

## ウルツ鉱型と閃亜鉛鉱型構造の物性と化学結合性変化

## Physical properties and Chemical bonds in the wurtzite- and zincblende-type structures.

# 吉朝 朗[1]

# Akira Yoshiasa[1]

[1] 阪大・理・宇宙地球

[1] Earth and Space Sci., Osaka Univ.

実験技術の革新により、熱振動の非調和性を実験的に定量化することの精度が向上した。ここでは、閃亜鉛鉱型、ウルツ型化合物に見られる結晶構造変化や格子振動変化、物性変化（超イオン導電性の発現など）を共有結合性とイオン結合性の競合による化学結合性変化に対応付けて議論する。

回折法による結晶構造解析は3次元的に確率密度分布を決める有力な手段である。X線吸収分光法（XANESとEXAFS）による精密構造解析から、局所構造における格子振動が決定できる。現在では、対称性の比較的高い結晶構造では、回折法と変わらない精度で各構造パラメータが決定できる。EXAFS法は、回折法と異なった構造情報を提供してくれ、両者を併用すると重要な構造情報が得られる。

Debye-Waller因子の温度変化を測定することで、格子振動の寄与と静的な統計分布の効果を分けることができる。回折法のDebye-Waller因子（平均二乗振幅を意味する）とEXAFS法のDebye-Waller因子（平均二乗相対振幅を意味する）の両者を比較することにより振動における変位相関関数（DCF:Displacement Correlation Function）が決定できる。

Debye-Waller因子からは、ある平衡位置で振動している原子を、空間的・時間的平均として単位体積あたりに見出す確率である確率密度分布や有効ポテンシャルのパラメータを決めることができる。例えば、EXAFSの非調和熱振動解析から有効二体間ポテンシャル、 $V(u) = u^2/2 + u^3/3! + u^4/4!$ 、が決定でき、グリューナイゼン定数  $G$  やノーマルモードの分散関係なども求まる。

閃亜鉛鉱型、ウルツ鉱型化合物では、熱伝導性、熱膨張率、弾性的性質、焦電性などが、イオン性の変化に従い規則的に変化する。ウルツ鉱型構造のある種の化合物は、高温相として、超イオン導電体の代表的な構造である  $\text{-AgI}$  型構造をとる。構造解析から得られた、六方晶ダイヤモンド、閃亜鉛鉱型、ウルツ型化合物に見られる結晶構造変化や格子振動変化は、化学結合性変化に関係付けて議論することができる。共有結合性化合物にイオン結合性が加わると構造不安定な要因が現れ、熱振動の非調和性が顕著になる。非調和性に大きく依存する物性が両結合性を合わせ持つものに顕著で、超イオン導電特性などが現れる。超イオン導電特性の出現には、四配位共有結合性化合物の大きな特徴である、変位相関関数（DCF）が大きい必要があることを明らかにした。DCFが大きいために局所的な二体間の結合が強い状態で長距離秩序（結晶状態）を保ちつつ、おおきな平均二乗振幅が取れるためである。

（参考文献）A.Yoshiasa et al.(2000)Jpn.J.Appl.Phys.Vol.39,6747-6751.

A.Yoshiasa and H.Maeda(1999)Solid State Ionics,Vol.121,175-182.

A.Yoshiasa et al.(1999)J.Synchrotron Rad.,Vol.6,43-49.

A.Yoshiasa et al.(1997)Jpn.J.Appl.Phys.Vol.36,781-784.

A.Yoshiasa et al.(1988)Solid State Ionics,27,275-283.

A.Yoshiasa et al.(1987)Acta Cryst.,B43,434-440.