

BaFCl

輝尽発光性結晶中の原子拡散の分子動力的研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 黒堀, 利夫, 吉浦, 真由美, 笹倉, 直子 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/537

BaFCl輝尽発光性結晶中の原子拡散の 分子動力的研究

黒堀 利夫*1・吉浦真由美*2・笹倉 直子*3

Molecular Dynamics Studies of Atomic Diffusion in a Photostimulable BaFCl Crystal

Toshio KUROBORI*1, Mayumi YOSHIURA*2 and Naoko SASAKURA*3

Abstract

We report the preliminary results of a molecular dynamics simulation of atomic diffusion in a photostimulable BaFCl crystal using the Born-Mayer-Huggins potential. Our interest is to demonstrate the feasibility of observing atomic trajectories and atomic jumps into the various sites of all the atoms in BaFCl and to obtain results that can be compared with data in NaCl on atomic mean-square displacement. Moreover, the activation energy for atomic diffusion in BaFCl is estimated.

Keywords: photostimulated material, barium fluorohalides, molecular dynamics, diffusion coefficient, BMH potential, activation energy

1. はじめに

BaFX (X=Cl, Br):Eu²⁺結晶の輝尽発光 (Photostimulable Luminescence: PSL) を利用したイメージングプレート (Imaging Plate: IP) は、X線フィルムに代わる二次元検出器として、医療診断、オートラジオグラフィ、放射線計測、蛋白質の生体高分子結晶構造解析、非破壊検査などの分野で不可欠な手段となりつつある¹⁻⁴⁾。IPの母体材料であるBaFX (X=Cl, Br)に関してはこれまで、その構造⁵⁾、放射線照射などで形成される各種色中心の光学的^{6,7)}、磁気的特性⁸⁾、PSL機構の解明^{9,10)}など多くの報告がなされてきている。しかしながら、現在実用化されているIPの問題点の一つである、放射線などで記録した情報が時間とともに失われる、いわゆるフェーディング現象を原子レベルで追究し、そのメカニズムに関する知見を得ようとする試みはない。

一方、最近の計算機の飛躍的な性能の向上を背景に、分子動力学法¹¹⁻¹³⁾ (Molecular

Dynamics: MD) によって原子の運動をシミュレーションし、原子レベルから拡散の機構や特性を解明する取り組みが開始されている¹⁴⁻¹⁷⁾。分子動力学シミュレーションでは温度や圧力を比較的容易に制御することが可能であり、実験的に実現困難な条件下での物性を調べることができる。

そこで、本研究ではMD法によってBaFCl結晶中の原子拡散の振る舞いをシミュレートし、上述したフェーディング現象のメカニズムに関する知見を得ることを目的としている。具体的には原子空孔を導入したときの各原子の種々のサイトへのジャンプの様子、各温度での原子の拡散特性、平均2乗変位から算出できる各原子の拡散係数、活性化エネルギーなどを算出し、これらの値と代表的なアルカリハライド結晶の一つであるNaCl結晶との比較をする。

2. BaFCl結晶

現在PSL材料として注目されている

BaFCl, BaFBr母体結晶はPbFCl型の結晶構造を持ち、空間群はP4/nmmに属する^{4,5)}。図2.1にはBaFCl結晶の構造を示したが、c軸に対して垂直にF⁻-Ba²⁺-Cl⁻-Cl⁻-Ba²⁺-F⁻という順に連続した層をなしている。Cl⁻イオンは二層に分かれており、そのためCl⁻イオンのところでc軸に垂直な面に沿って容易に劈開する事ができる。図にはさらに、ユニットセルの構造および層間隔、格子定数を示した。

3. 分子動力学シミュレーション

MD法は、通常の古典力学に従って粒子の運動を計算していく方法を用いており、具体的には、富士通(株)が開発した計算材料設計システムMASPHYC (MAterial design System by means of computational PHYSics and Chemistry)を利用した。BaFCl単結晶では、5a×5b×5c (a, b, cは格子定数,但しa=b), 原子数750個の基本セルを用意し、3方向に周期境界条件を課した。また、比較のためにシミュレートしたNaCl単結晶の場合には5a×5b×5c (a, b, cは格子定数,但しa=b=c), 原子数1000個の系を用いた。拡散シミュレーションの場合、室温(300K)で数千ステップの緩和を行い系を安定化し、NTP (粒子数, 温度, 圧力, 一定) アン

サンプルで徐々に温度をあげ、設定する各温度でNTV (粒子数, 温度, 体積, 一定) アンサンプルに切り替えて、長時間のシミュレーションを行った。時間刻み幅(ステップ)は1fsとした。圧力は、NTPアンサンプルの場合常圧(0.1 MPa)に保った。シミュレーションに用いたポテンシャル関数は、アルカリ金属ハライド、アルカリ土類金属ハライドなどのイオン結合する物質にこれまで適用されてきたBorn-Mayer-Huggins (BMH) ポテンシャルである^{11,12)}。

$$U(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} \cdot r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

ここで、 z_i, z_j はi, jイオンの電荷数、eは電子の電荷、 r_{ij} は原子間距離である。第1項は点電荷間のクーロン項、第2項は斥力項、第3項は分散力で双極子-双極子相互作用項である。 A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} は、各イオンの組み合わせによって決まる係数であり、BaFCl結晶の場合Shellモデル法¹⁸⁾から算出したものを、NaCl結晶の場合は、TosiとFumiら^{19,20)}によって計算された値を用いた。BaFClの場合でもTosiとFumiらによって与えられた係数を用いることができるが、他の材料への拡張性が低い点および融点実験で得られる値よりかなり高めに出るため、ここではShellモデル法で計算された値を用いた。しかしながら、このShellモデル法から計算された値はMD法を念頭に置いていないため、このままの係数を用いたのではシステムエラーを生じた。そこで、TosiとFumiらのもと同様なポテンシャルの原子平衡位置を保持し、かつ融点ができるだけ低くなるように、係数の調整を行った。その結果、分散力を示す係数 C_{ij} は、第1, 第2項に比較してその影響が小さいことから、表3.1に示したように A_{ij}, B_{ij} の係数だけを用いてシミュレーションを行った。

シミュレーションに用いた結晶モデルは、図3.1に示したように、格子定数を $a=b=4.394[\text{\AA}]$, $c=7.225[\text{\AA}]$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ とし、

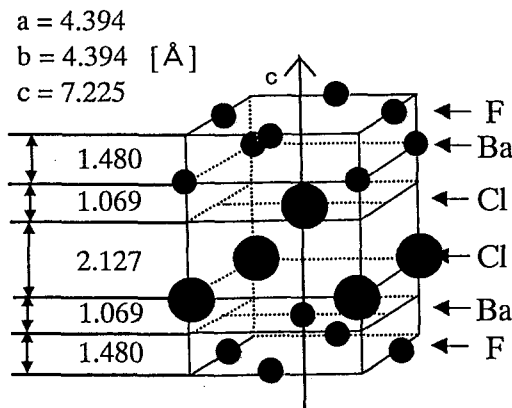


図2.1 BaFCl結晶のユニットセル。

a, b, cは格子定数。

Ba原子2個，F原子2個，Cl原子2個の計6個を配置したものをユニットセルとし，これをx，y，z軸方向に5×5×5倍した125ユニットセル（原子数750原子）からなる。750原子を配置したときの結果を図3.2に示した。

以上のような原子配置でのBaFCl結晶の融解および拡散シミュレーションの条件を表3.2および表3.3にまとめた。

一般に完全結晶の中だと拡散は起こり得ない。格子点にすき間なく原子が詰まっていて，原子は熱振動はできて隣りの格子点には移れないからである。そこで拡散シミュレーションでは，重要で基本的な欠陥である原子空孔を導入

し原子移動（拡散）を調べた。室温では熱平衡状態で存在しうる空孔数は非常に少ないが，高温状態から急冷した場合を想定して，図3.2の熱緩和計算前の完全結晶の原子配置からBa原子1個，F原子1個，Cl原子1個をランダムに選択し抜き取った。図3.3に原子を除去した部分を示す。

温度条件は，後で詳細を述べるが活性化エネルギーを導出するために，シミュレーションで得られた融点をTmとして0.79Tm，0.72Tm，0.69Tm，0.65Tm，0.58Tmの5点を選び，初期

表3.1 BaFCl結晶のMD計算に用いたBMHポテンシャルの各係数。

	$A_{ij} [g \text{ \AA}^2 fs^{-2}]$	$B_{ij} [\text{ \AA}^{-1}]$
F-F	1.8065754E-23	3.6324
F-Ba	8.3196667E-23	3.5778
F-Cl	1.9224000E-23	3.3333
Ba-Ba	9.4268889E-21	4.8309
Ba-Cl	7.0986222E-23	2.7442
Cl-Cl	1.9659744E-23	3.1114

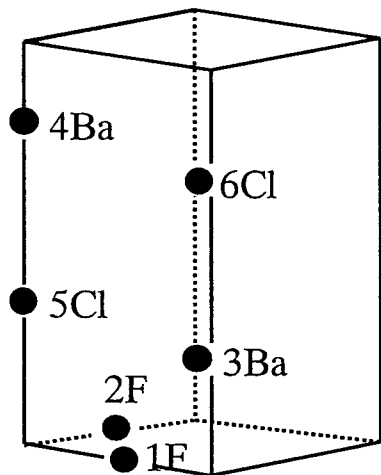


図3.1 MD法のユニットセル中の原子配置。

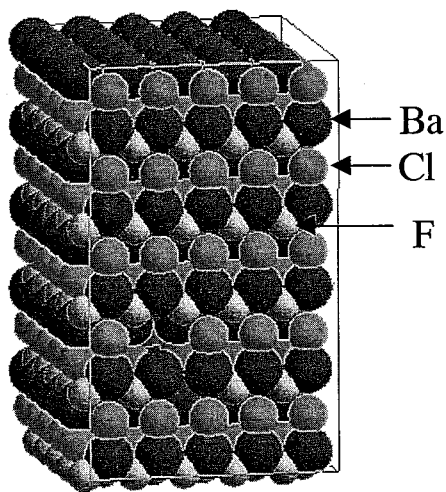


図3.2 ユニットセルを5×5×5倍したセル中の750原子の配置。

表3.2 融解シミュレーションの条件。

ポテンシャル	BMHポテンシャル
原子数	750原子
サンプル	NTP
圧力	1気圧 (≒ 0.1 MPa)
時間刻み幅	1 fs
全ステップ数	約 18,000 step

表3.3 拡散シミュレーションの条件。

ポテンシャル	BMH ポテンシャル
原子数	747 原子
圧力	1 気圧 (=0.1 MPa)
アンサンブル	NTP, NTV
時間刻み幅	1 fs
全ステップ数	約 60,000 step

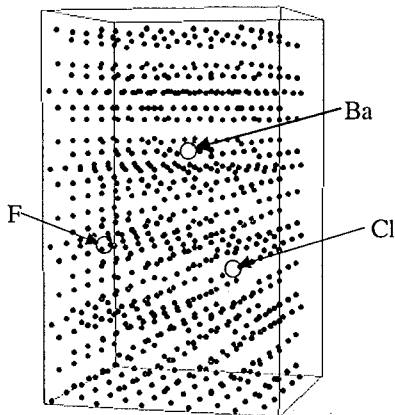


図3.3 750原子から3原子を除去したセルモデル。

温度300Kで系を熱平衡化した後、各温度までNTPアンサンブルで徐々に昇温した。その後体積が変化しないようにNTVアンサンブルに切り替え50,000ステップ実行し、原子の拡散の振る舞いをシミュレートした。

4. シミュレーションの結果と検討

融解シミュレーションは、計算に用いたBMHポテンシャルが、どの程度現実の系を再現できているかを判定できる一つの目安になる。図4.1に格子定数(a, b, c, α , β , γ), H (ハミルトニアン), V(体積), P(圧力), T(温度)の時間変化を示す。16psあたりの時間から格子定数がばらつき始め、体積も急増し構造が乱れてくる。従って、この温度を融点とすると約2,000Kとなる。実験ではこれまで正確なBaFClの融点の値は報告されていないが、結晶作成での報告を参考にすれば約1,500K程度で

あり若干高い値となった。図4.2に初期状態から融解までの原子の軌跡を示す。体積の増加と各原子の激しい動きが読みとれる。

図3.3の拡散モデルでのシミュレーションの時間変化の結果を図4.3に示す。この例は、融点(2,000K)を T_m とし0.79 T_m の温度までNTPアンサンブルで徐々に昇温し、設定温度に達したところでNTVアンサンブルに切り替えて50,000ステップを計算した時の場合である。

この原子空孔へのCl, F原子の軌跡の様子をそれぞれ図4.4および図4.5に示す。図4.4からCl原子はc軸に垂直な一平面上のCl-Cl間の移動よりむしろ二重層間の移動が多い。またF原子の空孔を介してそれより高いCl層への移動も見られる。またF原子はc軸に垂直なF-F間での移動と、F-Cl原子間への移動も見られる。図4.5の(a)は結晶の真上(X-Y)面から見た図であり、(b)は真横(Y-Z)面から見たものである。

拡散現象の代表的なものが隣接する空孔へのジャンプであり、この原子のジャンプは格子振動の周期と同じオーダーの数百fsで完了する現象であるので、ここでは100fsごとに原子の位置

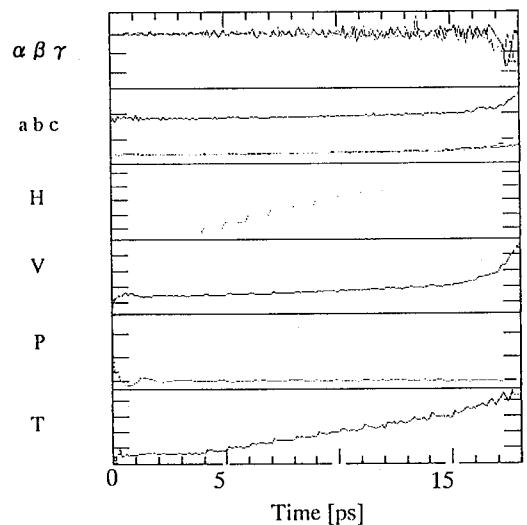


図4.1 融解シミュレーションの各パラメータの時間変化。

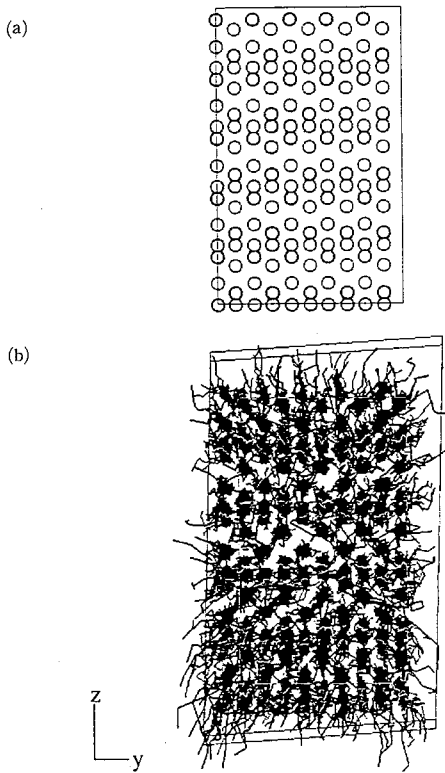


図4.2 融解シミュレーションでの初期配置(a)と18ps後(b)の各原子の軌跡。

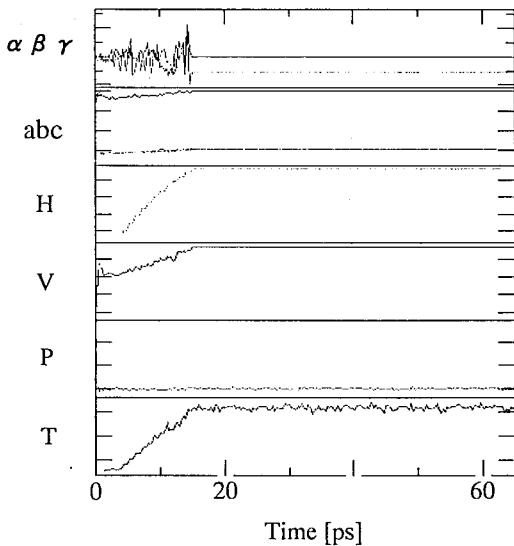


図4.3 拡散シミュレーションの各パラメータの時間変化。

を調べ、原子間の距離から考慮された判定条件を加え、原子がどの経路で、どのサイトにジャンプするかを頻度を調べた。あまり高い温度に設定すると結晶構造が失われていると考えられるので0.79Tmを温度の上限とした。ここでは、正確な結晶構造の失われ方の判定条件は用いていない。ジャンプ経路は、これまでの研究報告²¹⁾をもとに予測されるものを仮定した。ただし、ジャンプ判定を行うシミュレーション結果のステップ数は拡散領域に入ってから35,000ステップの間に限定した。結晶構造、原子間距離を考慮して図4.6に示す経路を考えた。得られた結果を表4.1に示す。判定条件のわずかな差異でカウント数に違いが生じるが、ほぼ温度に比例して増加していることがわかる。ジャンプが起りやすい経路は、F原子は ω_3 (F→Cl)への移動が多く、Cl原子は ω_a (Cl→Cl)および ω_d (Cl→F)へのジャンプ頻度が高い。これは、図4.4および4.5の原子の軌跡と良く一致している。

次に、原子の各温度での拡散定数を求め、活性化エネルギーを導出する。0.79Tmの温度での平均2乗変位 (Mean-Square Displacement: MSD), つまり原点から測った移動距離の平均値は、“酔歩の理論”から導出されるように移動距離の2乗が時間に比例する形で起こる。図4.7にBaFCl結晶のMSDの時間変位を示す。ほぼ時間に関して線形的な増加を示している。特にCl原子の傾きが大きく、これは激しい原子移動に対応している。

このMSDから次式のアインシュタインの公式を用いて拡散定数Dが求められる。

$$\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle = 6Dt$$

ここで、 r_i は位置座標を表す。原点に近いところを除いたこの曲線の勾配から計算した各温度における拡散係数を表4.2に示す。同様な方法でシミュレートしたNaCl結晶の結果を表4.3に記した。

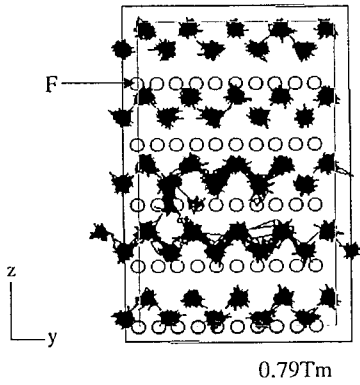


図4.4 0.79Tm時のCl原子のY-Z面上の動き。

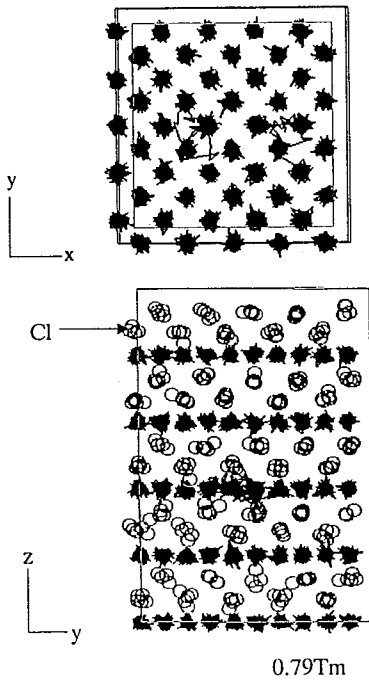
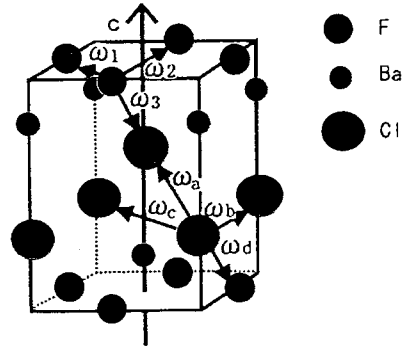


図4.5 (a)X-Y面上のF原子の動き。(b)Y-Z面上のF原子の動き。



F $\omega_1 > \omega_3 > \omega_2$

Cl $\omega_a > \omega_b > \omega_c, \omega_d$

図4.6 可能なF, Cl原子のジャンプ経路。

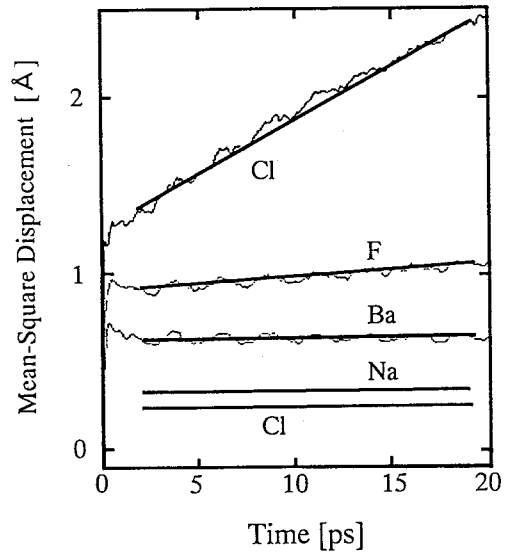


図4.7 0.79Tmの平均2乗変位の時間変化。

表4.1 各温度でのジャンプ経路と頻度。

	ω_1	ω_2	ω_3	ω_a	ω_b	ω_c	ω_d	All
0.79Tm	6	1	21	31	3	0	29	91
0.72Tm	0	1	15	2	1	0	17	36
0.69Tm	0	0	10	11	1	0	6	28
0.65Tm	0	0	7	8	0	0	5	20
0.58Tm	0	0	1	4	0	0	2	7

Tm = 2000 [K]

これから、BaFClの各原子の拡散係数はNaClと同じ温度付近で正イオンのBa原子で1桁、陰イオンのF、Cl原子で、それぞれ2、3桁大きく、これはBaFCl中の各原子はNaClに比較して非常に拡散し易いことを示している。

次に、拡散係数Dと温度Tの間に次式のアレニウスの法則が適合すると仮定すれば拡散の活性化エネルギーEを評価することができる。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

ここで、Eは1原子当たりの活性化エネルギー、kはボルツマン定数、Tは絶対温度、D₀は頻度因子、1回のジャンプ距離などを含む定数である。この式より、拡散定数の自然対数と温度の逆数をプロットすれば、その傾きから活性化エネルギーを導出することができる。得られた結果を図4.8に示す。傾きから算出された活性化エネルギーは、Ba 0.94, F 0.79, Cl 0.75[eV]

表4.2 BaFClの各温度での拡散係数。

	Ba	F	Cl
0.79Tm	3.04E-08	1.59E-07	1.00E-06
0.72Tm	1.28E-08	7.20E-08	2.04E-07
0.69Tm	1.09E-08	3.76E-08	6.18E-07
0.65Tm	8.18E-09	2.96E-08	2.01E-07
0.58Tm	1.88E-09	1.61E-08	9.71E-08

[cm²/sec]

表4.3 NaClの各温度での拡散係数。

	Na	Cl
0.79Tm	1.36E-8	4.79E-9
0.72Tm	2.17E-9	3.50E-9
0.69Tm	3.00E-9	1.91E-9

[cm²/sec]

となった。Ba原子は図4.7に示したようにMSDの時間変化においてその傾きがCl、F原子と比較して小さく、これは活性化エネルギーが大きことに対応すると考えれば説明できる。しかしながら、原子拡散の大きなCl原子がF原子とほぼ同程度の活性化エネルギーとなっており、この点に関してはさらに精度を上げた計算ならびに検討が必要である。

BaFCl結晶の活性化エネルギーの実験的な報告としてSomaiahら²¹⁾によるイオン伝導実験から得られた値と比較する。彼らは不純物を含まないBaFCl結晶を用いて表4.4に示す結果を得た。領域I (T=550-750K)は陽イオンの移動が支配的な内因性伝導度に、領域II (T=385-600K)は結合していない過剰な陽イオン空孔による外因性伝導度に対応する。

領域Iの値はシミュレーションのBa原子の値1[eV]と比較できる。

表4.4 BaFCl結晶のイオン伝導から算出した活性化エネルギー。

	領域 I 550-750 K	領域 II 385-600 K
BaFCl(∥c軸)	1.68 eV	1.04 eV
BaFCl(⊥c軸)		1.01 eV

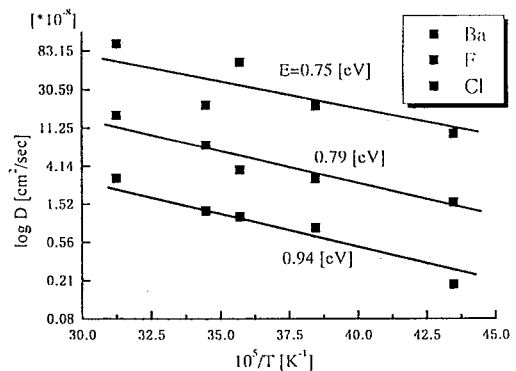


図4.8 logDと1/Tとの関係。

5. まとめ

BaFCl結晶のMD法による原子拡散のシミュレーションのいくつかの結果を報告した。重要な結果をまとめると以下のようになる。

- ①ポテンシャル関数の各係数を決定するために、ここでは他の材料への拡張性が高いShellモデル法から計算された値を用いた。その結果、TosiとFumiらのものと比較して約1,000 Kの融点の温度低下となった。MSDに関しては同様な値となった。
- ②BaFCl結晶中で各原子、特に陰イオンであるCl、F原子の動きは、c軸に垂直な移動よりむしろ平行な動きが主であることが分かった。また、 $F^- - Ba^{2+} - Cl^- - Cl^- - Ba^{2+} - F^-$ 構造のCl二層間での動きが活発である。
- ③シミュレーションによって得られた各原子のMSDの結果から、BaFClの各原子のMSDはNaClに比較してそれぞれ2、3桁大きく、非常に拡散し易いことを示している。
- ④また、各原子のジャンプ経路と頻度は、最短距離にあるF-F原子間(3.107 Å)を除いて、原子間距離の近いF-Cl原子間(3.365 Å)、Cl-Cl原子間(3.765 Å)、Cl-F原子間(3.365 Å)の頻度が高い。
- ⑤拡散定数と温度の逆数とのグラフから得られる熱活性化エネルギーは、Ba原子0.94[eV]、F原子0.79[eV]、Cl原子0.75[eV]と妥当な値が得られているが、これについてはさらなる検討を必要とする。

謝辞

本論文の作成にあたり、様々な質問に応じて下さっている富士通株式会社計算科学研究センター竹内宗孝様、増田裕寿様、小林憲和様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Sonoda, M. Takano, J. Miyahara and H. Kato : Radiology 148 (1983) 833.
- 2) H. von Seggern : Nucl. Instrum. & Methods. A332 (1992) 467.
- 3) A. R. Lakshmanan : Phys. Status Solidi A153 (1996) 3.
- 4) 南戸 秀仁 他 : 放射線 23 (1997) 1.
- 5) B.W. Liebich and D. Nicollin : Acta Cryst. B33 (1977) 2790.
- 6) T.Kurobori, T.Matsuki, K.Somaiah, T.Kimura, S. Nakamura and K. Inabe : Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 1907.
- 7) T. Kurobori, S. Kozake, Y. Hirose, K. Somaiah, K. Inabe, M. Ohmi and M. Haruna : Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L812.
- 8) T. Hangleiter, F. K. Koschnick, J-M. Spaeth, R. H. D. Nuttall and R. S. Eachus : J. Phys. Condens. Matter 2 (1990) 6837.
- 9) H. von Seggern, T. Voigt, W. Knupfer and G. Lange : J. Appl. Phys. 64 (1988) 1405.
- 10) Y. Iwabuchi, N. Mori, K. Takahashi, T. Matsuda and S. Shionoya : Jpn. J. Appl. Phys.33 (1994) 178.
- 11) 河村雄行 : パソコン分子シミュレーション (海文堂, 1990).
- 12) 川添良好, 三上益弘, 大野かおる : コンピュータ・シミュレーションによる物質科学 (共立出版, 1996).
- 13) 樋渡保秋 : 固体物理 17(1982)141, 197, 31, 452 ; 18 (1983) 144.
- 14) T. Kwok, P. S. Ho and S. Yip : Phys. Rev. B29 (1984) 5354.
- 15) T. Kwok, P. S. Ho and S. Yip : Phys. Rev. B29 (1984) 5363.
- 16) S. J. Plimpton and E. D. Wolf : Phys. Rev. B41 (1990) 2712.
- 17) 北川 浩, 中谷彰宏, 尾方成信, 齊藤賢一, 前川幸弘 : 日本機械学会論文集 A62 (1996) 172.
- 18) R. C. Baetzold : Phys. Rev. B36 (1987) 9182.
- 19) F. G. Fumi and M. P. Tosi : J. Phys. Chem. Solids 25 (1964) 31.
- 20) M. P. Tosi and F. G. Fumi : J. Phys. Chem. Solids 25 (1964) 45.
- 21) K. Somaiah and V. Hari Babu : Phys. Status Solidi 117 (1983) 75.