X線ピンポイント構造計測による 粉末試料1粒からの単結晶構造解析

(財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 安田伸広, 福山祥光, 金 廷恩, 木村 滋
中央大学理工学部応用化学科 村山美乃

Nobuhiro YASUDA, Haruno MURAYAMA, Yoshimitsu FUKUYAMA, Jungeun KIM and Shigeru KIMURA: Structure Analysis of a Submicrometer-Scale Single Powder Grain by the Pinpoint Structural Measurement

A high-precision diffractometer has been developed for the structure analysis of a submicrometer-scale single grain of a powder sample at the SPring-8 BL40XU undulator beamline. A stable focused synchrotron radiation beam with the phase zone plate and a low eccentric goniometer are the key techniques for measuring accurate diffraction intensity data of a submicrometer-scale single powder grain. In order to verify the performance of the diffractometer, the diffraction pattern data of several submicrometer-scale BaTiO₃ grains, with dimensions of 600 × 600 × 300 nm, were measured. By identifying the diffraction data set of one single powder grain, the crystal structure was successfully determined. The features of the high-precision diffractometer and the result of the structure analysis of a submicrometer-scale BaTiO₃ single powder grain are described.

1. 粉末試料1粒からの結晶構造解析

放射光による粉末X線構造解析は、合成初期の機能性物質の多くが粉末や多結晶体であることから急速に進歩しており、現在では結晶および分子の構造を知るために欠かせない手法の1つになっている。しかし、粉末試料からの未知構造決定には、スペクトルデータが一次元に縮退されたことによる構造モデルの任意性の高さなどのため、単結晶構造解析に比べて困難な点が多い。そのため、遺伝的アルゴリズムのような高度な技術を駆使した解析法の開発が、研究者によって精力的に行われている。一方、放射光の高輝度・低エミッタンスという特色を活かせば、粉末試料中の結晶1粒を用いて単結晶構造解析が可能となり、これらの問題が解消される。すでに、一部の放射光施設では、ミクロンサイズの結晶からの構造解析への取り組みも始まっている。^{1),2)} われわれは、2004年度からCREST研究により反応現象を観測するための高度計測技術として、100 nmの空間分解能、40 psの時間分解能をもつX線ピンポイント構造計測装置の開発をSPring-8のBL40XUビームラインにおいて行い(図1)、DVDの相変化現象における結晶化過程の時間分解観測に成功している。³⁾⁻⁵⁾ さらに、本稿で紹介するように、サブミクロンサイズの粉末試料1粒を単結晶試料として用いて、ピンポイント構造計測装置により回折データを計測し、構造解析に成功した。この研究開発においては、サブミクロンサイズの試料がもつ

(1)微弱な回折強度の高精度な測定 (2)目視確認が困難な試料の回折計への正確なマウントと測定中の高精度な試料位置保持 (3)サブミクロンスケールでの確実な試料マニピュレーション手法の確立の3点が克服すべき主要な技術開発の課題であった。(1)についてはゾーンプレート集光光学系により放射光X線を集光し、フラックス密度を向上させ、(2)については、±100 nm/360°という回転精度を可能にするゴニオメータを用いてこれらの課題を解決した。本稿では、ピンポイント構造計測装置の概要と、それを用いて行ったサブミクロンサイズのBaTiO₃粉末粒子1粒からの構造解析⁶⁾について紹介する。

2. ピンポイント構造計測装置

2.1 ゾーンプレート集光光学系

回折強度測定における集光X線を使用するメリットは、集光によりフラックス密度をさらに向上させるとともに、試料に照射されない余分なX線量が減少することによる空気散乱の減少にある。これにより相対的にS/N比を大きくし、測定精度を向上させることができる。

本装置では、取り扱いと光軸調整の簡便さからゾーンプレートを集光装置として採用している。構造解析用に $E = 15$ keV ($\lambda \approx 0.83$ Å)のX線において26%の集光効率をもつようなゾーンプレートを設計し導入した。これにより、100 × 100 μm²のX線ビームを縦1.4 μm、横2.9 μmに集光でき、集光X線のフラックス密度は、集光前に比べて約

図1 ピンポイント構造計測装置.⁶⁾ (Photograph of the high-precision diffractometer.)

表1 ゾーンプレートによる集光性能. (The performance of the phase zone plate.)⁶⁾

	集光前	集光後
ビームサイズ(縦×横) (μm ²)	100×100	1.4×2.9
フラックス (photons/sec)	7.88×10^{10}	1.25×10^{10}
フラックス密度 (photons/sec/μm ²)	7.9×10^6	3.1×10^9

400倍になっている(表1)。

ゾーンプレートは集光X線(一次集光)だけを取り出すためのorder sorting aperture (OSA) や結晶センタリング用の光学顕微鏡(倍率100～1000倍)とともに1軸ステージ上に載っており、センタリング時には光軸方向から結晶を観察するためにステージが移動し、ゾーンプレートと光学顕微鏡を入れ替える仕組みになっている(図2)。この光学顕微鏡により、数μmの試料であれば十分観察することが可能である。また、ステージ自体はリニアゲージにより100 nmの精度で位置の再現性を確保している。

2.2 精密ゴニオメータ

本装置は ω 軸と 2θ 軸をもった回折計であり、測定は ω 軸の振動写真法にて行われる。測定中には1～2 μmの集光X線をサブミクロンサイズの試料に常に照射しておく必要があるため、 ω 軸に偏芯誤差が±100 nm/360°のエアベアリングステージを使用している。また、重力の影響による偏芯を小さくするために回転軸が鉛直方向を向いている。一般的に放射光は直線偏光したビームであり、偏光の方向から回転軸は水平の場合が多い。しかし、BL40XU ビームラインはヘリカルアンジュレータから放射される円偏光ビームを利用できるため、鉛直方向の回転軸を使用することができる。

粉末試料は太さ数μmのガラスファイバーの先端に取り付け、その先端を光学顕微鏡で観察しながらセンタリ

図2 ゾーンプレート集光光学系.⁶⁾ (The schematic diagram of the zone plate focusing optics.) ゾーンプレートとOSA、および試料センタリング用の光学顕微鏡は1軸ステージ上に載っており、測定・センタリング時に入れ替わる。

グしている。センタリングの位置精度を上げるため、5 nmステップで動作可能なXYZステージを試料の位置決めステージとして使用している。

2.3 X線CCD検出器

本装置は構造解析用にX線CCD検出器(リガクSaturn724)を使用している。CCD検出器のメリットは、読み取り速度の速さのほかに、駆動部分がないため、イメージングプレートのような読み取り時の振動が起らないことである。

検出面は72×72 mmで、ピクセルサイズは2080×2080ピクセルである。また、カメラ長は30～135 mmまで任意に変えることができる。集光X線は0.019°の角度発散をもつが、この角度発散による回折X線の広がりカメラ長が最長のときでも45 μm程度である。これは、CCD検出器の画素とほぼ同等であり、角度分解能に与える影響は非常に小さい。

3. BaTiO₃粉末粒子1粒の構造解析

BaTiO₃は非常によく知られた誘電体であり、粒径が小さくなるとともに格子定数が変化し、晶系が正方晶から立方晶へと変化するサイズ効果があることも知られている。サイズ効果の研究では、粒径の違いによる構造評価が粉末回折により行われている。^{7,8)} しかし、多数の粒子を測定する粉末回折測定では、粒径を完全に同じにすることは不可能であり、異なった粒径の粒子からの平均構造を見ていることになる。また、立方晶に近い構造になるにつれて、例えば100反射と001反射の 2θ 位置は近づき、粒径の減少によるピーク幅のブロードニングも顕著になるため、ピーク分離が困難になる。これに対して、単結晶である粉末

図3 (a) 測定したBaTiO₃試料のSEM像, (b) 得られた回折像と (c) 最終構造のORTEP図.⁶⁾ (a) SEM image of the measured BaTiO₃ powder grains, (b) Measured diffraction image of BaTiO₃ grains and (c) ORTEP image of the refined crystal structure.) (a) のA, B位置に数粒の粒子が接着されている。(b) の回折イメージは測定した360枚のイメージを1枚に重ね合わせている。水平方向の測定範囲は $-30 \sim 60^\circ$ である。

粒子1粒を測定することができれば, 異なる粒径の粒子を測定する可能性はなくなり, 異なる位置に回折ピークが出現するため, ピーク分離の問題も解消される。

今回, サブミクロンサイズのBaTiO₃粒子の構造解析をピンポイント構造計測装置により行い, 得られた粉末粒子1粒からの構造解析結果と粉末回折測定の結果を比較することにより, サブミクロンサイズの試料を測定する回折計としての性能評価を行った。

試料はサブミクロンサイズのBaTiO₃粉末試料から数粒をガラスファイバーの先端に光学顕微鏡下で取り付けた。X線回折測定後に行ったSEMによる観察で, 先端の2カ所に数個の粒子が接着されており, 大きな粒子1粒のサイズはおよそ $600 \times 600 \times 300$ nmであることが確認された(図3a)。

回折強度測定の場合は $\Delta\omega = 1^\circ$, 露光時間15秒で $\omega_{\text{total}} = 180^\circ$ の測定を2回行い, 回折強度を平均化した($R_{\text{int}} = 0.0940$)。360枚の回折イメージの測定に要した時間は180分であった。図3bから回折イメージは粉末パターンではなく複数の単結晶からのブラッグ反射の重ね合わせになっていることがわかる。この中から単結晶1粒からの回折強度情報を抽出することにより回折強度データを得た。格子定数の精密化から, 今回の結晶は正方晶であ

表2 BaTiO₃粒子の粒径と格子定数の比較。(The lattice parameters of BaTiO₃.)

	粉末回折 ⁷⁾	粉末回折 ⁸⁾	ピンポイント ⁶⁾
粒径 (nm)	400	430	$600 \times 600 \times 300$
a (Å)	3.9950 (1)	3.99900 (8)	3.9905 (13)
c (Å)	4.0340 (1)	4.03265 (9)	4.0412 (14)

った。

構造決定は初期構造の情報なしで行われ, また, 構造の精密化では, バリウム原子の温度因子を異方性に行うことができていた。最終的な信頼度因子は $R_1 = 5.24\%$ であった。得られた構造を図3cに示す。粉末粒子1粒の解析から得られた格子定数を報告されている粉末回折測定から得られた結果と比較すると, 表2のように非常に良い一致をしている。

この結果は本装置がサブミクロンサイズの粒子1粒から構造を解析できる性能をもっていることを証明している。また, 露光時間が15秒と短時間なこと, 図3bのように比較的高角まで回折ピークが得られていることの2点は, さらに小さな粒子からの構造解析が可能であることも示唆している。現在, BaTiO₃やその他の化合物に対して, さらに小さな粉末(粒径 $100 \sim 200$ nmφ)からの構造解析に挑戦している。

4. 粉末粒子1粒の構造解析手法の確立に向けて

本稿では集光X線と精密ゴニオメータを組み合わせ, 粉末粒子1粒の構造解析を可能にするピンポイント構造計測装置とサブミクロンサイズのBaTiO₃粉末試料からの構造解析結果について紹介した。

本手法により, 単結晶作製というハードルが下がり, これまで十分な大きさの単結晶が得られなかった系をはじめ, 単相分離が困難な粉末試料からも, たった1粒を取り出して測定するだけで構造を決定できるようになった。また, 結晶のサイズに影響される機能の系統的な研究(例えば今回測定したBaTiO₃のサイズ効果)や, 可視光とX線の進入長の違いが問題となるような光反応の研究においても $1 \mu\text{m}$ 以下の試料を利用できるメリットは非常に大きい。

現状では, 粉末粒子1粒を取り出すためのマニピュレーション手法の確立が最後の課題として残っているため, 複数の粉末粒子の測定データの中から1粒の構造を解析するに留まっている。現在, マニピュレーションに関する技術開発も進めており, 手法確立によって測定粒子と機能や構造を1:1で結びつけることが容易にできるようになれば, 粉末や単結晶という境界がなくなり, 多くの試料に対してピンポイント構造計測による粉末粒子1粒からの構造解析という強力な手法が適用できるようになると確信している。

謝 辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究事業CREST研究「反応現象のX線ピンポイント構造計測（領域統括：田中通義，研究代表者：高田昌樹）」により，SPring-8のBL40XUにて行われた（課題番号：2005A0885-S3-np, 2005B0930, 2006A1746, 2006B1726, 2007A1864, 2007B1876). なお，本研究は理化学研究所播磨研究所の高田昌樹氏，田中義人氏，田中 均氏，兵庫県立大学の鳥海幸四郎氏，小澤芳樹氏，広島大学の黒岩芳弘氏，筑波大学の守友 浩氏らとの共同研究である。

文 献

- 1) C. Riekel, M. Burghammer and G. Schertler: *Curr. Opin. Struct. Biol.* **15**, 556 (2005).
- 2) C. Volklinger, D. Popov, T. Loiseau, N. Guillou, G. Ferey, M. Haouas, F. Taulelle, C. Mellot-Draznieks, M. Burghammer and C. Riekel: *Nat. Mater.* **6**, 760 (2007).
- 3) 木村 滋, 田中義人: 日本結晶学会誌 **50**, 354 (2008).
- 4) Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. E. Kim, H. Murayama, Y. Tanaka, S. Kimura, K. Kato, S. Kohara, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka, T. Ohshima and M. Takata: *Appl. Phys. Express* **1**, 045001 (2008).
- 5) Y. Tanaka, Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, S. Kohara, H. Osawa, T. Nakagawa, S. Kimura, K. Kato, F. Yoshida, H. Kamioka, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Toriumi, T. Ohshima, H. Tanaka and M. Takata: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 03A001 (2009).
- 6) N. Yasuda, H. Murayama, Y. Fukuyama, J. E. Kim, S. Kimura, K. Toriumi, Y. Tanaka, Y. Moritomo, Y. Kuroiwa, K. Kato, H. Tanaka and M. Takata: *J. Synchrotron Rad.* **16**, 352 (2009).
- 7) S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, I. Yamashita and T. Atake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1218 (2002).
- 8) M. Yashima, T. Hoshina, D. Ishimura, S. Kobayashi, W. Nakamura, T. Tsurumi and S. Wada: *J. Appl. Phys.* **98**, 014313 (2005).

プロフィール

安田伸広 Nobuhiro YASUDA
(財)高輝度光科学研究センター利用研究促進部門
Research & Utilization Division, Japan Synchrotron
Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan
e-mail: nyasuda@spring8.or.jp
最終学歴：東京工業大学大学院理工学研究科物質
科学専攻博士後期過程
専門分野：結晶化学
現在の研究テーマ：微小単結晶構造解析法の開発

村山美乃 Haruno MURAYAMA
中央大学 理工学部応用化学科
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science
and Engineering, Chuo University
〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27
1-13-27 Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551, Japan
e-mail: harunoch@kc.chuo-u.ac.jp
最終学歴：千葉大学大学院自然科学研究科物質高
次科学専攻博士後期過程
専門分野：触媒化学, ナノ構造科学
現在の研究テーマ：金属ナノ粒子の構造と触媒作用
趣味：旅行プランニング

福山祥光 Yoshimitsu FUKUYAMA
(財)高輝度光科学研究センター利用研究促進部門
Research & Utilization Division, Japan Synchrotron
Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan
e-mail: yfukuya@spring8.or.jp
最終学歴：電気通信大学 電気通信学研究科 電子
物性工学専攻 博士後期課程
専門分野：高分解能レーザー分光, 放射光科学
現在の研究テーマ：時間分解X線回折法による結
晶化過程の解明
趣味：魚釣り

金 廷恩 Jungeun KIM
(財)高輝度光科学研究センター利用研究促進部門
Research & Utilization Division, Japan Synchrotron
Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan
e-mail: kimj@spring8.or.jp
最終学歴：韓国, 釜山大学校, 物理学専攻, 博士後
期課程
専門分野：粉末構造物性学
現在の研究テーマ：外場制御粉末精密構造研究

木村 滋 Shigeru KIMURA
(財)高輝度光科学研究センター利用研究促進部門
Research & Utilization Division, Japan Synchrotron
Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo Sayo, Hyogo 679-5198, Japan
e-mail: kimuras@spring8.or.jp
最終学歴：名古屋大学大学院工学研究科応用物理
学専攻博士後期課程
専門分野：材料評価, 精密X線回折
現在の研究テーマ：放射光利用ナノテクノロジー
研究, マイクロX線回折によるナノ材料評価