

## 第三章

### *Sirius* での種々の実験

### 第三章 *Sirius* での種々の実験

#### 3-1 通常の粉末試料の Rietveld 解析

Rietveld 解析には、ISIS で開発された解析ソフト「tf12ls」を Macintosh に移植して使用した。まず最初に、標準試料 NIST Si の解析例を示す (図 3-1)。この標準試料の解析結果から、装置パラメータの決定および TOF と面間隔  $d$  の conversion パラメータを求め、実際の試料の解析における初期パラメータを決めている。図 3-2 には、各波長領域における fitting の様子を示した。図中の「+」印が実測値を示し、実線は構造モデルより計算された値を示す。また下段の「|」印は Bragg ピークの位置を示し、下段の実線は実測値と計算値の差である。これらの図より、全領域において Rietveld 解析による Bragg ピークの再現が良く行われている様子がうかがえる。この解析において、Rietveld 解析の精度の指標である  $R$  因子は  $R_{wp} = 6.89\%$  となった。

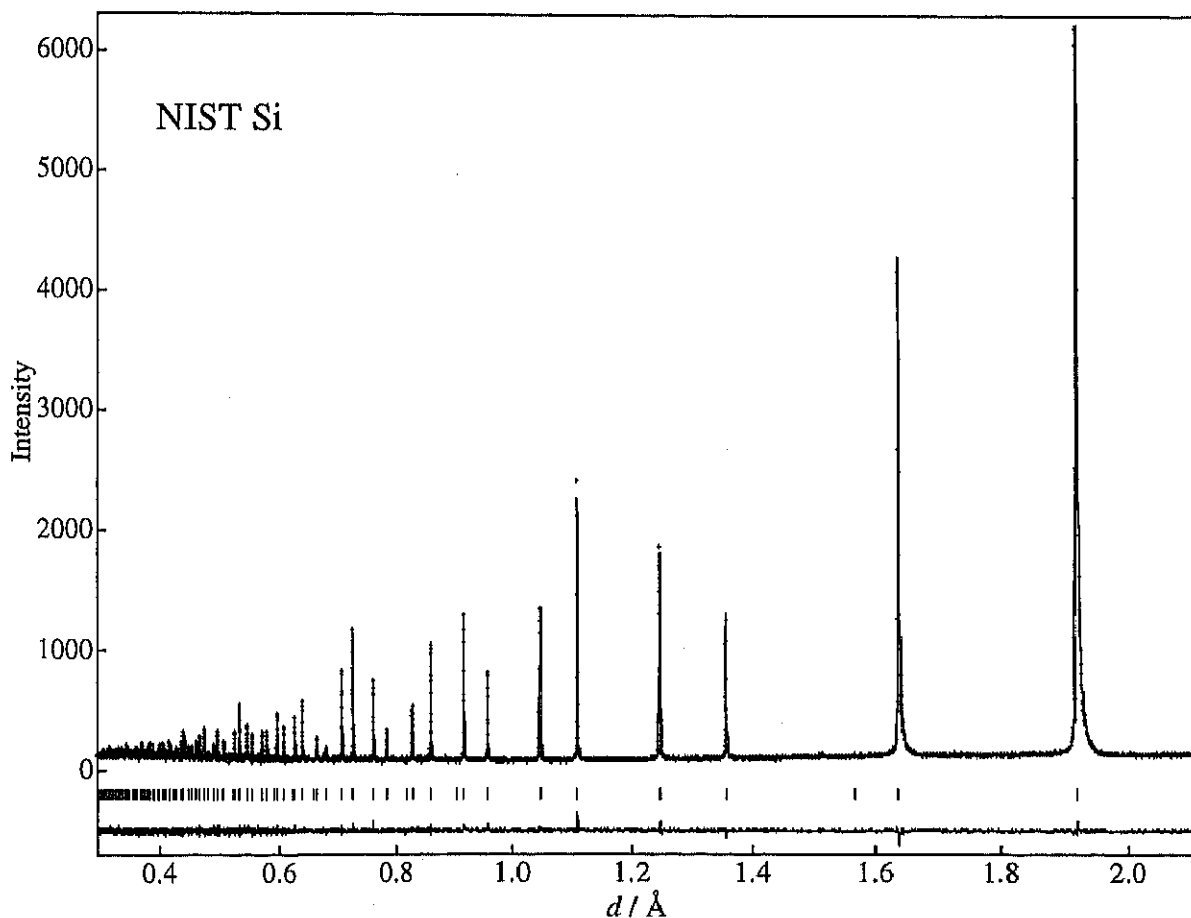
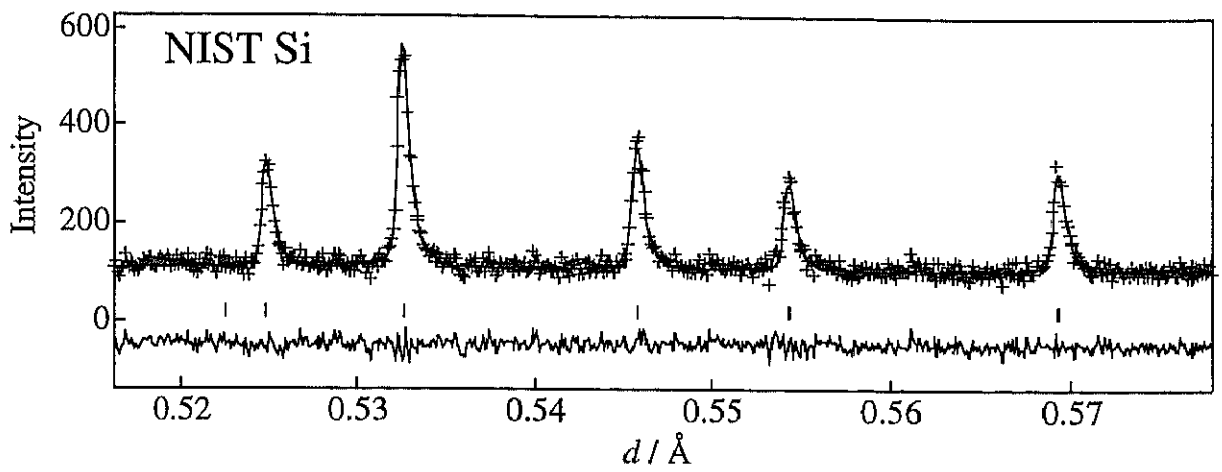
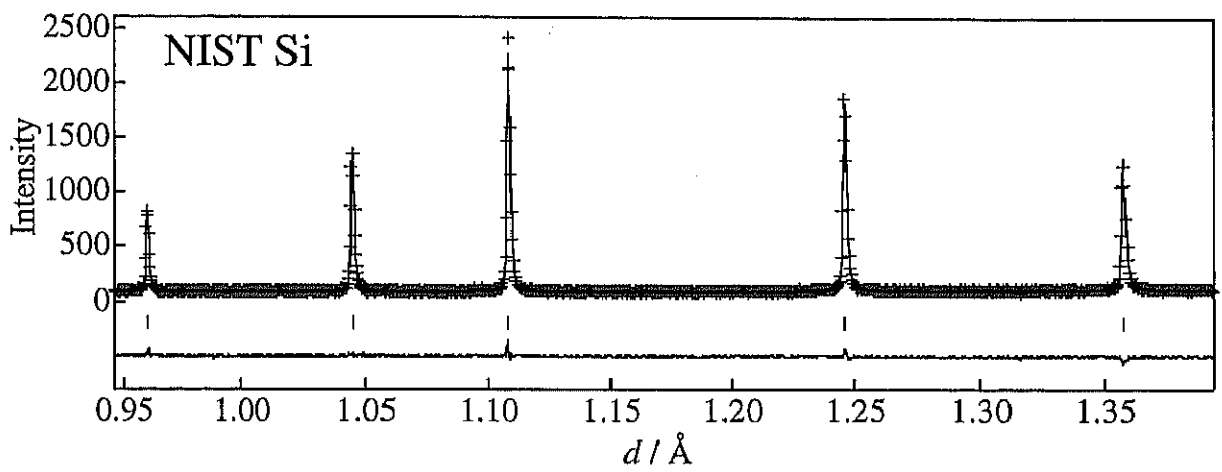


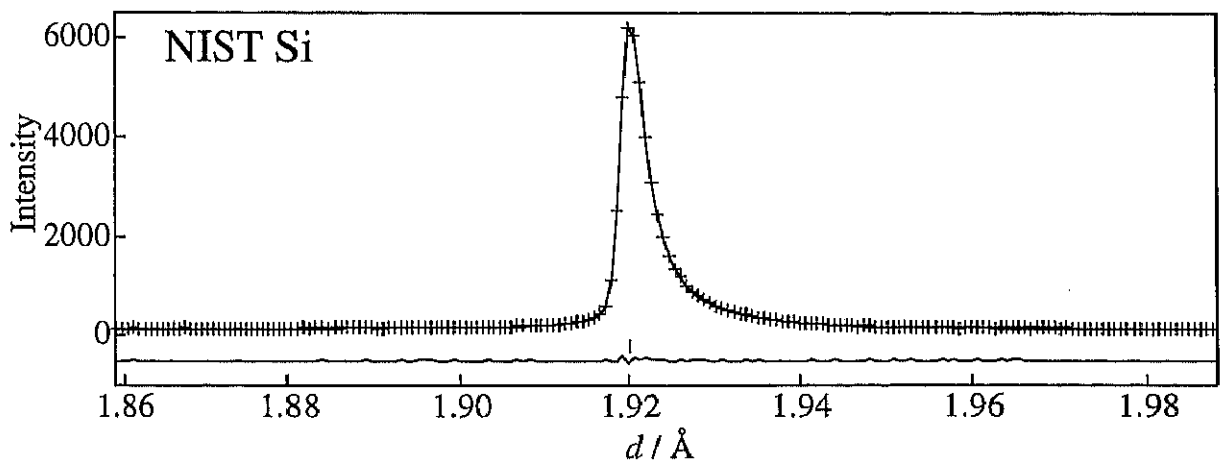
図 3-1 *Sirius* で測定した NIST Si の Rietveld 解析結果



(a) 短波長領域



(b) 中波長領域



(c) 長波長領域

図 3-2 各波長領域での fitting の様子

*Sirius* の粉末結晶構造解析装置としての精度を比較するために、*Sirius* を含めた 3 つの中性子回折装置で同一の試料  ${}^7\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を測定し、解析結果の比較を行った。*Vega* は高エネ研の既存の TOF 型の装置であり、HB-4 は ORNL の角度分散型の装置である。まず、それぞれの装置で測定した回折パターンを示す。図 3-3 から *Sirius* は他の装置よりも高分解能であり、鋭い回折ピークが観測されていることが分かる。

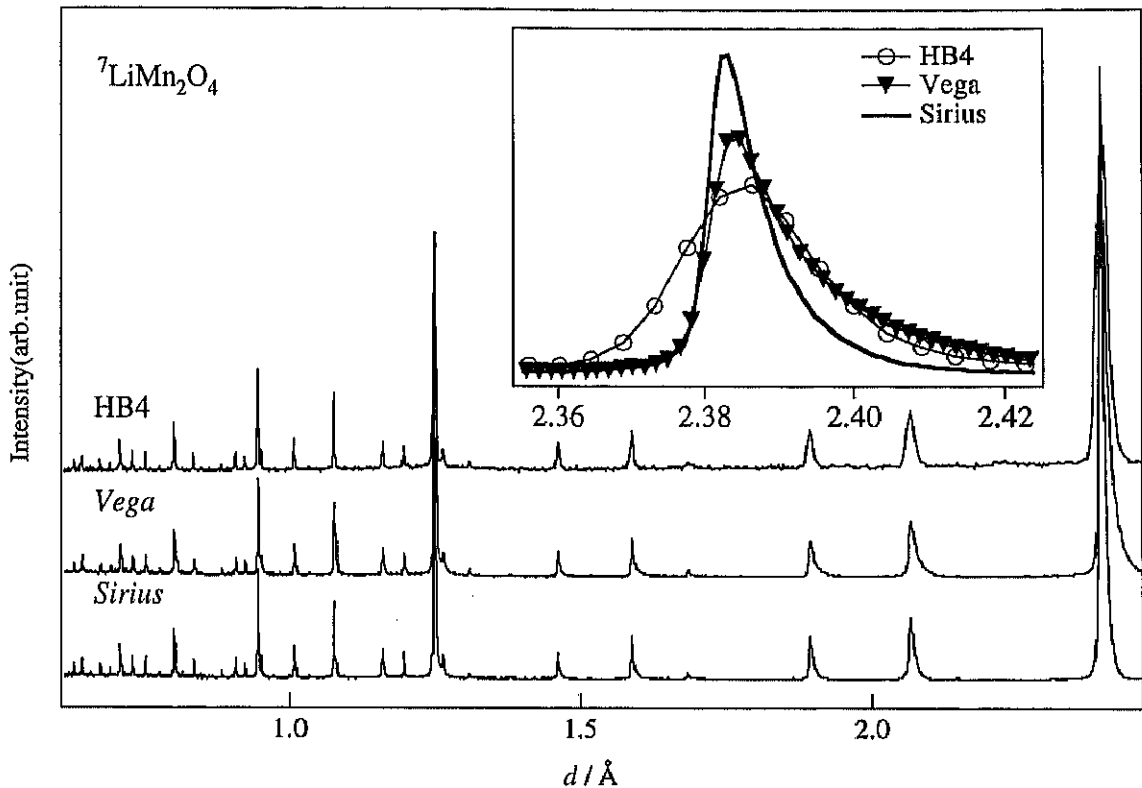


図 3-3 3 つの装置で測定した  ${}^7\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の回折パターン

*Sirius* の Rietveld 解析結果を図 3-4 に示す。Bragg ピークの fitting が上手くいっている様子が見受けられる。3 つの装置で測定したデータを Rietveld 解析し、構造パラメータの比較をすると表 3-1 のようになった。 ${}^7\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の 8b サイトの酸素の存在は、現在のところ不明確であるが、今回の解析においては、8b サイトの酸素 O2 を入れて解析している。

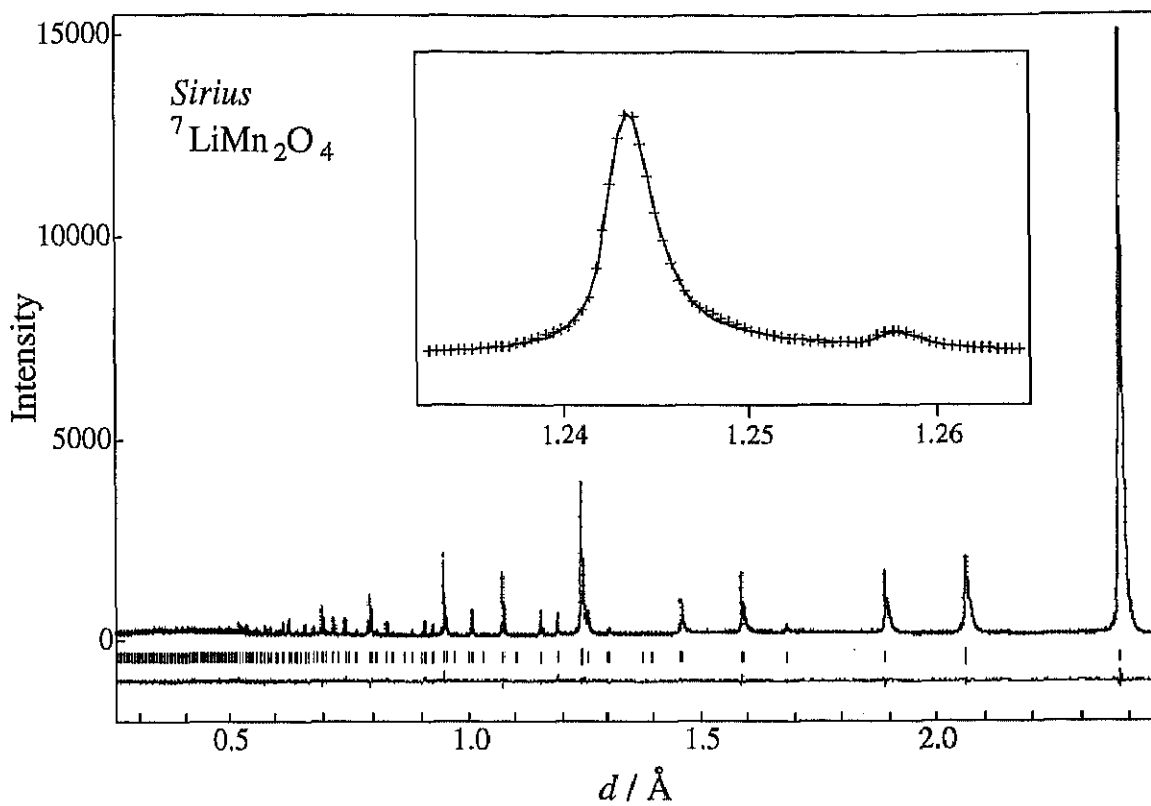


図 3-4 *Sirius* で測定した  ${}^7\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の Rietveld 解析結果

space group  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}(\text{A}-227-2)$

${}^7\text{Li}$	8a	1/8	1/8	1/8
Mn	16d	1/2	1/2	1/2
O1	32e	x	x	x
O2	8b	x	x	x

表 3-1 各中性子回折計での解析結果

	$a (=b=c)$ [Å]	$x (=y=z)$ O1	$g$ O2(8b site)	$R_{wp}$
<i>Sirius</i>	8.24844(1)	0.26314(6)	0.031(5)	6.14
<i>Vega</i>	8.24821(3)	0.2630(1)	0.020(8)	5.19
HB-4	8.2493(2)	0.26331(6)	0.016(9)	6.33

*Sirius* の解析データにおいて、 $R$  因子は  $R_{wp} = 6.14\%$  という結果となった。3つの装置の中で *Sirius* の分解能が最も高く、構造パラメータの標準偏差は、*Sirius* の解析結果が最小になっている。しかしながら、*Vega* の  $R$  因子は  $R_{wp} = 5.19\%$  と *Sirius* を上回っている。これは解析ソフトの差違が影響していると考えられる。*Vega* の Rietveld 解析には、*Vega* 専用の解析ソフト「ran Vega」を使っているのに対し、*Sirius* では凡庸の解析ソフト「tf12ls」を使っている。また解析ソフトによって、 $R$  因子の計算法が多少異なることもあり、 $R$  因子の比較は実質的な問題にはならない。

構造パラメータの比較は、多少の差違はあるものの Rietveld 解析の結果としては十分な値を得ることが出来た。8b サイトの酸素の占有率においても、標準偏差内に納まる値が得られている。

### 3-2 高速温度変化測定

高速温度変化測定は *Sirius* の高強度を利用した測定である。測定システムの network 化にともない、数百にもおよぶ温度変化が、高速かつ全自動で測定出来るようになった。この測定を実現するために、データ収集の方法を見直し個々のデータの容量を 1/10 まで縮小した。さらに高速温度変化を追従するようなサンプルホルダーを製作した (図 3-5)。

この全自動高速多点温度変化測定を適用することで、今までは観測不可能であった微少な構造変化を様々な試料でとらえることが可能になる。ここでは試料として Mn 系酸化物の  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  を用いた例を示す。本実験では、Mn 系酸化物の軌道秩序を、酸素原子等の微少歪みを通して観測することを目的としている<sup>3.1)</sup>。

温度変化は 100K から 300K まで 2K おきで約 100 点の温度で測定を行った。一測定に要した時間は約 15 分間である。Rietveld 解析の結果、15 分間という短時間測定ではあるが、格子定数  $a = 3.85701(3)$ 、 $c = 12.4056(2)$  Å といった精度で精密化できることが分かった (図 3-6)。

各温度での Rietveld 解析結果から格子定数、軸比  $a/c$  および unit cell 体積  $V$  の温度依存性をプロットすると図 3-7-1、2、3 の様になる。約 15 分間という短時間測定ではあるが、O2 の原子変位パラメータの温度依存性も図 3-7-4 のようにプロット出来ている。図 3-7-4 には 200K 付近に原子変位パラメータの不連続的な変化が見受けられる。これは軸比や unit cell 体積の温度依存性だけでは見逃してしまうような、極わずかな構造相転移があることを示唆するものと考えられる。

さて、現在の測定時間というのは、試料温度が安定するまでに約 15 分間を要することに起因する。測定時間より温度変化に要する時間が大きいのは効率的な測定ではないからである。この安定までの時間をさらに短くすることが出来れば、測定時間の短縮は可能であり、より高速な温度変化測定が可能になってくるであろう。

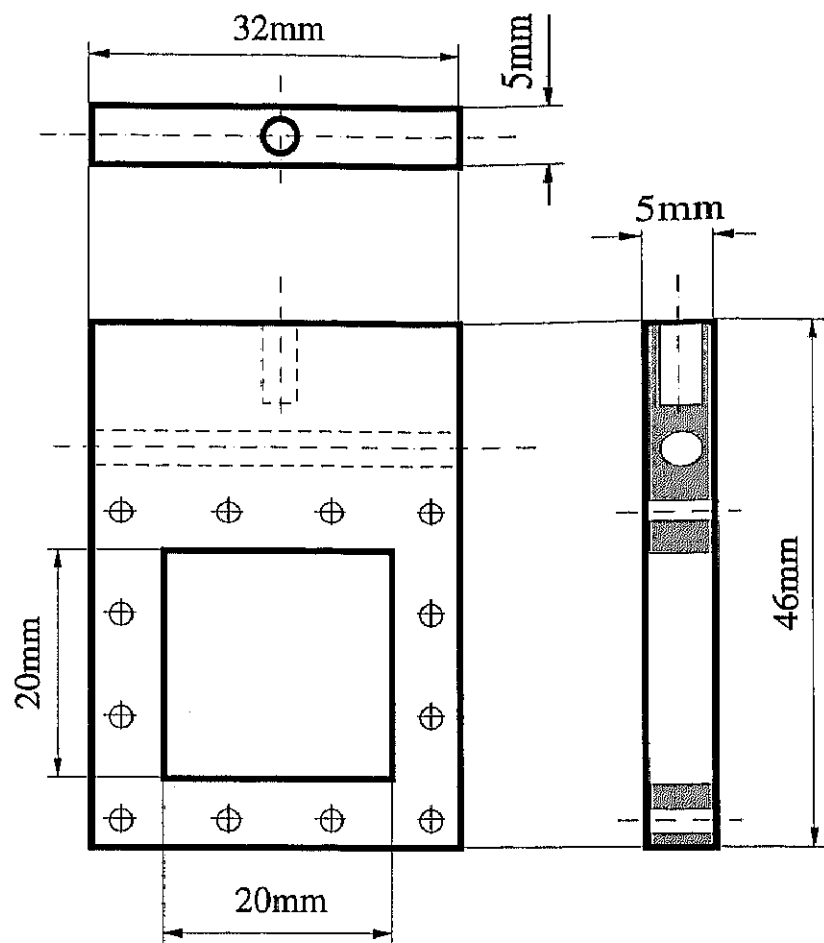


図 3-5 高速温度変化用サンプルホルダー

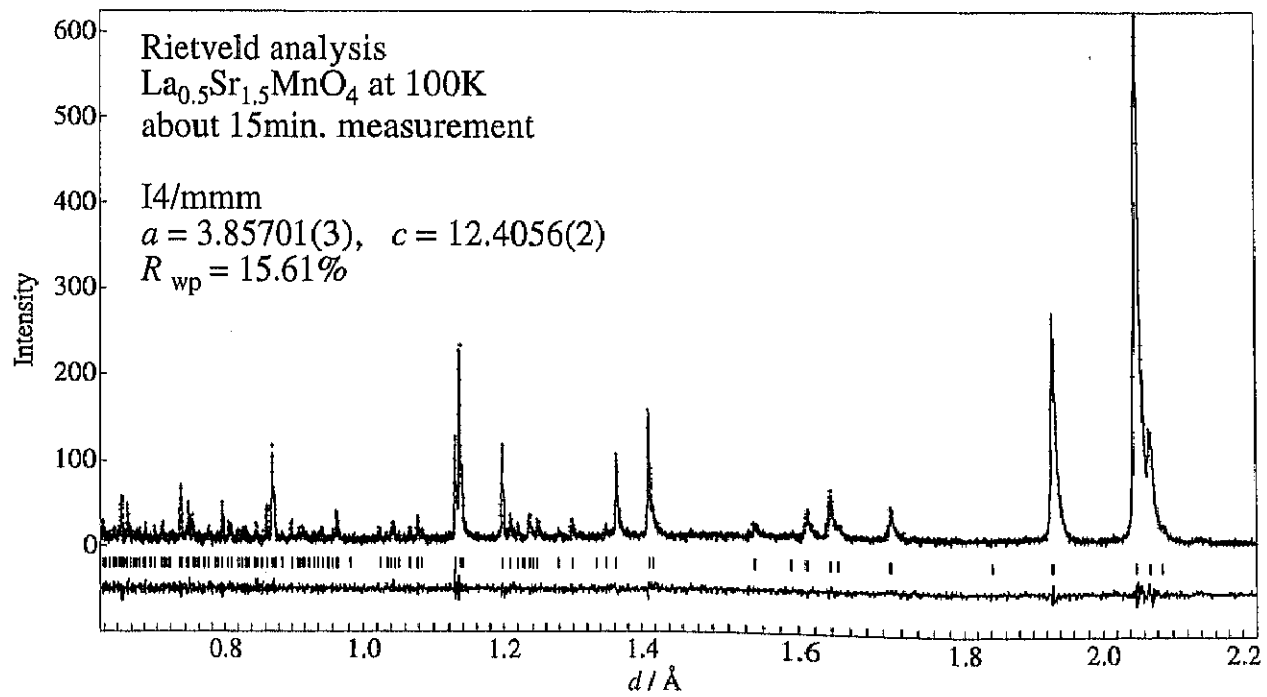


図 3-6  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  の Rietveld 解析結果 (100K、測定時間 15 分)



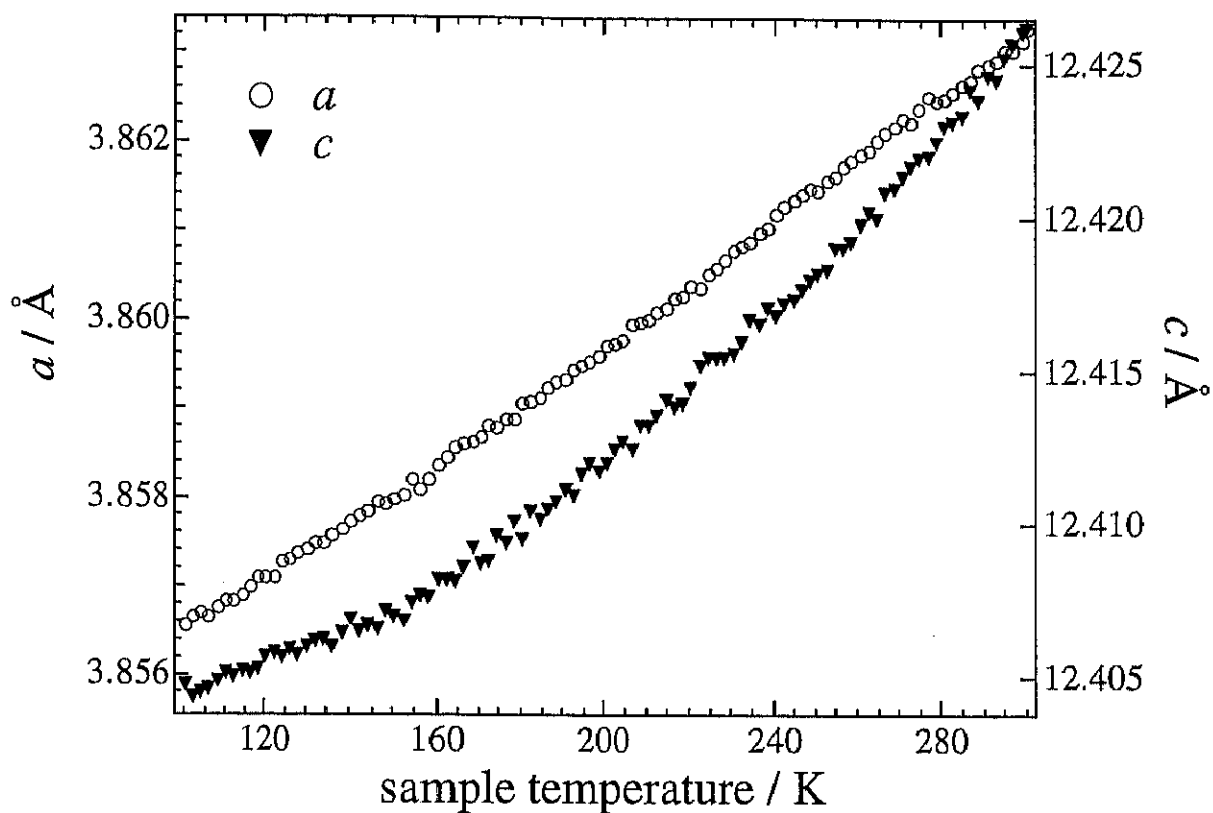


図 3-7-1  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  の格子定数の温度依存性

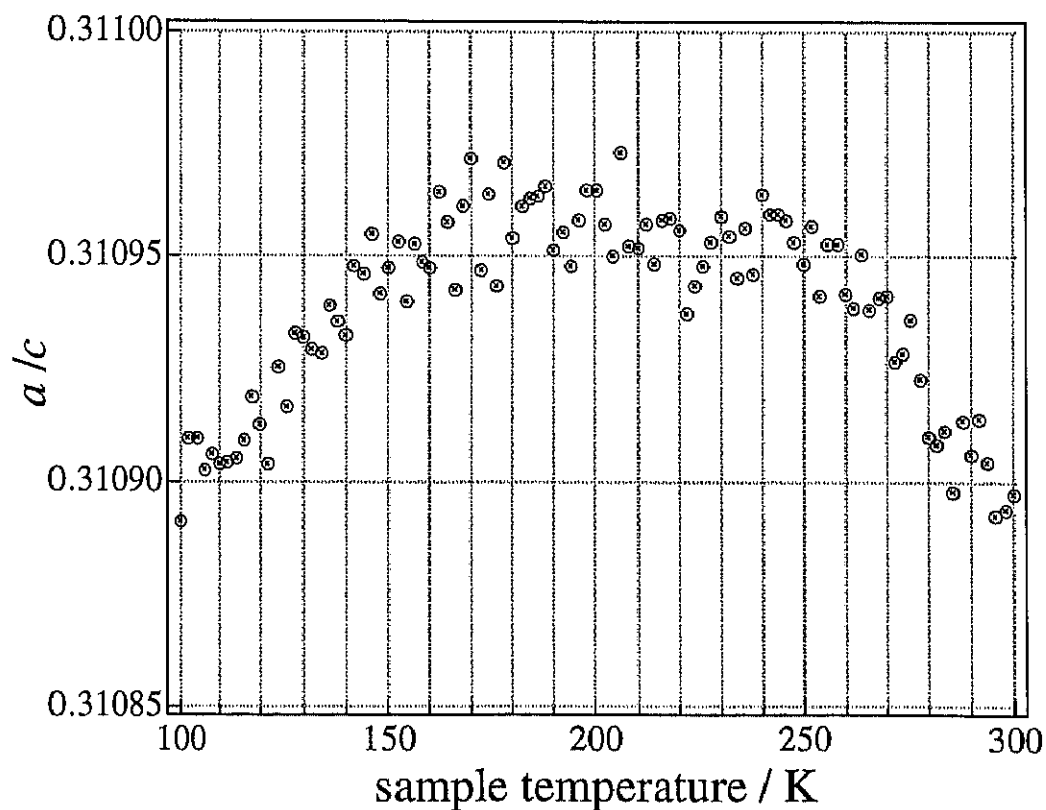


図 3-7-2  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  の軸比  $a/c$  の温度依存性

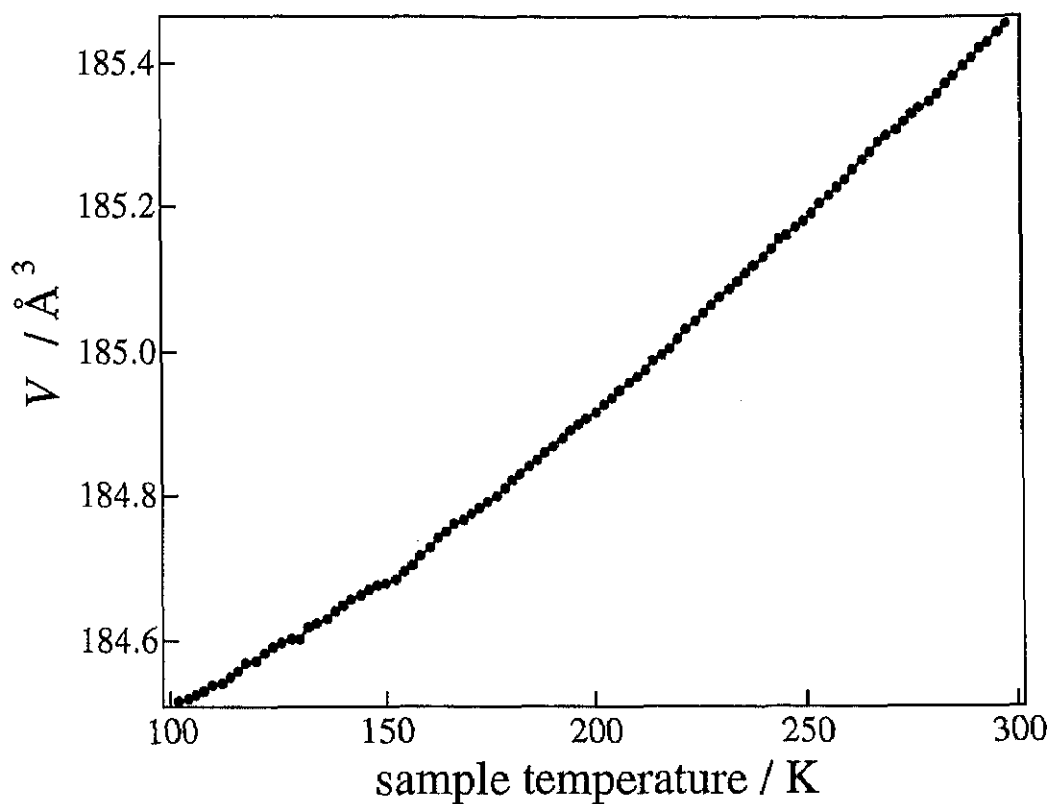


図 3-7-3  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  の unit cell 体積  $V$  の温度依存性

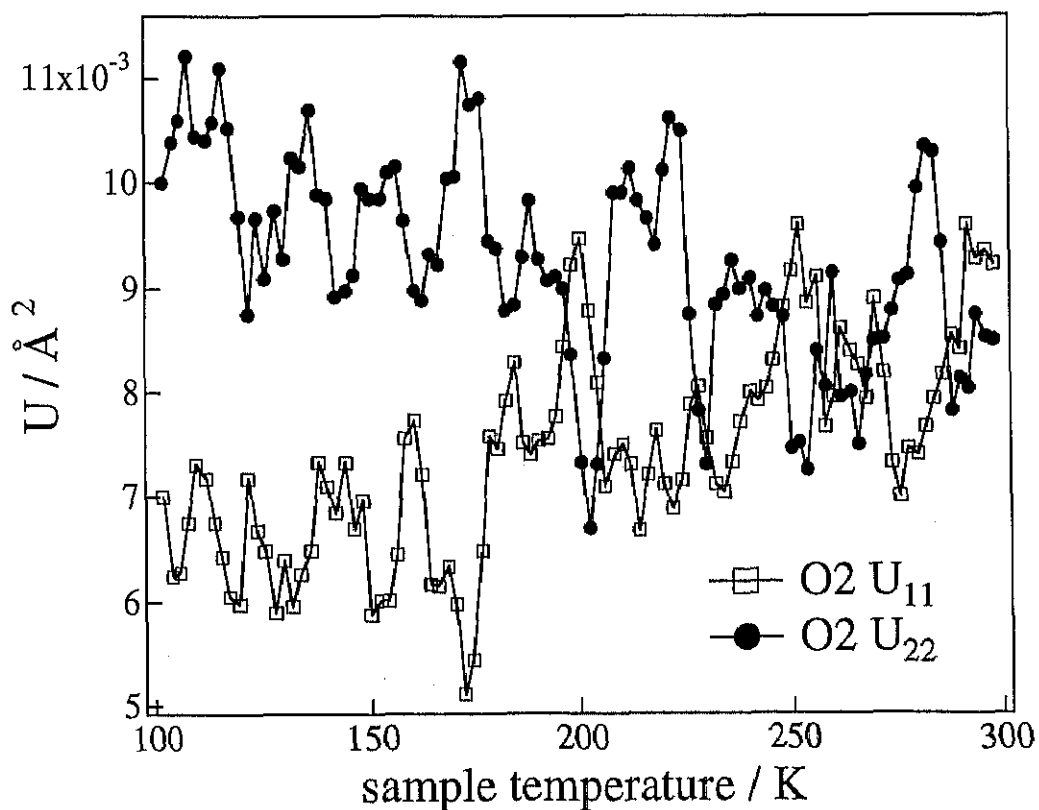


図 3-7-4 O2 の原子変位パラメータの温度依存性

### 3-3 PDFを用いた局所構造の解析

PDF(atomic pair-distribution function)<sup>3,2)</sup>を用いることで、Rietveld 解析のような平均構造では得られなかった局所的な格子の歪みをとらえることが可能になる。PDF は散乱強度  $I(Q)$  に補正を施した構造因子  $S(Q)$  をフーリエ変換することによって導出される。

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad \dots (3-1)$$

$$\equiv \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ$$

$\rho(r)$ : 動径分布関数、 $\rho_0$ : 平均原子密度、 $Q: 2\pi/d$

Sirius は、高  $Q$  領域の強度を稼ぐために、直管のスーパーミラーガイド管を採用した。直管のガイド管を用いたことは、 $\gamma$ 線や速中性子に起因するバックグラウンドを増やすことになるが、遮蔽を工夫することで逃れている。図 3-8 に、粉末 diamond の回折パターンを示す。横軸は  $Q = 2\pi/d$  に変換している。 $Q = 30 \text{ \AA}^{-1}$  といった高  $Q$  領域まで quality の高いデータを得ていることが分かる。

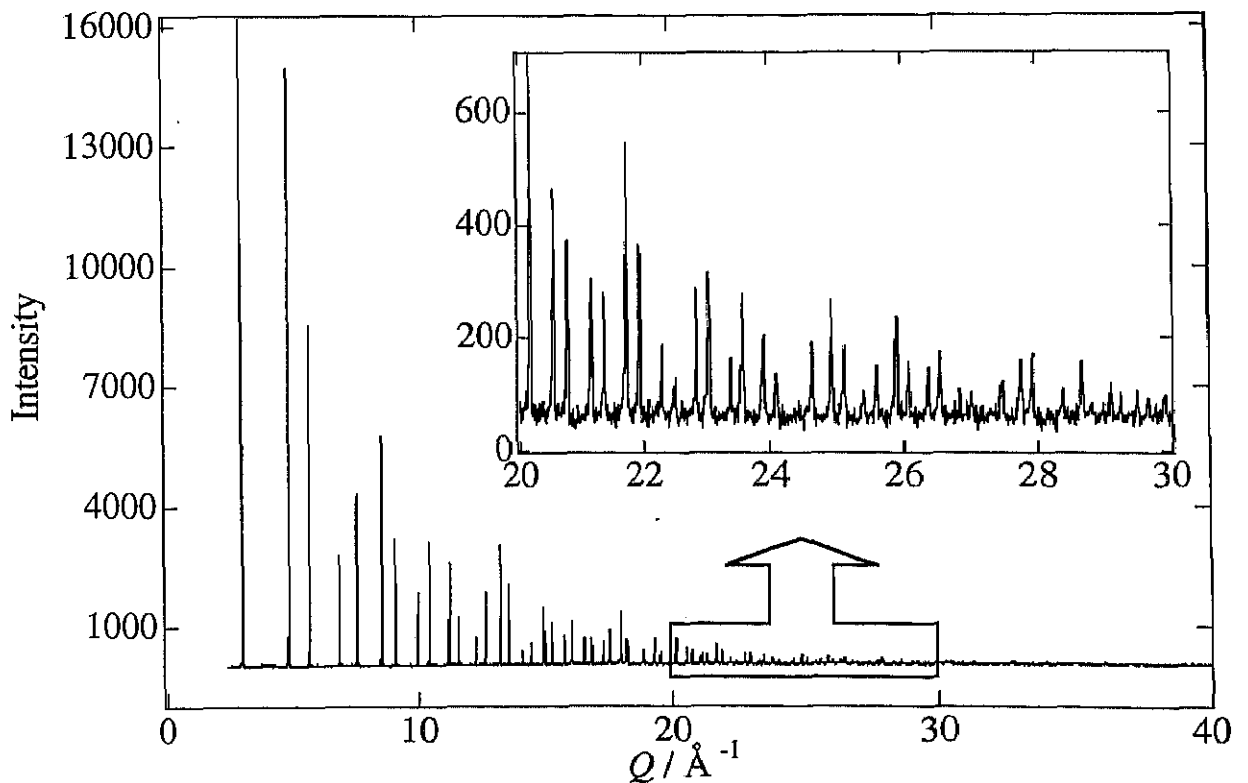


図 3-8 diamond の回折パターン ( $Q$  表示)

通常の角度分散型の装置であれば、モノクロメーターや線源を変えずに測定出来る Q 範囲は非常に狭く、Cu-K $\alpha$ 線を用いた場合には、 $Q = 8.0 \text{ \AA}^{-1}$ 程度が上限である。

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{MAX}} &= \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \\
 &= \frac{4\pi \cdot 1}{1.78890} = 7.02 \text{ \AA}^{-1} \quad \text{Co-K } \alpha \text{ 線を用いた場合} \\
 &= \frac{4\pi \cdot 1}{1.54050} = 8.16 \text{ \AA}^{-1} \quad \text{Cu-K } \alpha \text{ 線を用いた場合} \\
 &= \frac{4\pi \cdot 1}{0.70926} = 17.72 \text{ \AA}^{-1} \quad \text{Mo-K } \alpha \text{ 線を用いた場合}
 \end{aligned}$$

高 Q 領域まで測定可能であるということは、式 (3-1) 中のフーリエ変換の積分範囲の上限  $Q_{\text{max}}$  を大きくとることができ、フーリエ変換から求まる  $G(r)$ 、 $\rho(r)$  の信頼度を上げることにつながる。

まずはじめに、粉末試料 Ni を用いた例を図 3-9 に示す。図中には  $Q_{\text{max}}$  を変化させて求めた  $G(r)$  を示した。 $Q_{\text{max}}$  の値によって、 $r < 2.0 \text{ \AA}$  や  $r = 3.0 \text{ \AA}$  付近のリップル (ghost) の出現の仕方に変化が起こっている。メインピーク的位置はほぼ等しいことから、リップルの影響が少ない  $Q_{\text{max}} = 25 \sim 35 \text{ \AA}^{-1}$  が適当な積分範囲であろう。 $Q_{\text{max}} = 30 \text{ \AA}^{-1}$  とした場合の  $G(r)$  を図 3-10 に示した。図中の「|」印は Rietveld 解析から求めた原子位置を示す。「|」印の位置に  $G(r)$  のピークがきていることから、 $G(r)$  へのデータ変換は成功したといえる。

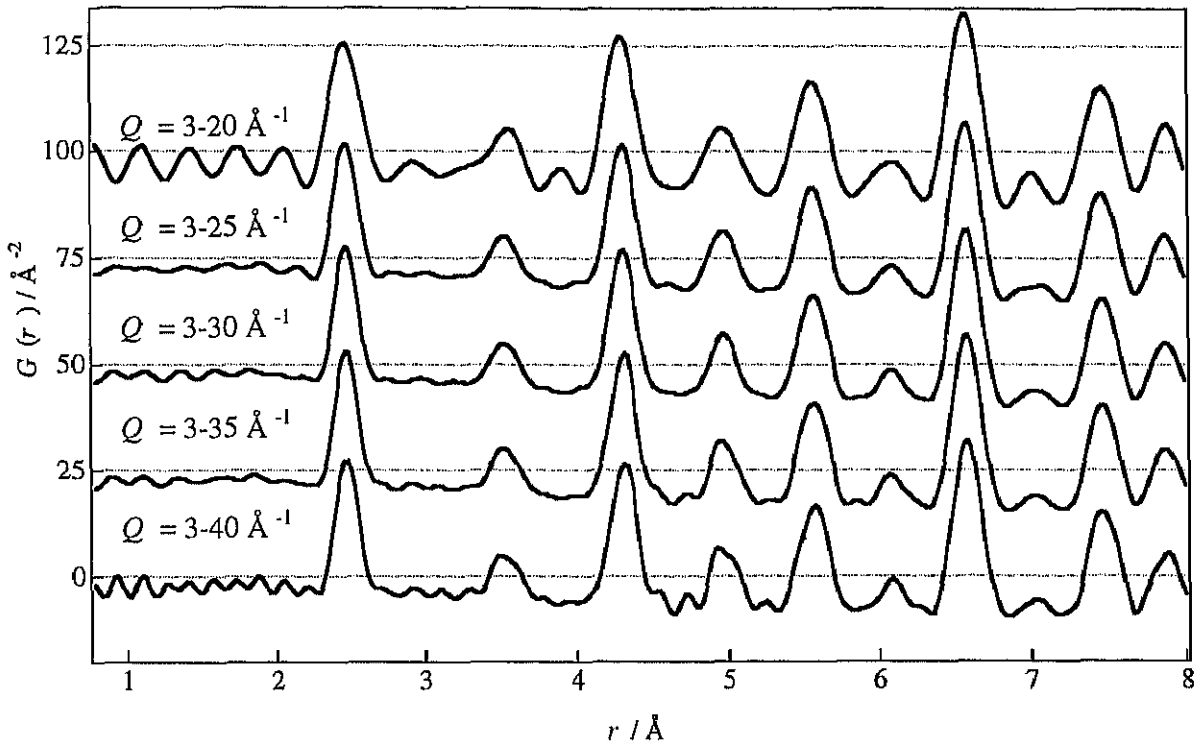


図 3-9 Ni の  $G(r)$

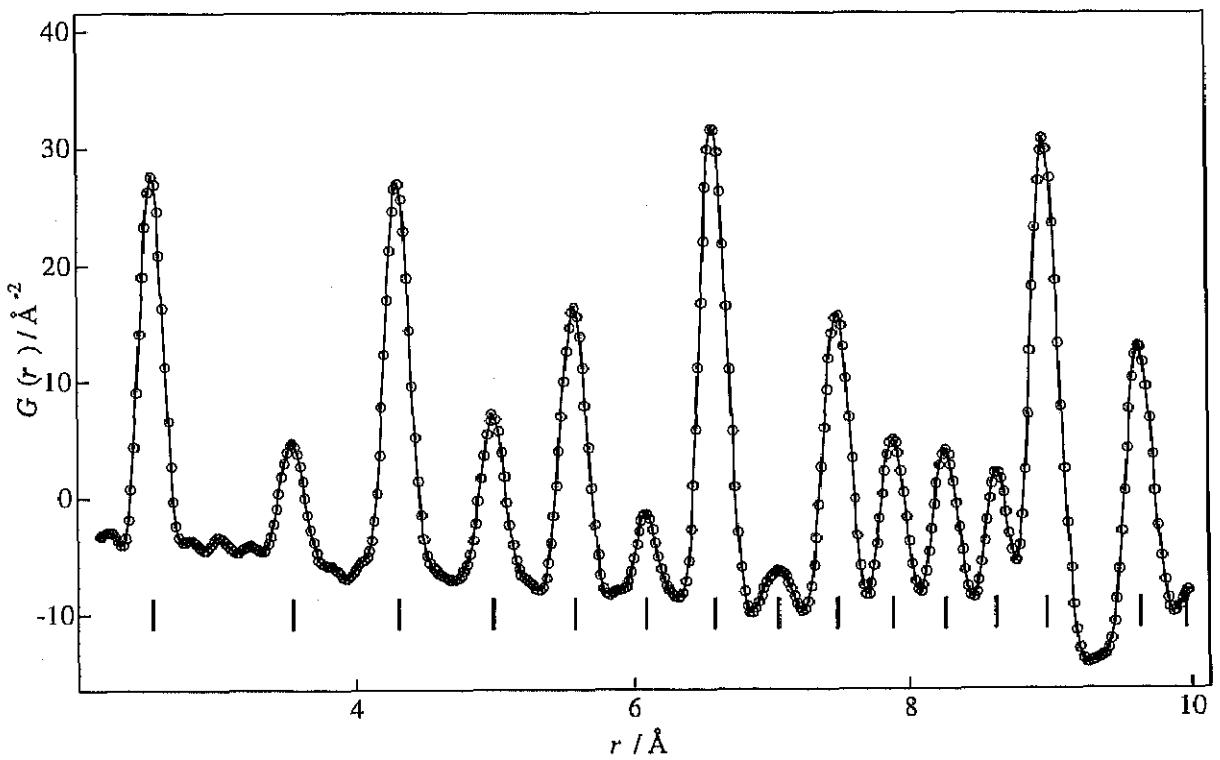


図 3-10 Ni の  $G(r)$  とピーク位置 ( $Q_{\max} = 30 \text{ \AA}^{-1}$ )

本測定に使用した試料は CeO<sub>2</sub> である。真空中 800°C の熱処理を加え、その前後での試料の変化を PDF で観測することが目的である。熱処理前後での回折パターンを図 3-11 に示す。熱処理後の回折ピークがシャープになっているのは、粒子サイズが大きくなったことに起因すると思われる（測定に用いた CeO<sub>2</sub> は、触媒に使用される粉末試料であり、粒子サイズを 200 Å に均一化してあった）。

回折パターンに補正を加え  $G(r)$  を求めると図 3-12 のようになった。図中の「|」印は Rietveld 解析から得られた原子位置を示す。注目すべきは  $r = 9.3$  Å 付近のピークである。熱処理前の  $G(r)$  にはこの位置のピークが見られない。Rietveld 解析から求めた原子間距離では、この位置に Ce-Ce、O-O 対が見られるはずである（表 3-2）。熱処理前後の Rietveld 解析の結果を見比べると、酸素の占有率が変化していることが分かった（表 3-3）。熱処理前の試料は酸素欠損状態であり、熱処理により酸素占有率が増している。この結果が  $r = 9.3$  Å のピークの有無の直接的な原因であるかは明確ではないが、「熱処理前後での試料の変化を PDF で観測する」といった目的は達成した。

PDF を Rietveld 解析と併用することで、より幅広い視野からの解析が出来るようになり、Sirius の結晶構造解析装置としての応用につながるのは間違いない。今後、PDF を扱う上で問題点をあげるとすれば、次の 2 点である。

1) いかに正確に  $S(Q)$  を導出するか。

本来の  $S(Q)$  は、 $S(Q, \omega)$  の形で表され、 $Q$  空間と  $\omega$  空間の 2 変数関数である。 $S(Q)$  は静的構造因子、 $S(Q, \omega)$  は動的構造因子と呼ばれ、

$$S(Q) = \int_0^{\infty} S(Q, \omega) \Big|_{\text{const } Q} d\omega \quad \dots (3-2)$$

という関係がある。Sirius では、 $2\theta$  の異なる検出器のデータを足し合わせているため、 $\omega$  空間の積分が正確になされていない。したがって現在の  $G(r)$ 、 $\rho(r)$  の縦軸は、あまり信用できない。

2) simulation パターンの  $G(r)$ 、 $\rho(r)$  をどう求めるか。

求まった PDF を比較する simulation パターンがない。simulation パターンを計算させるソフト開発が遅れている。したがって、メインピークとリップルの判別は慎重に行わなければならない。この解析ソフトの開発は、早急に行う必要がある。

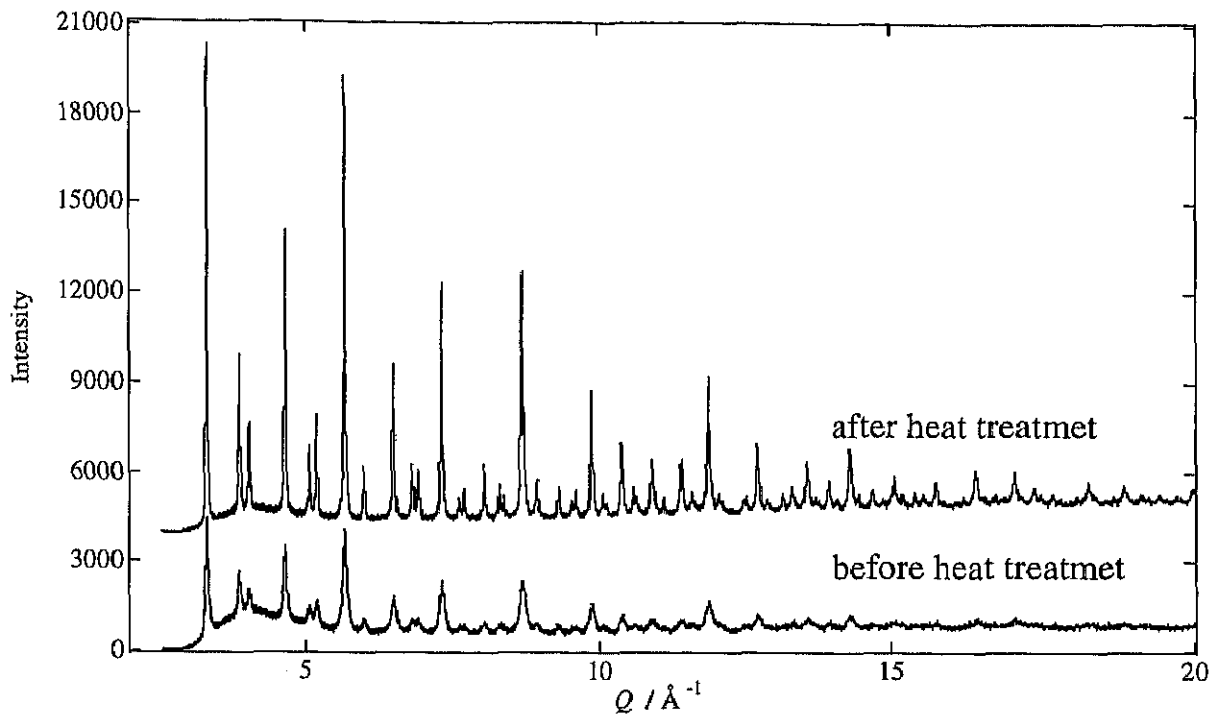


図 3-11 CeO<sub>2</sub>の回折パターン

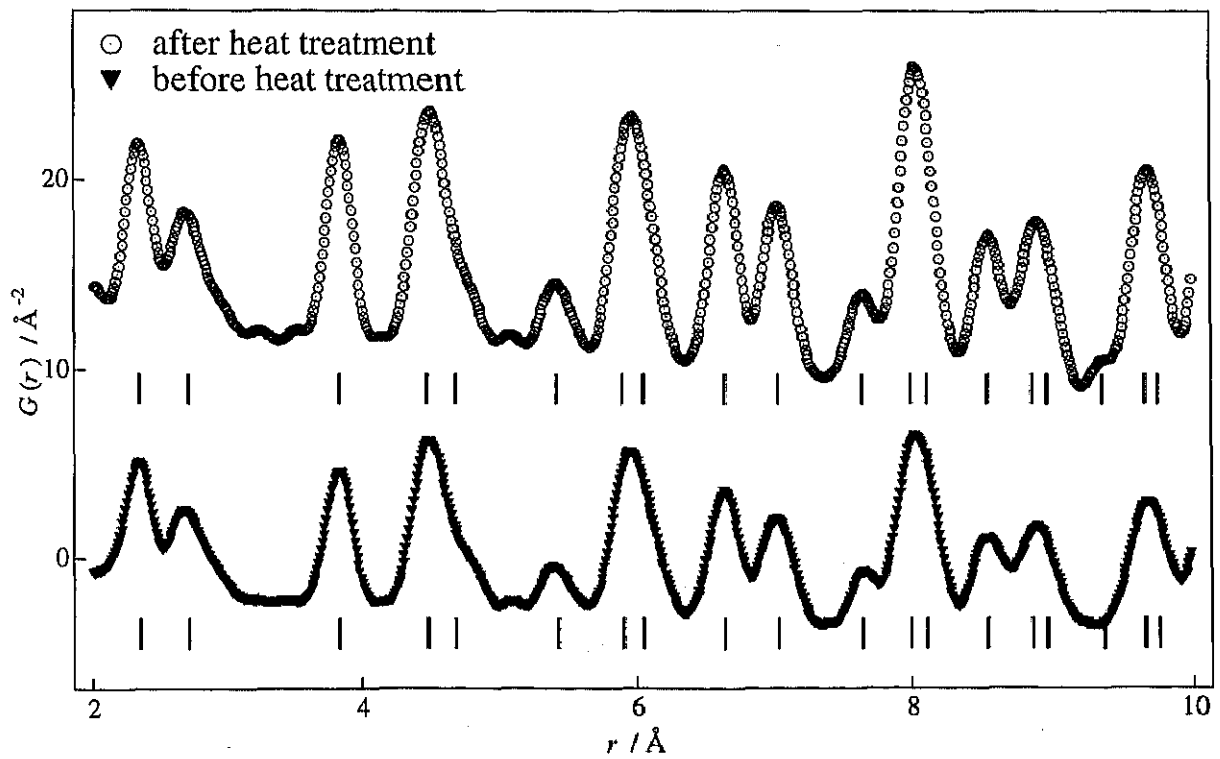


図 3-12 CeO<sub>2</sub>の  $G(r)$ のパターン

表 3-2 Rietveld 解析から求めた原子間距離

原子対	熱処理前 Å	熱処理後 Å
Ce-O	2.3444	2.3431
O-O	2.7071	2.7056
Ce-Ce/O-O	3.8284	3.8263
Ce-O	4.4892	4.4867
O-O	4.6888	4.6862
Ce-Ce/O-O	5.4142	5.4111
Ce-O	5.8999	5.8967
O-O	6.0532	6.0498
Ce-Ce/O-O	6.631	6.6273
Ce-O	7.0332	7.0293
Ce-Ce/O-O	7.6568	7.6525
Ce-O	8.0076	8.0032
O-O	8.1212	8.1167
Ce-Ce/O-O	8.5605	8.5558
Ce-O	8.8757	8.8708
O-O	8.9784	8.9734
Ce-Ce/O-O	9.3776	9.3724
Ce-O	9.6662	9.6608
O-O	9.7605	9.7551

表 3-3 Rietveld 解析の結果

	熱処理前	熱処理後
$a$ [Å]	5.41415(3)	5.41114(1)
$g(O)$	0.968(2)	1.0026(1)
$B(O)$ [Å <sup>2</sup> ]	0.396(6)	0.506(2)



### 3-4 PE-cell を用いた高圧実験

*Sirius* には背面反射バンクの他に、散乱角  $2\theta=90^\circ$  の位置に検出器エリアが設けられている。PE-cell(Paris-Edinburgh pressure cell)を用いた実験では、この  $90^\circ$  バンクが使われる。PE-cell に納められる試料サイズは、直径 5mm 程のタブレット状であるため、散乱強度は著しく落ちる。そこで、*Sirius* の  $90^\circ$  バンクを左右両側に設け、PSD288 本を試料を包み込むように配置し検出器の立体角を稼いだ。その結果、数日の測定で解析に耐えうるデータを収集することに成功した。

PE-cell を用いた実験は、図 3-13 に示されるような配置で行われる。PE-cell 自体の重さは約 50kg、大きさは  $20\text{cm}\times 20\text{cm}\times 28\text{cm}$  であり、これに架台が付けられている。*Sirius* の試料チャンバーは、直径 860mm、深さ 900mm とかなり大きく、入射ビームの光軸調整台を含めた PE-cell セットの全てが納まるようになっている。加圧には油圧ポンプが使われ、構造上約 10GPa の圧力に耐えられる設計になっている。

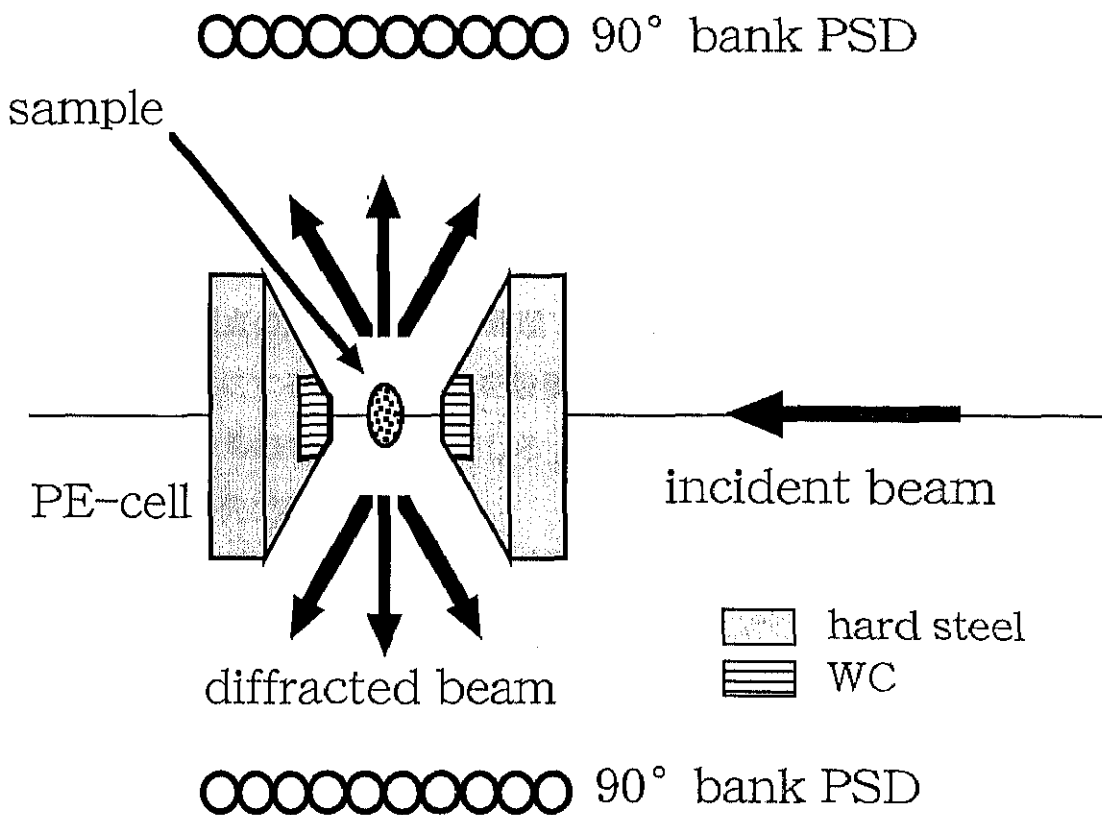


図 3-13 PE-cell の配置

PE-cell の本実験を始めるにあたり、反射の強い Ni を用いた予備実験を行った。その結果を図 3-14、15 に示す。図 3-14 は  $90^\circ$  バンクの各検出器ごとに Ni の 111 反射 (TOF = 31.0~31.8 msec) の積分強度を計算し、PSD number に対してプロットしたものである。この図から、各バンクともに左右 10 本程度の PSD の強度が低く、試料—検出器間が、アンビルトップの遮蔽で隠されていることが分かった。そこで検出器の数を変えて、回折パターンの変化を見ることにした。図 3-15 は各バンクにおいて、time-focussing 後に足し合わせる PSD の数を変化させ、回折パターンの比較を行ったものである。この図から 1 つの検出器バンクで 48 本の PSD 全てを用いてしまうと、アンビルトップに使われている WC が見えてしまうことが分かった (図 3-16)。左右端の PSD を減らし 32 本の PSD にした場合も同様に WC が見えてしまった。さらに PSD24 本で同様にデータを作ると、まだわずかに WC のピークが見受けられたが、このデータにおける WC のピークは、background レベル程度であるので、本測定は 24 本の PSD で行うことに決定した。

アンビルトップの図面を確認すると、PE-cell が正確にビームラインに乗っていない場合、どのように遮蔽を施しても sample の極近傍の WC が反対側の PSD から見えてしまうことが分かった。PE-cell のビーム入射口の直径は 5mm であり、このサイズをビームラインに平行に乗せるのは、光軸調整台が手動ということもあってかなり困難である (現在の光軸調整は、PE-cell の背後に検出器をおいて、透過ビーム強度が最大になるところで決めている)。

これらの問題点の解決は今後の課題である。海外の例では、検出器が sample 以外を見ないようにするコリメータを設置して逃れている。このコリメータの製作は、それほど難しいものではない。むしろ PE-cell をビームラインに乗せる効率的な手法の検討が最優先である。

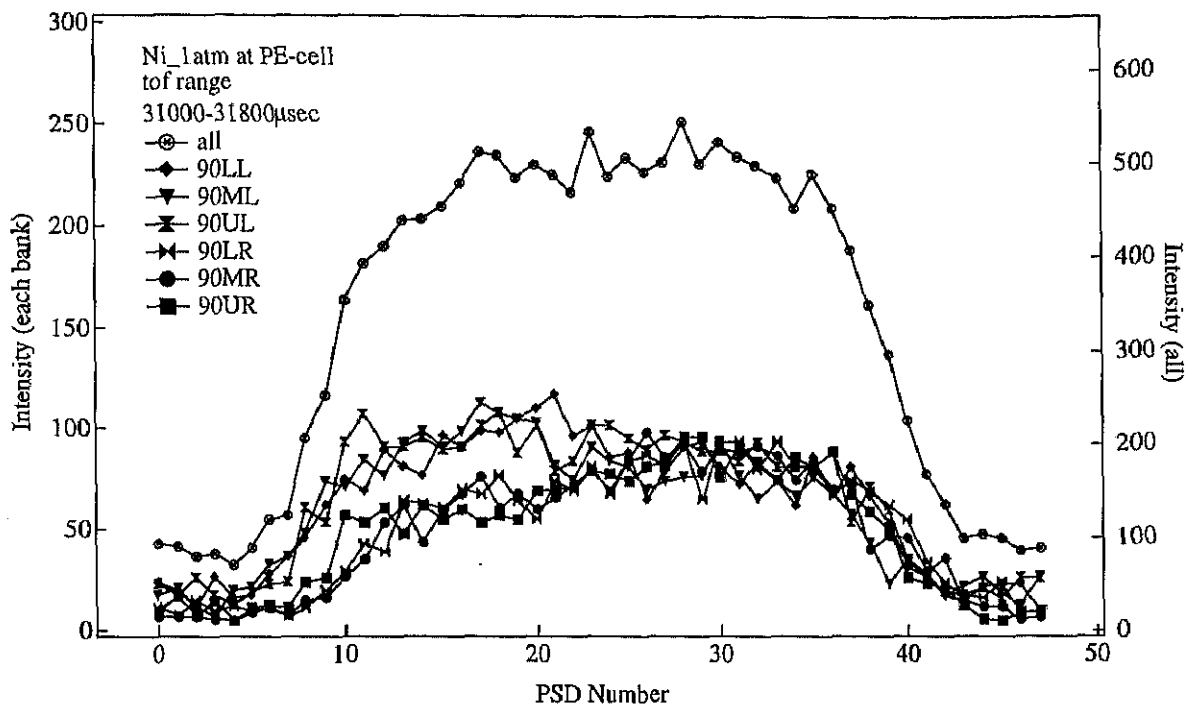


図 3-14 1つの Bragg ピークの積分強度の値

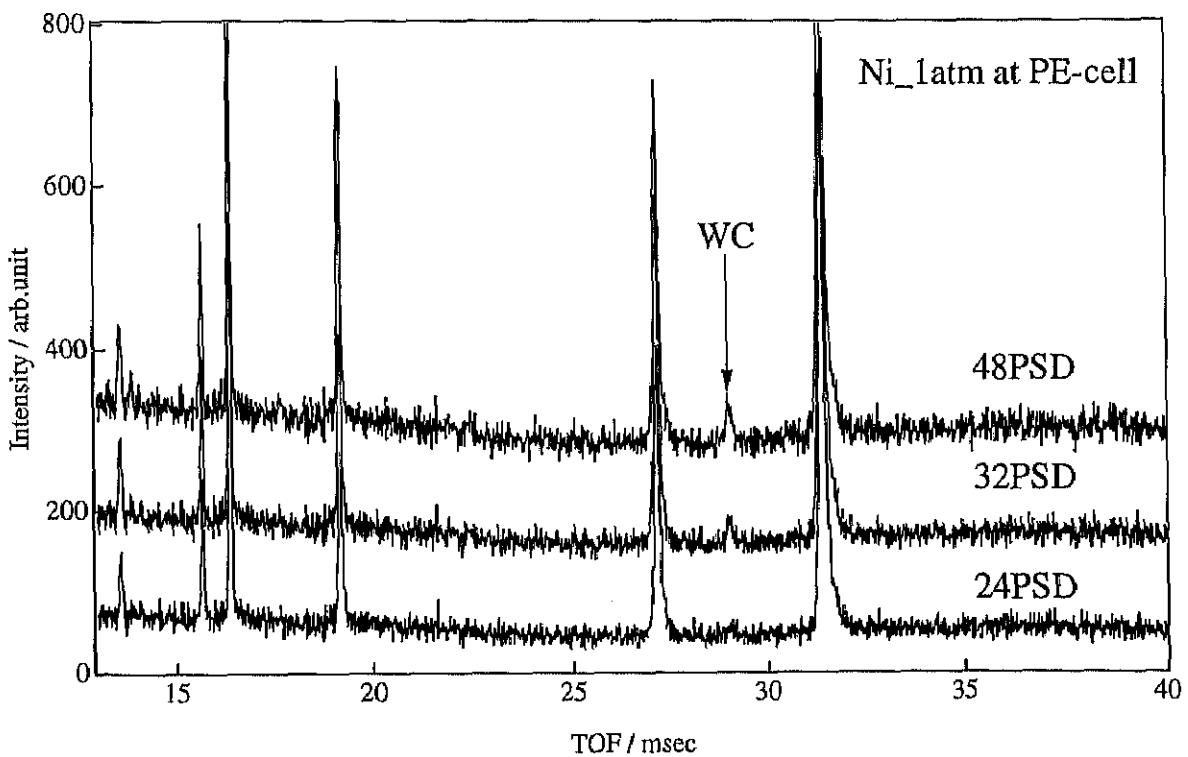


図 3-15 PSDの本数による WC ピークの変化

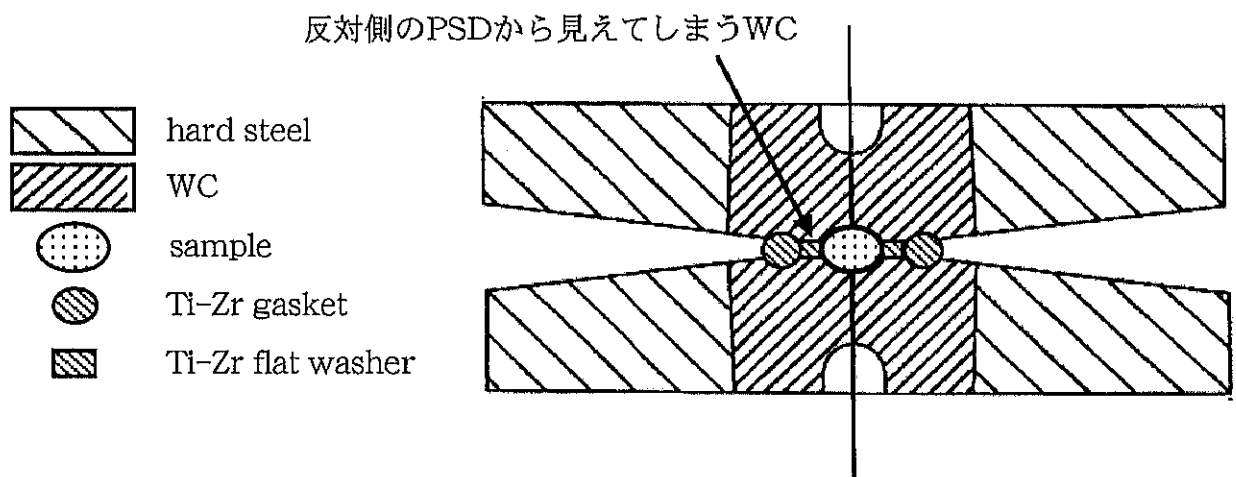
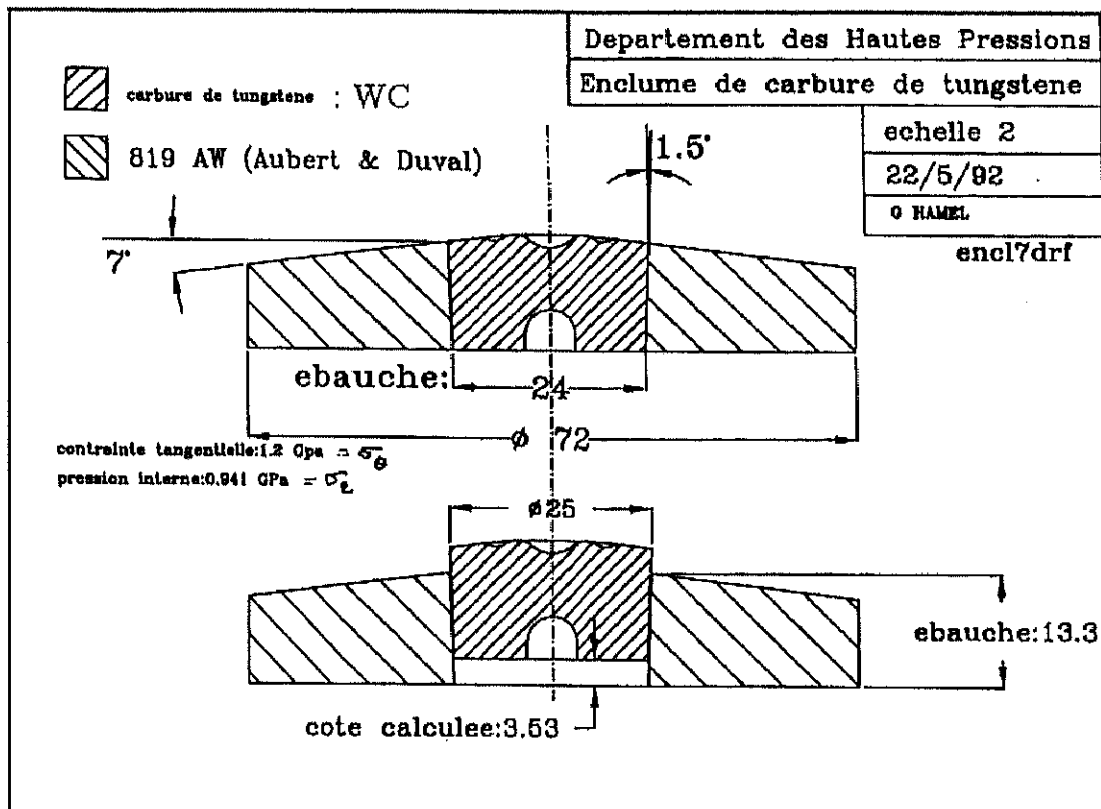


図 3-16 アンピルトップの図面およびセット後の試料の状態

以下に LaCrO<sub>3</sub> を用いた高圧実験の結果を示す。LaCrO<sub>3</sub> は、固体燃料電池の材料として注目されている物質である<sup>3,3)</sup>。構造パラメータが少ない上に、散乱強度は比較的強く、高温または高圧下での相転移が報告されてた。しかし、当時はまだ高圧相の決定には至っておらず、PE-cellの最初の実験としては最適なものであった。

測定条件は、1atm、7.0GPa、8.5GPa、9.5GPa である。一回の測定には、約 40 時間を要した。図 3-17 に得られた回折パターンを示した。9.5GPa におけるデータの TOF = 40 msec 付近のなだらかな山は、圧力媒体としてフロリナートを加えたことによる。LaCrO<sub>3</sub> は PE-cell への試料セットが難しく、パッキングのことを考慮してフロリナートを使用した。PSD24 本分のデータであるため、先ほど問題になっていた WC のピークは、ほとんど出ていない。相転移後の 9.5GPa における Rietveld 解析結果および構造パラメータを図 3-18、表 3-4 に示した。本解析の R 因子は、 $R_{wp} = 3.6\%$ 、 $R_p = 3.3\%$ 、 $R_f = 3.2\%$  であった。

表 3-4 9.5GPa における LaCrO<sub>3</sub> の解析結果

$a = 5.3787(15)\text{\AA}$  and  $\alpha = 60.95(4)\text{deg}$  in  $R\bar{3}c$

atom	site	x	y	z	$B / \text{\AA}^2$
La	2a	1/4	1/4	1/4	0.9(4)
Cr	2b	0	0	0	1.1(7)
O	6e	-0.3067(14)	-x+1/2	1/4	0.3(3)

この解析の結果、LaCrO<sub>3</sub> の高圧下における斜方晶系 Pnma から六方晶系  $R\bar{3}c$  への相転移を確認し、高圧相モデルは  $R\bar{3}c$  であることを決定した<sup>3,4)</sup>。

今後 PE-cell を用いた実験では、先程も述べたようにコリメーションの改良、および光軸調整法の開発が必要である。また PE-cell と温度変化を組み合わせた、高温高圧、低温高圧といった二重極限条件下での測定も検討している。

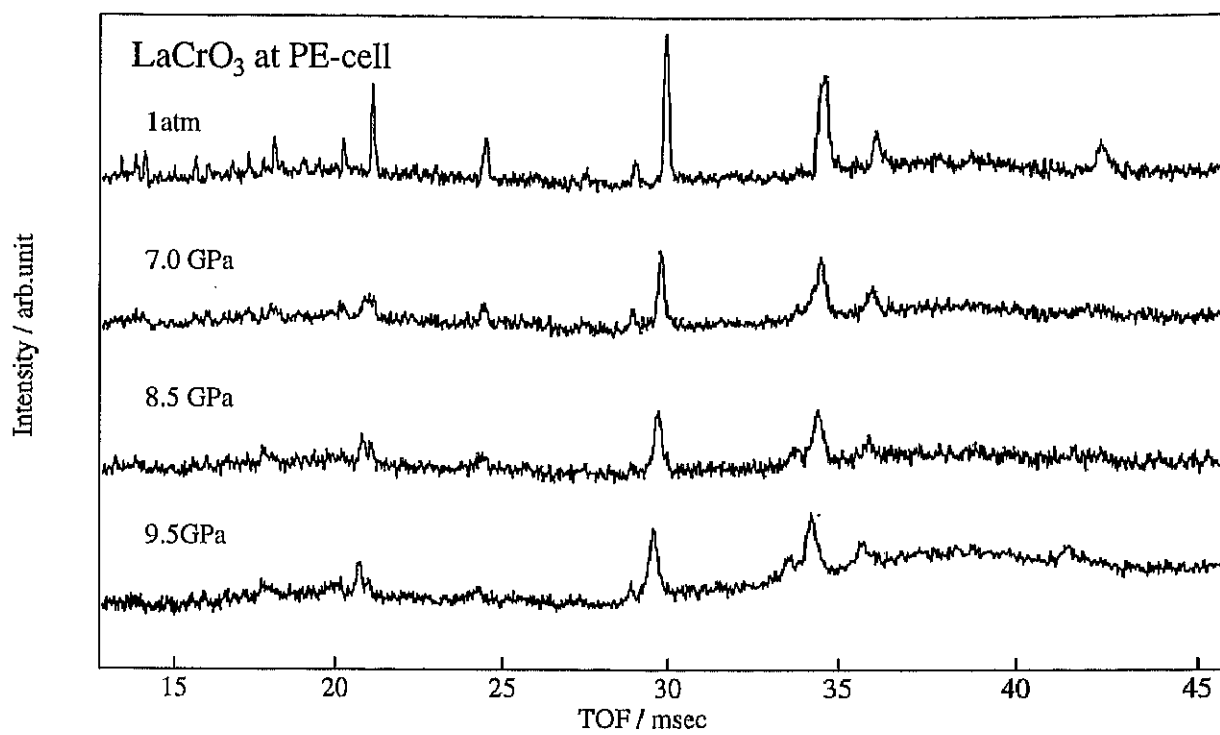


図 3-17 LaCrO<sub>3</sub> の回折パターン

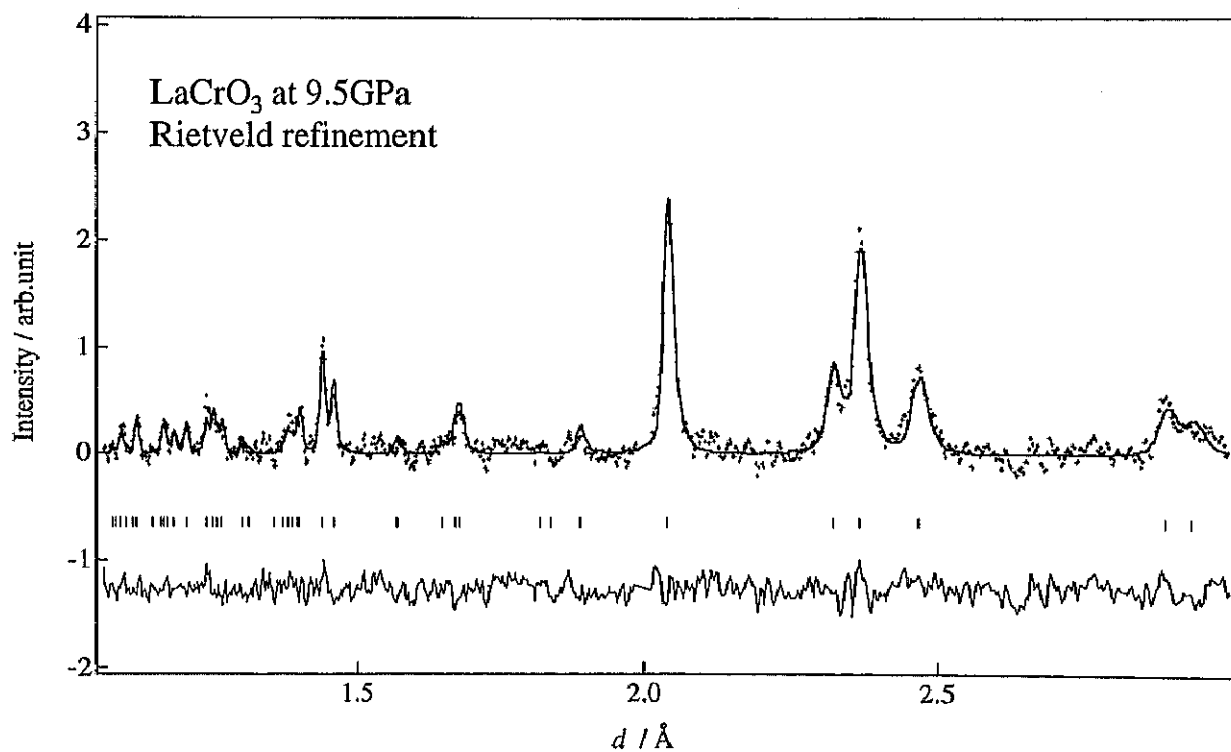


図 3-18 9.5 GPa における Rietveld 解析結果