

KEK放射光利用技術入門コース

- 粉末X線回折による結晶構造解析 -

< 3 . ビームライン実習 (2) >

本コースは4章からなる。3章では、ビームライン実習(2)として、粉末試料の調製方法、測定の方法、BL-8Bで使用しているDisplayプログラムによる画像データの一次元化方法と、低温測定のやり方について述べる。

Nanotech CUPAL KEK 事務局

目 次

3 . ビームライン実習 (2)

スピネル型遷移金属酸化物を例とした
放射光X線粉末構造解析

3 . 1 放射光X線粉末構造解析

3 . 2 試料準備

3 . 3 粉末試料測定の方法

3 . 4 Displayプログラムによる画像データ
の一次元化

3 . 5 低温測定

3 . 1 放射光X線粉末構造解析 (1)

スピネル (spinel) は日本名で尖晶石 (せんしょうせき) と呼ばれ、化学組成は MgAl_2O_4 である。同形の結晶構造を持ち、Mg (A site) Al (B site) の代わりに他の遷移金属イオンが入った物質が数多く存在する。結晶構造の対称性が高いことから幾何学的スピンプラストラーションや、強相関電子系におけるスピン、軌道占有自由度、格子等における多自由度相関物性の研究の対象として、現在でも盛んに研究されている物質群である。

ここではその一つである MnV_2O_4 を例として、粉末X線回折の測定、相転移の観測を行う。

参考文献

Y. Nii, H. Sagayama, T. Arima, S. Aoyagi, R. Sakai, S. Maki, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, H. Ohsumi, and M. Takata, "Orbital structures in spinel vanadates AV_2O_4 (A=Fe, Mn)", *Physical Review B* 86, 125142, 2012.

3 . 1 放射光X線粉末構造解析 (2)

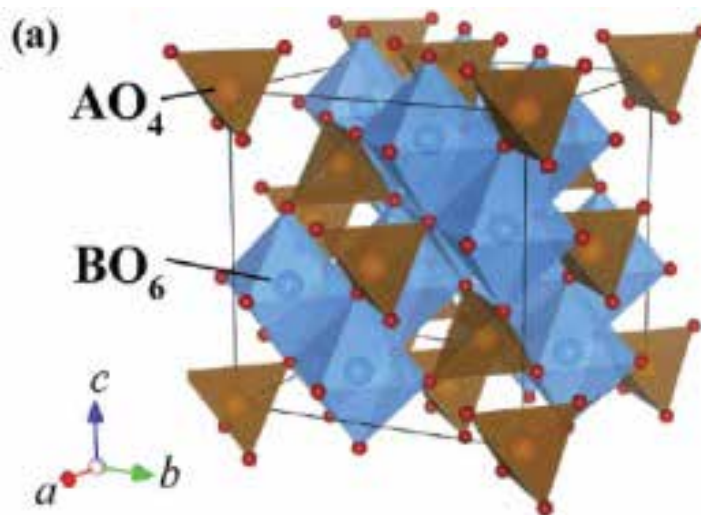


Table Structure parameters for cubic MnV_2O_4 at 80 K with $\text{Fd-}3\text{m}$ symmetry. The lattice parameters is $a=8.5325(2)$, and the volume is $V=621.20(3)(\text{\AA}^3)$. The reliability factors are $R=1.26\%$, $R_w=3.05\%$, and the goodness of fit(GOF) indicator is $\text{GOF}=1.112$.

Mn	8a	0.125	0.125	0.125	0.209(2)	1.022(7)
V	16d	0.5	0.5	0.5	0.1753(12)	1.015(7)
O	32e	0.73715(5)	0.73715(5)	0.73715(5)	0.290(4)	1
	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn	0.00265(6)	0.00265(6)	0.00265(6)	0.0000	0.0000	0.0000
V	0.00222(3)	0.00222(3)	0.00222(3)	-0.00010(3)	-0.00010(3)	-0.00010(3)
O	0.00367(12)	0.00367(12)	0.00367(12)	-0.00036(7)	-0.00036(7)	-0.00036(7)

3.2 試料準備 (粉末サンプルの準備)

放射光の透過型回折装置の場合には、実験室系でよく使われている反射型光学系で用いる板型試料ホルダーではなく、キャピラリに封じ込めた試料で測定を行う。以下に、試料の準備方法を示す。

瑪瑙(メノウ)乳鉢でゆっくりサンプルを粉碎し磨り潰す。

この時、あまり強くこすり過ぎると結晶性を悪くするので丁寧に磨り潰す。サンプルの平均結晶子サイズは $10\mu\text{m}$ (理想は $3\mu\text{m}$)以下であると言われている。サンプルサイズを合わせるために篩いを用いる事もあるが、この方法は異方的な形状の大きい粒を通してしまうことがあるため完璧ではない。一つでも大きな粒があると実験を行ったとき、特定の方向に強い回折スポットを生じてしまい解析の結果に影響を与えてしまう。丁寧に磨り潰したつもりでも、X線回折の結果スポットが現れてしまうということがよくある。



乳鉢・スパチュラ・スポイト・無水エタノール



キャピラリとケース

3.2 試料準備 (粉末サンプルの準備)

結晶が溶けない有機溶媒を瑪瑙乳鉢に注ぐ。水に弱い結晶の場合、揮発性の高いアセトンなどは使わないほうが無難である。アセトンが蒸発する時の気化熱により、空気中の水蒸気が結露してしまうことがある。有機系の結晶で有機溶媒に溶けてしまう場合には、水や他の溶けない溶媒で試すのが良い。どの溶媒を使うかは、色々と試して身を持って覚えていく。

MnV_2O_4 では無水エタノールを使用する。溶媒をかき混ぜ2～3分放置する。待つ時間が長いほど粒度の細かい結晶を選び出すことができる。



3.2 試料準備 (粉末サンプルの準備)

粒度が粗く重たい粒が底に溜まるので、その上澄み液をスポイトでゆっくりと吸い出し、きれいなシャーレやスライドガラスなどに面の全体に広げるように取る。溶媒を乾燥させると、ほんの僅かだが粒度の細かい粉末結晶が面上に残る。

この方法で重要な点は、細かい結晶を取り出すということと、粒度がある程度揃っているという2点である。有機結晶など、物理的に磨り潰せない場合には、スパチュラなどで丁寧に潰した試料を用いる。この場合、大きな単結晶が紛れ込むことを完全には避けられないが、測定時に試料を回転させて平均化することである程度改善できる。このような試料の場合にはいくつかの条件で粉末試料を用意しておいて、粉末パターンをチェックする必要がある。



3.2 試料準備(キャピラリへの詰め方)

粉末結晶を、小さい薬さじ、スバチュラなどですくい取りキャピラリに詰める。非常に微量であっても内径0.1mmのキャピラリには充分詰めることができる。多くの量を一度に詰めようとするするとキャピラリの途中で詰まってしまう。途中で詰まった場合、使い切った(太めの)ボールペン、スポイトの管など、筒の中にキャピラリを入れてトントンと机に打ち付けて落とすか、超音波洗浄器の中につけておくことで詰まったサンプルが下まで落ちる。この二つの方法を交互に繰り返すことで、キャピラリの中にサンプルを密に詰めることができる。何度も繰り返して、0.5～1cmほどの高さまで充填する。

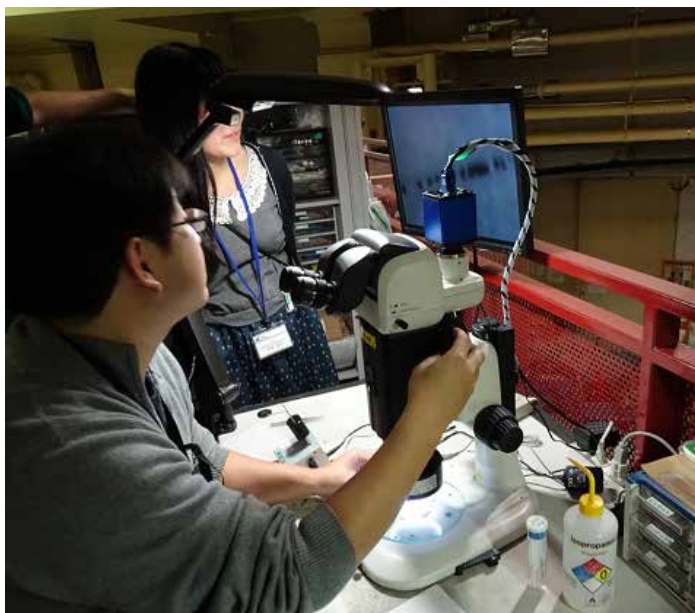


粉末試料充填装置(超音波振動によってキャピラリに微粉末を詰める)とスバチュラで試料を詰めている様子

黒色の MnV_2O_4 微粉末の詰まり具合を白色の紙をバックに目視観察

3.2 試料準備(キャピラリへの詰め方)

試料がほんの微量しかない場合には、1～2mm程度の充填でも測定可能である。拡大率の高い実体顕微鏡などで、隙間なく充填されているか、荒い粒がないかチェックする。詰めたサンプルの数mm上を切り、切り口をアロンアルファなどの接着剤で封じる。吸湿性のある結晶などの場合、キャピラリを真空引きした後焼き切る方法もある(この時、結晶を焼かないように注意)。一本のキャピラリから複数の試料を作ろうとするとクロスコンタミが起こるので、ケチってはいけない。



実体顕微鏡による MnV_2O_4 粉末のキャピラリへの充填具合の確認

3.2 試料準備(キャピラリへの詰め方)

実体顕微鏡で、再度チェックして測定に適した場所を確認する。問題がなければサンプルホルダーにマウントする。これを装置にセットして測定を行う。



顕微鏡での再確認



確認済みのキャピラリと
切取り用のカミソリ、
マウントに使う銅管



サンプルホルダー
(ゴニオヘッド)への
キャピラリの装着

切取ったキャピラリを銅管に接着する。

3.3 粉末試料測定の方法(1)

試料位置の確認

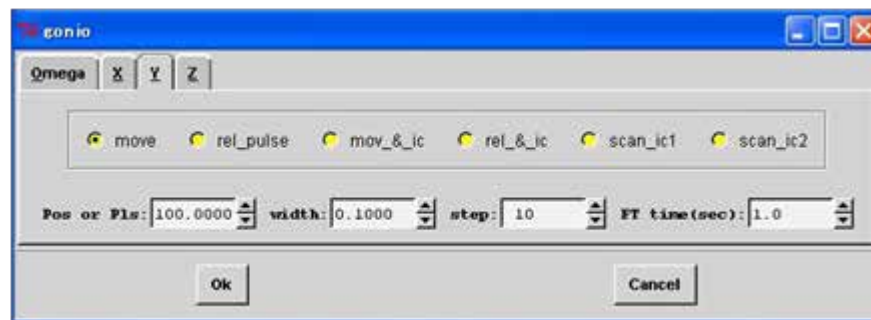
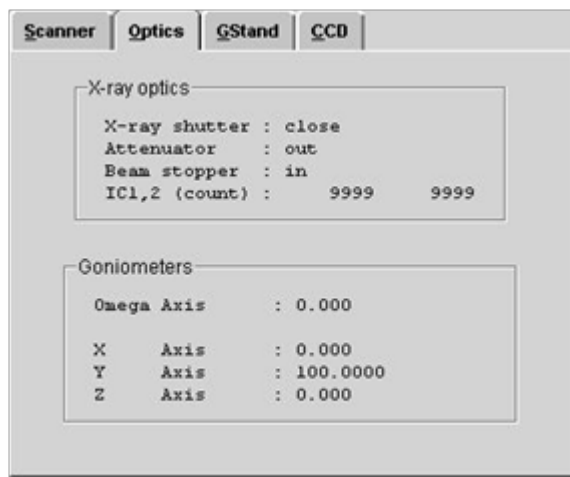
ゴニオヘッドとサンプルを以下のようにX線回折計に装着する。

IP (Imaging Plate) カメラとゴニオの間の空間に、なにもないことを確認し、"Gonio"の "y" 軸を動かしてみる。Control ソフトウェアのステータスエリアのサブメニュー "Optics" を選択する。

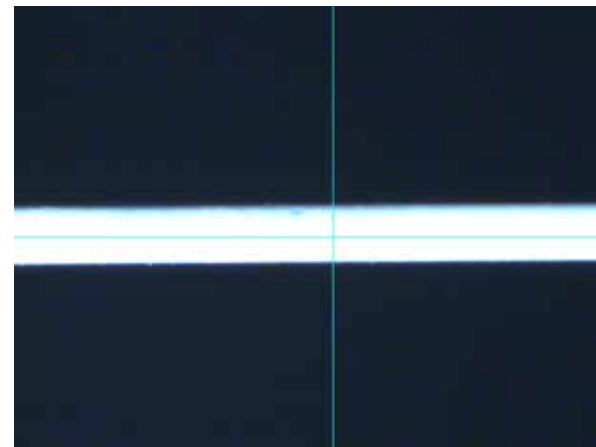


3.3 粉末試料測定の方法(2)

下図左の画面の表示が見られる。Goniometer の "omega軸 = 0"、"x軸 = 0"、"z軸 = 0"、"y軸 = 0"とする。次に、Manual Maintenance Move & Scan Goniometer と選択して、右下のダイアログを出す。サブメニュー "y"、ラジオボタン "move" を選択して、"Pos or Pls" ボックス中に "0" と入力して、"OK"ボタンを押す。



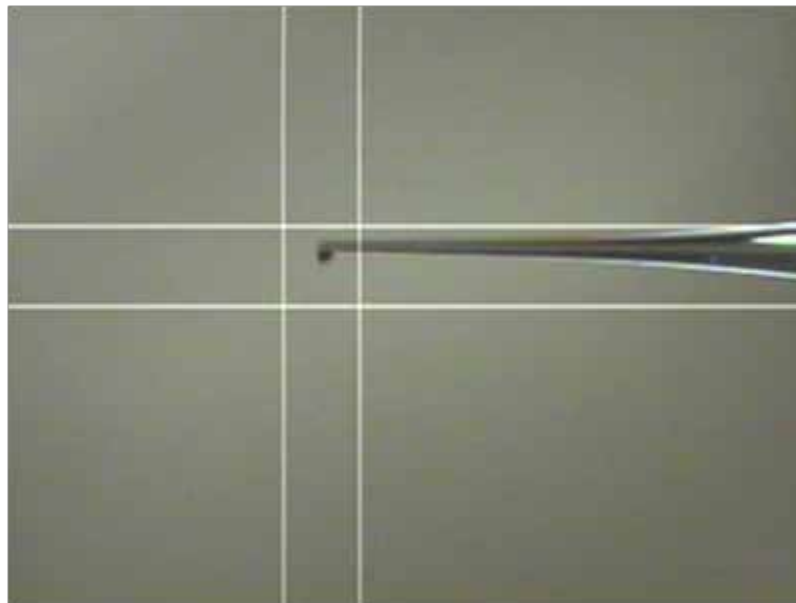
数字を調整して右図のような画面(キャピラリが回転センターに一致する。)になれば、合格である。



3.3 粉末試料測定の方法(3)

基本的な作業は以下の通りである。

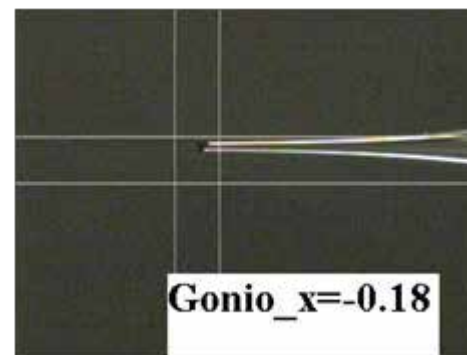
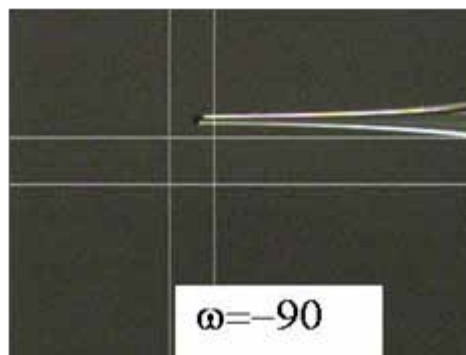
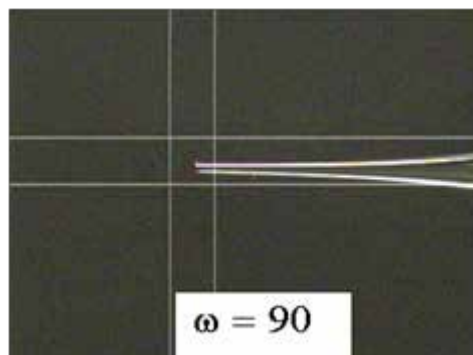
1. $\omega=0$ で、gonio のy軸、z軸を動かして、CCDに試料を映す。次に、
 2. $\omega=90$ で、gonio のx軸を動かして、CCDに試料を映す。
- これらの作業の繰り返しで回転センターに試料を置くように調節する。
下の写真は単結晶であるが、粉末試料も基本的には同じである。



3.3 粉末試料測定の方法(4)

次に、 ω 軸を "90" に振ってみる。"gonio" のダイアログで、サブメニュー "Omega" を選択し、"Pos" 入力ボックスで "90" と入力する。次に、 ω 軸を "-90" に振ってみる。 $\omega = -90$ で撮った写真が、真ん中の画面である。このとき、 $\omega = 90$ と $\omega = -90$ での試料の位置の中心がゴニオの回転中心となる。

まずは、この位置で、"gonio_x"軸を調節して、2枚の写真位置の真ん中に試料が来るように調節する。"gonio_x = -0.18" として、撮った写真が右下の画面である。

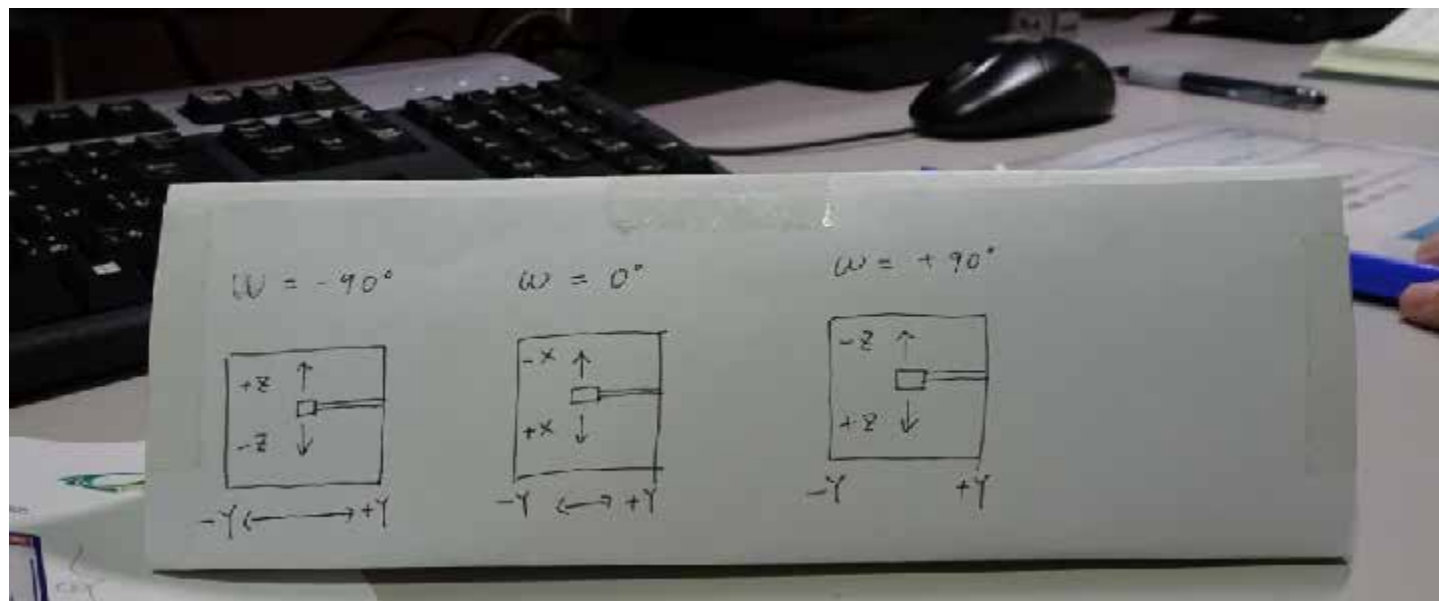


3.3 粉末試料測定の方法(5)

この状態で、 ω 軸を“0”に振ってみる。さきほど求めた回転中心の位置に試料がくるように“gonio_z”を少しだけずらしてみる。こうして試料がゴニオの回転中心になるように軸調節を繰り返す。

以上で、試料を合わせる作業は終了である。

実験テーブル上には、これらの動きのポンチ絵が分かりやすく示されている。

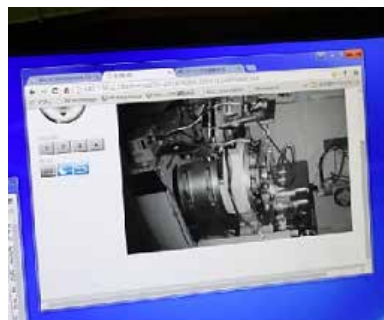


3.3 粉末試料測定の方法(6)

試料の装着と測定

粉末試料の測定を以下のようにする。
まず、**ダイレクトビームストッパーがついて
いることを確認**する。これがないと入射X線
がIPを直撃し、IPを焼いてしまう。最悪の
場合はIPを張り替えることになるので、
十分注意する。

ハッチを閉め、BBS, DSSを開け、ビー
ムをハッチに導く。IPでは可視光により
X線の情報が消去されてしまうので、
測定前にハッチ内の照明を消す。照明を
切っても制御PC上で
右図のように内部の
様子を観察できる。



3.3 粉末試料測定の方法(7)

測定の手順

(1) データフォルダの設定

測定を行う前に、制御ソフトにおいてデータが格納されるフォルダを設定する。
Setup Data Directory と進んで dir ダイアログを表示し、左のウィンドウでフォルダを選択し、“>>” ボタンをクリックすると変更すべきデータ収集フォルダが表示される。“OK” をクリックするとフォルダが変更される。

(2) 測定プログラムの編集

Measure Execute と進み、“oscil” ダイアログを表示する。サブメニューがいくつか並んでいるが、測定に当たり当座重要であるのは、“IP Read” と “Phi Axis” の編集である。左から順に、“Project”項目の入力から行う。“Filename” として、例えば “CeO2” と入力した場合には、画像データは “CeO2####.img” というファイル名になる。“####” の部分は、001 から始まる数字が番号付けられ、これは “Phi Axis” サブメニューで編集できる。

(3) サブメニュー “Phi Axis” の編集

まずは、“Phi conditions” 項目の入力を行う。“Number of Photos” 入力ボックスでは、測定する IP の枚数を入れる。例えば、 $0 < \omega < 10^\circ$ の範囲で反射を撮る際、粉末試料の場合は IP の枚数は通常 1 枚なので、ボックスに 1 と入力して、リターンキーを押す。

3.3 粉末試料測定の方法(8)

(4) "Phi positions" の変更

テーブル列 "Omega (deg)" の先頭の列に 0 を入力し、リターンキーを押す。次にテーブル列 "Delta" 中の一番先頭のセルの中の数字を "10" と入力し、リターンキーを押す。

(5) "time" 列の調整

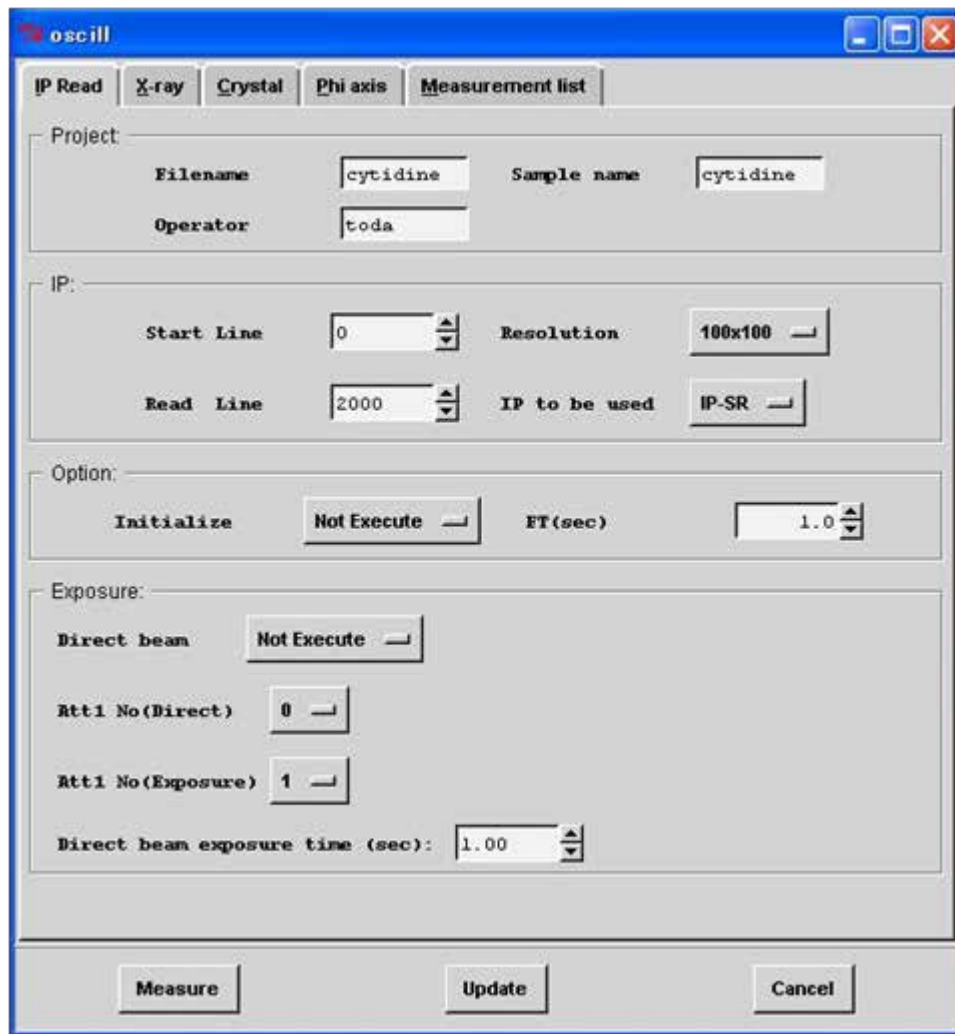
同様に、"分" の単位で時間を入力する。 ω 軸の振動は、与えられた角度範囲を一分に一往復する速さに自動的に調節される。ここでは "10" 分と入力し、リターンキーを押す。

(6) 温度の調整

温度の項目において "-1" と入力し、(温度は制御しない、という意味)リターンキーを押す。

(7) ゴニオメーター

"X", "Y", "Z" は、測定フレーム毎にゴニオを動かしたい時に、各フレームにおけるゴニオの座標を絶対値で設定する。現在のポジションから動かしたくない場合は、すべて "999" を入力しておく。



The screenshot shows the 'oscill' software window with the following settings:

- Project:**
 - Filename: cytidine
 - Sample name: cytidine
 - Operator: toda
- IP:**
 - Start Line: 0
 - Resolution: 100x100
 - Read Line: 2000
 - IP to be used: IP-SR
- Option:**
 - Initialize: Not Execute
 - ET(sec): 1.0
- Exposure:**
 - Direct beam: Not Execute
 - Att1 No(Direct): 0
 - Att1 No(Exposure): 1
 - Direct beam exposure time (sec): 1.00

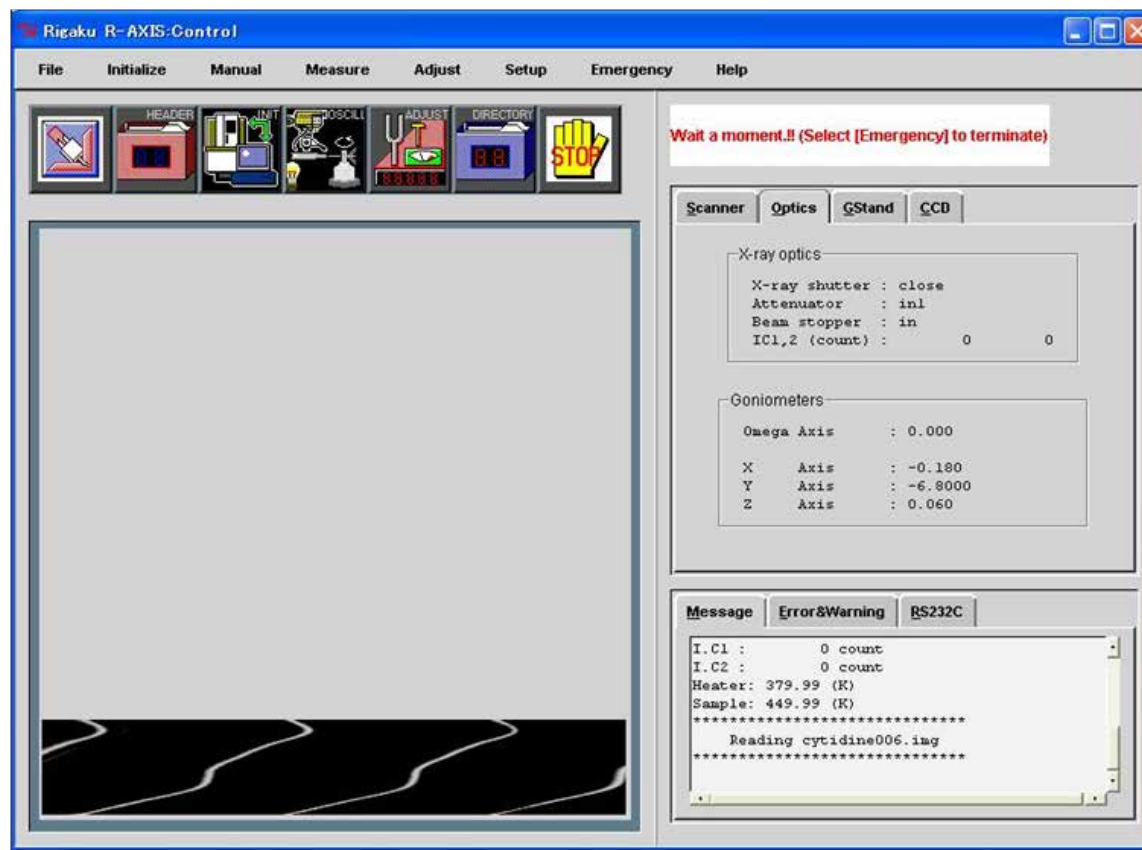
Buttons at the bottom: Measure, Update, Cancel.

3.3 粉末試料測定の方法(9)

(8) 測定プログラムの決定とデータの取得

一番下の"Update" ボタンを押して、測定プログラムを決定する。

同ダイアログのサブメニュー "Measurement List" をクリックし測定条件を確認、
"Measure" ボタンを押すと、測定が始まり、右上に "wait a moment" という赤文字
の測定中のマークが表示される。このマークが"Rigaku R-Axis" に変化すると、
測定終了である。



3 . 4 Display プログラムによる 画像データの一次元化 (1)

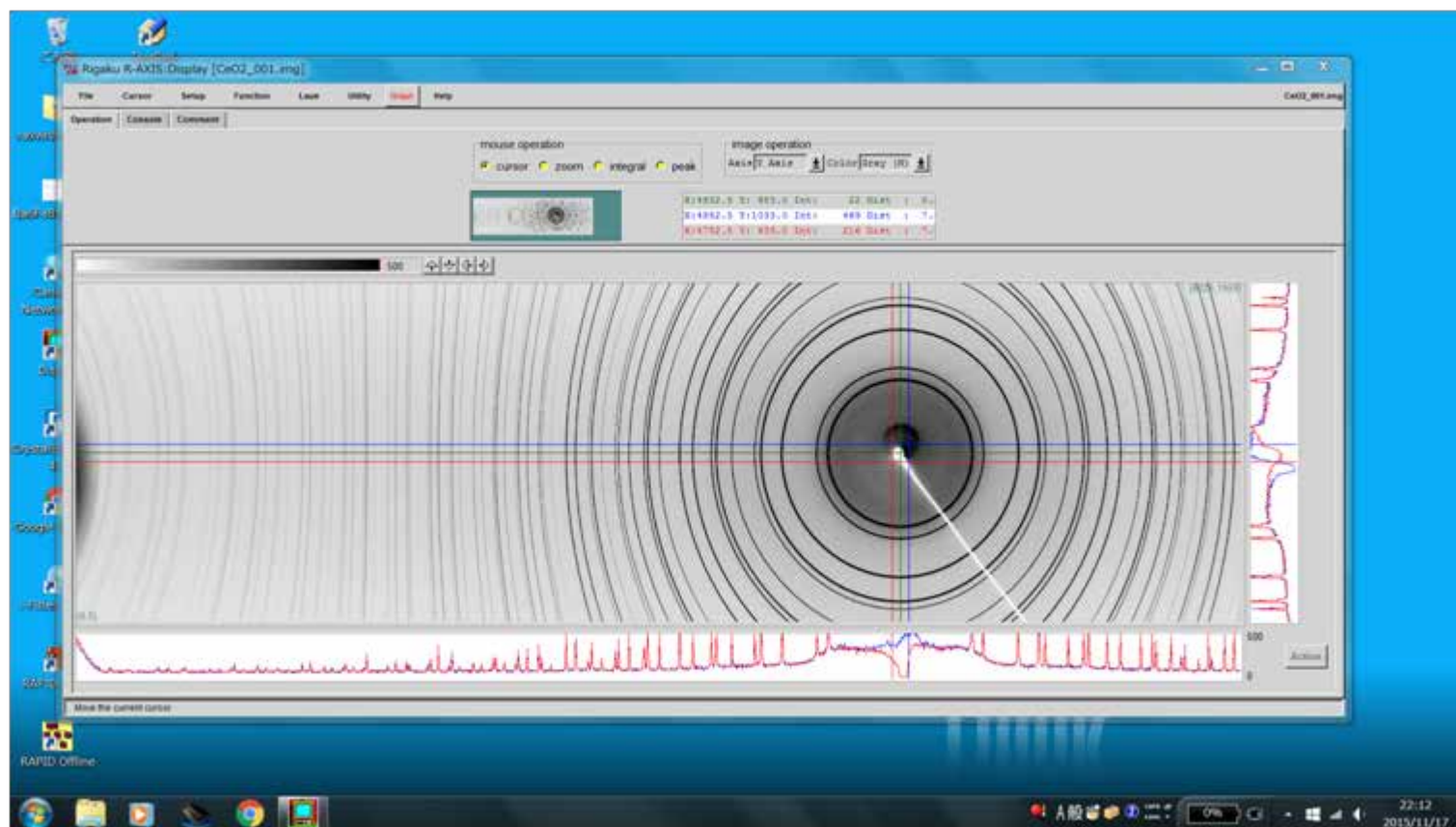
測定終了後、画像データ表示ソフトウェア"Display"を立ち上げる。画面左端にある"Display.exe"のショートカットをダブルクリックする。

File Load と進み、左下の画面で測定したファイルを選択する。



3.4 Display プログラムによる 画像データの一次元化(2)

測定が成功していると、下図のようにデバイリング(これはBL-8Bの標準試料である CeO_2)が見られる。



3 . 4 Display プログラムによる 画像データの一次元化 (3)

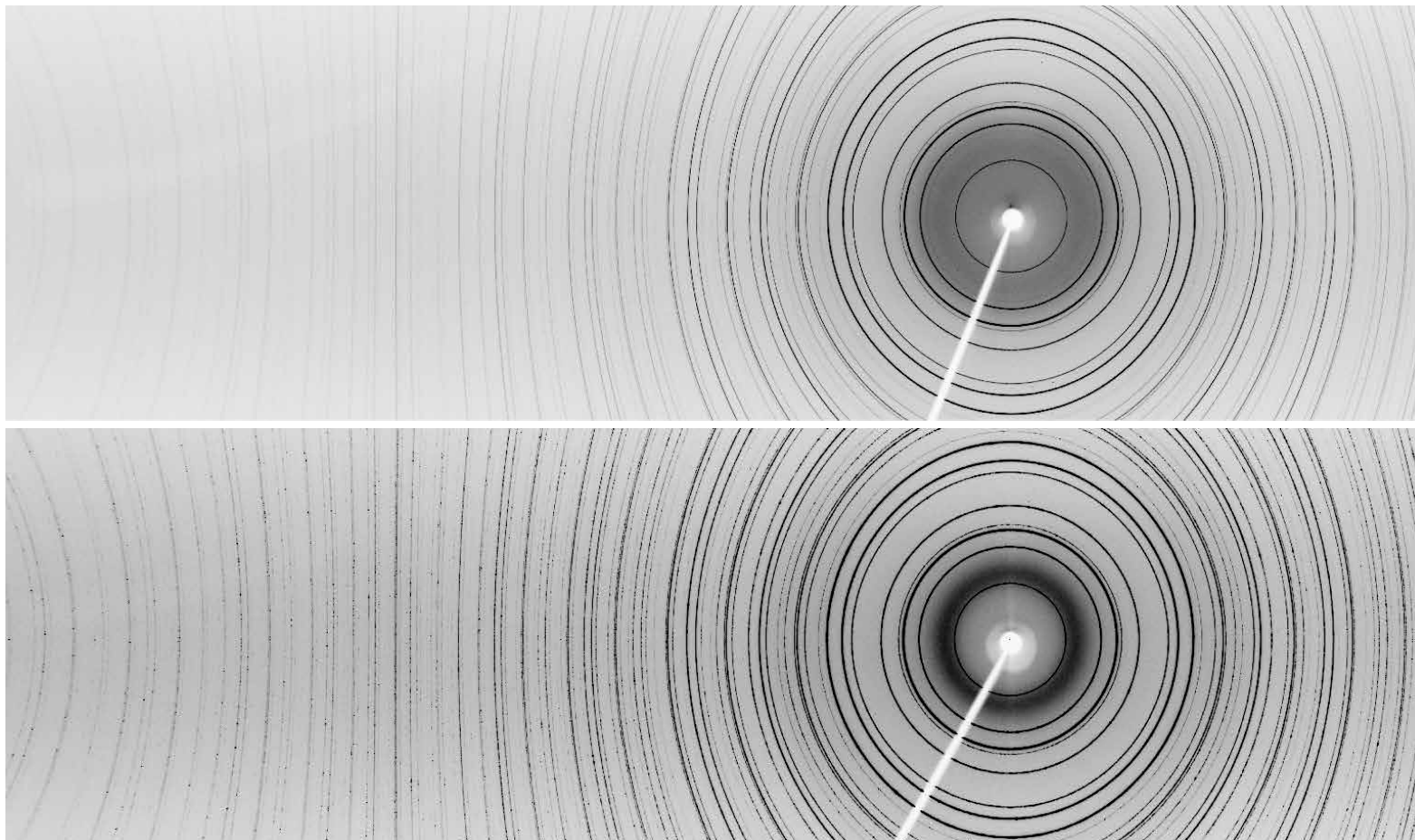
強度の縮尺が合わない場合には、エンハンスバー (左上の黒白のグラデーションのついた棒) 上で、赤線の位置を移動して調節するか、それでも足りなければ、エンハンスバー横の最大数値を左クリックして、フルスケールダイアログを出して、最大値入力ボックスの値を変更する。

拡大するには、mouse operation で、"zoom" を選択する。拡大したいエリアの左上でマウスの左ボタンを押し、右下端までドラッグしマウスボタンを離す。左上端、右下端に表示される数値は、その座標 (ピクセル) 値である。拡大するエリアが決まったら、そのエリア内でダブルクリックするか、右下のアクションボタンをクリックすることで画面が拡大される。なお、拡大前の画像は左上に小さく表示されているズームウインドウに画像表示エリアの $1 / 8$ の縮尺で表示される。この画像をクリックすることで、その状態に戻ることができる。ある一定の倍率以上に拡大する画像と共に各ピクセルの強度値が表示される。

3 . 4 Display プログラムによる 画像データの一次元化 (4)

MnV₂O₄の測定例

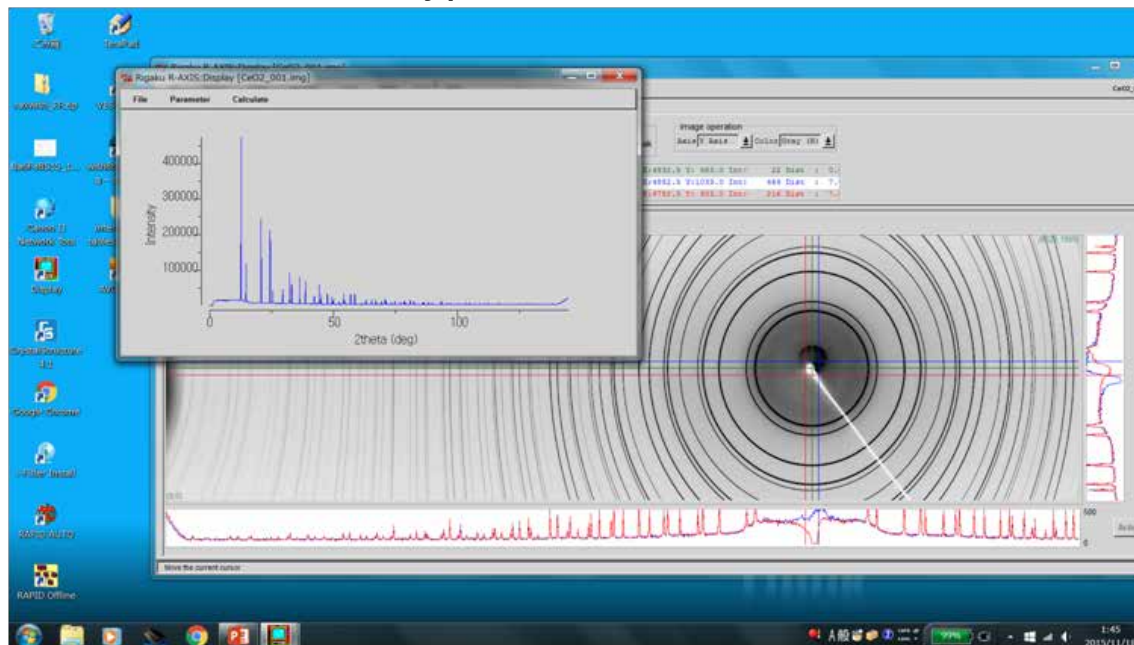
試料調製を行ったMnV₂O₄での2つの測定例を下図に示す。試料の調製具合によって若干データが異なる様子(上の図の方が少しスムーズ)が分かる。



3 . 4 Display プログラムによる 画像データの一次元化 (5)

リートベルト解析を行うために、二次元の画像を反射強度vs回折角 2θ のデータに一次元化する。Utility 2theta-I Conversion を選択し、新たにできたwindowでParameter Conversionを選択し、一次元化に必要なパラメーターを入力する。通常は、Offset width : 50, Step width : 0.029, Noise level : 0, Smoothing : 0, Pixel dev : 1, Conversion : Arcを入力する。

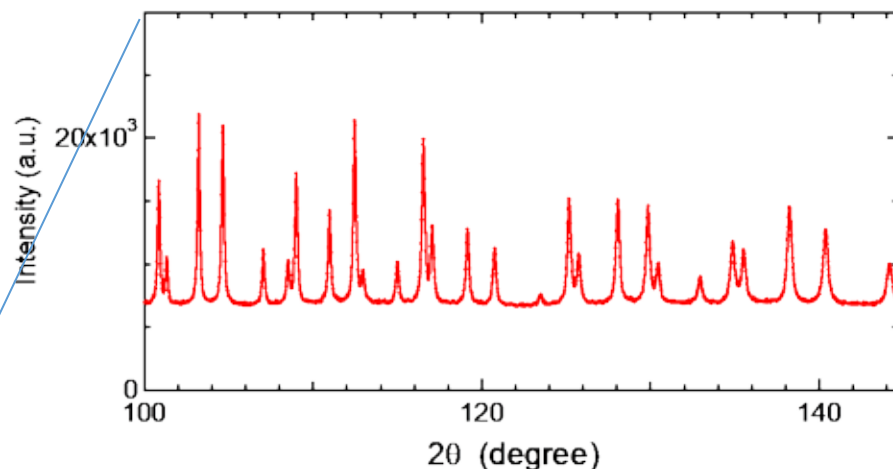
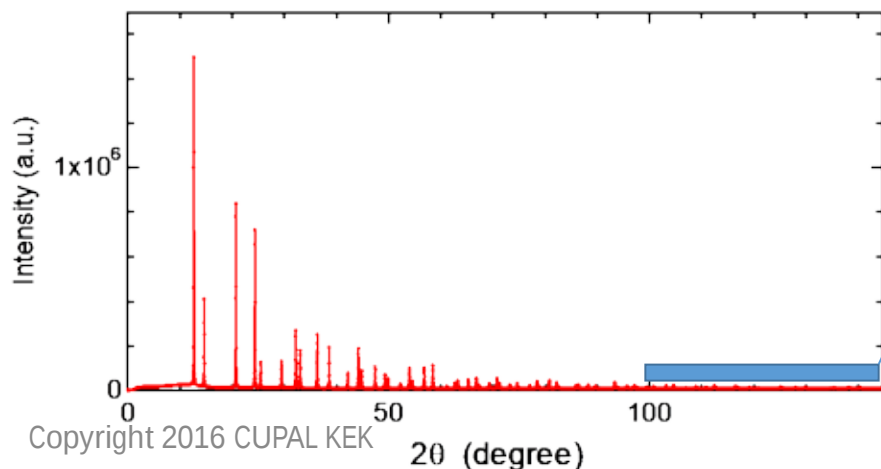
Calculate Horizontal leftを選択すると、一次元化された粉末X線プロファイルが表示される。File saveでデータを保存するとtextファイルに二次元データが保存される。この時、Data format: Ascii、x axis type: 2thetaを選択する。



3.4 Display プログラムによる 画像データの一次元化(6)

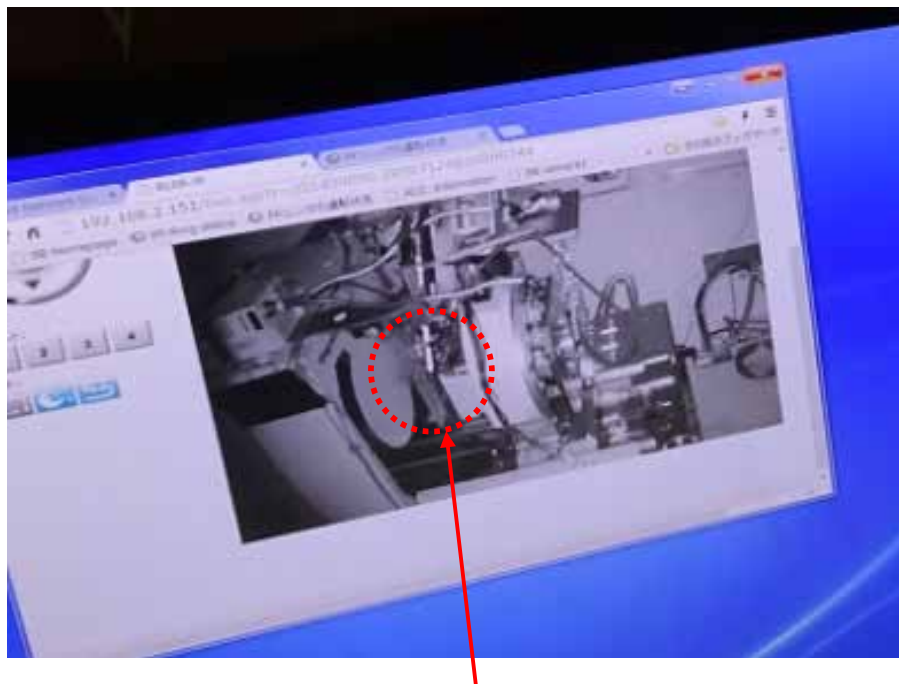
MnV₂O₄データの1次元化の例

2 θ =100 ° 以上の高角度部であっても(試料の結晶子サイズが一様にできている場合には)S/Bの明瞭なデータを得られるのが放射光XDの特徴。



3.5 低温測定

BL-8Bでは、He吹き付け装置を使うことにより、簡単に-250 以下の極低温まで試料の温度を下げることができる。今回用意したスピネル型バナジウム酸化物は、温度下げることによって結晶構造の対称性が立方格子($a = b = c$)から正方格子($a = b \neq c$)へ下がる様子を観察できる。



Heを試料に吹き付ける。実験中に白煙
(水蒸気)が上がるのが観察できる。

粉末X線回折第3部 / 全4部

資料作成・監修

KEK物質構造科学研究所 熊井玲児 教授

KEK物質構造科学研究所 佐賀山基 准教授

Nanotech CUPAL KEK 事務局

2016年6月6日作成