

実習 粉末結晶構造解析 ビームライン:BL02B2

(財)高輝度光科学研究センター 加藤健一

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。

さらに、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、後で述べるが、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、立ち上げられたのが SPring-8 の BL02B2 に設置されている大型デバイセラーカメラである。平成 12 年から供用が開始されている。そして、強相関係物質やフラ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ている。本テキストではこの BL02B2 の大型デバイセラーカメラの特長を中心に、IP を用いた高エネルギー放射光粉末 X線回折の解説を行う。

2. IPを用いた高エネルギー放射光粉末回折⁽¹⁾

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。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(～0.5Å程度)での 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 PbTiO_3 は、最も内径の細い 0.1mmφ 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 0.41Å(30KeV)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MoK α 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を測定可能になる。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の読み取り分解能は、 $50 \times 50 \mu\text{m}$ 角であり、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、統計性の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と、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い点での改良は、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、大型デバイセラーカメラである。

3. SPring-8 BL02B2 大型デバイセラーカメラ

3.1 大型デバイセラーカメラ部

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・高エネルギーな 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。Fig.1 にビームラインのレイアウトを示す。ミラー表面に Pt,Ni,Si をミラーの幅方向に 1/3 ずつコーティングし、使用するエネルギーで使い分け、高調波の問題を解決することが可能となっている。

大型デバイセラーカメラの模式図と写真をFig.2 に示す。2 θ 軸にカメラ半径 286.48mm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の調整し、 ω 軸の遥動を行ってデータを測定している。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 10mmで 200×400mmのIP

上に 18 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。Fig.3にNISTの標準試料CeO₂のデバイセラーパターンを 10 回露光したものを示してある。1 枚のIPに最大 18 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 μ m角であり、IP上の1画素が 0.01° となる。露光したデバイセラーパターンは専用の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。

ひとつの例として、典型的な重い元素であるPbを含んだPbTiO₃を用いて測定した結果をFig.4 に示す⁽²⁾。PbTiO₃の粉末を直径 0.1mm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 0.41Åである。得られたデータを用いたリートベルト解析結果は 800Kの立方晶でR_f=2.35%、300Kの正方晶でR_f=1.72%と、重元素を含む物質においても非常に良好な結果が得られていることがわかる。

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1000Kまで試料温度を上昇させることが可能である。Fig.5(c)に高温ガス吹きつけ実験中の様子を示す。また、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.5(b))。この場合は 90K 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軸を遥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 15K である。Fig.5(a)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。試料遥動とキャピラリー試料のω軸との軸合せは、Be 窓とは別の場所にあるマイラ箔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なっている。

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。波長変更、ミラー表面の変更、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.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るようになってきた。現在では、試料に光照射、ガス反応等の新たな外場を加えた実験など、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が進んでいる。いずれにせよ、本テキストが、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。

参考文献

1. 放射光, **14** (2001) 190-195.
2. Physical Review Letters, **87** (2001) 217601.

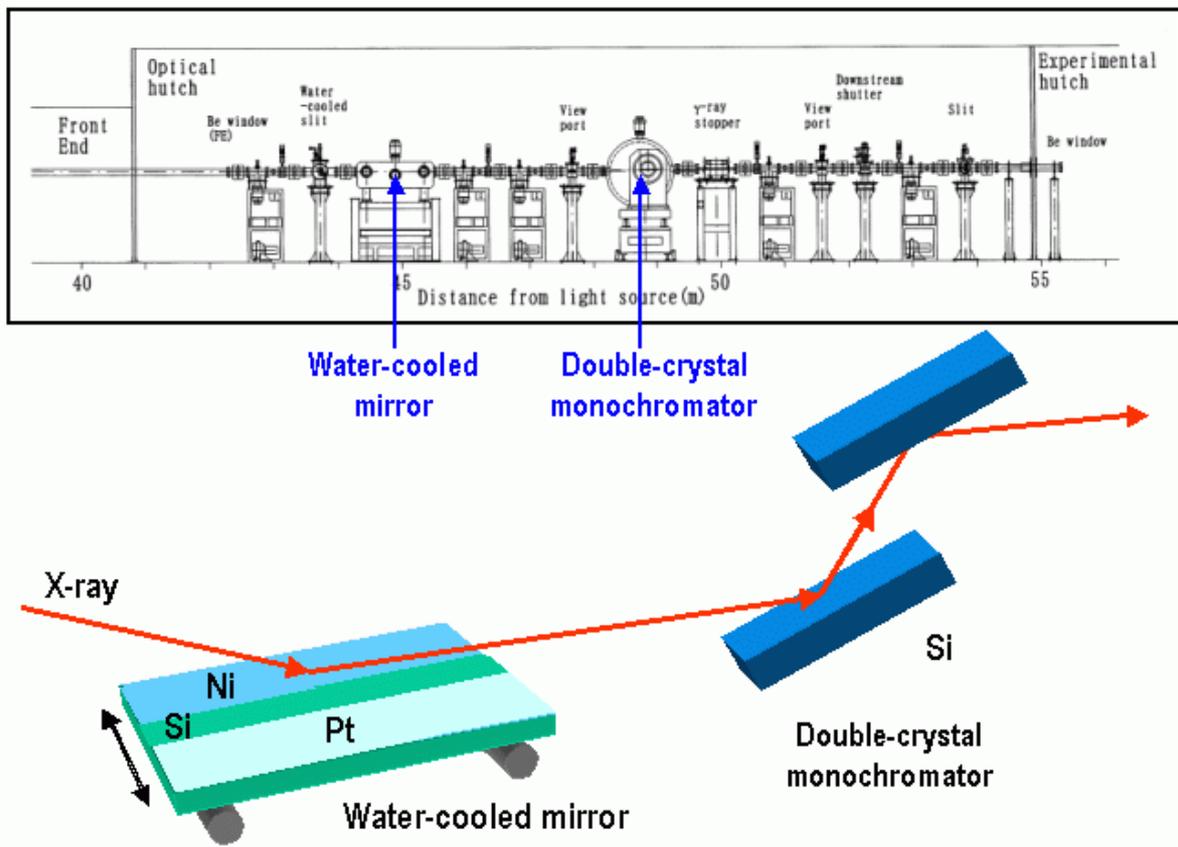


Figure 1. The schematic view of Beamline.

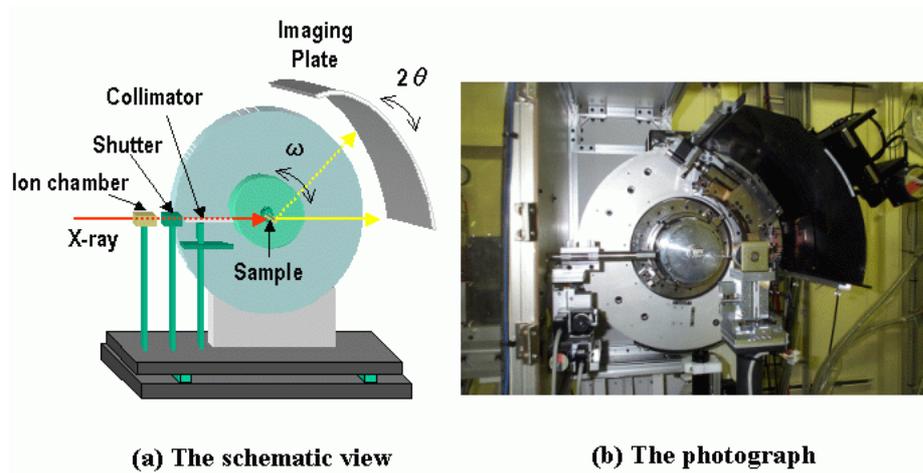


Figure 2. Large Debye-Scherrer camera installed at experimental hutch.

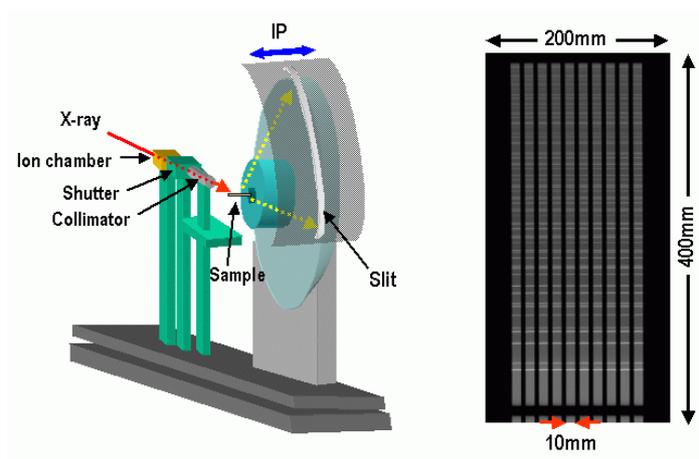


Figure 3. Multi pattern recording system using a long vertical slit.

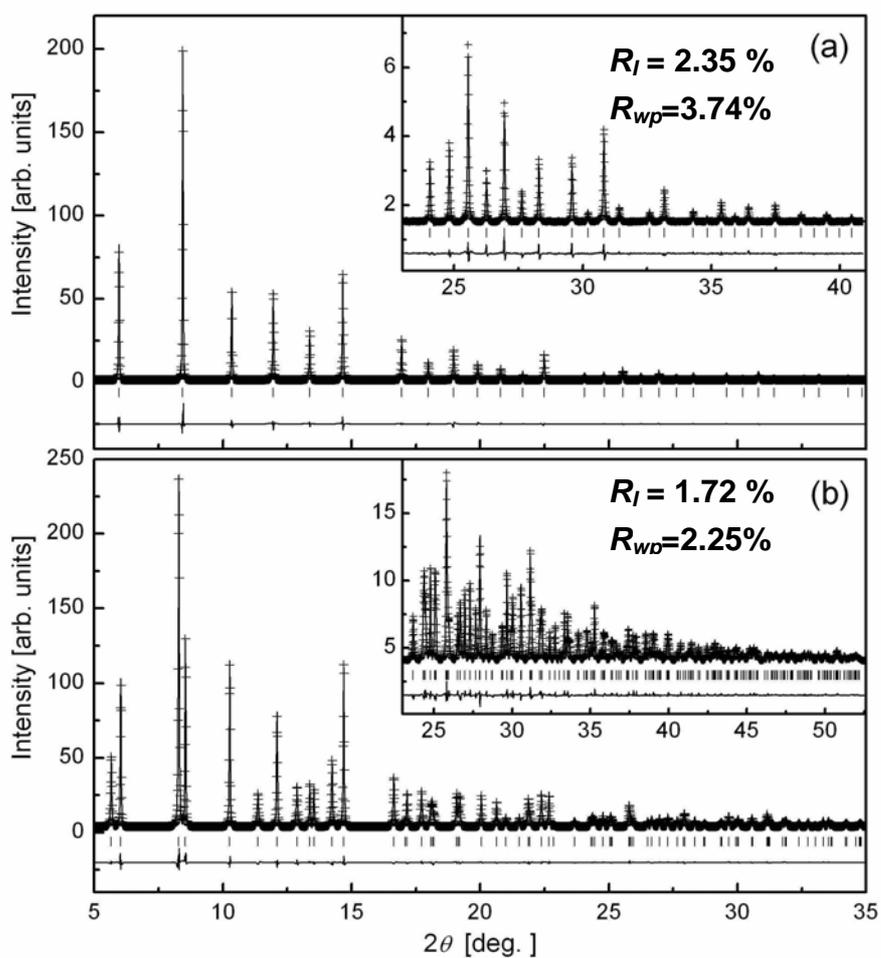


Figure 4. The fitting result of Rietveld Analysis for PbTiO_3 .⁽²⁾

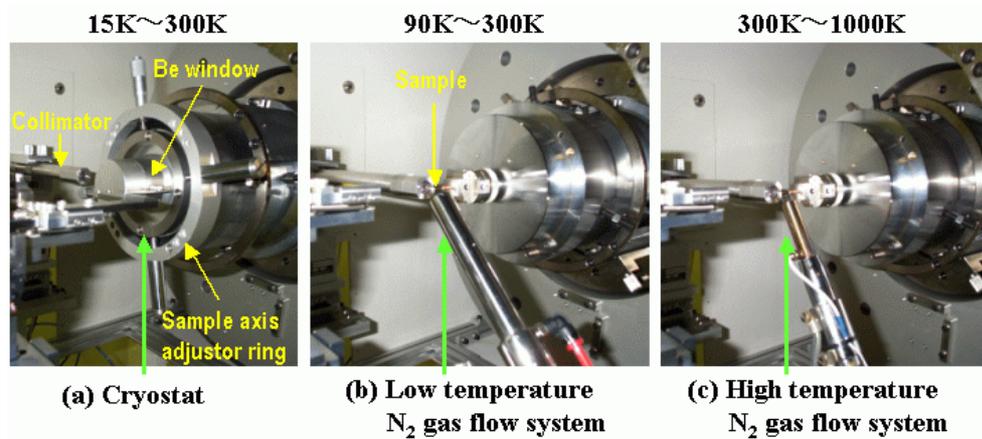


Figure 5. Accessories installed at the large Debye-Scherrer camera