

「超高角度分解能 X 線回折法を用いたスピネル型酸化物の微小構造変化の観測」
高輝度光科学研究センター 河口 彰吾

1 研究の背景と目的

物質中の価電子(d 電子)における電荷、軌道、スピンの秩序は、系のマクロな物性に多大な影響を与えることからその秩序状態を理解することは極めて重要である。これら電子状態を理解するためには分光学的なアプローチによる研究だけでなく、秩序状態における結晶構造を正確に捉えることも電子状態を考える上で重要であるが、電子の自由度の秩序における結晶構造の変化は僅かな変化しか与えず、試料の結晶性が十分な場合であっても装置の分解能により制限され、その微小な構造変化を捉えることが困難な場合がある。最近、我々は、大型放射光施設 SPring-8 の粉末回折ビームラインにおいて、多連装型半導体検出器を整備した。そして、低温下での粉末 X 線回折実験により、軌道グラス状態が示唆されているスピネル型バナジウム酸化物において、微小な格子歪みを観測することが可能になってきた。しかし、この系の軌道秩序が与えるような微小な構造変化($\Delta d/d < 0.05\%$)を精査するためには、更なる角度分解能の向上が必須であると考えられた。そこで、本研究では、超高角度分解能の粉末 X 線構造計測システムとして、カメラ長 1m 以上の半導体検出器を搭載したロングアームカメラを開発し、スピネル型バナジウム酸化物の微小構造変化の観測を目的とした。

2 研究方法・研究内容

本研究で開発を行う超高角度分解能の粉末X線構造計測システムの検出器には、0.3 ミリ秒でのデータ読出しかつ 50 μm の小さいピクセルサイズを有するデクトリス社製の1次元半導体検出器(MYTHEN)を、SPring-8 の粉末回折ビームラインにおける粉末回折計の 2θ 軸に試料-検出器間 1146mm の距離を有するロングアームに設置した(図 1)。MYTHEN は世界各国の放射光施設で普及し始めており、隣接ピクセル

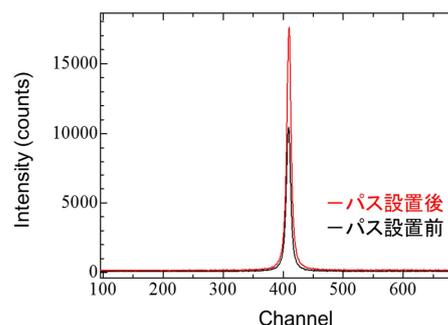


図 2. 回折パス設置前後の回折プロファイルの比較

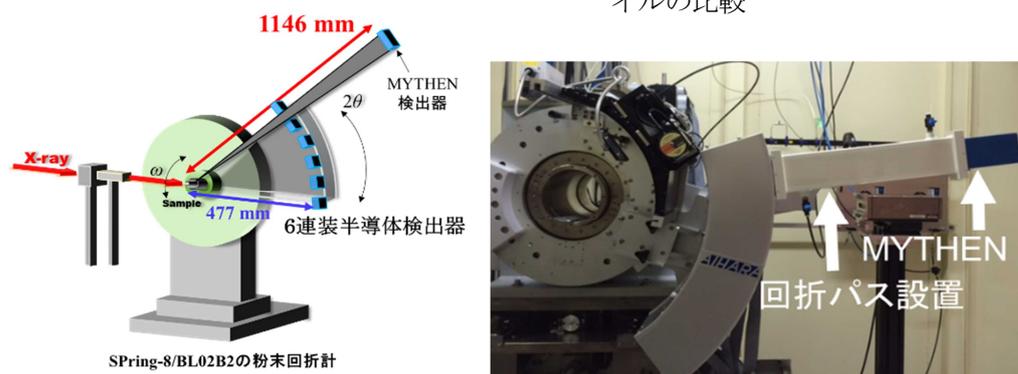


図 1. (左図)高分解能粉末回折計の模式図、(右図) 回折パスと MYTHEN 検出器を搭載したロングアームカメラ

への X 線のにじみが少なく、高い角度分解能と、ミリ秒でのデータ読出が可能である。本研究では、既に設置してあるカメラ長約 477mm の 6 連装半導体検出器の検出器間に本研究で開発を行った回折 X 線パスを設計し、設置した。これにより、従来よりも短時間で高強度の回折 X 線を得ることが可能となり、ロングアームカメラと 6 連装半導体検出器の同時利用による超高角度分解能と高い時間・空間分解能の粉末回折データ相補利用が可能となると期待された。ロングアームカメラの制御プログラムには、LabView を用いて、制御・測定プログラムの統合的なプラットフォームを開発した。本研究で用いた一次元半導体検出器 MYTHEN は、カメラ長 1146mm において、 2θ = 約 3° 程度の回折データを一度に取得できるが、X 線検出部である Si ストリップは平板状に配置されており、回折角 2θ に対して補正を行う必要がある。また、軸発散効果、迷光によるバックグラウンド強度を低減させるために、検出器前の受光スリットを見直し、幅 5mm のスリットを新たに設けた。試験測定として、入射 X 線エネルギー 10 keV の条件で回折パス設置前後の回折プロファイルの比較を行った。試料はスピネル型酸化物をボロシリケートキャピラリ 0.1mm O.D. に充填した。図 2 から分かるとおり回折パスの設置により、同一測定時間で約 2 倍程度の回折強度を得られていることを確認した。さらに、半導体検出器の Edge 部分に近い領域においてバックグラウンドが低減した。次に、これら高角度分解能の回折データに対する補正パラメータを決定するために、開発を行った機器と測定プログラムを利用し標準試料 CeO_2 、Si 粉末に対して、ロングアームカメラを $2\theta = 1 \sim 80^\circ$ の範囲で走査し、回折角 2θ 補正用のプログラムを作製した。さらに、スピネル型酸化物の $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Co}(\text{V}_{1-x}\text{B}_x)_2\text{O}_4$ ($A, B =$ 遷移金属イオン) に対して、ヘリウムガス吹付装置を用いて低温下 (30~300 K) での、高角度分解能の回折データを測定した。得られたデータに対して、pseudo-voigt 関数を用いたプロファイルフィッティングおよび Whole pattern を測定したデータに対して Rietveld 解析を行った。

3 研究成果

図 3 に、本研究により得られた高分解能粉末回折データに対するリートベルト解析の結果を示す。試料は Si 粉末を 0.2mm O.D. 充填し、入射 X 線エネルギー 15.5 keV を用いた。この測定では、 $2\theta = 8^\circ$ より 2θ 軸を 1.5° おきに走査しながら計測し、本研究により開発されたソフトウェアで個々の回折データを結合し、 $2\theta = 70^\circ$ までの回折データを得た。これらの測定中には、高い角度分解能のデータを得られるように、ビームラインのコリメーションミラーを調整しながら実施した。リートベルト解析の結果から信頼度因子 Goodness of Fit = 1.14 程度であるとともに観測値と計算値が良く一致しており、 2θ 位置の補正およびデータ結合ソフトウェアは適切に作製できたと判断した。回折線の半値全幅 (FWHM) を見ると、低角度側で 0.0088° 、高角度で 0.0148° 、 $\Delta d/d$ で換算すると、 0.018% と非常に高い

角度分解能を有しており、本研究目的である高角度分解能の測定システムの開発に成功したといえる。なお、本装置の 2θ ステップは約 $\Delta 2\theta = 0.0025^\circ$ である。受光スリットにより軸発散効果が軽減できており低角度においても対称的な回折プロファイルを得ることが可能であった。ビームライン既設の他の検出器と比較した結果を図 4 に示す。今回開発を行った計測システムの FWHM は、 2θ に対して線形的に増加し、図から明らかな通り非常に高い角度分解能 (FWHM が小さい) を有していることが分かる。この結果は、海外の大型放射光施設の粉末回折ビームラインで主流のアナライザー結晶と 0 次元検出器を用いた高分解能の粉末回折データに匹敵するとともに、それらの検出器よりも本研究で開発した計測システムには以下のような利点がある。それは、① 2θ 軸を走査しなくても一度にある程度の回折角度を計測でき、データ読取速度は数ミリ秒である② 入射 X 線エネルギーに依存せず、幅広い X 線エネルギーで使用することができる。このように本研究により、非常に汎用性の高く角度分解能に優れた計測システムを構築できた。

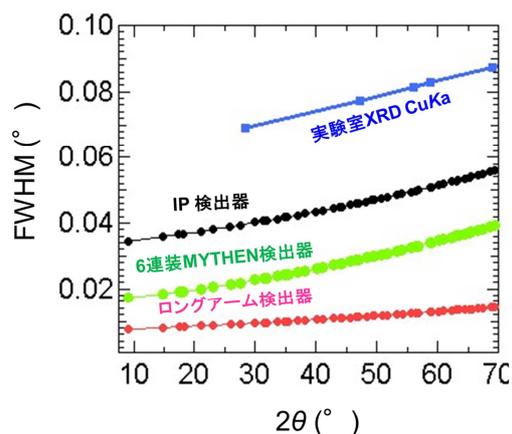


図 4. 回折線の半値全幅の比較

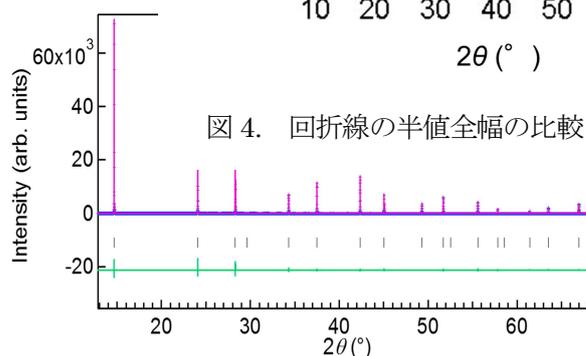


図 3. ロングアームカメラで測定した Si 粉末スタンダードに対するリートベルト解析の結果

次に、この装置とヘリウムガス吹付装置を用いて、スピネル型酸化物 $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Co}(\text{V}_{1-x}\text{B}_x)_2\text{O}_4$ (A、B = 遷移金属イオン) に対して、低温下 (30~300 K) での、高角度分解能の回折データを計測した。図 5 は 90 K および 57.5 K での回折プロファイルを示す。90 K においては、シングルピークであるのに対し 57.5 K においては二本のピークへと分裂していることが明瞭に観測された。この変化は Cubic→tetragonal 相への構造相転移だと考えられ、バナジウムイオンの長距離的な軌道秩序化と密接に関係していると考えられた。Tetragonal 相での 800 反射と 008 反射の回折線幅と積分強度に着目すると、008 反射が 800 反射よりもブロードニングしていることが明らかとなった。さらに、この傾向には温度依存性があることを見出し、現在、他の多量の粉末回折データに対して解析を進めている。この回折プロファイルの僅かな変化は、 $1-c/a$ において最大で約 0.06% であり、高い角度分解能の粉末回折装置でなければ観測することは困難であった。図 5 右図は、A イオンを約 3% 置換した試料との比較、ならびに従来のイメージングプレート検出器で測定したデータの比較である。スピネル型構造の $8a$ サイトに A イオンの置換体においては 20% 程度まで構造相転移は示さない報告があるが、今回 20% までの置換で c/a の大きさが徐々に増大していくことが分かった。一方で、 $16d$ サイトに B イオンを置換していくことによりこの構造相転移は抑制され、SQUID 磁束計で観測されている磁化率のカスパとともに消失

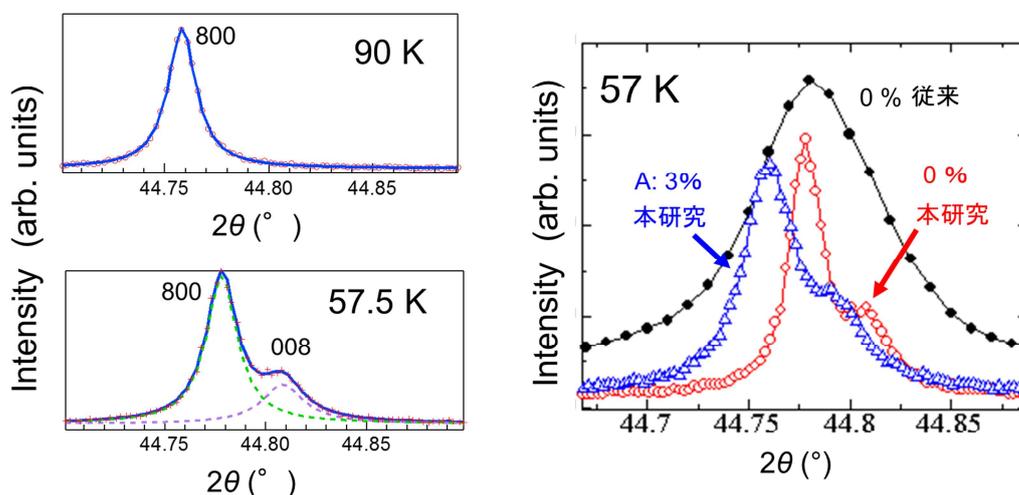


図 5. (左図)スピネル型酸化物の低温下での回折プロファイル、(右図) A イオンを約 3% 置換した試料との比較ならびに従来のイメージングプレート検出器で測定したデータの比較

することが明らかとなった。中性子回折によりその磁化率のカスパにおいてノンコリニアな磁気秩序が観測されていることから、この構造相転移はバナジウムイオンの磁気秩序と密接に関係していると示唆された。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究で開発した装置および技術情報を共有化することにより、単結晶試料の合成が難しい新規機能性材料の未知結晶構造解析に対して多大に貢献できると期待される。また、ロングアームカメラを $2\theta = 0^\circ$ 近傍に配置することにより、従来困難であった巨大な分子構造を持つ物質に対して、結晶構造解析が可能となる。このように、これまで構造解析が不可能だった機能性材料や装置の角度分解能により議論が制限されていた微小な構造変化についても新しい知見が得られると期待される。さらに、高角度分解能のロングアームカメラと 6 連装半導体検出器システムが併用でき、さらにこれらの検出器のミリ秒での測定が可能であることから、多種多様なナノ機能性材料の使用条件下での非平衡状態の構造ダイナミクスによる理解、外場応答デバイスなど

のメカニズム解析にもとづくデバイス開発など、構造ダイナミクスと物性・機能との相関解明に飛躍的な進歩を与える。例えば、今後、電池反応セルや触媒反応を制御する試料環境下を構築し、本研究で開発した実験レイアウトを適用するだけで、それらの機能性材料の動的構造計測と微小構造変化の計測が可能になり、物性科学、材料科学、材料・デバイス開発等、学術分野から産業応用まで、様々な幅広い分野への波及効果が期待される。