

解説

IP を用いた高エネルギー放射光粉末 X 線回折

高田 昌樹¹, 西堀 英治¹, 加藤 健一²
久保田 佳基³, 黒岩 芳弘⁴, 坂田 誠¹¹名古屋大学工学研究科*, ²高輝度光科学研究センター放射光研究所,
³大阪女子大学, ⁴岡山大学理学部

High Energy Synchrotron Radiation Powder Diffraction Using Imaging Plate

Masaki TAKATA¹, Eiji NISHIBORI¹, Kenichi KATO²,
Yoshiki KUBOTA³, Yoshihiro KUROIWA⁴ and Makoto SAKATA¹¹Department of Applied Physics, Nagoya University, ²JASRI,
³Department of Environmental Science, Osaka Women's University,
⁴Department of Physics, Okayama University

The design and performance of a large Debye-Scherrer Camera with Imaging Plate (IP) as a detector, which was very recently installed at SPring-8, BL02B2, is reported. By taking advantage of high beam quality of SPring-8, the camera enables one a rapid collection of a high counting statistics and high angular resolution powder pattern, which can lead to accurate structure analyses. The camera also provides easy access to structural changes at varied temperatures between 20–1000 K. The camera provides a rapid collection of accurate powder diffraction data by utilizing third generation SR. It must contribute to further development of materials science and technology by solving accurate structures of materials with interesting physical, chemical, electrical and/or mechanical properties by using powder specimens only. For the purpose, it is extremely important to collect accurate X-ray diffraction data at various temperatures within a reasonable experimental time. A few results so far obtained are also given.

1. はじめに

X 線粉末回折法は、X 線結晶構造解析の基盤技術として、多くの研究者によって利用されている手法である。近年では、高温超伝導体の構造解析に代表されるように、リートベルト法¹⁾等の解析法の発展と、その解析ソフト開発並びにコンピューターの発達に伴い、物質科学、特に新物質創生の研究において、その重要性はますます増している。その一方で、放射光の登場により、測定データは実験室系とは比べものにならない角度分解能と、強い強度が実現され、構造解析の精度も飛躍的に向上した。

我々の研究グループは、この10年間、マキシマムエントロピー法 (MEM) を用いて物質の精密な電子密度分布を求める研究を進めてきた²⁾。解析に使用するデータとしては、粉末回折データが、消衰効果や吸収効果の補正をほとんど必要としないと言う点で、適している事を明らかにしてきた。また、その過程で、MEM/Rietveld 法という

構造精密化の方法も開発した^{3,4)}。これらの研究を通して、当然のことではあるが、精度の高い、そして信頼性の高いデータを測定することが本質的であり、どのような解析方法をいかに駆使しても、得られる結果の信頼性はそのデータの信頼性を反映したものであり、また、そのデータに含まれている情報以外は、何も引き出せないと言うことを強く認識した。よって、研究のほとんどの時間を、実験法の最適化、精度の検討に費やしてきた。以前、我々は、粉末回折データを MEM に用いた構造物性の研究を行うため、フォトンファクトリー (PF) において粉末回折実験を行ってきた。フォトンファクトリーでは、X 線は 1 Å 程度のエネルギーで最も強い強度が得られるため、軽元素を多く含む吸収係数の小さな物質については、巨大分子用大型デバイセラーカメラ (BL-6A₂) を用いた透過法⁵⁾、重元素を多く含む吸収係数の大きな物質は平行ビーム光学系を用いた反射法を BL-3A に実現し⁶⁻⁸⁾、実験を行って

* 名古屋大学工学研究科応用物理学専攻 〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町 1
TEL: 052-789-4455 FAX: 052-789-4455 E-mail: a41024a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp

きた。後者については、当時まだ日本にはなかった粉末回折用の高分解能長尺ソーラースリットを大学の工作室と共に創意工夫を重ねて製作し、実験成功に至った経緯がある。これらの、2通りの実験法を用いた理由は試料の吸収効果による回折強度の補正をできるだけ行わないためである。

しかし、硬X線領域における第3世代高輝度光源である SPring-8 の登場により、高エネルギーでさらに強い強度のX線が得られるようになった。このことは、重い元素を多く含む吸収効果の大きな物質についても、透過法が可能となり、イメージングプレート (IP) の使用と共に、実験法を透過法に統一できる事を意味する。また、後述べるが、構造物性の研究に欠かせない温度変化の実験も、精度の高い実験が、反射法に比べて簡便に実現できる。これらの考えを基に、装置のデザインを行い、立ち上げたのが SPring-8 の BL02B2 に設置された大型デバイシェラカメラである。平成12年から供用が開始されている。そして、強相関物質やフラーレン等の様々な物質の構造物性の研究者によって研究成果が報告され始めている。本稿ではこの BL02B2 の大型デバイシェラカメラの特長とその研究成果を中心に、IP を用いた高エネルギー放射光粉末X線回折の解説を行い、本装置の構造物性研究における有用性を示すことを目的としている。

2. IP を用いた高エネルギー放射光粉末回折

放射光ビームを用いた粉末回折実験の場合は、放射光ビームの高い平行性を生かした平行ビーム光学系という、実験室系の集光光学系とは異なる光学系を一般に用いる。我々は、PF において、IP を用いたカメラ法⁵⁾ (Fig. 1(a)) と長尺ソーラースリットを用いた平行ビーム光学系 (BL-3A)⁶⁻⁸⁾ (Fig. 1(b)) の2つの方法を確立し、試料の吸収係数の大きさに応じて使い分けてきた。フラーレン化合物のような吸収係数が比較的小さいものは、Fig. 1(a) に示したような IP を用いた透過法で測定を行った。この場合、試料はガラスキャピラリー中に封入されたものを用いる。粉末回折データの測定は、PF, BL-6A₂ で巨大分子用ワイセンベルグカメラ (半径286 mm) と我々が自作した大型デバイシェラカメラ (半径572 mm) を用いて行った。入射X線の波長は通常 1 Å, 露出時間はデータの統計性を出来得る限り上げるため、イメージングプレートのダイナミックレンジをフルに活用できる長時間露出 (数十分から1時間程度) に設定してきた。マンガン酸化物の様に吸収係数の大きい物質については、吸収効果が散乱角に依存しないため補正を必要としない Fig. 1(b) の反射法により測定を行ってきた。受光部には高分解能のソーラースリット (長さ30 cm, 開口角0.076度) を用いた平行ビーム光学系での回折ビームをできるだけ多く、角度分解能を損なうことなく測定できる様にしてある。この場合は、ステップスキャン法であるため、全回折パターンを得るのに

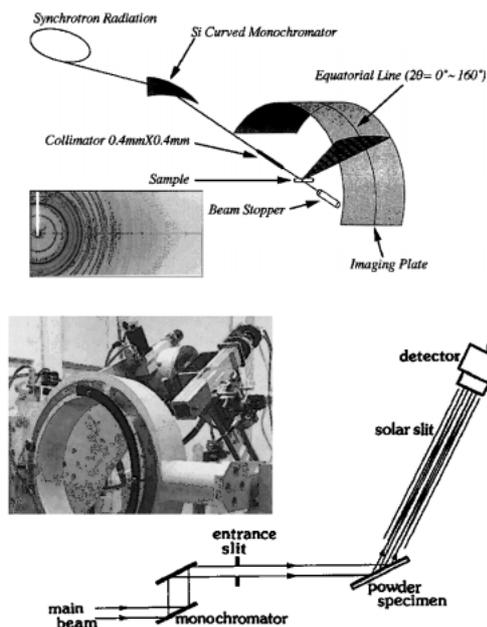


Figure 1. (a) The experimental arrangement of Synchrotron X-ray powder experiment using Imaging Plate (IP) as a detector (BL-6A2 Photon Factory). The Debye-Scherrer pattern recorded on IP is inserted. (b) The experimental arrangement of parallel beam reflection geometry using the long fine solar collimator at BL-3A in Photon Factory.

0.01°(2θ) ステップで1ステップ4~5秒のステップスキャンで最低一日を要した。

一方 SPring-8 では、高エネルギーで高輝度のX線が得られるという特長を生かして、短波長 (~0.5 Å 程度) のX線を用いて、吸収係数の大きな物質についても透過法で実験を行うことが可能となった。例えば、鉛を含む PbTiO₃ は、最も内径の細い 0.1 φ のキャピラリーに充填率30%で粉末試料を装填した場合、BL02B2で0.41 Å (30 KeV) の入射X線を使った場合は吸収係数の違いはほぼ1%となり、吸収の角度依存性をほとんど無視することができる。因みに MoKα線を用いた場合は、2θが0度と90度で吸収係数が24%近く変わってしまう。よって、フラーレンのような吸収係数の小さい物質から鉛酸化物のような吸収係数の大きな物質まで、透過法で、高分解能の粉末回折データが測定可能になる。また、粉末回折パターンのバックグラウンドの影響を複雑にするガラスキャピラリーからの散乱も、高エネルギーX線を用いる事により、場合によっては無視できるほど弱くなり、プロファイル解析の精度を向上させる。高エネルギーX線を用いた粉末回折では、通常回折角が小さくなり、ブラッグ反射ピークの重なりが激しくなるが、SPring-8ではビームの平行性が非常に高いため、半値幅が非常に狭くなり、ブラッグ反射ピークの分離も極めて良好になることが、実際に実験を行って明らかとなった。検出器として使用するIPの読み取り分解能を通常の100×100 μm角から50×50 μm角に

変更して読み取りを行うことにより、さらに半値幅の狭いブラグ反射を正確に読むことが可能である。

IPを用いた放射光粉末回折法の主な利点は以下の通りである。

1. 数 mg のごく微量の試料から、統計性の高い粉末回折データが得られる。
2. 写真法であるため放射光の入射 X 線強度の時間変動は全回折角に平均化されるため、入射強度の変動の影響をほとんど受けない。
3. 2次元カウンターであるため回折パターンを全ての散乱角で同時に測定できるため、統計性が高い回折データを迅速に収集することが出来る。
4. 測定強度の信頼性に関わる試料の粒度分布の荒さや、強い結晶配向をデバイリング上の強度変動から測定と同時に IP のイメージとして評価することが可能である。

特に 1 に挙げた「微量の試料しか要しない」ことは、構造物性の研究にとって非常に大きなメリットとなる。それは、多量の試料作成が困難な物質、貴重試料で微量しか存在しない物質からでも、精密構造を明らかにすることが可能であるからである。また、多量に合成できる物質でも、出来るだけ良い粉末試料を準備する必要がある。ここに言う、良い粉末試料とはデバイリング上の強度が、均一になる試料である。現在まで、良い粉末試料を得る方法を色々試みてきたが、結局、沈降法などにより人間が行うのが最も良い結果を生んでいる。つまり、信頼性の高いデータ測定のための試料準備は正に手仕事で、準備する試料の量により、時間が著しく異なってくる。数グラムの平板試料を準備するとき、キャピラリーに充填する数ミリグラムの試料を準備するのでは、数十倍も異なってくる。構造物性の研究では、物質の特質を理解するために物質を色々変えて実験を行う必要がある。そのためには、試料が微量で済むことは、非常に大きなメリットである。このような論文にはあまり書かれな点での改良は、研究の効率を考えると非常に大きいものがある。

以上書いた利点の他に、構造物性において粉末法が本質的に持っている利点も付け加えておく。例えば、強誘電体におけるドメインの存在である。単結晶で構造を解く際、しばしば、ドメインの存在は大きな障壁となる。勿論、粉末法ではドメインの存在は全く問題にならない。その他、付加的な利点としては、温度変化の実験は粉末法の方が簡単であることは否めない。構造物性の研究としては、装置の心配をせずに研究に集中できることは、大きなメリットである。

以上の点で、IPを用いた放射光粉末回折法は、構造物性研究にとって有用であると考え、建設されたのが SPring-8 の BL02B2 に設置された、大型デバイシェラーカメラである。

3. SPring-8 BL02B2 大型デバイシェラーカメラ

3.1 大型デバイシェラーカメラ部

本ビームラインでは透過粉末 X 線回折法を用いた精密構造解析を行うことから、高平行度・高エネルギー分解能・高エネルギーの X 線がビームラインに要求される。そこで、本ビームラインでは、水冷の前置コリメータミラーと 2 結晶分光器により平行度・エネルギー分解能の向上を図っている。Figure 2 にビームラインのレイアウトを示す。ミラー表面に Pt と Ni をミラーの幅方向に半分ずつコーティングし、使用するエネルギーで Pt (20 keV 以上) と Ni (20 keV 以下) とを使い分け、高調波の問題を解決することが可能となっている。

大型デバイシェラーカメラとその架台の正面図と側面図を Figure 3 に示す。2 θ 軸にカメラ半径 287 mm の湾曲型 IP カメラを搭載し、キャピラリーに封入した試料を ω 軸に固定し、X 線を露光し測定を行う。露光中は ω 軸を指定した角度範囲で遥動し、試料の粒度分布によるデバイリング上の回折 X 線強度の不均一を可能な限りなくす事ができる。これは、強度の信頼性の高い粉末回折図形を得るうえで非常に重要である。本装置では、ユーザーは常に均一な強度分布のデバイリングを得るように試料の粒度分布を調整し、 ω 軸の遥動を行ってデータを測定している。Figure 4 に装置の写真を示した。試料の中心軸あわせは、カメラ下側に装着してある CCD カメラを用いて、テ



Figure 2. The schematic view of Beamline.

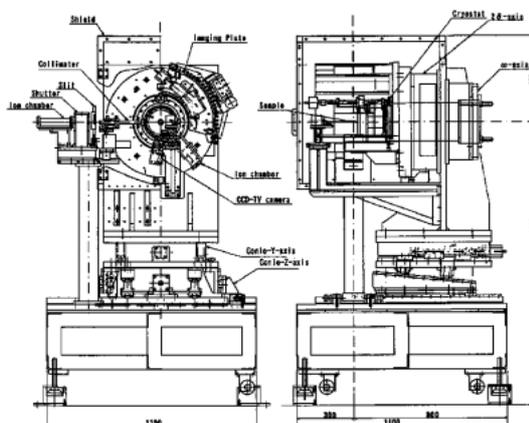


Figure 3. The schematic view of Large Debye-Scherrer camera.

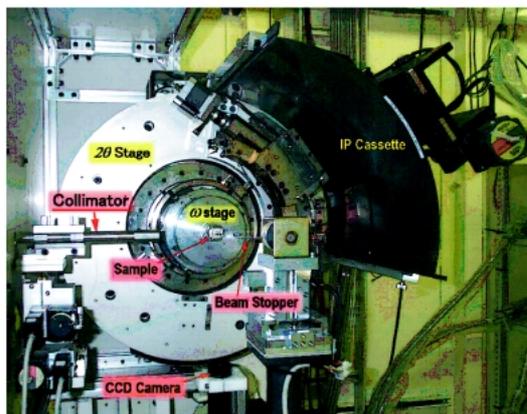
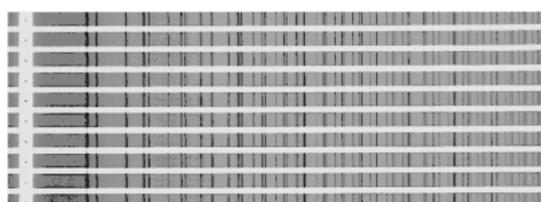
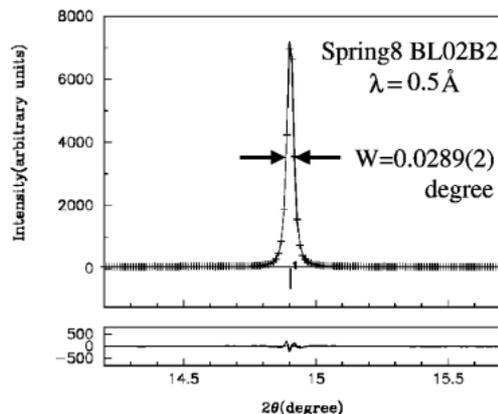
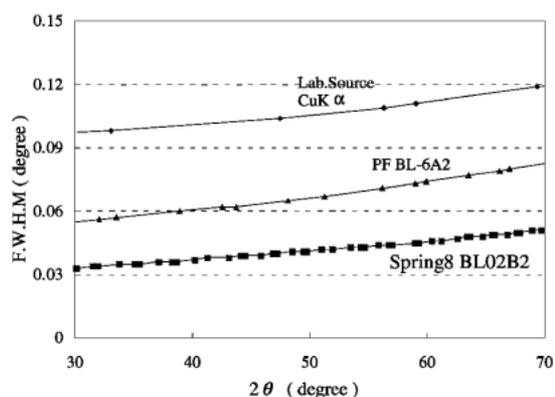
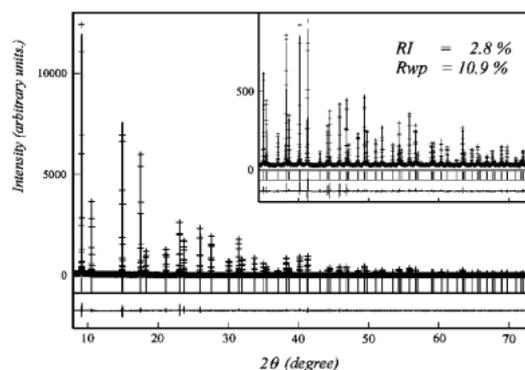


Figure 4. The photograph of Large Debye-Scherrer camera.

Figure 5. The two dimensional powder patterns of CeO₂ recorded on Imaging Plate.

レビモニター上のカーソルで行う。黒い扇形のスリット部分の裏側に IP を固定しセットする。スリット幅は10 mm で200 × 400 mm の IP 上に200/10 = 20本の粉末回折パターンが記録できるように IP 固定部をモーターコントロールで動かす事ができる。Figure 5 に NIST の標準試料 CeO₂ のデバイシェラーパターンを10回露光したものを示してある。1枚のIPに最大20パターン露光する事が可能である。露光したIPの読み取りは実験ハッチの外側にあるフジフィルム社製の読取装置 BAS2500を用いて行う。読み取り分解能は50 × 50 μm 角と100 × 100 μm 角を読み取り時に選択する事が可能である。50 × 50 μm 角読み取りを行えば、IP上の1画素が0.01°となる。露光したデバイシェラーパターンは自作の1次元切り出しプログラムで1次元の粉末回折データにする事ができる。

本装置の評価テストとして標準試料を用いて測定した結果を Fig. 6 に示す。NIST の強度標準試料である CeO₂ の粉末を直径0.1 mm のガラスキャピラリーに充填し1時間露出したものである。入射 X 線の波長は0.5 Å である。Figure 6 は220反射のプロファイル解析の結果である。半値幅は0.0289(2)°と、極めて角度分解能の高い回折プロファイルが得られていることが分かる。半値幅の2θ依存性を Fig. 7 に示す。比較的角依存性は小さい。得られた59本の反射 ($d=0.413$ Å) を用いたリートベルト解析結果は $R_1=2.8\%$ と良好なものであった。その結果を Fig. 8 に示す。

Figure 6. The profile fitting result of CeO₂ (220) at BL02B2.Figure 7. The angular dependence of F.W.H.M for CeO₂.Figure 8. The fitting result of Rietveld Analysis for CeO₂.

3.2 低温・高温実験

本装置では、構造物性の研究を粉末試料で行えるように、試料の低温、高温装置を装備している。高温装置は、高温ガス吹きつけタイプで800°Cまで試料温度を上昇させることが可能である。Figure 9(a)に高温ガス吹きつけ実験中の様子を示す。Figure 10にはIP上に記録されたBaTiO₃の温度変化の実験結果を示す。高温で Tetragonal 相から Cubic 相へ構造相転移していく様子がわかる。ま

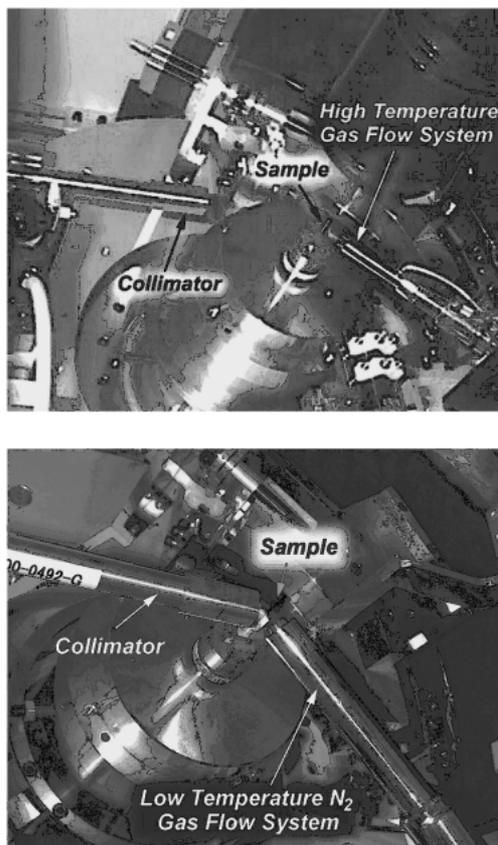


Figure 9. (a) The photograph of N_2 gas flow system for high temperature experiment.
(b) The photograph of N_2 gas flow system for low temperature experiment.

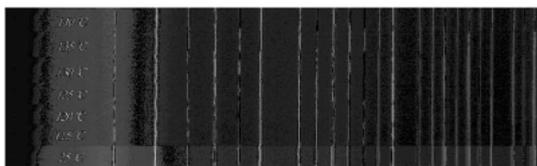


Figure 10. The results of high temperature measurement for $BaTiO_3$.

た、低温装置についても、同様のアタッチメントを使用して、窒素ガス吹きつけ装置を使用できる (Fig. 9 (b))。この場合は100 K 程度までは試料温度を下げる事が可能である。

さらに、本装置は、 ω 軸は中空とし、低温用クライオスタット (Displex) を、軸の中空部を通して搭載したまま使用できる。この機構により透過法ではクライオスタットを搭載したまま ω 軸を遙動しながらデータが測定できるため、低温でも、試料の粒度分布による影響の少ない均一な強度分布のデバイリングを測定する事が可能である。この低温装置での試料の最低到達温度は20 K である。Figure 11に、そのクライオスタットを ω 軸に搭載した時の写真を示す。試料遙動とキャピラリー試料の ω 軸との

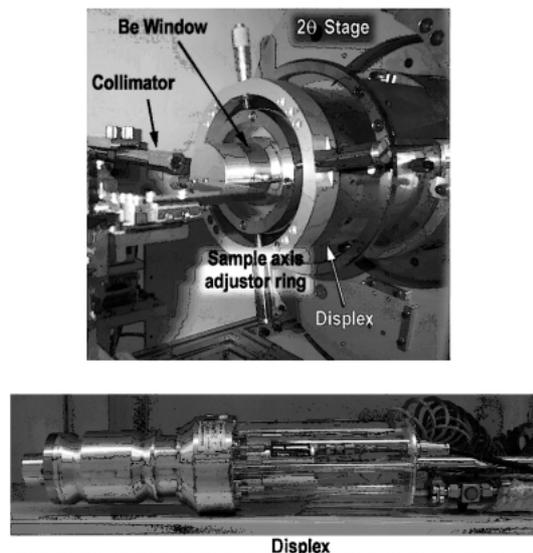


Figure 11. The photograph of the displex installed in the Large Debye Scherrer camera.

軸合せは、Be 窓とは別の場所にあるマイラ箱を張った小さな窓から CCD カメラを用いて試料を目視で確認しながら試料軸調整リングを用いてマイクロメータで調整出来る様にしてある。

3.3 制御

回折計のモーター駆動はステッピングモーターによりおこなわれ、SPring-8 標準のモータードライバが接続されている。回折計の制御は実験ハッチ外に置かれた制御用パーソナルコンピュータにより行う。このコンピュータには、パルスモーターコントローラ PM16C (ツジ電子製)、カウンタ・タイマー (SEIKO EG&G 製)、温度コントローラ KP (Chino 製)、光学素子制御用X端末が接続されている。制御ソフトは LabVIEW により製作されている。現段階で、波長変更、ミラー表面の変更 (Pt, Ni)、回折計位置調整、粉末試料測定、温度コントローラの制御のソフトウェアが完備されている。

4. 研究例

BL02B2 の大型デバイシェラカメラを用いた研究成果は既にいくつか論文発表されている⁹⁻²²)。特に、リートベルト解析によるフラーレン化合物^{9,12,14})や強相関係物質の物性と関連した構造相転移や相分離の研究^{11,15-18,20})、新奇物性を生むクラスレート化合物の構造研究^{21,22})などについて順調に成果が上がっている。その他の一例として重元素 Pb を含む $PbTiO_3$ についてのリートベルト解析の結果を Fig. 12 に示した。これは、試料を0.1 ϕ のキャピラリーに封入し、30 keV の入射 X 線で60分の露出時間で測定したデータを解析したものである。 2θ で52.6°まで測定し0.47 Å の分解能のデータを得た。233本の独立な反射について

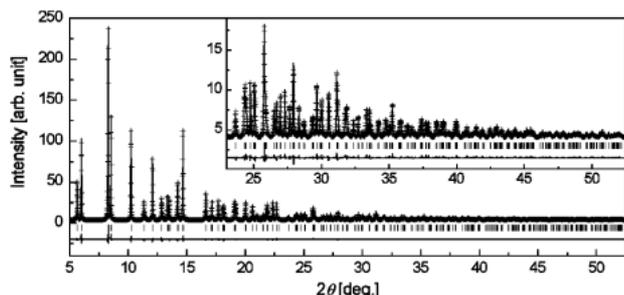


Figure 12. The fitting result of Rietveld Analysis for PbTiO_3 .

解析を行い、回折パターンの重み付信頼度因子 $R_{WP}=1.7\%$ 、積分強度に基づく信頼度因子 $R_I=2.3\%$ と非常に精度の高い解析結果を得ている。この様に、Pbを含む化合物についても、IPを用いた放射光粉末回折法により信頼性の高い高精度のデータを取得することができた。これについては、著者の黒岩の研究グループがMEM/Rietveld法による電子密度解析の研究を展開している。

最もトピカルな研究成果としては、最近Natureに掲載された、孤立5員環則を破る金属内包フラーレン $\text{Sc}_2@\text{C}_{66}$ の世界初の構造決定¹²⁾とAngewandte Chemieに掲載され雑誌の表紙も飾った金属カーバイドを内包する初のフラーレン分子、 $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{84}$ の構造決定⁹⁾である。いずれも本装置のデータをMEM/Rietveld法により解析して得られた結果であり、詳細は原著論文及び解説記事^{9,12,23)}を参考にして頂きたい。

5. おわりに

以上述べたように、SPring-8, BL02B2の装置の共用がスタートして「IPを用いた高エネルギー粉末X回折」が、精緻な構造物性研究にとって、非常に有用であることが、特に、物質科学研究に携わる研究者のユーザーに認識され始めている。今後、更に、イメージングプレートの読み取り分解能の高度化や、カメラ半径の大型化などの、角度分解能の向上に関する検討や、試料に高圧力、光照射、ガス反応等の新たな外場を加えた実験、さらには、物性の同時測定を行う事ができないかなど、単に粉末回折法そのものだけでなく、構造物性研究のための、実験法及び装置の高度化を考えると、夢は尽きない。いずれにせよ、本稿が、この装置に興味を抱いてBL02B2での実験を試みる方が現れる契機となれば、幸いである。

謝辞

BL02B2の大型デバイシエラカメラ立ち上げ成功の成否を左右する光学系の設計・立ち上げ、調整は、山片正明氏 (JASRI)、宇留賀朋哉氏 (JASRI)、後藤俊治氏

(JASRI)によって行われました。制御プログラム作成につきましては依田芳卓氏 (JASRI)、谷田肇氏 (JASRI)にご指導、ご協力頂きました。また、池田直氏 (JASRI)にも光学系の調整ではご協力頂きました。ここに深く感謝致します。

回折系のデザインの検討につきましては理学電機株式会社のスタッフの皆様にご協力頂きました。イメージングプレート読取装置の感度調整、及び読み取り精度チェックでは、フジフィルム株式会社の御協力を頂きました。その他の付属品の工作については、名古屋大学工学部応用物理学科工作室の涌井義一氏、熊沢克芳氏、鷺見高雄氏、小塚基樹氏に協力して頂きました。

BL02B2大型デバイシエラカメラ立ち上げには、SPring-8利用者懇談会精密構造物性サブグループの皆様のご協力を頂きました。研究例で紹介した PbTiO_3 の研究は澤田昭勝教授 (岡山大)、 BaTiO_3 は原田仁平氏 (理学電機、X線研究所所長)、秋重幸邦教授 (島根大)、フラーレンは篠原久典教授 (名古屋大学)との共同研究です。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金、未来開拓学術研究費、日本板硝子材料工学助成会、池谷科学技術振興財団、住友財団、村田学術振興財団、豊田理化学研究所の援助のもとに行われました。

参考文献

- 1) H. M. Rietveld: J. Appl. Crystallogr. **2**, 65 (1969).
- 2) M. Sakata and M. Sato: Acta Crystallogr. **A46**, 263 (1990).
- 3) M. Takata et al.: Nature **377**, 46 (1995).
- 4) M. Takata et al.: Z. Kristallogr. **216**, 71 (2001).
- 5) M. Takata, M. Yamada, Y. Kubota and M. Sakata: Advances in X-Ray Analysis **35**, 85 (1992).
- 6) M. Takata, M. Kisono, M. Sakata and S. Sasaki: Photon Factory Activity Report, #11, 39 (1993).
- 7) 平野誠一, 高田昌樹: 放射光 **6**, 51 (1993).
- 8) M. Takata et al.: Physica **C262**, 340 (1996).
- 9) Chun-Ru Wang et al.: Angew. Chem. Int. Edt. **40**, 397 (2001).
- 10) Noburu Yamada and Toshiyuki Matsunaga: J. Appl. Phys **88**, 7020 (2000).
- 11) Y. Moritomo et al.: Phys. Rev. **B62**, 14224 (2000).
- 12) Chun-Ru Wang et al.: Nature **408**, 426 (2000).
- 13) A. Machida et al.: JPSJ **69**, 3536 (2000).
- 14) 高田昌樹, 西堀英治, 坂田 誠: 放射光 **13**, 230 (2000).
- 15) Y. Moritomo et al.: J. Phys. Soc. Jpn **69**, 1723 (2000).
- 16) Y. Moritomo et al.: Phys. Rev. **B61**, 17723 (2000).
- 17) Y. Moritomo et al.: Jpn. J. Appl. Phys **39**, 360 (2000).
- 18) Y. Moritomo et al.: Phys. Rev. **B61**, R7827 (2000).
- 19) 坂田 誠, 高田昌樹, 西堀英治: 固体物理 **35**, 101 (2000).
- 20) A. Machida et al.: Phys. Rev. **B62**, 3883 (2000).
- 21) T. Kawaguchi et al.: Appl. Phys. Lett. **77**, 3438 (2000).
- 22) T. Kawaguchi et al.: Phys. Rev. Lett. **85**, 3189 (2000).
- 23) 高田昌樹, 西堀英治, 坂田 誠, 篠原久典: Spring8利用者情報 **6**, 116 (2000).