

# 単結晶構造解析（2次元検出器による構造相転移のその場観察）

JASRI 利用研究促進部門 水牧仁一朗

## 1. はじめに

単結晶構造解析は結晶中での原子の配列を3次元構造として、ほとんど任意性を含まずに容易に決定できる点で、物質科学の発展に大きな寄与を果たしてきた。また非常に高輝度な光源である放射光X線を用いれば、より強度の弱い超格子反射、散漫散乱の精密測定など実験室系では不可能な実験が可能となる。さらに検出器もイメージングプレートやCCDなどの2次元検出器が利用されるようになり、より短時間での実験が可能となった。今回の実習は2次元検出器のひとつであるPIXEL検出器を用い、多軸回折計を操作することにより、X線回折実験の実習を行う。

## 2. BL46XUの光学系

ビームラインは光を発生させる挿入光源(Insertion Device:ID)、その光を運ぶ輸送チャンネルおよびその光を単色化するモノクロメーターなどからなる。BL46XUのIDは蓄積リング内に設置されている。またBL46XUのIDはハイブリッド型アンジュレーターとよばれ、周期長が短く高エネルギー側を得意とする。さらに3次光や5次光を使用することにより、カバーできるエネルギー領域は5 keV – 75 keVになる。IDにより放射された放射光を光学ハッチ内においてシリコン2結晶モノクロメーターを使って分光し、実験ハッチ内において2枚のPtコートのミラーで高次光の除去を行う。モノクロメーターに用いられる結晶面はSiの111で熱負荷を低減するために傾斜配置をとっている。

## 3. 多軸回折計および2次元検出器

多軸回折計はHuber社製の5020型である。これを図1に示す。この多軸回折計は $\theta$ - $2\theta$ 軸のセットが縦振りと横振りの2セットつけられている。(それぞれ縦振りが $\theta$ - $2\theta$ で横振りが $\theta_z$ - $2\theta_z$ である。)この2セットをフルに活用して磁気散乱が行われている。2 $\theta$ アームには検出器、あるいはアナライザー結晶用の $\theta$ - $2\theta$ のセットがつけられる。このアナライザー結晶用のセットによって、q空間においてより高分解能なシステムで回折ピークを得ることができる。回折計の制御はSPECという制御ソフトで行われる。このソフトは逆格子空間と4軸角の変換ができ、実験者は測定したい逆格子点の逆格子空間での位置さえわかれば、測定できるという非常に使いやすいソフトになっている。

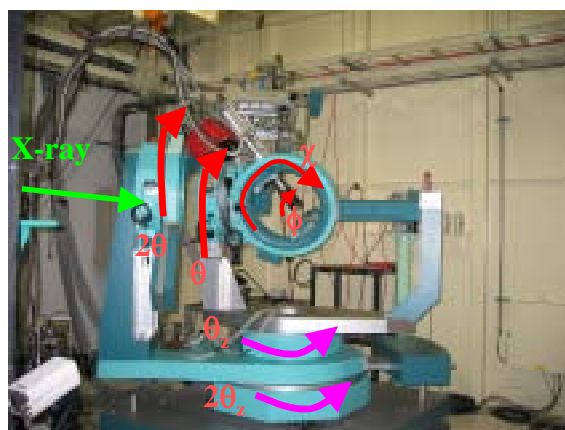


図1 多軸回折計@BL46XU



図2 PIXEL 検出器

これまで2次元検出器はIPやCCDなどが主流であった。最近スイスと日本の研究者によりPIXEL検出器が開発された。PIXEL検出器を図2に示す。またBL46XUに設置された様子も示しておく(図3)。ピクセル検出器技術はこれまで用いられてきたCCDにおいて用いられている「ピクセル」とは本質的に異なり、各ピクセル自身がX線検出器システムであり単一X線光子が計測可能な機能を内部に有する微小機能体である。その優位性は(1)エネルギー分解能があること(2)ノイズが存在しない(3)高計数率能力を有する点(4)読み出し時間が短い4つある。この優位性を生かせばS/N比が非常に高い測定や時分割測定などこれまでは困難であったものが容易に測定できるようになると期待される。

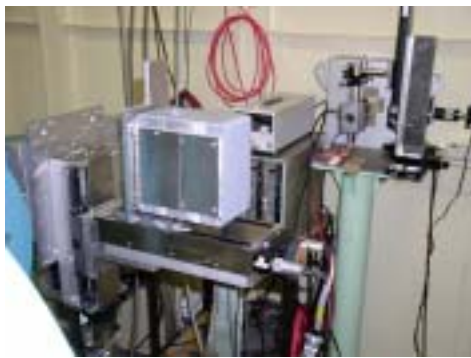


図3 PIXEL 検出器が回折計に設置された様子

#### 4. BaTiO<sub>3</sub>について

チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)はペロブスカイト型構造をもつ天然には産出しない人工鉱物で1940年代前半にアメリカ、日本、ロシアでほぼ同時に発見された。きわめて高い比誘電率を持つことからセラミック積層コンデンサなどの誘電体材料として広く使用されており、代表的な電子材料のひとつである。チタン酸バリウムは中心にTiのある酸素8面体が頂点共有でつながった骨格を持ち、その隙間にBaが入り込んだ構造をしている。その構造は図4のようであり、ペロブスカイト構造と呼ばれている。結晶構造は低温から高温に向かって菱面体晶-

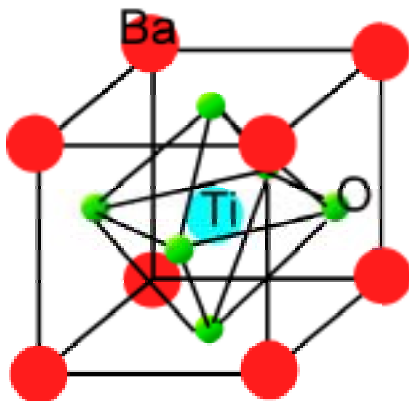


図4 ペロブスカイト構造

-斜方晶-正方晶-立方晶と転移するが、実用上重要なのは室温で安定な正方晶(Tetragonal)と120以上で安定な立方晶(Cubic)である。チタン酸バリウムは正方晶では横より縦が1%程度長くなっており、中心のTiや周辺の酸素が図の位置からわずかにずれた位置で安定になることで強誘電体となっている。ところが温度を120以上に上げて立方晶にすると位置のずれが解消してしまい、常誘電体となる。強誘電体から常誘電体へ変わる温度(キュリー点)で比誘電率 $\epsilon_r$ は最も高くなり、 $\epsilon_r=20000$ 以上になるものもある。チタン酸バリウムを誘電体材料として使う場合は比誘電率の温度依存性が小さい必要があり、Ca、Sr、Y、Sm、Dyなどさ

まざまな微量添加物や焼結体の構造制御によって比誘電率のピーク位置をずらしたりピークを低くしたりといった調整が行なわれる。一方PTCRサーミスタの場合は変化が大きいほどセンサと

して感度が良くなるため、別の調整が行なわれる。

今回の実習ではこの  $\text{BaTiO}_3$  はの正方晶-立方晶の構造相転移を観察する。

#### 4 . 操作実習

##### 4-1 光軸調整

IDから発生したX線は光学ハッチ内で単色化されのちに実験ハッチで整形されて多軸回折計に運ばれてくる。光源を動かすことが出来ないため回折計の回転中心を光軸に合わせる作業が必要となる。まず実験ハッチ内のセットアップの概念図を図5に示す。

この段階で4象限スリット ds2 は  $0.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$  となっている。

以下に手順を示す。

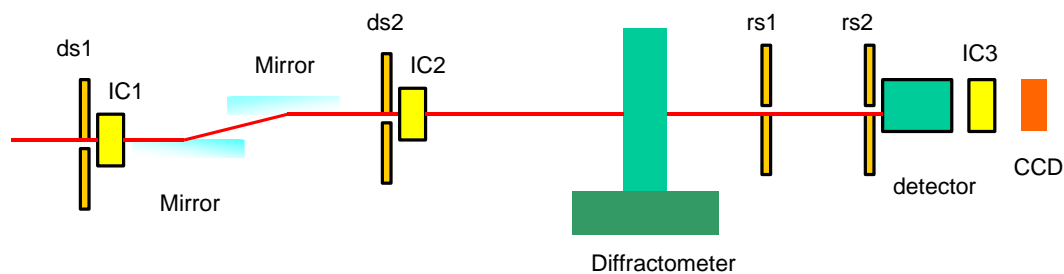


図5 実験ハッチ内セットアップの概念図

1 . 回折計中心にピンホールを設置する。そのために治具をクレードルにとめる。次にピンホールを治具の筒状の部分に設置する。

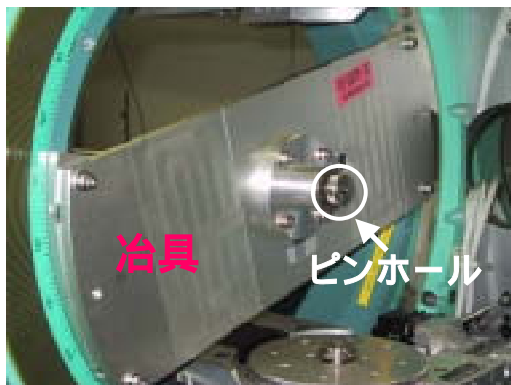


図6 治具をクレードルに設置した様子(下流側から見た様子)



図6 治具をクレードルに設置した様子(上流側から見た様子)

2 . 下流にあるイオンチャンバーでX線をモニターしながら回折計の垂直方向 (tabz) および水平方向(x)のスキャンを行い中心を見つけ、回折計をそこに移動する。コンピューターの画面上で以下の作業をする。( \_ はスペースを表す)

```
fourc>dscan_tabz_-1_1_20_1
fourc>mv_tabz_CEN
fourc>dscan_x_-1_1_20_1
fourc>mv_x_CEN
```

以上のコマンドは全て最後に enter キーを押すこと。

そのとき CCD カメラで X 線を画面でモニターする。

3 . ピンホール をさらに小さい直径のものに交換する。2 . と同様のスキャンを行い、中心に回折計を移動する。

4 . つぎに回折計の  $2\theta$  軸にある4象限スリット (rs1)は  $0.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$  とする。 $2\theta$  および  $2\theta_z$  軸の原点を決定するために各軸のスキャンを行いピークのセンターへ持っていく。これで  $2\theta$  および  $2\theta_z$  軸の原点が決定される。このときも CCD カメラで X 線を画面でモニターする。

```
fourc>mv_rs1hg_0.5; mv_rs1vg_0.5
fourc> dscan_tth_-0.1_0.1_20_1
fourc>mv_tth_CEN
fourc>dscan_tthz_-0.1_0.1_20_1
fourc>mv_tthz_CEN
```

### 5 . 試料の中心だし

最下流のイオンチャンバーでダイレクトビームの強度を測定する。

```
fourc>ct
```

これで 1 秒積算を行う。

試料を回折計の  $\phi$  ステージ上にあるゴニオにセットする。

このときに CCD カメラで X 線を画面でモニターする。ダイレクトビームが半分ほど隠れる様に試料をセットする。最下流のイオンチャンバーでダイレクトビームの強度を測定し、半分になっていることを確認する。なっていない場合は試料の  $z$  軸を動かして半分になる様にする。(  $z$  軸は手動)。

次に  $\phi$  軸を 180 度回して中心がずれていないことを確認する。ずれていれば補正する。同じことを 90 度戻した状態で行う。これにより結晶面に垂直な回転軸が回折計の軸と一致したことになる。次に  $\theta$  軸を回しながら試料の表面が光の中心からずれないことを確認する。ずれていれば補正する。これにより試料が回折計の中心にセットされたことになる。

## 6 . 軸立て

逆格子点(00L)とその面内がない逆格子点をひとつずつ正確に4軸角を測定し決定する。まずは(00L)の $\theta, 2\theta$ に持っていき、 $\theta, \chi, \phi$ の順にスキャンを行いピークを中心に各軸を移動する。その次に $\theta-2\theta$ を連動してスキャンし、ピークを中心に $\theta, 2\theta$ を移動する。これを何度か繰り返し収束したところを(00L)の4軸角とする。同じことをつぎの(HKL)についても行き4軸角を決定する。これで軸立てが終了する。

(00L)について

```
fourc>mv_th_**; mv_tth_**
fourc> dscan_th_-0.1_0.1_20_1
fourc>mv_th_CEN
fourc>dscan_chi_-0.5_0.5_20_1
fourc>mv_chi_CEN
fourc>dscan_phi_-0.5_0.5_20_1
fourc>mv_phi_CEN
fourc>th2th_-0.5_0.5_20_1
fourc>mv_th_**; mv_tth_**
fourc>or0_0_0_L
```

(HKL)について上述の太字部分を繰り返して行う。のち

```
fourc>or1_0_0_L
```

これで軸立て完了である。

以上のことを終えた後、本実験に入る。