J-PARC における粉末中性子回折装置

石垣 徹, 米村 雅雄*, 星川 晃範, 鳥居 周輝*, 神山 崇**

(茨城大学 フロンティア応用原子科学研究センター,
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所*, 総合研究大学院大学**)

Powder Diffractometer in J-PARC

Toru Ishigaki, Masao Yonemura*, Akinori Hoshikawa,
Shuki Torii* and Takashi Kamiyama**
iFRC, Ibaraki University, KEK* and Sokendai**

ABSTRACT

It is well known that neutron powder diffraction is very powerful tool for materials science and engineering. In J-PARC, six powder diffractometers are operating. In this paper, a brief introduction and specification for versatile powder diffractometer, iMATERIA, super high resolution powder diffractometer, SuperHRPD and special environment powder diffractometer, SPICA are shown and also some example taken from these diffractometers.

Keywords: *Neutron powder diffraction, Crystal Structure Analysis, pulse Neutron*

1. はじめに

粉末回折法は、基本的な測定法であり、X 線粉末回折法は研究開発から製造現場まで広く用いられている。しかしながら、粉末中性子回折法については、強度や装置の分解能の関係から、これまでの利用は限られたものにとどまっていた。J-PARC が稼働を始めて、強度・分解能の問題が解決される事になり、さらなる強度の向上とともに、粉末中性子回折の利用が広がり始めている。

J-PARC には分解能や目的の異なる 6 台の粉末(多結晶)中性子回折装置が稼働している。すなわち産業利用促進を目的に開発された iMATERIA (茨城県, 最高分解能 $\Delta d/d = 0.15\%$), 世界最高の分解能 $\Delta d/d = 0.035\%$ を持つ SuperHRPD (KEK), 最高強度を持ち液体や非晶質の構造解析を得意とする高強度全散乱装置 NOVA (KEK, $\Delta d/d = 0.5\%$), 残留応力解析等を目的とした工学回折装置 TAKUMI (JAEA), 超高压下での回折実験に特化した超高压回折装置 PLANET (JAEA), 蓄電池研究を目的に開発された SPICA (KEK) である。

本記事では、そのうち、iMATERIA, SuperHRPD, SPICA について紹介する事とする。なお、NOVA, TAKUMI, PLANET については、本講座の別の記事が予定されている。

2. パルス中性子回折法による粉末回折装置

原子炉の場合、炉から発生した中性子をモノクロメータにより単色化して、X 線ディフラクトメータ同様に角度分散法で測定を行うが、パルス中性子源の場合、それとは異なる飛行時間法で測定を行う形になる。他の記事と重複する形にはなるかと思うが、簡単に述べておく。

パルス中性子源の場合、すべての中性子はターゲットに陽子ビームが入射した瞬間にパルス状に発生する。中性子の波長は、de-Broglie の法則に従って、その速度に反比例するので、全飛行距離 L の位置にある検出器においては、中性子が検出器まで到達する時間を測定すると、中性子の波長 λ を求めることができる。ここで、 m は中性子の質量、 h はプランク定数である。

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{mL} t \quad (1)$$

検出器の散乱角を 2θ とすると、ブラッグの法則より、面間隔 d は

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1}{2 \sin \theta} \frac{h}{mL} t \quad (2)$$

で与えられることになり、飛行時間 t を測定することで、面間隔 d を測定する事が可能になる。この場合、散乱角 θ を動かす必要はない。散乱角の異なる検出器のデータについては、time-focussing

を用い、変換することで加え合わせることが可能で、多くの検出器を並べることで、強度を稼ぐことが可能である。

粉末回折装置の分解能は(2)式を全微分することであたえられる。

$$\frac{\Delta d}{d} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + (\Delta\theta \cot\theta)^2} \quad (3)$$

分解能を高くするためには(1) L を長くする、(2) Δt を小さくする、(3)散乱角 2θ を 180° に近づける、ということになる。散乱角については 180° に近い背面検出器を設置すれば良いので、装置の分解能は、飛行距離 L とモデレータの選択(パルス幅)で決定されることになる。

3. J-PARC の粉末回折装置

3.1 茨城県材料構造解析装置 – iMATERIA –

茨城県は、J-PARC を核とした中性子の産業利用を先導するため、J-PARC に県独自に中性子ビーム実験装置(茨城県材料構造解析装置, iMATERIA)を整備することにし、本装置を幅広く産業界に開放することにより、産業界の研究ニーズ(ナノテクノロジー・材料分野、特に金属、電池材料等の無機材料の構造解析)に対応し、J-PARC から新たな産業応用の促進を図ることとした。材料の開発研究において中性子回折に求められるものは、必ずしも超高分解能の装置ではなく、むしろ、分解能、高強度、広い d 領域が測定可能と言った事がマッチングした装置である。したがって、茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)では、飛行距離(モデレータ試料間距離, $L1$)を26.5mとし、 $\Delta d/d = 0.15\%$ の分解能と、広い d 領域の測定が可能な、汎用回折装置として設計されている[1]。

iMATERIA は MLF 中性子源のビームライン(BL20)に設置され、26.5 m のビームラインには、

Fig. 1 IBARAKI Materials Design Diffractometer, iMATERIA without detector for each bank and instrument shieldings. High-resolution bank, special environment bank (90 degree bank), low angle bank, can be seen from right to left. And small angle detector bank, which are not shown in picture, are situated in the low angle vacuum chamber (left hand of the picture).

Table 1 Instrumental parameters of iMATERIA. L2 is scattered flight path.

L1	26.5 m
Position of T ₀ Chopper	10.53 m
Position for Disk Choppers (Wavelength-selection choppers)	7.5 m (double) 11.25 m (single) 18.75 m (single)
2 θ and L2 for high-resolution bank (BS bank)	$150^\circ \leq 2\theta \leq 175^\circ$ 2.0-2.3 m
2 θ and L2 for special environment bank (SE bank)	$80^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ 1.5 m
2 θ and L2 for low angle bank (LA bank)	$10^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ 1.4-4.0 m
2 θ and L2 for small angle bank	$0.7^\circ \leq 2\theta \leq 5^\circ$ 4.5 m
d -range (BS to LA bank)	0.181 – 40 Å
d -range (All bank)	0.181 – 800 Å

T0 チョッパー1 台、波長制限チョッパー (Disk Chopper) 3 台と、14 m 分の中性子ガイド管が設置されている。装置を Fig. 1 に示している。装置パラメータは Table 1 に示してある。本装置では、種々の測定と広い d 領域の測定を目標とするため、背面散乱検出器(高分解能)バンク、90度検出器(特殊環境)バンク、低角検出器バンク、小角検出器バンクの4つの検出器バンクを配しており、その角度範囲についても Table 1 に示す。

ビーム出力が300kWの現時点では、1g程度の標準的な酸化物試料を用いて、10分程度(背面バンク)で1測定が実施可能である。また、測定時間は長くなるが、mgオーダーの少量試料の測定も

Fig. 2 Overview of automatic sample exchange system for iMATERIA.

増えてきている．今後予定されている中性子源の強度の上昇により，さらに短時間の測定が可能になる見込みである．

測定時間が非常に短時間となるため，多量の試料を連続で測定することになる．そのために，iMATERIA では室温の自動試料交換搬送機構を用意している (Fig. 2)．自動試料交換搬送機構は遮蔽体外の試料保管庫，多関節ロボット，2 系統の真空槽内への搬送機構および真空槽内の試料交換機構の組み合わせでできており，1 系統が測定中に，もう一系統で真空槽からの試料の出し入れを行うことができ，計測システムとの組み合わせで，連続で試料の測定を続けることが可能となっている．この試料交換機構については，昨年度改良を実施し，試料交換時間の高速化がなされ，2 分程度で交換が可能となっている[2,3]．

iMATERIA は，産業利用の割合が高い装置となっているが，産業界ユーザが利用しやすくなるように，産業界からの利用については，通常の課題公募に加えて，月 1 回程度の随時利用課題公募も実施している．新規利用者については，定期公募ではトライアルユース制度も行われている．また，メールインサービスも開始される予定となっている．

3.2 超高分解能粉末中性子回折装置－SuperHRPD－

物質科学上の重要な科学的知見は，新しい物質系の発見を契機とした集中的研究や，最先端計測技術により既知物質系を（系統的に）調べ直し，新しい事実気づくこと，などで生み出されてきた．超高分解能粉末中性子回折装置，SuperHRPD は，世界最高の分解能により，これまでは見逃されてきた微小な構造変化を発見し，新しい研究領域を開拓することを目指して建設された (Fig. 3) [4]．従来にない精密さで構造因子を求め，外場下や時分割での僅かな構造歪みの抽出により構造科学上の新しい知見獲得が期待されるのである．

SuperHRPD が世界最高の分解能を達成するために，中性子源グループはパルス幅の最もシャープなモデレータを開発した．さらに，100m にもおよぶ飛行距離を採用することで，SuperHRPD は，

Fig. 3 Schematic view of SuperHRPD. High resolution bank, middle - low angle bank can be seen from left to right.

Table 2 Instrumental parameters of SuperHRPD. L2 is scattered flight path.

L1	94.2 m
Position for Disk Choppers	7.1m (single) 12.75m (double)
2 θ , L2 and d-range for backward bank	$150^{\circ} \leq 2\theta \leq 175^{\circ}$ 2.0 - 2.3 m 0.3 - 4.0 Å
2 θ , L2 and d-range for 90 degree bank	$60^{\circ} \leq 2\theta \leq 120^{\circ}$ 2.0 - 2.3m 0.4 - 7.5 Å
2 θ , L2 and d-range for low angle bank	$10^{\circ} \leq 2\theta \leq 40^{\circ}$ 2.0 - 4.5 m 0.6 - 45 Å

$\Delta d/d = 0.035\%$ の超高分解能を達成している．

早期の立ち上げを目指して，KENS の Sirius の一部を転用して建設されたが，その後，新規の機器へと順次交換を進めてきた．東日本大震災では，本装置も建屋の沈降，ガイド管の破損等大きな被害を被ったが，復旧とあわせて装置の高度化も実施し，一般課題の利用も再開されている．

SuperHRPD は，MLF 中性子源のビームライン (BL08) に設置され，94.2m のビームラインには，高エネルギーのバースト中性子を除去するための，31.2m のカーブガイドセクションとそれに続く 51.4m のストレートガイドセクションが設置されている．フレームオーバーラップを防ぐため，Disk Chopper も 2 台設置されており，5 Hz (1/5) and 8.33 Hz (1/3) の 2 モードでも測定が可能となっている．装置パラメータは Table 2 に示してある．高分解能を目指すため，背面反射検出器バンクには，直径 8mm の高分解能検出器を全面に導入している．また，特殊環境の測定や，Long- d 測定にも対応するため中低角バンクも設置されている．標準測定時間は 1-5 時間である．

3.2 特殊環境中性子回折装置－SPICA－

特殊環境中性子回折装置，SPICA は，次世代電池材料研究，特に，電池材料の構造変化のその場観察に特化して建設された回折装置である (Fig. 4) [5]．

SPICA は MLF 中性子源のビームライン (BL09) に設置され，52m のビームラインには，7.3m 位置から 48m 位置まで，エリプティカルガイドが設置され，バースト中性子を除去するための T0 チョッパーと Disk Chopper が 3 台設置されている．測

定モードは 25/4Hz から 25/1Hz まで設定することが可能である。装置パラメータを Table 3 に示す。SPICA では背面散乱バンク、高角バンク、90 度バンク、低角バンクの 4 つの検出器バンクを設置している。各検出器バンクは水平面内で試料—検出器距離 (L2) が、ほぼ 2m で一定になるように設置されている。また、その場測定などの測定を容易に実施するために、真空散乱槽は直径 1m と小型になっており、必要に応じて、取り外すことが可能な設計となっている。

L1 を 52m と iMATERIA の約 2 倍に設定することで、背面バンクでの分解能は $\Delta d/d = 0.08\%$ を達成できていると共に、エリプティカルガイド (フォーカシングガイド) を採用することで、iMATERIA とほぼ同等の強度を得ることができている。

Fig. 4 Schematic view of SPICA. The back scattering bank, high angle bank, 90 degree bank, low angle bank and small angle bank can be seen from left to right.

Table 3 Instrumental parameters of SPICA. L2 is scattered flight path.

L1	52 m
Position of T ₀ Chopper	9.2 m
Position for Disk Choppers	7.25 m (single) 12.8 m (single) 18 m (single)
2 θ for back scattering bank	$175^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$
2 θ for high angle bank	$150^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
2 θ for 90 degree bank	$120^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
2 θ for low angle bank	$60^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$
2 θ for small angle bank	$15^\circ \leq 2\theta \leq 5^\circ$
L2 for all bank	2 m
d-range	0.1 – 125 Å

SPICA は現在コミッショニング中ではあるが、18650 リチウム電池のその場測定の予備的データなどが得られており、充放電に伴う正極、負極の構造変化が観察されている。

4. 解析ソフトウェアの整備

粉末法に限ったことではないが、測定したデータは解析を行う必要がある。J-PARC 粉末構造解析グループでは、複数の粉末構造解析ソフトウェア、結晶構造データベース、可視化ソフトウェアを結合させた、解析ソフトウェアパッケージを目指して、Z-Code の開発を進めてきた。この Z-Code には、J-PARC 粉末構造解析グループが推奨する粉末構造解析ソフト Z-Rietveld [6,7] も含まれている。Z-Rietveld は、現在では海外で開発されたメジャーな Rietveld 解析ソフト群と遜色無いまでに完成度を高めている。Macintosh 版、Windows 版、それぞれの日英版が準備されており、quick guide も整備して自由にユーザが使用出来る環境が整っている。現在の公開版では、J-PARC の装置群に適したプロファイル関数が組み込まれ、異方的ブロードニングにも対応することができるようになっている。また、結合長、結合角等の制約条件も取り込むことが可能になっている。さらに、TOF 中性子だけではなく、角度分散 X 線・中性子線、さらには放射光のデータについても解析が可能になった。最近、元素戦略プログラムの実施等に伴い、磁気構造解析の要望が高まってきたため、磁気構造解析の可能なバージョンの整備も進んでいる。また、Rietveld 解析だけではなく、グラフ理論による指数付けソフトウェア Conograph [8] やマキシムエントロピー法ソフトウェア Z-MEM および結果を表示するソフトウェア Z-3D についても開発が進んでいる。

5. 粉末中性子回折の測定例

5.1 新規酸化物の構造解析

中性子回折の最大の特徴は、軽元素に強いと言うことで、その特性に大きな影響を及ぼす酸素、リチウムと言った軽元素の位置をきちんと求められると言うことは、良く知られており、実際、リチウム電池材料や機能性酸化物の構造研究に広く用いられている。特に TOF 中性子回折では、High-Q 領域の分解能が角度分散法に比べ高く、広い領域を測定することが可能なので、温度因子までふくめて正確に求めることが可能である。

東工大の八島・藤井グループでは、新しい層状ペロブスカイト関連構造の探索を実施し、酸化物イオン伝導性材料の新しい構造ファミリーである NdBaInO₄ を発見した。そして、X 線粉末回折データを用いて、未知結晶構造解析を行い、結晶構造を決定、最終的に iMATERIA を用いて酸素原子の位置パラメータを正確に求めることに成功している [9]。

Fig. 5 (a) Rietveld refinement pattern of NdBaInO₄ by iMATERIA. (b) Crystal structure of NdBaInO₄ viewed along the c-axis.

5.2 少量試料測定

従来、粉末中性子回折では十分な測定強度を得るため、試料として数 g を必要とし、測定時間も数時間を要していたが、J-PARC の強力中性子源が実現したことにより、iMATERIA においては、現状 1g 程度で 10 分程度の測定が可能になっている。しかしながら、実用材料、特に反応後の試料の構造解析を行う場合、少量の試料しか確保できない場合も多く、少量試料測定が望まれていた。

東京理科大学の井手本教授のグループは、ボタ

Fig. 6 Rietveld refinement pattern for 8.5 mg of LiNi_{0.8}Co_{0.19}Cu_{0.01}O₂ (after charge) using iMATERIA.

ン電池から取り出した、充電後の正極活物質の測定を試みた。電池から取り出した試料は、電極に活物質が塗布された状態で、Al 電極ごと試料ホルダに入れて測定を行った。このときの正極活物質の量としては、約 8.5mg であった。100kW のビーム出力時で約 6 時間の測定ではあったが、Fig. 6 に示すように Rietveld 解析を行うこともでき、Li の占有率についても精密化を行うこともできた [10]。この測定以後、少量測定を行うユーザが増加した。

また、さらに少量と言うことで、iMATERIA において、LiCoO₂ の粉末を用いて 300kW のビーム出力時に、4.5mg の試料について 20 時間の測定を実施、Rietveld 解析を行うのに必要な統計を得ることができた (Fig. 7)。解析結果も 1g の試料を用いた測定と一致する結果が得られている。今後ビーム強度がさらに向上すれば、より短時間での測定やさらに少量の試料の測定が可能になるものと期待されている。

Fig. 7 Rietveld refinement pattern for 4.5 mg of LiCoO₂ by iMATERIA.

5.3 高精度構造解析

SrRuO₃ は、ペロブスカイト型構造をとる 4d 遷移金属酸化物の中で、 $T_c \sim 160$ K という高い転移温度を持つ強磁性体で、電気抵抗が 500 K を超えても飽和しない不良金属 (bad metal) として知られている。又、 T_c 以下でゼロ熱膨張を示し、ペロブスカイト型構造の格子定数の大小関係が Glazer 則に従わないことなど、不明な点が多々ある。これらを解明するため、SuperHRPD を用いた測定が行われた [11]。Fig. 8 に、ペロブスカイト構造の酸素八面体を構成する Ru-O の結合長の温度依存性を示す。スイスのパウル・シェラー研究所 (PSI) の高分解能中性子回折装置 HRPT を用いた結果もあわせて示している [12]。HRPT では変化が見られなかったのに対して、SuperHRPD では、有意な温度依存性が示されている。PSI の HRPT では分解能が不足するためピーク分離が不十分で、その結果、系統的誤差は小さくならず、相転移に伴う結晶構造の変化を見逃した。それに対して、高分解能である SuperHRPD では系統誤差が小さくなったため、従来は見逃されてきた新しい発見ができたのである。また、低い分解能を持つ回折装置では、測定時間をかけることで見かけの統計誤差が減るが、系統的誤差は減らないために、リートベルト解析結果が正しくないことがあるのは、よく知られた事実であることを付け加えておきたい。

Fig. 8 Temperature dependence of Ru-O bond length. Result from SuperHRPD data (upper) and from PSI data (lower). (J.G.Park (Seole Nat. Univ.))

SuperHRPD を使いこなすには、結晶性の悪化（歪み、欠陥、有効結晶子サイズが小さい等）によりブラッグ反射がブロードニングを起こさないように、結晶性の高い試料の準備が重要になる。逆に多くの試料の場合、ブロードニングを起こしている事が多く、そういう場合には強度の強い iMATERIA や SPICA 等を用いる方が絶対に良い。

5.4 高精度構造解析-2

酸化物イオン導電体の $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ について高温相の安定化のため、La の一部を Pb で置換した $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ 系の相転移は、基本的に酸化物イオンのオーダーリングと格子歪みで特徴付けられ、相転移前後の構造も極めて類似のため、高分解能の測定が求められた。京都大の高井らは、SuperHRPD を用いて、これらの試料の高分解能中性子回折実験を行い、構造解析を実施した[13]。

Fig. 9 Rietveld Refinement pattern of $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ ($x = 0.06$)

Fig. 9 に室温で測定した $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ ($x = 0.06$) の Rietveld 解析パターンを、格子定数と O2 サイト O3 サイトの占有率の組成依存性を Fig. 10 に示す。 $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ 系では Pb の置換に伴い O2 の占有率は低下したが、 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 系では顕著な変化は無かった。占有率の比較的高い O2 サイトに優先的に空孔が生成するため、O2 – O3 間の酸化物イオンのジャンプに関しては有利で低温領域でわずかに高いイオン伝導率を示したと思われる。また、最隣接の O2 – O3 原子間距離 (Fig. 10 (d)) に着目すると Pb 置換系は Bi 系よりわずかに

に短くなっており、このこともイオン伝導率の高さの原因となっているものと考えられる。

このように実用材料系においても、結晶性の高い試料が準備できれば、高分解能装置を生かした、わずかな構造変化と物性とを関連づける測定が実施可能となる。

6. おわりに

J-PARC MLF には、6 台の粉末装置が活躍しており、本講座では、汎用型で短時間でデータ測定が可能で、産業利用野ユーザにも利用しやすくなっている iMATERIA、世界最高分解能を持つ粉末中性子回折装置である SuperHRPD、電池のその場回折測定に特化して、コミショニングがすすみつつある SPICA について紹介を行った。おのこの装置は、各装置のメリットを生かすような利用・研究が進んでいる。今後 J-PARC の強度のアップグレードが進めば、より短時間、より少量、より高精度の測定が進むようになる。本講座での紹介がさらなる中性子利用の一助となれば幸いである。

Fig. 10 (a) Lattice parameter, occupation factors of (b) O2 and (c) O3 sites, and (d) interatomic distances between O2 and O3 sites for $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ (○) and $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ (●).

参考文献

- [1] T. Ishigaki *et.al.*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A600, 189-191 (2009).
- [2] A. Hoshikawa *et.al.*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A,600, 203-206 (2009).
- [3] A. Hoshikawa *et.al.*, J. Phys.: Conf. Ser. 251, 012083 (2010).
- [4] S. Torii *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 80 SB02 (2011).
- [5] M. Yonemura *et. al.*, J. Phys.: Conf. Ser. 502, 012053 (2014).
- [6] R. Oishi *et. al.*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A600, 94-96 (2009).
- [7] R. Oishi-Tomiyasu *et. al.*, J. Appl. Cryst. 45, 299–308 (2012)
- [8] R. Oishi-Tomiyasu, J. Appl. Cryst., 47 (2014).
- [9] K. Fujii *et.al.*, Chem. Mater. 26, 2488-2491(2014)
- [10] Y. Idemoto *et. al.*, Chem. Lett. 40, 168-170 (2011).
- [11] Sanghyun Lee *et. al.*, J. Phys.: Condens. Matter 25, 465601 (2013).
- [12] S. N. Bushmeleva *et. al.*, J. Mag. Mag. Mat. 305 491-496 (2006).
- [13] S. Takai *et. al.*, Solid State Ionics, 238, 36 (2013).