプレス圧力においてもアニール無し試料の場合よりも歪が 1/2 程度に減少すること及び結晶子径が増加することを明らかにできた。

TEM 分析を行い結晶子径の分布を求め、Williamson-Hall plot から求めた結晶子径と比較した。プレス圧力を増加させることにより平均結晶子径は、減少する傾向にあり、標準偏差も減少することを明らかにできた。理由として、プレス圧縮による再結晶化が起これ、界面エネルギーの小さい方向、すなわち結晶子径が均一化する方向に再結晶化が進んだことが考えられる。Williamson-Hall plot から求めた結晶子径とは良く一致し、Williamson-Hall plot の信頼性を確認できた。

第 5 章の熱分析については、プレス圧縮した Ag₂O 試料における熱膨張に対し TMA 測定及び TG 測定を行い XRD 測定結果と合わせて議論した。TMA 測定の結果から、加熱により通常の物質よりも非常に大きな熱膨張を引き起こすことを見出し、プレス圧力の増加により熱膨張率が増加することを明らかにした。TG 測定の結果からは、分解がプレス圧力に依存して増加することを確認でき、TMA 測定による熱膨張と歪及び分解との関連性について考察できた。

第 6 章の電気伝導度のプレス圧力依存性については、プレス圧力が低い 65 MPa の試料では電気伝導度上昇が急激であり、751 MPa では、なだらかな上昇を示し、飽和に達する温度も高くなることを見出した。活性化エネルギーについては、プレス圧力依存性が無い

ことが分かった。

第 7 章における Ag_2O の散漫散乱に関しては、高分解能粉末回折装置によって 8 K および 295 K で測定された回折強度データに対し散漫散乱強度の解析を行った。振動的な散漫散乱強度が 8 K および 295 K の両方で観察され、中性子散漫散乱強度は原子の熱振動の熱相関効果を最適化することで説明できた。 Ag_2O における近接原子の熱相関効果は低温においても大きいことが明らかにできた。

以上、本研究により、プレス圧縮された Ag_2O 試料では、残留効果としてブラッグラインの半値幅が広がる傾向があること、歪には強いプレス圧力依存性があり、300 MPa 程度で一定値になることを明らかにした。TEM 観察からは、Williamson-Hall plot で求めた結晶子径と良く一致することを確認できた。熱分析により、プレスされた Ag_2O 試料が非常に大きな熱膨張率を有すること、その熱膨張率が、プレス圧力に強く依存し 300 MPa 程度で一定値になることを見出した。更に、散漫散乱を分析することにより、 Ag_2O においては、振動的な散漫散乱強度が 8 K および 295 K の両方で観測され、近接原子の熱相関効果の値が、他の物質とは異なり低温においても大きいことを明らかにした。

8.2 今後の課題

今回の研究により、いくつかの結果を得ることができたが、更なる研究課題が残されている。

今回の研究では、材料として Ag_2O について検討した。他の Cuprite 構造である Cu_2O についても研究し比較することが望ましい。また、プレス装置の能力制限から、751 MPa までの検討を行ったが、更に高いプレス圧力での実験が期待される。アニール温度については、今回は 200°C のみで行ったが、他の中間的温度やより高温での検討を行い、傾向をつかむことは重要と考える。TMA による熱膨張測定においては、微視的なレベルから熱膨張を理論的に説明すること及び 200°C 以上での現象に興味を持たれる。散漫散乱による研究においては、散漫散乱のプレス圧力依存性に関する実験を行い、今回の X 線回折の結果と比較し議論することで、新たな関係性が見出されるものと期待される。

謝辞

本研究を行うにあたり終始ご指導をくださいました佐久間 隆教授に深くお礼申し上げます。またご多忙中にもかかわらず学位授与審査を行っていただいた高橋東之教授、藤原高德教授、平出哲也教授に深く感謝いたします。また、有益なご助言をいただきました友田 陽教授、野口高明教授、桑原慶太郎准教授に心より感謝いたします。

本研究を行うにあたりお世話になった事務の方々及び本研究室の方々に厚くお礼申し上げます。最後に、いつも心配してくれた両親と姉に感謝いたします。

参考文献

- 1) D. F. Smith, G. R. Graybill, R. K. Grubbs and J. A. Gucinski: J. Power Sources **65** (1997) 47.
- 2) 「超イオン導電体」星埜禎男（大槻義彦編「物理学最前線 28」共立出版（1991）.
- 3) H. Takahashi, N. Rikitake, T. Sakuma and Y. Ishii: Solid State Ionics **168** (2004) 93.
- 4) T. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. **15** (1960) 2018.
- 5) W. H. Hall: Proc. Phys. Soc. **A62** (1949) 741.
- 6) A. Kato and Y. Anju: J. Amer. Chem. Soc. **55** (1972) 25.
- 7) S. P. Srivastava, R. C. Srivastava and S. D. Pandey: J. Phys. Soc. Jpn. **43** (1977) 1463.
- 8) A. Werner and H. D. Hocheimer: Phys. Rev. **B 25** (1982) 5929.
- 9) G. Beni, P.M. Platzman: Phys. Rev. **B14** (1976) 1514.
- 10) M. Arai, T. Shimoyama, T. Sakuma, H. Takahashi and Y. Ishii: Solid State Ionics **176** (2005) 2477.
- 11) Takashi Sakuma, Tomotaka Shimoyama, Khairul Basar, Xianglian, Haruyuki Takahashi, Masaji Arai, Yoshinobu Ishii: Solid State Ionics **176** (2005) 2689.
- 12) T. Sakuma: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 4150.
- 13) T. Sakuma: B. Electrochem. **11** (1995) 57.
- 14) Masaji Arai, Keiichi Ohki, Mamoru Mutou, Takashi Sakuma, Haruyuki Takahashi, and Yoshinobu Ishii: J. Phys. Soc. **70** (2001) 250.
- 15) S. a Beccara, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, A. Sanson and F. Rocca: Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 025503.
- 16) B. J. Kennedy, Y. Kubota and K. Kato: Solid State Commun. **136** (2005) 177.
- 17) G. Artioli, M. Dapiaggi, P. Fornasini, A. Sanson, F. Rocca and M. Merli: J. Phys. Chem. Solids **67** (2006) 1918.
- 18) T. Sakuma, Xianglian, N. Shimizu, S. R. Mohapatra, N. Isozaki, H. Uehara, H. Takahashi, K. Basar, N. Igawa, O. Kamishima: Solid State Ionics **192** (2011) 54.
- 19) 宇野良清、津屋昇、森田章、山下次郎（共訳）：キッテル固体物理入門（上）第4版，丸善株式会社（昭和53年）.
- 20) 桜井敏雄：X線結晶解析，裳華房（1999）.
- 21) 中井泉、泉富士夫：粉末X線回折の実際・リートベルト法入門、朝倉書店（2006）.
- 22) 松村源太郎訳：カリティ X線回折要論 第17版，株式会社アグネ（昭和53年）.
- 23) 早稲田嘉夫、松原英一郎著：X線構造解析，内田老鶴圃.
- 24) http://www.hitachi-hitec-science.com/products/thermal/tec_descriptions/tma.html
- 25) http://www.hitachi-hitec-science.com/products/thermal/tec_descriptions/tg.html

- 26) 青山高志：茨城大学大学院理工学研究科 修士論文、(平成 6 年度)。
- 27) 中村好夫：茨城大学大学院理工学研究科 修士論文、(平成 8 年度)。
- 28) A. Yoshiasa, K. Koto, H. Maeda, T. Ishii: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 781.
- 29) F. Izumi and T. Ikeda: Mater. Sci. Forum **198-203** (2000) 321.
- 30) A. I. Frenkel, J. J. Rehr: Phys. Rev. **B48** (1993) 585.
- 31) <http://ja.wikipedia.org/wiki>
- 32) 清水識文：茨城大学大学院理工学研究科 修士論文、(平成 22 年度)。
- 33) “INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY” VOLUME I
KYNOC PRESS (1969).
- 34) 泉富士夫 著, 『RINT2000 シリーズ RIETAN SET MANUAL』, 理学電機株式会社.
- 35) T. Wada, T. Sakuma, R. Sakai, H. Uehara, Xianglian, H. Takahashi, O. Kamishima,
N. Igawa and S. A. Danilkin: Solid State Ionics **225** (2012) 18.
- 36) P. Scherrer: Nachr. Gott., **2** (1918)98.
- 37) G. K. Williamson, W. H. Hall: Acta Metall. **1** (1953)22.
- 38) A. B. Gordienko, Yu. N. Zhuravlev, D. G. Fedorov: Physics of the Solid State **49**
(2007) 223
- 39) T. Sakuma: Bull. Electrochem. **11** (1995) 57.
- 40) 星埜禎夫 責任編集, 『実験物理学講座 22 中性子回折』, 共立出版株式会社 (1976).
- 41) K. Basar, S. Siagian, T. Xianglian, H. Sakuma, H. Takahashi, N. Igawa: Nucl.
Instrum. Methods Phys. Res. **A600** (2009) 237.
- 42) T. Sakuma, S.R. Mohapatra, H. Uehara, R. Sakai, Xianglian, H. Takahashi, N.
Igawa, K. Basar: At. Indones. **36** (2010) 121.
- 43) T. Sakuma, T. Aoyama, H. Takahashi, Y. Shimojo, Y. Morii: Physica **B213&214**
(1995) 399.

付録. 1

プレス圧力換算

実験当初は理研製のプレス機(写真.1)を使用していた。実験途中で壊れたためエヌピーエーシステム製のプレス機(写真.2)を新規購入した。

製造元：RIKEN SEIKI CO. LTD

型番： SI-120, P-16B



写真.1 理研製プレス機

製造元：エヌピーエーシステム株式会社

型番： TB-100H-V09

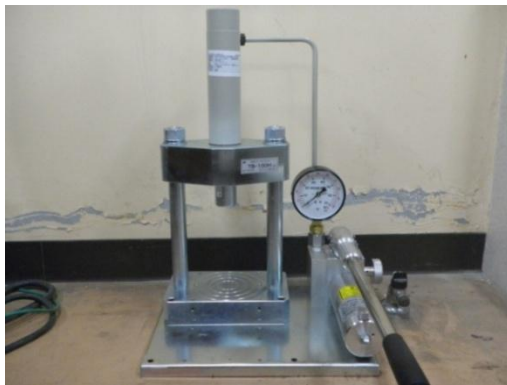


写真.2 エヌピーエーシステム製プレス機

プレス成型する際の圧力は、プレス機に装備されている圧力計を見て制御する。しかし、圧力計の表示目盛は一次側ポンプの圧力を示しているものである。従って、実際に試料に作用している圧力を求めるには、ダイス直径、一次側油圧の掛かるシリンダの直径等を用

いて圧力を換算しなければならない。以下、各プレス機に対する圧力換算結果を述べる。

理研製プレス機では、一次側油圧の表示目盛は kgf/cm^2 と ton で示されている(写真.3)。



写真.3 理研製プレス機表示目盛

換算方法は、まず、油圧ゲージにおける kgf/cm^2 の値にシリンダの面積を掛ける。これにより、ダイスに掛かる荷重が求められる。そして、ダイスの直径から求めた面積で荷重を割る。この値は、ダイスに掛かる圧力 (kgf/cm^2) となる。最後に、圧力の単位を MPa に変換する。以上の方法により求めたいいくつかの圧力の換算結果を表.1 に示す。

表. 1 理研製プレス機圧力換算結果

ダイス面積 : 1.33 cm^2 シリンダ面積 : 14.52 cm^2

ゲージ目盛 kgf/cm^2	kgf	ton	ダイス内圧力 kgf/cm^2	ダイス内圧力 MPa
0	0.0	0.0	0.0	0.0
30	435.6	0.4	328.2	32.2
60	871.2	0.9	656.4	64.4
100	1452.0	1.5	1093.9	107.3
130	1887.6	1.9	1422.1	139.5
150	2178.0	2.2	1640.9	160.9
200	2904.0	2.9	2187.9	214.6
300	4356.0	4.4	3281.8	321.8
400	5808.0	5.8	4375.7	429.1
500	7260.0	7.3	5469.7	536.4
600	8712.0	8.7	6563.6	643.7
700	10164.0	10.2	7657.5	750.9

エヌピーエーシステム製プレス機では、一次側油圧の表示目盛は MPa と kN で示されている（写真.4）。



写真.4 エヌピーエーシステム製プレス機表示目盛

シリンダ径及びシリンダ面積は表示されていない。従って、逆算して面積を求める必要がある。いくつかの圧力に対し MPa 表示の値と kN 表示の値を求める。

荷重＝圧力×面積

の関係式に代入し面積を求める。結果を表. 2 に示す。

表. 2 エヌピーエーシステム製プレス機シリンダ面積

ゲージ目盛 (MPa)	ゲージ目盛 (kN)	シリンダ面積 (cm ²)
10	14.2	14.2
20	29.2	14.6
30	43.8	14.6
40	58	14.5
50	72.5	14.5
60	87	14.5
平均値		14.5

ダイス圧力への換算方法は、まず、油圧ゲージにおける MPa の値を kgf/cm² に変換する。これに、上記シリンダの面積の平均値(14.5cm²)を掛ける。これにより、ダイスに掛かる荷重が求められる。そして、ダイスの面積で荷重を割ることにより、ダイスに掛かる圧力 (kgf/cm²) となる。最後に、圧力の単位を MPa に変換する。以上の方法により求めた結果を表.3 に示す。

表. 3 エヌピーエーシステム製プレス機圧力換算結果

ゲージ目盛 MPa	kgf / cm ²	kgf	kN	ダイス内圧力 kgf / cm ²	ダイス内圧力 MPa
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	30.6	443.1	4.3	333.8	32.7
6	61.2	886.1	8.7	667.6	65.5
10	102.0	1476.9	14.5	1112.7	109.1
13	132.6	1920.0	18.8	1446.5	141.9
15	153.0	2215.3	21.7	1669.0	163.7
20	203.9	2953.8	29.0	2225.4	218.2
30	305.9	4430.7	43.5	3338.0	327.4
40	407.9	5907.6	57.9	4450.7	436.5
50	509.9	7384.4	72.4	5563.4	545.6
60	611.8	8861.3	86.9	6676.1	654.7
70	713.8	10338.2	101.4	7788.8	763.8

付録. 2

Ag₂O の空間群 (参考文献 33 から引用)

Cubic $m\bar{3}m$

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

$P4_2/n\bar{3}2/m$

Co-ordinates of equivalent positions

No. 224

Conditions limiting
possible reflections

$Pn\bar{3}m$
 O_h^4

Origin at $\bar{4}3m$, at $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ from centre ($\bar{3}m$) (compare next page for alternative origin)

48	l	1	$x, y, z; \bar{z}, x, y; y, \bar{z}, x; x, \bar{z}, y; y, x, \bar{z}; \bar{z}, y, x;$ $x, \bar{y}, \bar{z}; \bar{z}, \bar{x}, \bar{y}; y, \bar{z}, \bar{x}; x, \bar{z}, \bar{y}; y, \bar{x}, \bar{z}; \bar{z}, \bar{y}, \bar{x};$ $\bar{x}, y, \bar{z}; \bar{z}, x, \bar{y}; \bar{y}, \bar{z}, \bar{x}; \bar{x}, \bar{z}, \bar{y}; \bar{y}, x, \bar{z}; \bar{z}, y, \bar{x};$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{z}, \bar{x}, \bar{y}; \bar{y}, \bar{z}, \bar{x}; \bar{x}, \bar{z}, \bar{y}; \bar{y}, \bar{x}, \bar{z}; \bar{z}, \bar{y}, \bar{x};$ $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-x;$ $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}+x;$ $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+x;$ $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x;$ $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-y; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x;$ $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}+y; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x;$ $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+y; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x;$ $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-y; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x.$	<p>General:</p> <p>hkl: No conditions</p> <p>hhl: No conditions</p> <p>$0kl$: $k+l=2n$</p> <p>C</p>
24	k	m	$x, x, z; \bar{x}, \bar{x}, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z;$ $z, x, x; \bar{z}, x, \bar{x}; \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x; \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x;$ $x, z, x; \bar{x}, \bar{z}, \bar{x}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-x; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+x;$ $\bar{x}, \bar{x}, z; \bar{x}, \bar{x}, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z;$ $z, \bar{x}, \bar{x}; \bar{z}, \bar{x}, \bar{x}; \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+x; \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x;$ $\bar{x}, z, \bar{x}; x, \bar{z}, \bar{x}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}+x; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x.$	<p>Special: as above, plus</p>
24	j	2	$\frac{1}{4}, x, \frac{1}{2}+x; \frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2}-x; \frac{3}{4}, x, \frac{1}{2}-x; \frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2}+x;$ $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}, x; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}, \bar{x}; \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}, x; \frac{1}{2}+x, \frac{3}{4}, \bar{x};$ $x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}; \bar{x}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}; x, \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}; \bar{x}, \frac{1}{2}+x, \frac{3}{4};$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x, x; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \bar{x}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}-x, x; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}+x, \bar{x};$ $x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}+x; \bar{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}-x; x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}-x; \bar{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}+x;$ $\frac{1}{2}+x, x, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}-x, \bar{x}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}-x, x, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}+x, \bar{x}, \frac{3}{4}.$	<p>no extra conditions</p>
24	i	2	$\frac{1}{4}, x, \frac{1}{2}-x; \frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2}+x; \frac{3}{4}, x, \frac{1}{2}+x; \frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{1}{2}-x;$ $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}, x; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}, \bar{x}; \frac{1}{2}+x, \frac{3}{4}, x; \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}, \bar{x};$ $x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}; \bar{x}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}; x, \frac{1}{2}+x, \frac{3}{4}; \bar{x}, \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4};$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, x; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x, \bar{x}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}+x, x; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}-x, \bar{x};$ $x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}-x; \bar{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}+x; x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}+x; \bar{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}-x;$ $\frac{1}{2}-x, x, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}+x, \bar{x}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}+x, x, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}-x, \bar{x}, \frac{3}{4}.$	
24	h	2	$x, 0, \frac{1}{2}; x, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}+x, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, 0;$ $\frac{1}{2}, x, 0; 0, x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x, 0; 0, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2};$ $0, \frac{1}{2}, x; \frac{1}{2}, 0, x; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}+x;$ $\bar{x}, 0, \frac{1}{2}; \bar{x}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}-x, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}, 0;$ $\frac{1}{2}, \bar{x}, 0; 0, \bar{x}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, 0; 0, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2};$ $0, \frac{1}{2}, \bar{x}; \frac{1}{2}, 0, \bar{x}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}-x.$	<p>hkl: $h+k+l=2n$</p>
12	g	mm	$x, 0, 0; \bar{x}, 0, 0; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$ $0, x, 0; 0, \bar{x}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2};$ $0, 0, x; 0, 0, \bar{x}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x.$	
12	f	222	$\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}; \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4};$ $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}.$	

(continued)

 $P 4_2/n \bar{3} 2/m$

$m\ 3\ m$ Cubic

(continued)

8	e	$3m$	$x, x, x; \bar{x}, x, \bar{x}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x;$ $x, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, x; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x.$	no extra conditions
6	d	$42m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}.$	$hkl: h+k+l=2n$
4	c	$3m$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}.$	$\left. \begin{array}{l} hkl: h+k, k+l, (l+h)=2n \end{array} \right\}$
4	b	$3m$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}.$	
2	a	$43m$	$0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$	$hkl: h+k+l=2n$

Origin at centre ($\bar{3}m$), at $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ from $\bar{4}3m$ (compare previous page for alternative origin)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

48	<i>l</i>	1	$x, y, z;$ $z, x, y;$ $y, z, x;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$ $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y};$ $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x};$ $x, z, y;$ $y, x, z;$ $z, y, x;$ $\bar{x}, \bar{z}, \bar{y};$ $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z};$ $\bar{z}, \bar{y}, \bar{x};$	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$ $z, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y;$ $y, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - x;$ $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$ $\bar{z}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y;$ $\bar{y}, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + x;$ $x, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - y;$ $y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z;$ $z, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x;$ $\bar{x}, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + y;$ $\bar{y}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$ $\bar{z}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z;$ $\frac{1}{2} - z, x, \frac{1}{2} - y;$ $\frac{1}{2} - y, z, \frac{1}{2} - x;$ $\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$ $\frac{1}{2} + z, \bar{x}, \frac{1}{2} + y;$ $\frac{1}{2} + y, \bar{z}, \frac{1}{2} + x;$ $\frac{1}{2} - x, z, \frac{1}{2} - y;$ $\frac{1}{2} - y, x, \frac{1}{2} - z;$ $\frac{1}{2} - z, y, \frac{1}{2} - x;$ $\frac{1}{2} + x, \bar{z}, \frac{1}{2} + y;$ $\frac{1}{2} + z, \bar{y}, \frac{1}{2} + x;$ $\frac{1}{2} + y, \bar{x}, \frac{1}{2} + z;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z;$ $\frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - x, y;$ $\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z, x;$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$ $\frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + x, \bar{y};$ $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z, \bar{x};$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z, y;$ $\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, z;$ $\frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - y, x;$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z, \bar{y};$ $\frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + x, \bar{z};$ $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z, \bar{x};$
24	<i>k</i>	<i>m</i>	$x, x, z;$ $z, x, x;$ $x, z, x;$ $\bar{x}, \bar{x}, \bar{z};$ $\bar{z}, \bar{x}, \bar{x};$ $\bar{x}, \bar{z}, \bar{x};$	$x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z;$ $z, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x;$ $x, \frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - x;$ $\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z;$ $\bar{z}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x;$ $\bar{x}, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} - x, x, \frac{1}{2} - z;$ $\frac{1}{2} - z, x, \frac{1}{2} - x;$ $\frac{1}{2} - x, z, \frac{1}{2} - x;$ $\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \frac{1}{2} + z;$ $\frac{1}{2} + z, \bar{x}, \frac{1}{2} + x;$ $\frac{1}{2} + x, \bar{z}, \frac{1}{2} + x;$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x, z;$ $\frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - x, x;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z, x;$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \bar{z};$ $\frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + x, \bar{x};$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z, \bar{x};$
24	<i>j</i>	2	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} + x;$ $\frac{3}{4} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} + x;$ $\frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} + x, \frac{1}{4};$ $\frac{1}{4}, \frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} - x;$ $\frac{3}{4} - x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x;$ $\frac{1}{4} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} - x;$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - x;$ $\frac{3}{4} - x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x;$ $\frac{1}{4} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} - x;$ $\frac{1}{4}, \frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} + x;$ $\frac{3}{4} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} + x;$ $\frac{1}{4} + x, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} + x;$	$0, \frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} - x;$ $\frac{3}{4} - x, 0, \frac{1}{4} + x;$ $\frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} - x, 0;$ $0, \frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} + x;$ $\frac{3}{4} - x, 0, \frac{1}{4} - x;$ $\frac{1}{4} - x, 0, \frac{3}{4} + x;$	$0, \frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} + x;$ $\frac{3}{4} + x, 0, \frac{1}{4} - x;$ $\frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} + x, 0;$ $0, \frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} - x;$ $\frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} - x, 0;$ $\frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} + x, 0;$
24	<i>i</i>	2	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - x;$ $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + x;$ $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - x, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, \frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + x;$ $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - x, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} + x;$ $\frac{3}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} + x, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, \frac{3}{2} + x, \frac{1}{2} - x;$ $\frac{3}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} + x, \frac{1}{2};$	$0, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} + x;$ $\frac{3}{2} + x, 0, \frac{1}{2} + x;$ $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} + x, 0;$ $0, \frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} - x;$ $\frac{3}{2} - x, 0, \frac{1}{2} - x;$ $\frac{1}{2} - x, 0, \frac{3}{2} + x;$	$0, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - x;$ $\frac{3}{2} - x, 0, \frac{1}{2} - x;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - x, 0;$ $0, \frac{3}{2} + x, \frac{1}{2} + x;$ $\frac{3}{2} + x, \frac{1}{2} + x, 0;$ $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} + x, 0;$

General:

hkl: No conditions

hhl: No conditions

Okh: $k+l=2n$

C

Special: as above, plus

Special: as above, plus

- no extra conditions

(continued on next page)