

希土類オルソアルミネート

2001

無機材質研究所研究報告書第119号

目 次

1. 研究の概要および構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究グループ構成員	2
1. 4 執筆担当	2
2. 酸化物の磁場印加型チョクラルスキ法による合成に関する研究	3
2. 1 はじめに	3
2. 2 実験装置	3
2. 3 流れの観測実験	3
2. 4 単結晶育成実験	4
2. 5 酸化物ガラスへの応用	4
2. 6 おわりに	5
3. 希土類オルソアルミネートの光物性に関する研究	6
3. 1 はじめに	6
3. 2 実験条件	6
3. 3 濃度消光	6
3. 4 Tb^{3+} の Stark 準位	7
3. 5 TbAlO_3 の誘導遷移断面積	10
3. 6 結論と今後の展望	12
4. 陽電子消滅法による研究	14
4. 1 TbAlO_3 の陽電子消滅寿命スペクトル測定による研究	14
4. 2 TbAlO_3 の陽電子消滅 γ 線 2 次元角相関測定による研究	15
4. 3 半導体結晶の 2D-ACAR 測定による研究	16
5. 多目的パターン・フィッティングシステム RIETAN-2000	21
5. 1 RIETAN-2000 の開発と使命	21
5. 2 回折強度の計算	21
5. 2. 1 リートベルト法の原理	21
5. 2. 2 表面荒さ補正因子	22
5. 2. 3 吸収因子	22
5. 2. 4 結晶構造因子	23
5. 2. 5 選択配向関数	23
5. 2. 6 ローレンツ・偏光因子	23
5. 2. 7 バックグラウンド関数	23
5. 3 プロファイル関数	24
5. 3. 1 対称プロファイル関数	24
5. 3. 2 プロファイルの非対称化法	25

5. 3. 3	ピーク位置の移動	26
5. 4	部分プロファイル緩和	27
5. 4. 1	部分プロファイル緩和の原理	27
5. 4. 2	部分プロファイル緩和リートベルト解析の応用例	28
5. 5	MEM との連携による電子・核密度の決定	28
5. 5. 1	構造モデル修正の支援	29
5. 5. 2	MEM 解析の結果を導入した全パターン・フィッティング	30
6.	酸化物の高圧力磁性と低温高圧下の圧力媒体に関する研究	33
6. 1	ガーネット型あるいはスピネル型酸化物磁性体についての高圧力磁性	33
6. 1. 1	はじめに	33
6. 1. 2	ガーネット型 $M_3Fe_5O_{12}$ ($M=Gd, Tb, Dy, Ho$) の補償温度の圧力効果	33
6. 1. 3	スピネル型フェリ磁性体 VCo_2O_4 のキュリー温度の圧力依存性における, 非金属性 NEPCO 効果の不出現について	35
6. 2	高圧力下での物性研究における圧力媒体	37
7.	RIETAN-2000 の Le Bail 解析機能の検証と <i>ab initio</i> 構造解析	40
7. 1	粉末回折パターン分解法 (Le Bail 法)	40
7. 2	RIETAN-2000における Le Bail 解析	40
7. 3	<i>Ab initio</i> 解析への応用	43
7. 4	考察	45
7. 5	今後の課題	45
8.	残された課題と将来展望	47
9.	研究成果	48
9. 1	発表論文	48
9. 2	試料提供	51
9. 3	特許出願	51
9. 4	授賞・表彰	51

Abstract

This research report will provide the results of investigation on the rare-earth orthoaluminaates (RAIO_3 , where R are rare-earth ions) from FY 1996 to 2001.

The RAIO_3 attracted initially much attention as the substrates material for the high- T_c ceramic superconductors especially Bi-Sr-Ca system. This is due to good lattice matching, high thermal conductivity of the RAIO_3 , etc. only except the phase transition at around the temperatures for the epitaxial growth of the ceramic superconductors together with existence of the twin which prevent the application of RAIO_3 to the substrates.

We found the very strong emission of TbAlO_3 at room temperature. It is well known that the emission of the phosphor or laser materials is proportional to the ion concentration up to about 0.5 % then the emission intensity will decrease with an increase of the ion concentration and they never emit about a few % or more of the concentration. In the RAIO_3 , it is surprising that it gives strong emission even containing the emitting ion with 100%. This is the major reason to propose this group theme.

In addition to the research in optical properties of the rare-earth orthoaluminates, the investigation was conducted on the single crystal growth, especially the Magnetic field applied Czochralski technique is developed, and the investigation on the electronic distribution or defect characterization by the positron annihilation technique and other field of investigation. In this document, we will present the results obtained so far; however, it is not sufficient to conduct the research on the rare-earth orthoaluminates comprehensively within the limited five-year research period.

In this report, each chapter was written by the member researchers. Chapter 2 will describe a novel technique of the Magnetic field applied Czochralski (MCZ) technique which makes it possible

to grow single crystals, for example, TiO_2 , which have not been able to grow by the conventional Czochralski technique. The results are reported for the application of this MCZ technique to the synthesis of glasses.

In chapter 3, the results of optical investigation on TbAlO_3 . The Stark splitting scheme is presented by a detailed analysis of the optical absorption and emission spectra at liquid Nitrogen temperature (LNT). It is also discussed on the possibility of the laser oscillation of the TbAlO_3 to give the same magnitude of the induced emission cross section and only 3 times larger threshold value of the population inversion to those of the well known laser material $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Nd:YAG).

Chapter 4 describes the unique analyses by making use of the positron annihilation technique. This technique is very sensitive to the lattice defects and much information is able to be obtained for the electronic structure of the defects and their environments. This technique is applied to the three TbAlO_3 samples which are different in the oxidation state. The result of the lifetime profile is compared with that from the oxygen diffusion experiments; however, it was hardly possible to conduct the complete analysis on the electronic structure of defects and that around them. due to the complex crystal structure of TbAlO_3 , etc. The two dimensional angular correlation analysis (2D-ACAR) is also applied to the semiconductor single crystals such as Si, SiC, etc.

In Chapter 5, based upon the theory of Rietveld, the powder diffraction analysis programmes have been developed for the X-ray, γ -ray, neutron, SR radiation diffraction technique. These programmes are available for various kinds of computer OS. This method provides the technique to analyze the crystal structures for powder diffraction without any use of single crystals polished for the 4-axes diffraction devices. The first pro-

gramme named RIETAN has been used widely, but the improvement of the programme has been continuously tried. By introduction of partial profile relaxation and the Maximum entropy method, the programme has been extended to a multi-purpose profile fitting programme together with the functions of Le Bail analysis, individual profile fitting, etc. The description will be described in some detail and the application of the programme is also introduced for several compounds.

In chapter 6, the results of investigation are presented on the magnetic properties of the garnet structure compounds $M_3Fe_5O_{12}$ ($M=Gd, Tb, Dy,$ and Ho) and spinel type compound VCo_2O_4 . The

negative pressure coefficient is found on pressure dependence of the Curie temperature of the inorganic compounds for the first time in the world. The pressure media were also studied for the research on the pressure effects to the magnetic properties of oxides compounds.

Chapter 7 provides the application of Le Bail analysis to the alumino-silicate compounds with very complex structure. We have got satisfactory results of the ab initio analysis to such compounds with complex structures. This method and programme is found to be very powerful tool for the powder crystal structure analysis for the X-ray, γ -ray, and neutron diffraction techniques.

第1章 研究の概要および構成

1.1 はじめに

本研究報告は第6研究グループが平成8年4月から平成13年3月まで行った希土類オルソアルミネート (RAiO_3 , R: 希土類元素) に関する研究の概要である。

希土類オルソアルミネートは当初高温超伝導体用基板材料として注目を浴びた。その理由は、特に Bi-Sr-Ca 系の超伝導体と格子定数のマッチングが良いこと、熱伝導率が高いことなど多くの優れた特性を持つが唯一の難点は高温超伝導体のエピタキシャル成長温度付近で相転移を起こすことと双晶を持つことがあり広く用いられてはいない。

我々は TbAlO_3 に紫外線を照射したところ室温で非常に強力な発光を見出した。本文で述べるように、一般に発光材料では低濃度の間はイオン濃度に比例した発光強度を示すが、おおむね0.5%を越えるとイオン間の様々な相互作用により発光強度は比例からずれていき、数%を越えるともはや発光しなくなるのが通例である(濃度消光現象)。この TbAlO_3 において、濃度100%にもかかわらず発光が観測されることは極めて特異であり、本研究課題を提案する動機となった。

グループ研究課題としての広がり確保するために、発光などに関係した光物性研究を主題としつつ、良質で双晶のない単結晶育成法の研究、陽電子消滅法などを用いた結晶内の電子分布や欠陥構造の研究とともに推進することにより、この光物性上極めて興味ある研究課題の解明に資する研究を行った。5年足らずの研究期間では光物性のみならず単結晶育成や電子分布解明の研究を完成するには不十分であったがここに現在までに得られている結果を報告して一つの区切りとしたい。

1.2 研究概要

本報告書では、当研究グループの構成員ごとに章立てしてその研究成果を報告することにする。

第2章では、宮沢靖人が世界に先駆けて初めて開発した磁場印加型チョクラルスキ法による単結晶育成についての研究を報告する。当初は酸化物単結晶育成には磁場印加効果はほとんど現れることはないであろうと予測していたが、その予測に反して極めて興味ある

現象が次々と見つかり、また従来のチョクラルスキ法では育成不可能だった単結晶育成にも成功した。しかしながらそのメカニズムの理論的解明や系統的な整理は路半ばである。今後所内外での研究の展開に期待するところが大きい。

第3章では、希土類オルソアルミネートの代表として本研究課題提案の動機となった TbAlO_3 についての光物性研究の結果を報告する。 Tb^{3+} は希土類イオン中最も解析が困難なイオンであり、本研究で初めて詳細な Stark 準位を決定し、レーザ発振の可能性が代表的なレーザ材料である $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Nd:YAG) と同等であることを理論解析から示したが、実際の発振実験には成功していない。

第4章では、 TbAlO_3 をはじめとする酸化物について陽電子消滅法を用いた欠陥構造や電子状態に関する知見を得た研究結果を報告する。 TbAlO_3 では酸化状態の異なる3種類の試料について寿命スペクトルとの相間を求めて酸素拡散実験との比較を行った。しかし結晶構造が複雑であったり、双晶等の影響により満足する解析を行うことが困難であった。その他半導体結晶についての2次元角相間陽電子消滅に関する研究成果も報告する。

第5章では、 TbAlO_3 のみならず広く様々な結晶に対して、粉末結晶でも結晶構造を決定する事のできる手法の開発について述べる。Rietvelt の理論に基づいて開発された RIETAN は現在まで広く利用されているが、このプログラムに部分プロファイル緩和と最大エントロピー法を組み込んでインテグレートされた粉末結晶構造解析プログラムについて理論面から詳述し、いくつかの化合物への適用例についても述べる。本プログラムは広く一般に開放されており研究成果の公開に役立っている。

第6章では RAiO_3 は変形したペルブスカイト構造を持つが、その関連物質としてガーネット型磁性化合物 $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) やスピネル型磁性化合物 VCo_2O_4 に関する高圧力下での磁性についての研究結果を報告する。

第7章では、第5章に関連して開発されたプログラムを、複雑なケージ構造を持つ珪酸塩などの *ab initio* 構造解析に適用し顕著な結果を得たのでその研究成果

を報告する。

以上、本報告書に乗せた当研究グループの研究の概要を述べた。

1. 3 研究グループ構成員

総合研究官

関田正實（平成8年4月－平成13年3月）

主任研究官

千葉利信（平成8年4月－平成13年3月）

宮沢靖人（平成8年4月－平成12年3月）

赤羽隆史（平成8年4月－平成10年3月）

泉富士夫（平成10年4月－平成13年3月）

田村脩蔵（平成10年4月－平成13年3月）

研究員

太田智子（平成10年4月－平成11年6月）

池田卓史（平成11年10月－平成13年3月）

外来研究員

南川弘行（オハラガラス㈱技術研究所
平成9年1月－平成11年3月）

S T Aフェロー

R.A. Dilanian（平成10年6月－平成12年3月）

A.A. Belik（平成12年6月－平成13年3月）

非常勤職員

田中正規（平成12年10月－平成12年10月）

客員研究官

今石宣之（九州大学機能物質科学研究所教授，
平成10年4月－平成13年3月）

小林 正（大分大学電気電子工学科教授，
平成10年4月－平成13年3月）

山本文子（超伝導工学研究所研究員，
平成11年4月－平成12年3月）

廣井善二（東京大学物性研究所助教授，
平成12年4月－平成13年3月）

宮沢靖人（日新技研（株）技術顧問，
平成12年4月－平成13年3月）

1. 4 執筆担当

本報告書はグループ員の分担執筆により作成した。
担当区分は以下の通りである。

第1章：関田	第2章：宮沢
第3章：関田	第4章：千葉
第5章：泉，太田	第6章：田村
第7章：，池田	第8，9章：関田

第2章 酸化物の磁場印加型チョクラルスキ法による合成に関する研究

2.1 はじめに

Si や GaAs のような半導体の単結晶育成では、従来のチョクラルスキ法で引き上げる際に磁場を印加する方法がしばしば用いられてきた。これは、金属や半導体のように電気伝導性の良い融液に磁場を印加すると Lorentz 力が働き、実効的な粘性が増加して融液中の対流が抑制されるという良く知られた現象を利用するものである。対流が抑制されると融液中の温度変動が抑えられて育成される単結晶の高品質化が図られることに大きな利点がある。この方法は一般に MCZ 法 (Magnetic field applied liquid encapsulated Czochralski method, 化合物半導体の場合)^{1),2)}と呼ばれている。一方酸化物に対しては筆者の知る限りこれまで融液に磁場を印加しながらの単結晶の育成は試みられたことがなかった。これは酸化物融液の電気伝導度が半導体の場合に比べて数桁も低いために、対流抑制効果が顕著ではないから磁場印加法は無意味であると考えたためであろう。筆者は20年以上チョクラルスキ法 (CZ) を用いた単結晶育成研究に従事してきたが、最近になり酸化物融液に対する磁場印加効果に対して興味を抱いた。果たして酸化物融液で本当に磁場印加効果がないのだろうか、あるいは、強い磁場を印加すると半導体の場合のように対流に何らかの変化が起こるか、又は全く予想を超えた別の現象が現れるのかを確かめたかったのが本研究を始める動機となった。そこで酸化物用磁場印加引き上げ装置を試作して各種酸化物融液に対する効果を実際に調べてみた。本章ではその結果について報告する。

2.2 実験装置

Fig. 2.1に本研究で試作した磁場印加引き上げ装置の概略を示す。この装置では磁場切替型の超伝導磁石を用いており、垂直磁場、水平磁場、カusp磁場の融液に対する印加を2組のフィールドコイルの接続を切り替えることにより実現している。最大磁場強度は磁場中心の実測値で、垂直磁場の場合には2 T、水平磁場では0.8T、及びカusp磁場では0.16Tを実現した。一般に半導体引き上げで用いられている MCZ 装置に比べてかなり大きな最大磁場強度になっているが、融液の電気伝導度を考えると筆者の意図からすればこれでもまだ

かなり不足していると言わざるを得ないが、予算などの関係上この仕様で満足せざるを得なかった。超伝導磁石部以外は通常の高周波加熱による CZ 法引き上げ装置とほぼ同様の仕様である。但し用いた構造材料はほとんどが非磁性体であるステンレススチールとアルミニウムを多用した。

2.3 流れの観測実験

最初にこの装置を用いてニオブ酸リチウム (LiNbO_3) の融液中の流れを調べる実験を行った。融液真上上方チャンパー害の引き上げ軸を抜いた部分にプリズムを置きそこに CCD カメラを設置してカメラで白金るつぼに溶解した融液表面の流れのパターンをとらえてテレビでモニターしながらビデオに録画した。結果は予想したのとは全く異なり磁場強度を上げていくと、垂直磁場の場合にはるつぼ中心を中心とする比較的中心対称性の良い渦巻き状の流れのパターンが観測された。³⁾ この回転が始まる臨界磁場は0.8T 程度であった。このとき渦巻き状の流れの回転速度は比較的遅く数 r.p.m.

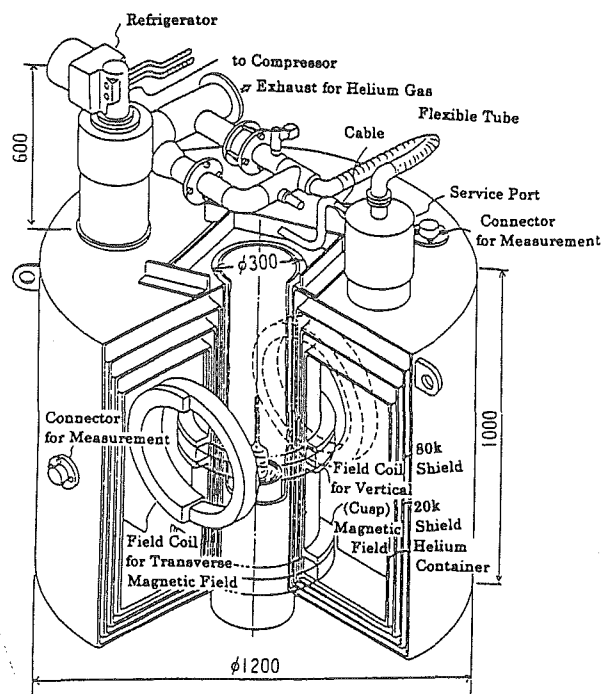


Figure 2.1. Magnetic portion of the Magnetic field applied Czochralski system.

程度であった。この流れの変化が観測されるところではるつぼの底部中央に接点をおいた白金-白金13%ロジウム熱電対は数十度の温度上昇を示した。このことは、流れは2次元的ではなくて3次元的であり、るつぼ表面付近ばかりではなくて底部まで届いていることを示している。磁場強度を増大させていくと回転速度も単調に上昇していった。当初予想もしなかった結果が得られた。

次に磁場印加の方向を逆転させて同様の実験を試みた。その結果は上の実験結果から予測出来るようにほとんど上の実験通りでただ渦巻きの回転の向きが丁度逆になることが確認された。次いで水平磁場を印加した場合の対流の挙動を調べた。垂直磁場の場合に著しい対流の変化が観測されたので水平磁場でも同様の結果を期待した。その結果はやはり0.8T程度から流れの増速現象が見られた。この場合には垂直磁場の場合のように対称性の良い流れにはならず沸き出し口と吸い込み口のある複雑な流れであった。

続いて他の酸化物でも同じことが起きるかに興味を持ち、ルチル (TiO_2) で調べることにして LiNbO_3 の場合と同様な実験を行った。但し、 TiO_2 では融点が LiNbO_3 より遥かに高く約 1850°C であるため白金るつぼは使用できず、同じサイズのイリジウムるつぼを使用した。最初に垂直磁場での実験を行った。 TiO_2 の場合には磁場を印加する前の自然対流のみのときには、単純なスポークパターンにはならず網目状のパターンになって中心に流れ込んでいる。磁場を印加し始めるとすぐにかなり激しい回転が始まった。この臨界磁場は約0.02T程度推測された。融液の流れの回転方向は LiNbO_3 の場合と同様であった。磁場強度を増大していくと回転速度はゆっくりとなっていた。この回転速度は LiNbO_3 の10倍以上であった。磁場印加の極性を反転すると流れも逆転した。水平磁場の場合にはやはり磁場を印加するとすぐに対流の増速現象が観測されたが、対称性は良くなかった。

以上のように大変面白い現象が観測されたのでこの結果を単結晶育成に利用することを試みた。

2. 4 単結晶育成実験

TiO_2 は CZ 法での単結晶育成は困難とされている。⁴⁾ これは、結晶が横に広がりやすく固液界面が凹状になってしまい、結晶径の制御が出来なくなってしまうからである。このような物質でも、垂直磁場を印加すればるつぼ中心を中心とする渦巻き状の対流が発生するので、種結晶の回転をこの渦巻きの回転と逆方向に回

転させることにより固液界面の形状を凸状にすることができる可能性がある。固液界面形状を凸状にできれば結晶径の制御がしやすくなり、長尺の単結晶が育成可能になると考えられる。都合のいいことに、磁場を印加した場合の渦巻き状の流れは、るつぼ中心部の流れが速く、周辺部が遅い流れになっており、るつぼを回転したときに生ずる流れと異なっている。酸化物では粘性が大きいためるつぼを回転しても融液の流れはるつぼ周辺部が強く、中心部にはあまり届かないので効果は少なく、デメリットの方が大きいとされてきた。磁場を印加した場合には、中心部の方が融液の流れが激しいために、或いはうまくいくかもしれないと考えて TiO_2 の単結晶育成を試みた。育成条件を Table 2.1 に示す。

TiO_2 は融点が約 1850°C とかなり高く、前述のように溶融すると激しい網目状の対流パターンが観測される。この激しい対流が結晶の直径制御を困難にしている理由である。ここに磁場を印加すると渦巻き状の流れに変化するが、かなり安定した流れとなる。実際に種結晶を用いて結晶育成を試みたが、結晶をのぞき込む窓がほとんど垂直に近い位置にあるので結晶がふとっているのかやせているのかはほとんど判らない状況になってしまう。そこでロードセルで結晶重量をモニターしながら育成を試みたがロードセルの感度が低いこととロードセルの温度係数が大きすぎるためにほとんど役に立たなかった。結局この状態で育成を行って約 2 cm 程度の長さの結晶を育成することができた。こうして育成された結晶の写真を Fig. 2.2 に示す。磁場を印加しなければ単結晶育成はできなかったのも磁場印加の効果を確認することができたといえる。もし、ロードセルの感度が十分に高く、自動直径制御 (ADC) 法が併用できればもっと長い結晶を育成できる可能性は十分にあるといえる。

2. 5 酸化物ガラスへの応用

こうして単結晶については磁場印加効果が有効であることが確かめられたので、次に融液への効果を調べるためにガラス合成にこの磁場印加法を適用した。試

Table 2.1. Growth conditions for TiO_2 under application of the magnetic field.

Pulling rate of the crystal	2-4 mm/h
Crucible rotation rate	10-20 r.p.m.
Strength of the Applied magnetic field	0.02-0.04 T
Crucible material and dimension	Iridium (50mm ϕ ×50mmh×1.5mm 2)
Atmosphere	Nitrogen 100% 2l/min

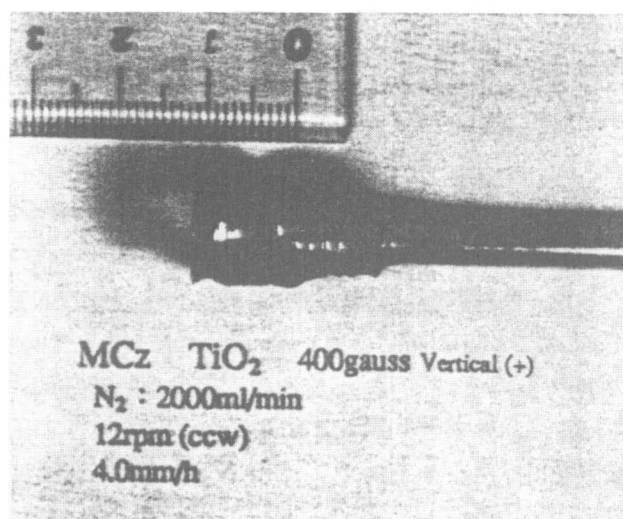


Figure 2.2. An example of the grown crystals by the Magnetic filed applied Czochralski technique.

料としては $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 及び $27\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 56\text{PbO}\cdot 17\text{Ga}_2\text{O}_3$ の 5 種類のガラスである。これらの原材料を所望モル比に混合して溶融させた後に直径 50mm, 高さ 50mm, 厚さ 1.5mm の白金るつぽで再溶融し, 0 から 2 T の磁場を印加した。融液の流れは炉の上方に設置した CCD カメラでモニターした。対流に変化が生じるとるつぽ底面の温度に変化が現れることは単結晶育成の実験から判っている。³⁾

一般にガラス融液の粘性は高いために, 仮に磁場印加による融液対流の駆動力が弱いとその効果は粘性によって弱められる可能性がある。磁場による渦巻き状の流れが観測された LiNbO_3 の場合, 融液の粘性は約 1 P (ポアズ) 程度であるためなるべく融解温度でこの値に近い値を持った低粘性ガラスを実験試料としてとりあげた。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ および $\text{La}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ では融液表面が光ってしまい観測困難であったが, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ および $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_3$ では明確なスポークスパターンが観測できた。

一方 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ および $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_3$ 系ガラスでは最大約 2 T の磁場を印加しても目視ではほとんど変化が観測されなかった。目視では観測困難であった $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系および $\text{La}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 系ガラスのるつぽ底面での測温結果からも融液の対流を示すデータは得られなかった。

次に, $27\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 56\text{PbO}\cdot 17\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスは赤外透視用ガラスとして開発されたが最近では高い非線形光学効

果を持つガラスとして注目されている。⁵⁾ このガラスの特徴はガラスネットワークを形成する元素 (NWF) である Si, Ba, Ge 等を含まずに安定したガラスを形成する点にある。このガラスについても上述と同じ実験を行い, 溶融温度での融液表面の観察を行ったところ, 鮮明なスポークスパターンが観察された。るつぽ底温度が一定になったところで磁場を印加していった。印加磁場強度が 0.2 T あたりから融液中心部に変化が起こり, 印加磁場強度の増加とともに渦巻き状の流れを形成していくのが観察された。最大磁場強度である 2 T 付近では対称性の良い大きな渦巻き状の流れとなった。るつぽ底温度も磁場印加とともに下降していった。この結果渦巻き状の流れはるつぽの底部まで達していることが判った。また, 磁場強度を減少していくと渦巻き状の流れの回転速度は減少していき, 磁場強度に対して可逆的であることも確認された。なおこのガラスは実験終了後約 5 時間で室温まで冷却したが, 実験前と同様失透のない赤褐色を帯びた透明なガラス状態を保っていた。

2.6 おわりに

磁場印加下での酸化物単結晶育成やガラス合成の実験を初めて行ったが, 一見無意味と考えられるこの方法が極めて興味深い現象に遭遇した。この現象はこれまで困難だった単結晶の育成やガラス合成時のかくはん等広い応用と単結晶育成の新たな展開が期待される。ガラス実験に際しては外来研究員として当所に在任した(株)オハラ開発研究所の南川弘行氏の寄与は極めて大きく, 謝辞を呈したい。

参考文献

- 1) A.F. Witt, C.J. Herman and H.G. Gatos, J. Mater. Sci. 5, 822 (1970).
- 2) K. Hoshi, T. Suzuki, Y. Okano and N. Isawa, ECS Meeting Extended Abstracts. P. 811, May 1980.
- 3) Y. Miyazawa, S. Morita and H. Sekiwa, J. Cryst. Growth 166, 286 (1996).
- 4) H. Machida and T. Fukuda, J. Cryst. Growth 112, 835 (1991).
- 5) I. Kang, T.D. Krauss, F.W. Wise, B.G. Aiken and N.F. Borrelli, J. Opt. Soc. Am. B12, 2053 (1995).

第3章 希土類オルソアルミネートの光物性に関する研究

3.1 はじめに

第1章で述べたように、本研究課題は高温超伝導体の基板材料として研究が開始されたが、一連の希土類オルソアルミネート (RAIO_3) の中で TbAlO_3 が室温で強力な発光を示したことから、研究課題の中心テーマとして据えることとなった。

希土類イオンは発光の純色性が高いなどの特性を持つために Eu^{3+} については既にカラーブラウン管用赤色蛍光体としての実用化がなされて久しいが、次の目標としての緑色蛍光体用イオンとして Tb^{3+} が極めて有望であるという実用上の動機とともに、 Tb^{3+} は希土類イオン中最も解析が困難であるなどのために基礎光物性研究の報告は他の希土類イオンに比べて極めて少ないことが希土類オルソアルミネートのうち TbAlO_3 を主たる研究対象として取り上げた理由である。

発光イオン (この場合の Tb^{3+}) を化学量論比で含む物質 (すなわち濃度100%) をストイキオメトリック材料と称するが、このストイキオメトリック材料に関する光物性研究の報告は極めて少なく、 TbAlO_3 ¹⁻³⁾、 $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ ⁴⁾、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ⁵⁾ 及び $\text{TbAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ⁶⁾ がわずかに過去の文献に見られるだけである。 $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ を除いてこれらの結晶はいずれも着色しており且つ液体窒素温度以下でしか発光が観測されていない。 $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ は1970年代に精力的に研究された結晶であるが良質の大型結晶が得られないと言う難点があった。ストイキオメトリック結晶では濃度消光という現象により発光はほとんど観測されないのが通常である。この濃度消光にも拘わらず TbAlO_3 は室温でも強力な黄緑色の発光を示した。本章ではこの TbAlO_3 について基礎光物性研究の結果として Stark 準位の決定とレーザ発振の可能性について論ずる。

3.2 実験条件

実験条件の詳細は文献⁷⁻⁸⁾を参照していただくこととし、ここでは概要を述べる。実験に用いた単結晶は従来のチョクラスキー法で引き上げたものを用いた。^{7,9-11)} 典型的な引き上げ条件は、結晶回転速度が20r.p.m., 引き上げ速度が4 mm/h, 雰囲気は還元雰囲気 (001) 方向に引き上げた。

分光実験は SPEX1702分光器 (焦点距離0.75m, F/

8, 分散1.1nm/mm) に HTV-R928光電子増倍管を検出器として全てマイクロコンピュータ制御下で測定を行った。測定温度は室温 (RT) と液体窒素温度 (LNT) であった。光源は50W のハロゲンランプと HTV-L2484 の Hg-Xe ランプを用い、光源の安定度は0.3%以下であった。赤外スペクトルは Bio-Rad FTS65T FT-IR 装置を用いた。

3.3 濃度消光

Figure 3.1に TbAlO_3 の発光及び吸収スペクトルを示す。図中発光スペクトルは見やすいように強度を反対方向にプロットしてある。Aは還元雰囲気で育成した結晶の吸収であり、Bは不活性雰囲気で育成した結晶の吸収スペクトルである。Bは300-600nm にブロードな吸収が見られるが、これは出発物質が Tb_4O_7 という Tb^{3+} 及び Tb^{4+} の1:1の化合物しか入手できないた

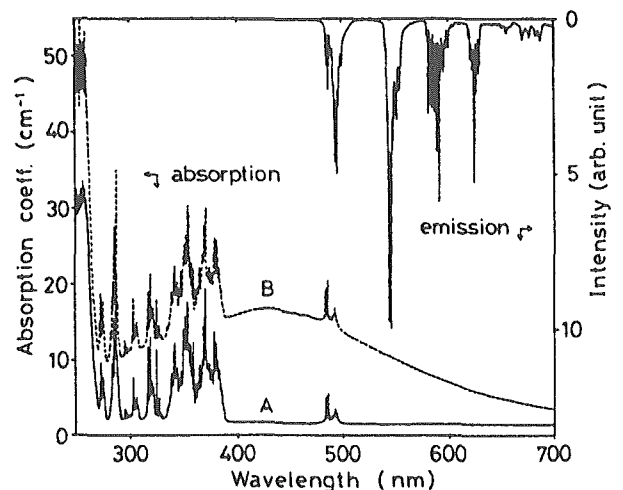


Figure 3.1. Absorption and emission spectra of TbAlO_3 grown by the conventional Czochralski method at RT. Spectrum A is the crystal grown in the reducing atmosphere and B denotes that grown in the inert atmosphere. The emission spectrum is drawn in reverse direction in order to be displayed clearly. Reduction of the absorption coefficient is not corrected at around 480 to 500 nm caused by the emission through the probe light. Spectral response of the measuring system is corrected for the emission spectrum.

めに、不活性雰囲気下では Tb^{4+} が Tb^{3+} に十分に還元されずに残ってしまう結果 Tb^{4+} による吸収であると考えられる。過去の $TbAlO_3$ 結晶で着色してしまい室温で発光が観測されなかった理由は Tb^{4+} が残ってしまうためであると考えられる。このことは酸素拡散の実験からも A（還元雰囲気）のサンプルの方が B（不活性雰囲気）のサンプルよりもカチオン欠陥が遥かに少ないとの結果をよく説明できる。¹¹⁾ 紫外から可視波長領域での f-f 遷移に基づく鋭い吸収は A 及び B の吸収のいずれにも見られるが、発光に関しては B の試料ではほとんど観測できなかった。これは Tb^{4+} により Tb^{3+} 発光が吸収されてしまうためであると考えられる。

Figure 3.2 に $(Tb_xGd_{1-x})AlO_3$ 系での Tb^{3+} の発光寿命の Gd 濃度依存性を示す。⁷⁾ この実験は焼結体について行ったが図中 S.C. で示す点は単結晶での測定値である。焼結体よりやや長い発光寿命を持つ理由は、単結晶 ($180\mu s$) の方が焼結体 ($125\mu s$) よりも結晶中の欠陥が少ないためと考えられる。 $x=0.3$ を越えると発光寿命は急減する。これは Tb^{3+} イオン間のエネルギー移動によるものと考えられる。一方 $x=0.2$ 以下ではほぼ

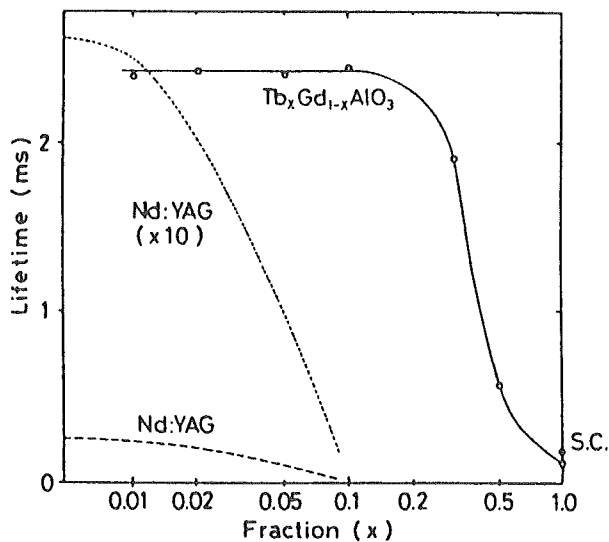


Figure 3.2. Concentration dependence of the lifetimes for the $Tb_xGd_{1-x}AlO_3$ polycrystalline samples. Filled circle at $x=1.0$ is the lifetime of the $TbAlO_3$ single crystal. Dotted line is that of the Nd:YAG single crystals reported by Singh et al. (Reference 12). Another dotted curve is drawn by multiplying factor 10 to the original data. The lifetime is defined as the time at which the emission intensity decreases to $1/e$ of the extrapolated initial value for nearly exponential portion of the decay curves.

一定の発光寿命を示し、これはエネルギー準位間の遷移確率で決まる値である。比較のために図中点線で良く知られたレーザ材料である Nd:YAG ($Nd:Y_3Al_5O_{12}$)¹²⁾ の発光寿命の濃度依存性¹²⁾を示した。 $(Tb_xGd_{1-x})AlO_3$ 系は同じ様な濃度依存性を示すが Nd:YAG に比べて約10倍発光の急減する濃度が大きい(濃度消光が小さい)ことが判る。

濃度消光の小さい物質としては NdP_5O_{14} ⁴⁾が知られているが、格子定数は $a=13.03$, $b=9.001$, 及び $c=8.768\text{Å}$ であり,¹³⁾ $TbAlO_3$ の $a=5.233$, $b=5.310$, 及び $c=7.420\text{Å}$ ¹⁴⁾ に比べて大きく且つ TbP_5O_{14} では Tb-Tb イオン間の相互作用をブロックする PO_4 テトラヘドロンが存在するために濃度消光が小さいことはある程度説明が付くが $TbAlO_3$ では Tb-Tb イオンは配位する酸素イオンを介して直接隣接しており、濃度消光の小さい理由は従来の光物性理論では理解が困難である。次節では Tb^{3+} の Stark 準位の決定について述べ、3.5 節で $TbAlO_3$ のレーザ発振の可能性について詳しく述べることにする。

3.4 Tb^{3+} の Stark 準位

これまで Tb^{3+} の Stark 準位の決定はほとんどなされていない。すでに述べたようにこれは Tb^{3+} イオンが希土類イオン中最も複雑エネルギー準位を持つことによる。

Figure 3.3 に室温 (RT) 及び液体窒素温度 (LNT) での 7F_6 から 5D_4 への遷移に対応する吸収スペクトルを示す。485nm 付近のピークは LNT での線幅が RT に比べて大きい。また 490 から 495nm の線幅の広いピークは LNT で強度が減少している。このことはこれらのピークがよりエネルギーの高い Stark 準位に関係してい

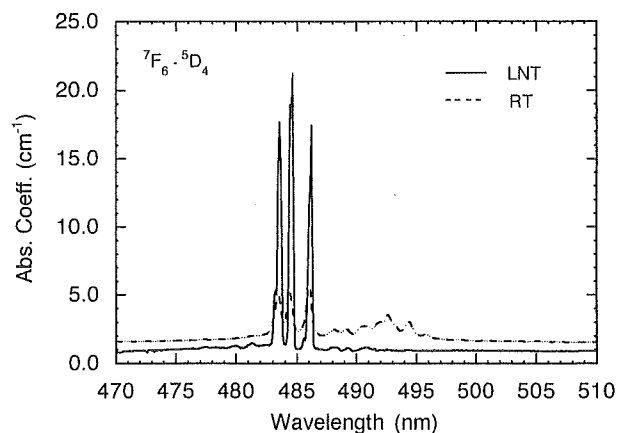


Figure 3.3. Absorption spectra from 7F_6 to 5D_4 transition at RT (dotted line) and LNT (solid line).

ることを示している。これらの結果はピークのアサイメントに役立つ。Figure 3.4及び3.5に RT 及び LNT での 5D_4 から 7F_6 及び 7F_5 への発光スペクトルを示す。Figure 3.3のスペクトルは LNT での Arsenev, Bienert, 及び Potemkin¹⁵⁾ の Tb:YAlO₃ のデータにほぼ同じであるが我々のデータの方が分解能が遙かによい。ただし, RT では線幅がブロードになっており, これは温度効果ばかりではなく 2 ないしそれ以上のピークが重なってしまっており分解が不可能であったために Stark 準位の決定は LNT のデータの解析に基づいて行った。

TbAlO₃ 中の Tb³⁺ イオンのサイトの対称性が低いために 5D_4 - 7F_6 との間の遷移を例にとると最大 117 のピークに分かれると推測される。遷移によっては確率が低いためにピークが検出されないことも考えられ, このことが過去に Tb³⁺ の Stark 準位の決定を困難にしてきた理由の一つである。Stark 準位を決定するためにスペクトルの分解を行った。その結果の例として Figures 3.6 と 3.7 に 7F_6 - 5D_4 の吸収スペクトル (RT) 及び 5D_4 - 7F_5 の発光スペクトル (LNT) の分解及び合成した全スペクトルを線で示した。実験データは○で示しており, 計算結果とよく一致していることがわかる。 7F_6 to 5D_4 の吸収スペクトルでは 50 のピークを初期値としたが計算では 16 に収束した。その結果を Table 3.1 に示す。表中 Amp. はピークの吸収係数, FWHM はピークの半値幅, Energy はピークエネルギー (波長の逆数) である。すべてのピークは Lorentzian であり, このことは Tb³⁺ イオンが均一のサイトに入っており, 結晶性がよいことを示している。ただ, たとえば 20292 cm⁻¹ のピークは FWHM が 49.72 cm⁻¹ であり, ほかのピークに比べて相当に広く, このことは 2 つな

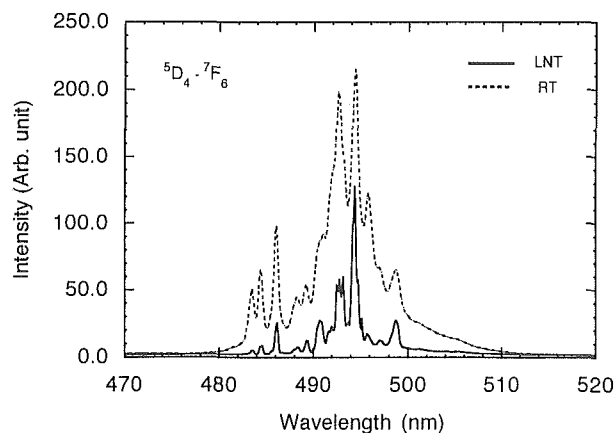


Figure 3.4. Emission spectra from 5D_4 to 7F_6 transition at RT (dotted line) and LNT (solid line).

いしはそれ以上のピークからなるものと考えられる。これは Table 3.1 のそのほかの線幅の広いピークも同様であると推論できる。Figures 3.3 から 3.5 についての decomposition の結果を Table 3.1 to 3.3 に示した。Figures 3.6 から 3.7 及び Tables 3.1 3.3 において L とマークしたピークはレーザ遷移に関係すると考えられるピークである。また R_1 と R_2 は誘導遷移断面積の計算に用いる “参照” ピークである。

RT での decomposition は困難であったので LNT の結果を用いて TbAlO₃ 中の Tb³⁺ の 7F_6 , 7F_5 及び 5D_4 multiplets の Stark 準位を決定した。発光・吸収スペクトルの分解だけでは決定が困難であったので, Table 3.4 に示した LNT での 7F_6 から 7F_5 への赤外吸収スペクトルの結果を用いて Königsstein が Tb:Y₃Al₅O₁₂

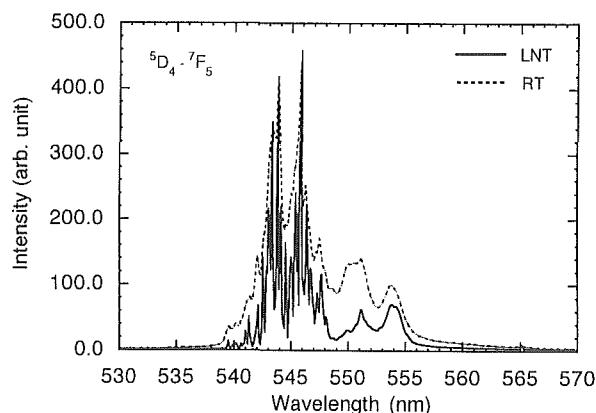


Figure 3.5. Emission spectra from 5D_4 to 7F_5 transition at RT (dotted line) and LNT (solid line).

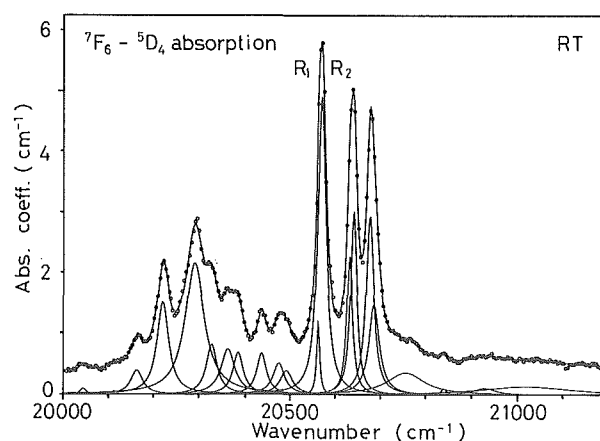


Figure 3.6. Result of decomposition for the 7F_6 to 5D_4 absorption at RT. Solid lines are the component and composite spectra and the circles are data points. Agreement between calculated composite spectrum and data is good. R_1 and R_2 are the transitions used for an induced emission cross section.

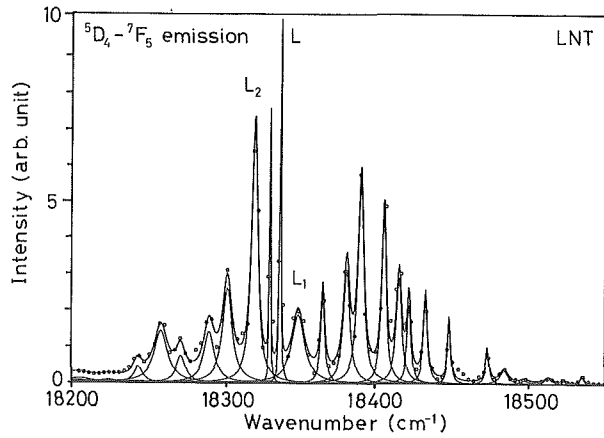


Figure 3.7. Result of decomposition for the 5D_4 to 7F_6 emission at LNT. Solid lines are the component and composite spectra and the circles are data points. Agreement between calculated composite spectrum and data is good. L, L_1 , and L_2 are the transitions associated with expected laser transition and used for an induced emission cross section.

Table 3.1. Results of decomposition of the absorption and emission spectra between 5D_4 and 7F_6 transitions at RT.

Absorption			Emission		
Amp.	Energy	FWHM	Amp.	Energy	FWHM
2.966	20680	20.04	8.343	20681	20.72
3.025	20643	16.01	13.19	20643	32.27
2.277	20634	15.20			
4.920	20572	21.29	18.92	20572	26.60
1.229	20564	7.966	6.362	20564	13.86
0.3936	20494	33.03			
			6.119	20484	50.99
0.5112	20476	31.33	2.027	20475	37.52
0.6796	20438	25.66	7.765	20438	27.61
0.6930	20387	27.01	9.715	20386	33.27
0.7499	20364	36.16	11.06	20363	41.63
0.8261	20329	27.93	8.675	20330	19.01
2.169	20292	49.72	44.90	20292	65.48
1.526	20222	31.30	22.46	20223	32.06
			22.75	20219	39.61
0.3968	20163	31.32	20.57	20164	44.88
0.05595	20113	11.38	7.360	20114	51.34
0.09563	20045	15.05	12.38	20048	60.57
			3.738	19912	263.5

(Tb:YAG) の Tb^{3+} の Stark 準位の決定に用いた方法¹⁶⁾ですべてのピークのエネルギーがコンシステントになるように Stark 準位を決定した結果を Figure 3.8 に示す。エネルギーは 3 cm^{-1} 以内で決定された。決定に際しては RT と LNT とのピーク強度の変化も考慮した。図中括弧内の値は Arsenev, Bienert, and Potemkin¹⁵⁾ の Tb:YAlO₃ についての報告値である。 7F_5

Table 3.2. Results of decomposition of the absorption and emission spectra between 5D_4 and 7F_6 transitions at LNT.

Absorption			Emission		
Amp.	Energy	FWHM	Amp.	Energy	FWHM
15.70	20684	8.621	4.312	20683	11.16
11.65	20677	7.377	3.742	20676	13.27
17.23	20646	7.084	6.888	20646	5.871
20.73	20637	8.800	9.353	20637	7.301
3.540	20594	2.717	13.42	20592	9.140
10.97	20578	13.14	19.94	20578	6.688
11.53	20567	6.332	39.97	20567	9.400
0.1690	20496	14.58	4.034	20493	11.40
0.1962	20478	15.50	7.206	20477	13.49
0.1748	20439	14.47	16.28	20437	14.48
0.0851	20393	6.356	21.63	20390	12.84
			27.19	20380	13.47
0.2008	20372	33.18	27.57	20368	12.86
			14.85	20341	12.80
			22.37	20325	17.89
			62.82	20303	8.149
			67.45	20292	14.15
			72.07	20276	12.18
			6.832	20251	15.01
			199.12	20227	20.40

Table 3.2. (continued). Results of decomposition of the absorption and emission spectra between 5D_4 and 7F_6 transitions at LNT.

38.11	20209	6.820
32.39	20195	3.673
15.40	20167	24.81
11.00	20117	36.75
39.14	20052	31.85
3.462	19954	45.55

Table 3.3. Results of decomposition of the emission spectrum for 5D_4 to 7F_5 transition at LNT.

Amp.	Energy (cm ⁻¹)	FWHM
15.292	18535 (5395.21 nm)	2.7798
7.370	18523 (5398.74 nm)	2.5851
11.062	18513 (5410.74 nm)	6.4497
6.793	18497 (5406.26 nm)	5.8511
25.978	18484 (5410.15 nm)	6.3004
65.562	18473 (5413.31 nm)	2.6502
125.93	18448 (5420.67 nm)	2.2510
170.92	18432 (5425.24 nm)	3.0981
158.83	18421 (5428.45 nm)	3.0262
208.11	18415 (5430.41 nm)	4.3698
348.09	18405 (5433.38 nm)	3.3678
400.93	18390 (5437.85 nm)	4.5015
225.77	18380 (5440.59 nm)	5.0087
173.76	18365 (5445.62 nm)	3.1851
134.57	18348 (5450.04 nm)	10.171
704.65	18336 (5453.63 nm)	0.9462
610.75	18330 (5455.63 nm)	0.7477
514.68	18319 (5458.69 nm)	4.7204
188.29	18302 (5463.96 nm)	7.4310

multiplet については必ずしも一致はいいとはいえないが、彼らの結果の詳細は不明であり、我々の解析結果の信頼性が高いと考えている。Karayianis, Wortman 及び Morrison は YAlO₃ 中の希土類イオンについて結

Table 3.3 (continued). Results of decomposition of the emission spectrum for 5D_4 to 7F_5 transition at LNT

101.30	18290 (5467.48 nm)	8.1364
53.207	18272 (5472.88 nm)	7.1680
102.86	18259 (5476.75 nm)	10.471
31.749	18244 (5481.27 nm)	6.8189
5.702	18225 (5487.10 nm)	12.689
8.209	18205 (5492.90 nm)	19.068
16.379	18183 (5499.66 nm)	18.090
10.012	18161 (5506.31 nm)	19.009
43.868	18145 (5511.23 nm)	24.429
15.240	18128 (5516.45 nm)	27.931
24.981	18090 (5527.83 nm)	98.989
28.267	18060 (5537.08 nm)	28.820
39.770	18045 (5541.56 nm)	27.667
	17944 (557.30 nm)	
	17195 (558.20 nm)	

Table 3.4. Peak positions of the FT-IR spectrum at LNT at wavenumber region for 7F_6 to 7F_5 transitions in cm^{-1} .

2531	2479	2451	2326	2297
2249	2234	2190	2166	2132
2094	2047	2030	1986	1960
1942	1923	1904	1892	1977
1862	1832	1807	1973	

晶場解析を行っているが、¹⁷⁾ 彼らの用いた Tb についてのデータ¹⁸⁾ は入手困難であり彼らの結果と比較することはできなかった。

TbAlO₃ ではもっとも発光強度の大きい543.8nm でレーザ発振が起きると予測される。そこで窒素レーザ (337.1nm) と光パラメトリック発振器による482.1nm の光パルスで励起した発光寿命を測定した結果を Figure 3.9 に示した。前者では発光始準位に落ちるまでの build-up がみられたが、いずれの発光も時間の経過とともに指数関数的減衰を示している。強度が1/e となる時間を lifetime と定義するといずれも 350 μ s であった。

3. 5 TbAlO₃ の誘導遷移断面積

次に TbAlO₃ の誘導遷移断面積 Kushida, Marcos 及び Geusic の方法¹⁹⁾ で計算した結果を報告する。基となる TbAlO₃ 中の Tb イオン濃度は格子定数を用いて $N_0 = 4.84 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ と計算される。

レーザ遷移は 5D_4 - 7F_5 の発光線 (Figures 3.7 及び 3.8 で L で示した, 18336 cm^{-1} = 545.4nm) で起きるとして、計算のための参照線 (Figures 3.6 及び 3.8 中の R) での発光及び吸収強度を用いて (3.5.1) 式で表される。¹⁹⁻²¹⁾

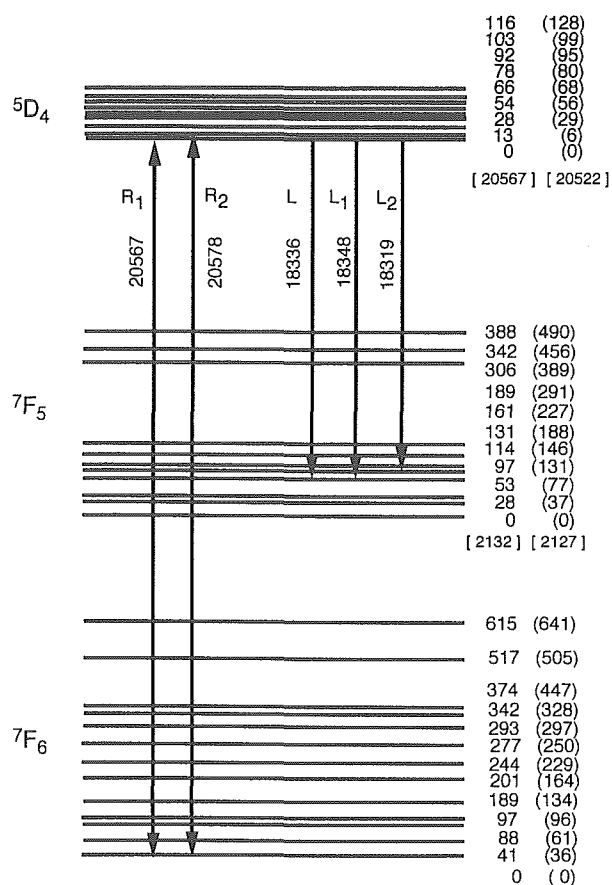


Figure 3.8. The Stark splitting scheme for 7F_6 , 7F_5 , and 5D_4 multiplets established from the results of decomposition and FT-IR peak energies for 7F_6 to 7F_5 transition. The numbers in brackets are the energy reported on Tb:YAlO₃ by Arseniev, Bienert, and Potemkin (Ref. 13).

$$I_R/I_L = (n_R^2/n_L^2) (\nu_R^3/\nu_L^3) (\sigma_R^{\text{abs}}/\sigma_L^{\text{in}}) \quad (3.5.1)$$

ここで σ_L^{in} は求めようとする遷移断面積, $I_{R,L}$ はレーザ (L) 及び参照線 (R) の強度, $n_{R,L}$ は R および L での屈折率, $\nu_{R,L}$ は R 及び L のエネルギー (波長の逆数, cm^{-1}) である。YAG の場合には屈折率は波長にほとんど依存性がなく、²²⁾ n_R^2/n_L^2 の値はほぼ 1 であった ($n_R^2/n_L^2 = 1.008$) ので²⁰⁾ TbAlO₃ (屈折率のデータはない) の場合にも 1 と仮定する。

σ_R^{abs} の値は R₁ での吸収係数 α と濃度 $N_0 = 4.84 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ を用いて

$$\sigma_R^{\text{abs}} = \alpha/N_0 \quad (3.5.2)$$

と計算できる。ただし、Nd:YAG^{20,21)} の場合と異なり、TbAlO₃ では吸収係数は Figure 3.10 にみられるように、Tb 濃度が非常に高いために発光がじゃまをして見かけ上少なく測定されてしまうのでその補正が必要となる。

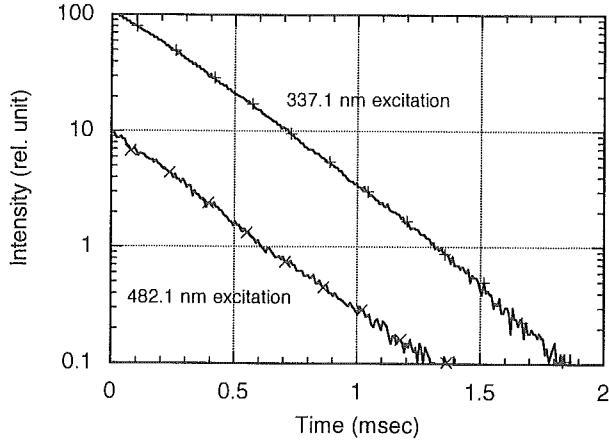


Figure 3.9. Transient emission of the L peak excited by 337.1 nm (N_2 laser) and 482.1 nm (OPO system). The linear part of both curves are the same with exponential decay.

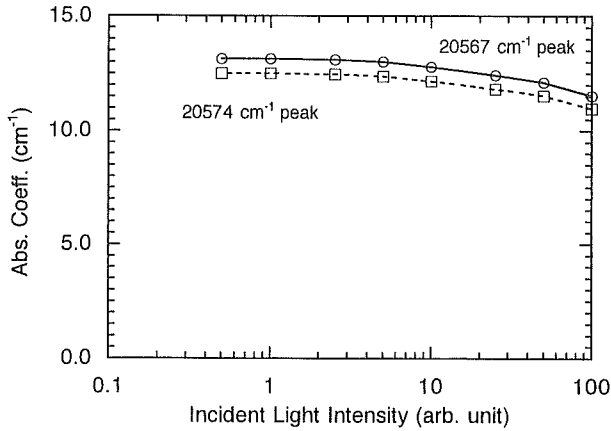


Figure 3.10. Variation of the absorption coefficient for R_1 and R_2 peaks. The values are obtained through measurements of the absorption spectra by reducing the incident light intensity using neutral density filters then decomposition of the spectra.

実際50-W のハロゲンランプ照射下でも黄緑の発光が視認できる。 R_1 及び R_2 の吸収にこの補正を加えると13.147及び12.428 cm^{-1} が真の値であると計算された。(3.5.2)式にこの α の値を代入すると R_1 吸収に対しては

$$\sigma_R^{\text{abs}} = \alpha_R / N_0 = 13.2 \text{ cm}^{-1} / 4.84 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} = 2.73 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$$

R_2 吸収に対しては

$$\sigma_R^{\text{abs}} = \alpha_R / N_0 = 12.4 \text{ cm}^{-1} / 4.84 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} =$$

$$2.56 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$$

を得る。従って(8.3.1)から $\nu_R = 20564 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_L = 18336 \text{ cm}^{-1}$, $I_R = 39.97$, $I_L = 704.65$ 及び $\sigma_R^{\text{abs}} = 2.73 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ を代入すると

$$\sigma_L^{\text{in}} = (\nu_R^3 / \nu_L^3) (I_L / I_R) \sigma_R^{\text{abs}} = 6.76 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

が得られる。発光強度については分光系の波長依存性の補正が必要であり、標準ランプを用いた結果で更に補正すれば($I_L / I_R = 1.33$)

$$\sigma_L^{\text{in}} = (\nu_R^3 / \nu_L^3) (I_L / I_R) \sigma_R^{\text{abs}} = 8.99 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

次に、正確な誘導遷移断面積を求めるには更に二つの現象を考慮しなくてはならない。まず再吸収である。これは今参照にしている発光が基底準位への発光であるために R 吸収により結晶内から外に出てくるまでに他の Tb イオンによりその発光が吸収されてしまう。今表面から x の距離の微小体積 dx での吸収を dI^{obs} とすると観測される吸収は $dI^{\text{obs}} = I_0 \{ \exp(\alpha x) - \exp[-\alpha(x+dx)] \}$ をサンプルの厚さ L まで積分すると^{20,21)}

$$I_L = I_L^{\text{obs}} / (1 - \alpha_R L / 2) \quad (3.5.3)$$

が得られる。サンプルの厚さ $L = 0.1129 \text{ cm}$ から

$$\sigma_L^{\text{in}} = 8.99 \times 10^{-20} / (1 - 13.2 \times 0.1129 / 2) = 3.53 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$$

が再吸収補正をした値となる。

次にレーザ遷移は主として L 遷移で起こると考えられるが、Figure 3.7からわかるように L_1 及び L_2 で示した遷移も寄与する事が考えられる。同様の計算を行ったが

$$\sigma_L^{\text{in}}(L_1) = (\nu_R^3 / \nu_L^3) (I_L / I_R) \sigma_R^{\text{abs}} / (1 - \alpha_R L / 2) = 1.03 \times 10^{-21} \text{ cm}^2,$$

及び

$$\sigma_L^{\text{in}}(L_2) = (\nu_R^3 / \nu_L^3) (I_L / I_R) \sigma_R^{\text{abs}} / (1 - \alpha_R L / 2) = 5.84 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$$

となって、Nd:YAG の場合²⁰⁾に問題になったような影

響はほとんど無視できる程度であることがわかった。
最終的に TbAlO_3 の誘導遷移断面積として

$$\sigma^{\text{in}} = [\sigma_L^{\text{in}} + \sigma_L^{\text{in}}(L_1)/a + \sigma_L^{\text{in}}(L_2)] = 3.55 \times 10^{-19} \text{cm}^2 \quad (3.5.4)$$

が得られた。この値は Nd:YAG についての報告値^{20,21)}である 2.7 から $8.8 \times 10^{-19} \text{cm}^2$ の値に比較して遜色のない値であることがわかる。

次に簡単な Fabry-Perot 型の共振器モデルを使って TbAlO_3 のレーザ発振のしきい値を計算して浮遊帯域法による Nd:YAG¹⁸⁾ 単結晶と比較を試みた。Yariv によれば、²³⁾ 反転分布を起こす条件は次式で表される。

$$\Delta N_t = 8\pi^2 t_{\text{spont}} \Delta\nu (\alpha - \ln(r_1 r_2)/L) / \lambda^2. \quad (3.5.5)$$

ここで t_{spont} は自然発光寿命、 $\Delta\nu$ は発光のバンド幅 (Hz)、 α は損失ファクター (cm^{-1})、 r_1 及び r_2 は光共振器の反射率の平方根、 L は共振器長、 λ はレーザ発振波長である。 $r_1 r_2$ の典型値は 0.98 である。Nd:YAG の場合バンド幅 $\Delta\nu$ は $4.53 \text{cm}^{-1} = 136 \text{GHz}$ である。¹⁸⁾ 式 (3.5.5) において、 L はサンプルの厚さ 0.3114cm 、レーザ発振は 1064nm であるので $1/\lambda^2$ は $8.8 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ となる。自然発光寿命の測定値は t_{spont} は $244 \mu\text{s}$ であった。¹⁸⁾ 損失ファクターを無視する ($\alpha = 0$) と、Nd:YAG の場合のしきい値は

$$\Delta N_t = 1.5 \times 10^{16}$$

と計算される。一方 TbAlO_3 の場合にはサンプルの厚さは 0.1129cm でレーザ発振波長は 543.8nm と考えられるので $1/\lambda^2 = 3.4 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ となる。自然発光寿命は $t_{\text{spont}} = 350 \mu\text{s}$ であった。バンド幅として計算結果のスペクトル幅をとると Table 3.3 から $0.946 \text{cm}^{-1} = 28.4 \text{GHz}$ となる。同じ $r_1 r_2$ を仮定してしきい値を求めると

$$\Delta N_t = 4.3 \times 10^{16}$$

が得られた。

この TbAlO_3 しきい値は Nd:YAG に比べて 3 倍程度である。ただ、 TbAlO_3 の場合には $^5\text{D}_3$ 及び $^5\text{D}_4$ multiplets から上の準位への吸収 (excitation state absorption, ESA) が起こり、しきい値を押し上げると考えられてきた。実際過去の Tb^{3+} のレーザ発振の唯一の報告値は 75J (Tb,Gd:LiYF_4) であり、²⁴⁾ Geusic, Marcos,

及び van Uitert が 1963 年に報告した Nd:YAG レーザの最初の報告値²⁵⁾ 100J に匹敵する。ただ、その後の Nd:YAG レーザの改良によりしきい値ははるかに小さくなっており、 TbAlO_3 を共振器の設計の工夫などでこのしきい値を下げることができよう。また現在商品化されている Nd:YAG レーザのバンド幅は 30GHz 以下であり、この値はスペクトルの半値幅から計算される 136GHz よりはるかに小さい。また TbAlO_3 の場合 Nd:YAG の発光寿命 $244 \mu\text{s}$ に比べて $350 \mu\text{s}$ と長いのも励起エネルギーを蓄積するという観点から有利であろう。

3. 6 結論と今後の展望

これまで述べてきたように、この研究で世界で初めて詳細な TbAlO_3 中の Tb^{3+} イオンの $^7\text{F}_6$, $^7\text{F}_5$, 及び $^5\text{D}_4$ multiplets の Stark 準位を決定した。スペクトル分解からレーザ発振の誘導遷移断面積を計算して $3.55 \times 10^{-19} \text{cm}^2$ の値を得た。この値は代表的なレーザ材料である Nd:YAG と同等であり少なくとも LNT でレーザ発振の可能性のあることを明らかにした。簡単な Fabry-Perot 共振器モデルで発振のしきい値を計算したが TbAlO_3 では Nd:YAG の高々 3 倍であることがわかった。しかしながらレーザ発振実験に多大の時間を費やしたが成功しなかった。光共振器の設計など検討すべき課題がまだ残っている。もし室温で発振すればルビーレーザより短波長の可視固体レーザの実現となり、実用上有意義であろう。

今後は、光学活性を持たないイオン (Gd, La, Lu など) を共付活する事により最適濃度を決定する、Ce イオンなどを共付活してエネルギー移動現象を利用してレーザ発振の可能性を高めるなどの研究が必要であろう。なぜ濃度消光が少ないのかについては結晶構造や電子分布などの知見を基に更なる研究が必要である。

参考文献

- 1) S. Huefner, L. Holmes, F. Varsanyi, and L.G. van Uitert, *Phys. Lett.* **25A**, 301 (1967).
- 2) S. Huefner, L. Holmes, F. Varsanyi, and L.G. van Uitert, *Phys. Rev.* **171**, 507 (1968).
- 3) J.P. van der Ziel and L.G. van Uitert, *Solid State Commun.* **7**, 819 (1969).
- 4) J. P. van der Ziel, L. Kopf, and L.G. van Uitert, *Phys. Rev.* **B6**, 615 (1972).
- 5) F. Kellendonk and G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 481 (1982).

- 6) Yu.Y. Denisov, Yu.I. Krasilov, N.F. Perevoschikov, I.A. Rozanov, and N.N. Chudinova, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorgan. Mat.* **12**, 1061 (1976).
- 7) M. Sekita, Y. Miyazawa, S. Morita, H. Sekita and Y. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2380 (1994).
- 8) M. Sekita, Y. Miyazawa and M. Ishii, *J. Appl. Phys.* **83**, 7940 (1998).
- 9) Y. Miyazawa, M. Sekita, H. Sekiwa, and S. Morita, U. S. PAT. 5493984 (1996); Jpn. PAT. 2090599 (1993).
- 10) S. Morita, T. Watanabe, M. Funayama, Y. Miyazawa, and M. Sekita, *J. Cryst. Growth* **166**, 370 (1996).
- 11) H. Haneda, unpublished data.
- 12) S. Singh, W.A. Bonner, W.H. Grodkiewicz, M. Grass, and L.G. van Uitert, *Appl. Phys. Lett.* **29**, 343 (1976).
- 13) M. Bagieu-Beucher and D. Tranqui, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.* **93**, 505 (1970).
- 14) S. Geller and V.B. Bala, *Acta Crystallogr.* **9**, 1019 (1956).
- 15) P.A. Arsenev, K.E. Bienert, and A.V. Potemkin, *Phys. Stat. Solidi (a)* **26**, K71 (1974).
- 16) J.A. Koningstein, *Phys. Rev.* **136**, A717 (1964).
- 17) N. Karaiyanis, D.E. Wortman, and C.A. Morrison, *Solid State Commun.* **18**, 1299 (1976).
- 18) J.L. Berg, Master of Science Thesis, Air Force Institute of Technology, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, U.S.A.
- 19) T. Kushida, H.M. Marcos, and J.E. Geusic, *Phys. Rev.* **167**, 289 (1968).
- 20) M. Sekita and S. Kimura, *J. Appl. Phys.* **54**, 3415 (1983).
- 21) M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani, and S. Shirasaki, *J. Appl. Phys.* **67**, 453 (1990).
- 22) W.L Bond, *J. Appl. Phys.* **36**, 1674 (1965).
- 23) A. Yariv, *Quantum Electronics*, second edition (Wiley, New York, 1975) p.179.
- 24) A.A.Kaminskii, *Laser Crystals*, second edition (Springer, Berlin, 1981) p.172.
- 25) J.E. Geusic, H.M. Marcos, and L.G. van Uitert, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 182 (1963).

第4章 陽電子消滅法による研究

4.1 TbAlO₃の陽電子消滅寿命スペクトル測定による研究

希土類オルソアルミネートを含む固体材料中の欠陥や欠陥の近傍における電子状態に関する知見を得るために、陽電子消滅法を適用した。TbAlO₃結晶は融液から引き上げ成長させる際の雰囲気制御することにより、Tb イオンの価数(3価 Tb³⁺及び4価 Tb⁴⁺)を制御することができる。ここでは、先ず、TbAlO₃結晶中の点欠陥(特に、陽イオン欠陥)量に関する情報を得るために、以下の3種類の結晶について室温での陽電子寿命スペクトルの測定を行った。

#1: 窒素雰囲気中で育成し、空気中で熱処理したもの(濃い褐色)。

#2: 窒素雰囲気中で育成し、熱処理はしていないもの(淡い褐色)。

#3: 水素雰囲気中で育成し、熱処理はしていないもの(ほぼ透明)。

結果を Figure. 4.1に示す。寿命スペクトルは大略130~140psecの τ_1 成分と、270~300psecの τ_2 成分とに分離できた。#1試料は τ_2 成分が約40%あるのに対し、#2、#3試料では、 τ_2 成分は約20%であった。正規組成の TbAlO₃では、Tb イオンの価数は3価(Tb³⁺)である筈である。#1試料のように酸化雰囲気中で熱処理したものは、Tb イオンの酸化が進み、4価の Tb⁴⁺が生じる。この際に、電荷補償のため陽イオン欠陥ができるものと考えられる。寿命スペクトルの τ_2 成分は、この陽イオン欠陥に捕捉された陽電子に対応するものである。陽電子は、陽イオンと同じ+の電荷をもって

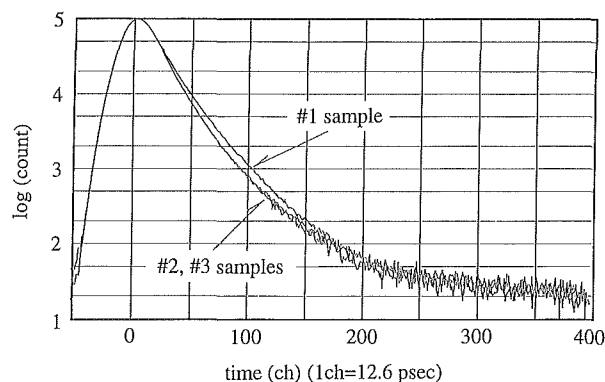


Figure 4.1. Positron lifetime spectra of TbAlO₃

いるので、元々陽イオンが存在すべき場所である陽イオン欠陥の所に捕捉され易いからである。酸化物中の陽電子寿命スペクトルについては、我々は昔、サーベイ的な研究^{1,2)}を行ったことがある。多数の酸化物においては、寿命スペクトルは2成分解析ではうまくいかず、多数種類の格子欠陥の存在を窺わせる場合が多かった。TbAlO₃の場合のように2成分解析がうまくいく例は稀であり、TbAlO₃結晶の質の良さの表れであると考えられる。ところで、同じロットの試料について、無機材研第4研究グループの羽田肇氏により、酸素イオン拡散係数の温度依存性の測定がなされた。結果を Figure. 4.2に示す。拡散係数は、#1試料が1番大きく、#3試料が1番小さく、この順番で、酸素イオン欠陥の濃度が違っていることを示している。しかし、寿命スペクトル測定の場合には、#2試料の結果は、#3試料の結果に近いのに反して、酸素イオンの拡散係数測定の場合には、#2試料の結果は、#1試料の結果に近い。これは、これら2つの測定が、陽イオン欠陥と、陰イオン欠陥という、異なる欠陥種を検出しているためで

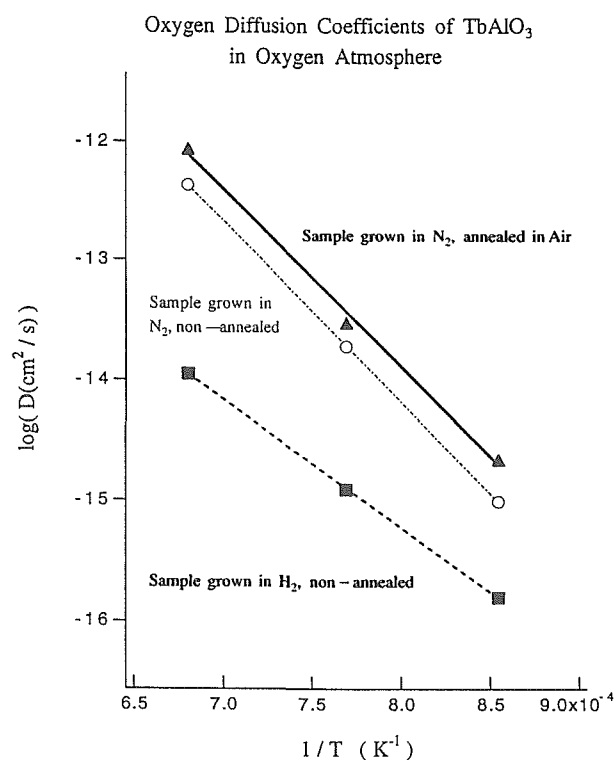


Figure 4.2. Oxygen ion diffusion coefficients of TbAlO₃

あり、これら、2種の欠陥濃度が、酸化及び、還元雰囲気での熱処理で、並行的に変化しているのではないことを示していて、興味深い。しかし、このような、同じ試料についての、陽電子寿命スペクトルと酸素イオン拡散係数の同時測定の場合は、これ迄になく、今後様々な例での同時測定が行われれば、系統的な解析が可能になると思われる。

4.2 TbAlO₃の陽電子消滅 γ 線2次元角相関測定による研究

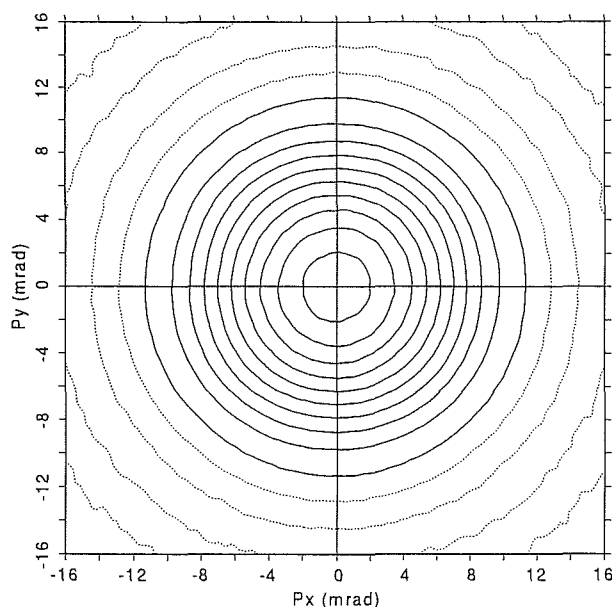


Figure 4.3. 2D-ACAR of TbAlO₃ (a-axis projection)

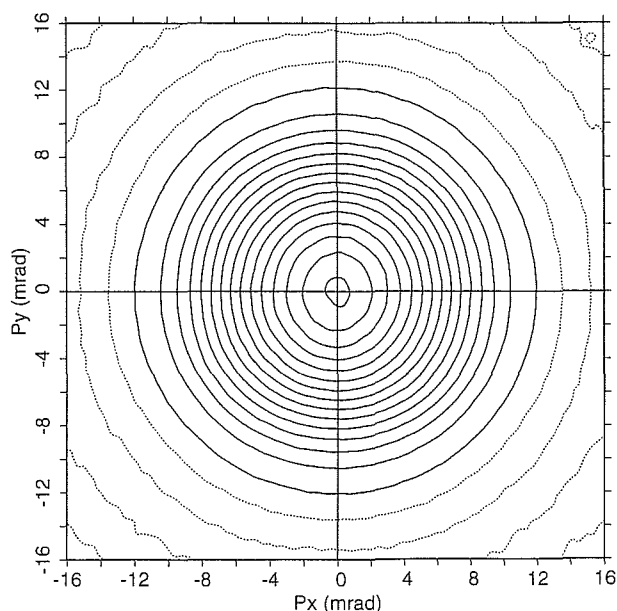


Figure 4.4. 2D-ACAR of TbAlO₃ (b-axis projection)

TbAlO₃は斜方晶系で、 $a=5.234\text{ \AA}$, $b=5.311\text{ \AA}$, $c=7.415\text{ \AA}$ のperovskite構造をもつ。主軸が直交しているので、電子運動量分布の2次元射影を求める方法である上記測定には都合が良い結晶である。陽電子寿命スペクトル測定で、最も良質の結晶であった#3試料について、陽電子消滅 γ 線2次元角相関(2D-ACAR)の測定を行った。 a 軸射影及び、 b 軸射影の測定結果をFigure. 4.3, Figure. 4.4に示す。またそれらの異方性(測定から等方的な成分を差し引き、分布の構造を際立たせたもの)を、Figure. 4.5, Figure. 4.6に示す。更に、 $[110]$ 軸射影2D-ACARの異方性をFigure. 4.7に示す。測定は、全て室温であるが、15Kでも、結果はほぼ同じであった。ここで問題なのは、Figure. 4.5の異方性で、構造が反転対称(もしくは、2回軸対称)しか持っていない事である。運動量分布の場合には、実空間分布の場合とは異なり、時間反転に関する対称性が殆どの場合に保証されるので、反転対称は最低限あると考えられる。その上に、結晶の対称性による対称性が付加されることになる。この場合には、 b 軸、及び c 軸に関する鏡映対称がある筈である。しかし、Figure. 4.5の測定結果にはこの対称性が見られない。その原因としては、この構造が完全結晶バルクや陽イオン点欠陥ではなく、例えば、双晶境界や表面層のような高次構造に由来する可能性がある。従って、バルク電子構造を基にした解析は進めようがなかった。

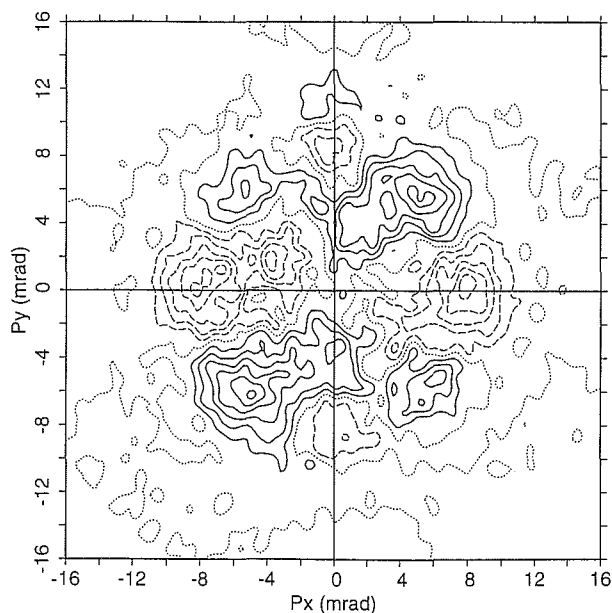


Figure 4.5. Anisotropy of 2D-ACAR of TbAlO₃ (a-axis projection) (solid lines: positive, dotted lines: zero, broken lines: negative contours)

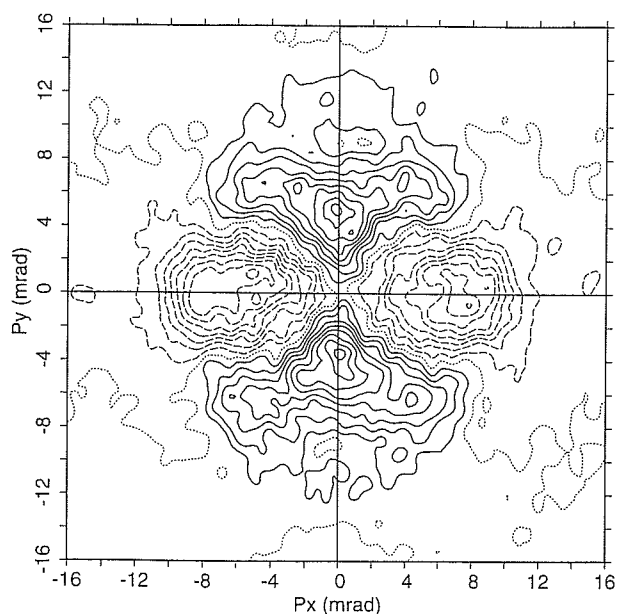


Figure 4.6. Anisotropy of 2D-ACAR of TbAlO_3 (b-axis projection)

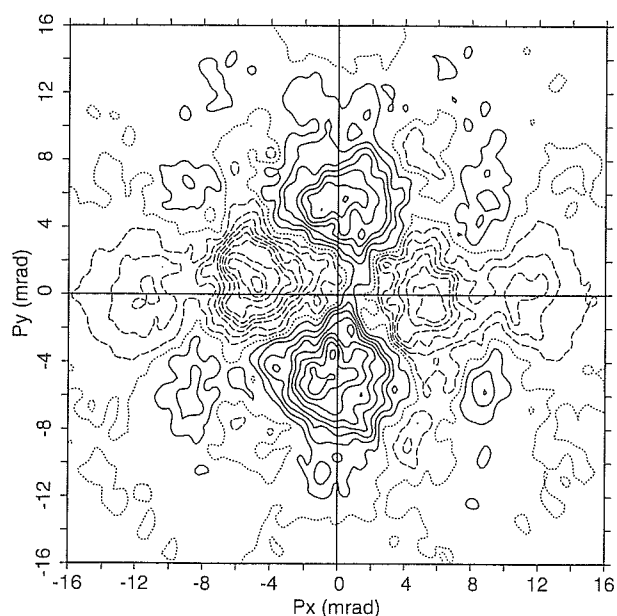


Figure 4.7. Anisotropy of 2D-ACAR of TbAlO_3 ([110] projection)

4. 3 半導体結晶の2D-ACAR 測定による研究

我々は、長い間、酸化物結晶の電子状態についての情報を得る目的で、2D-ACAR の測定、解析を続けてきた。しかし、陽電子消滅法は原子空孔などの格子欠陥に非常に敏感な測定であり、対して、酸化物、とりわけ遷移金属酸化物では遷移金属イオンが複数のイオン価数をとるために、非化学量論的化合物を作りやすく、原子空孔を避けることは非常に難しかった。そのため、結晶バルク電子状態の測定結果解析の際には、

格子欠陥からの寄与を常に念頭に置かなければならなかった。たとえ格子欠陥を調べる目的の場合にも、リファレンスとしての完全結晶測定結果は必須のものである。その点で、完全結晶に近い試料が作られている Si を始めとする半導体結晶は、陽電子消滅法の対象として最適であるように思われた。

まず、Si, Ge, GaAs, GaP の LCAO バンド (tight-binding) 法による陽電子-電子運動量分布の計算を行い、測定結果との比較によって、これら半導体中の運動量分布の特徴的な構造が、価電子の共有結合 (隣合うイオンの p-状態の波動関数が互いに反対の位相を持つことによる干渉効果) の反映であることを見出した。また、Ge と GaAs の測定結果の間に見られる違いが、結晶の単位胞内の 2 つのサイト間の結合が homopolar か heteropolar かによるものであることを明らかにした。^{3,4)}

次に、東北大学金研の長谷川研究室との共同研究で、電子線照射により Si 中に導入された複原子空孔の周りの電子状態の研究を行った。⁵⁻¹⁰⁾

今回は、Si, 6h-及び4h-SiC 結晶の2D-ACAR の測定とその LCAO 解析により得られた結合ボンドの運動量分布についての研究を報告する。4h-SiC 及び、6h-SiC の [1100] 射影及び、[1010] 射影の2D-ACAR の異方性を、Figure 4.8, Figure 4.9に示す。それぞれに対応する実空間の結晶構造の射影を添えた。各々の異方性には顕著な構造が見られるが、SiC の4h と6h では違いが見られない。また、Figure 4.10に Si の [112] 射影の2D-ACAR の異方性を示すが、これは、Figure 4.8 とほぼ同様の構造をもっている。ここには示さないが、SiC [0001] 射影は、Si [111] 射影と良く似ている。即ち、2D-ACAR の投影軸から見た結晶構造投影が同じであれば、運動量軸を最近接原子間距離の逆数 (逆格子空間の単位) で規格化すれば、2D-ACAR の異方性構造は、Si と4h-もしくは6h-SiC で同様になる事が判る。

Figure 4.9の4h-SiC 及び、6h-SiC の [1010] 射影の場合には、Si では、直接対応する実空間の結晶構造の射影は無いが、Figure 4.11で示すように、Si の[110]射影と関連していることが判る。実際、Si の [110] 射影の2D-ACAR 異方性 (Figure 4.12) から SiC の [1010]射影を合成してみると、Figure 4.13に示すように、Figure 4.9と極めて相似した異方性構造が得られた。これらの事から、これら結晶の運動量分布は、結晶の第2近接以上の長周期構造には殆ど依存せず、4面体配位の第1近接の構造にのみ因っていると言え

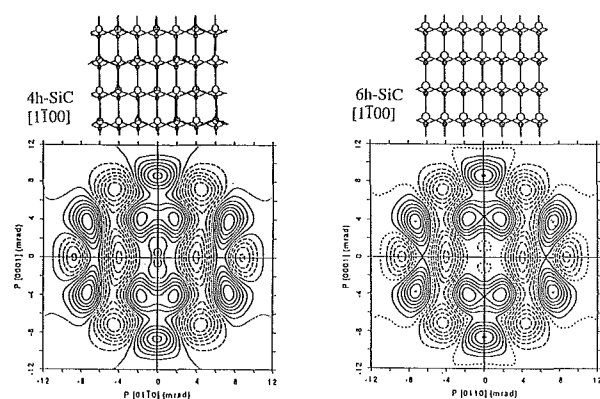


Figure 4.8. Anisotropy of 2D-ACARs of 4h-SiC and 6h-SiC ([1100] projection)

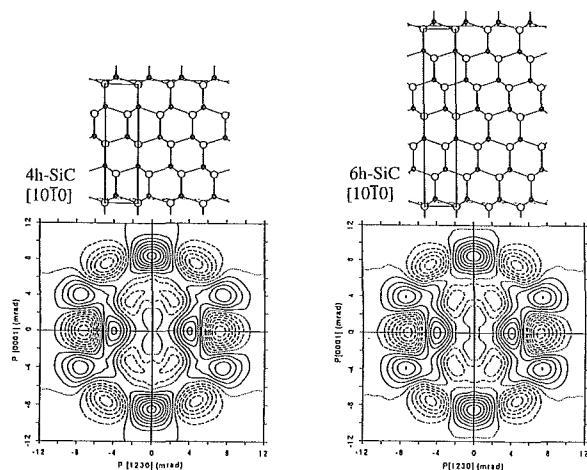


Figure 4.9. Anisotropy of 2D-ACARs of 4h-SiC and 6h-SiC ([1010] projection)

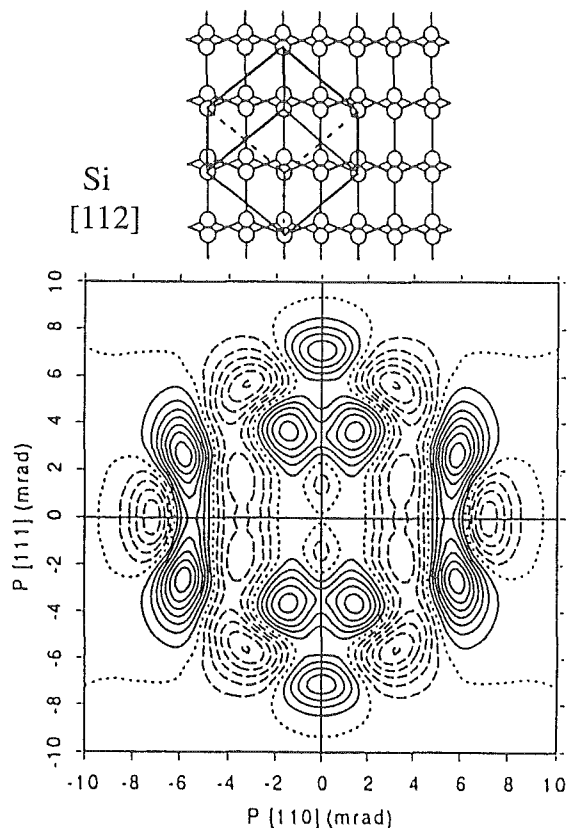


Figure 4.10. Anisotropy of 2D-ACAR of Si ([112] projection)

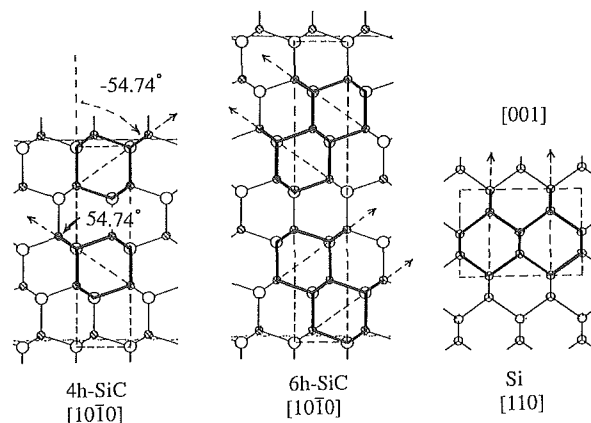


Figure 4.11. Relation between real space projections of Si [110], 4h-SiC [1010] and 6h-SiC [1010]

る。また、合成則が成り立つことから、或るユニットの存在が窺われ、これが共有結合の1個のボンドではないかと考えられる。このユニットを抽出するための解析を考える。

上に述べた事情により、バンドモデルは用いず、先ず、 sp^3 混成軌道の共有結合モデルによる電子一陽電子運動量分布 fitting をおこなった。このモデルは自由度が少ないため、fitting の結果は余り良くなかった。次に、Si 3s, 3p 軌道を基底に、最近接原子間の相互作用

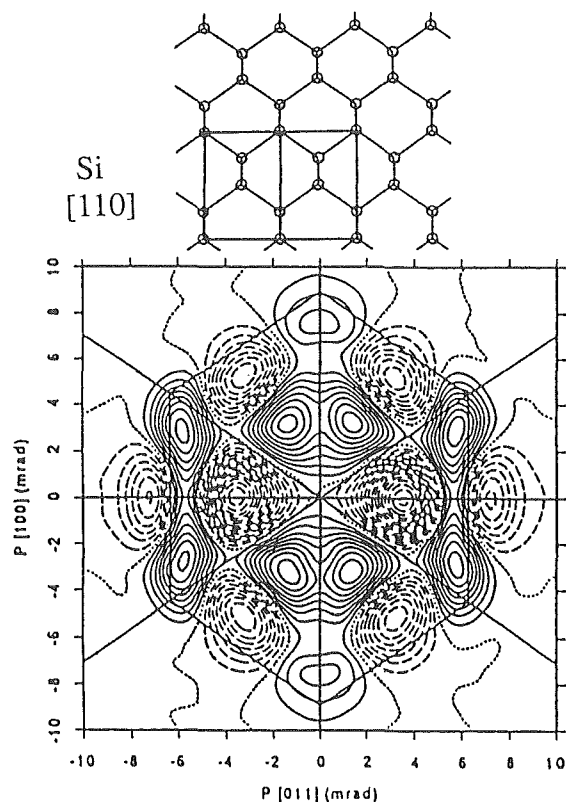


Figure 4.12. Anisotropy of 2D-ACAR of Si ([110] projection)

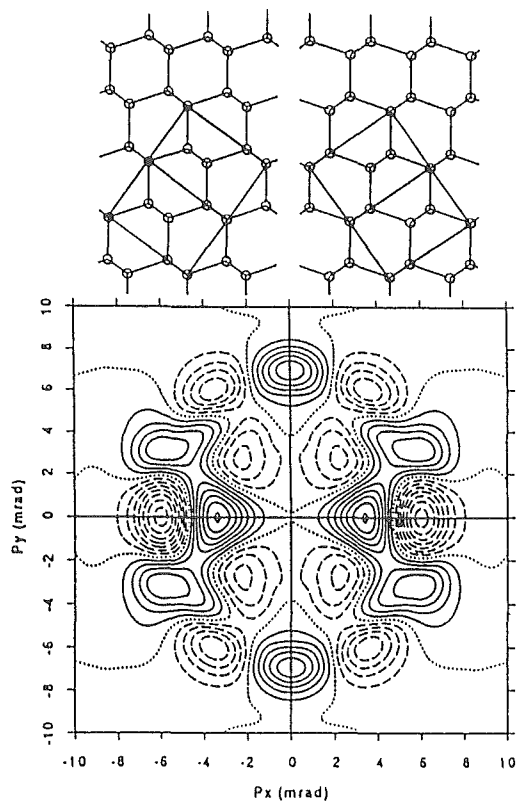


Figure 4.13. Synthesized anisotropy of SiC [1010] projection from Si [110] projection

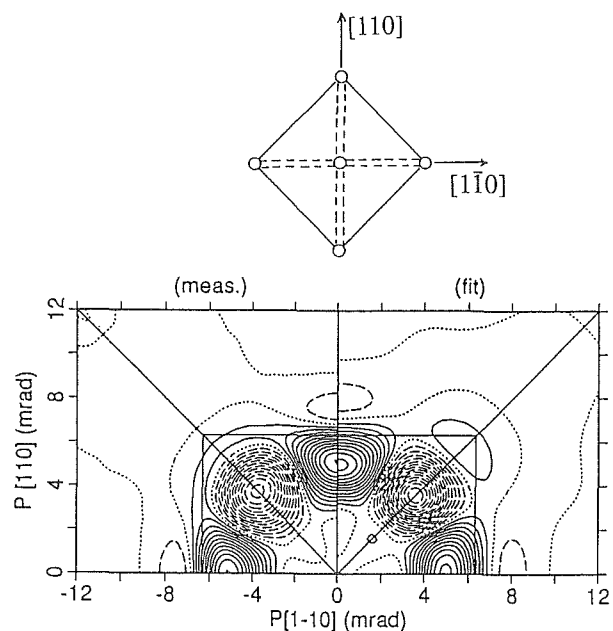


Figure 4.14. Anisotropy of 2D-ACAR of Si ([001] projection): measurement and LCAO fitting

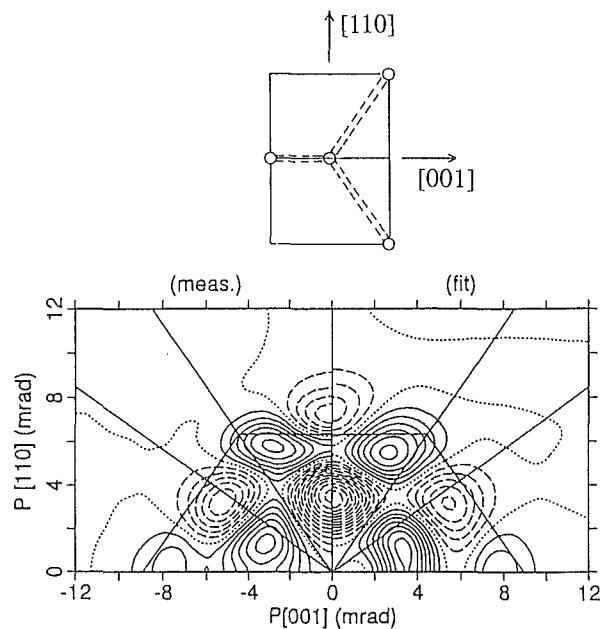


Figure 4.15. Anisotropy of 2D-ACAR of Si ([110] projection): measurement and LCAO fitting

のみをとりいれた LCAO-MO 法により, Si の [100], [011], [111], [211] 軸投影の 2D-ACAR について fitting をおこなった。

Si の s 電子, 及び, p_x 電子状態の LCAO-MO 表現は, 各々, 以下のように与えられる。

$$S = s^0 + (1/2)f_{ss}(s^1 + s^2 + s^3 + s^4)$$

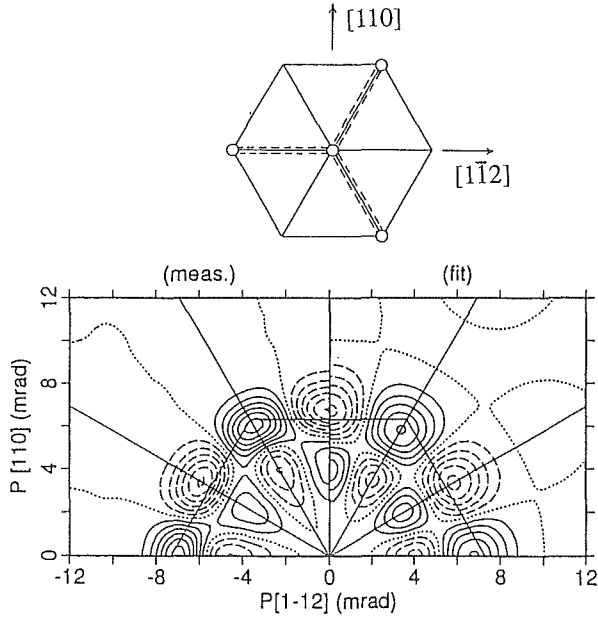


Figure 4.16. Anisotropy of 2D-ACAR of Si ([111] projection): measurement and LCAO fitting

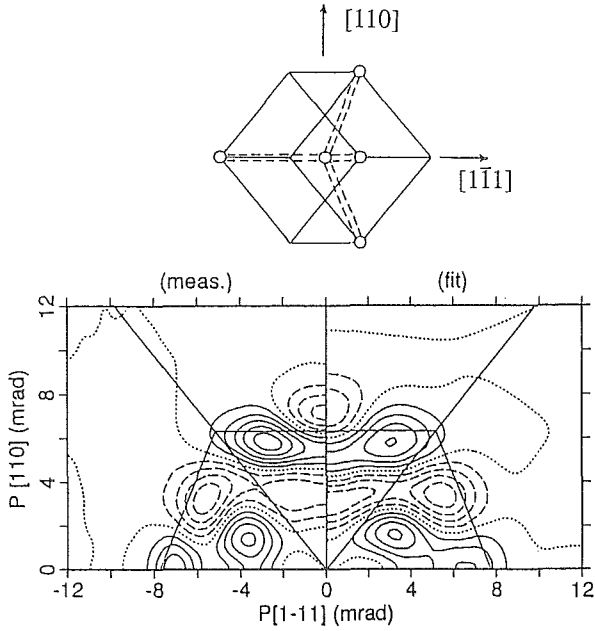


Figure 4.17. Anisotropy of 2D-ACAR of Si ([211] projection): measurement and LCAO fitting

$$\begin{aligned}
 & + (1/2\sqrt{2})f_{sp}(p_x^1 + p_y^1 + p_z^1 - p_x^2 - p_y^2 \\
 & + p_z^2 - p_x^3 + p_y^3 - p_z^3 + p_x^4 - p_y^4 - p_z^4), \\
 P_x = & p_x^0 + (1/2)f_{ps}(-s^1 + s^2 + s^3 - s^4) \\
 & + (1/2)f_{pp1}(-p_x^1 - p_x^2 - p_x^3 - p_x^4) \\
 & + (1/2\sqrt{2})f_{pp2}(-p_y^1 - p_z^1 - p_y^2 + p_z^2 + p_y^3 \\
 & - p_z^3 + p_y^4 + p_z^4).
 \end{aligned}$$

p_y, p_z 電子状態も p_x 電子状態とほぼ同様になる。ここで、

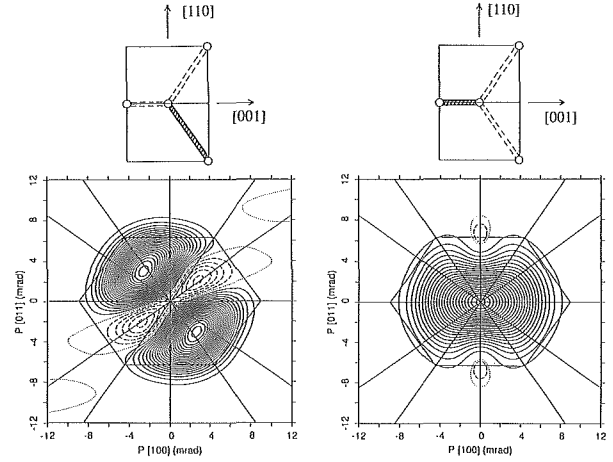


Figure 4.18. Various projections of momentum density from single bond in Si

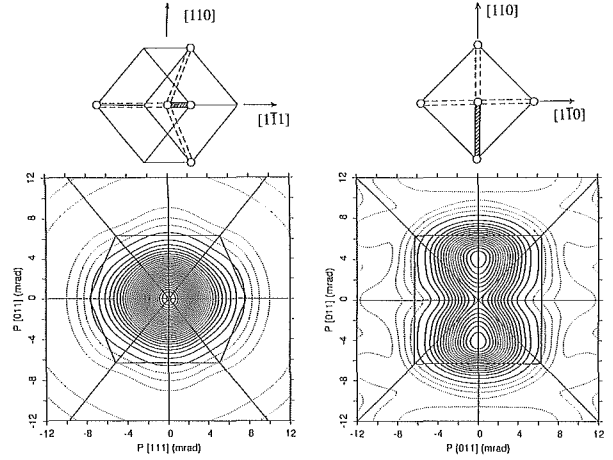


Figure 4.19. Various projections of momentum density from single bond in Si

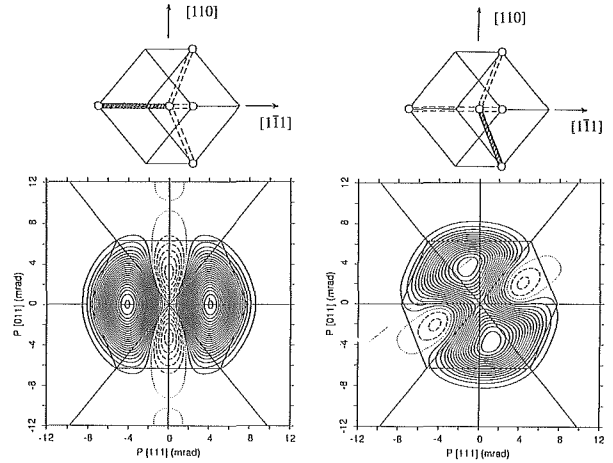


Figure 4.20. Various projections of momentum density from single bond in Si

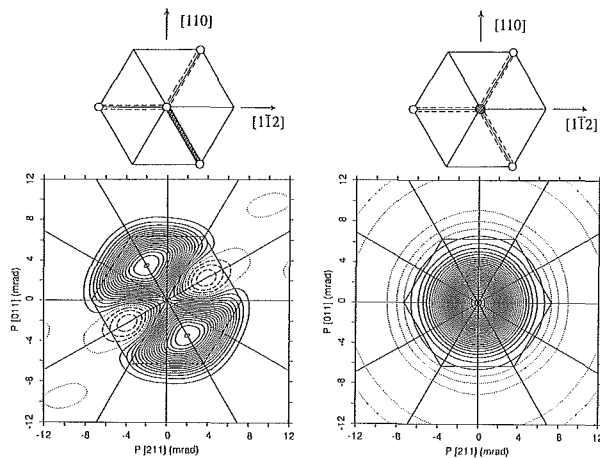


Figure 4.21. Various projections of momentum density from single bond in Si

s^0, p^0 は中心 Si 原子の s, p 軌道, s^1, \dots, s^4 及び p^1, \dots, p^4 はこれを囲む 4 個の Si 原子の s, p 軌道である。この表式に Si 中の陽電子波動関数を掛け、Fourier 変換して、消滅陽電子-電子対の運動量波動関数を求め、その絶対値 2 乗をとって運動量分布を求める。 $f_{ss}, f_{sp}, f_{ps}, f_{pp1}, f_{pp2}$ 及び, s, p 軌道関数の動径部分の拡がりを fitting parameters とした。結果は, Figure. 4.14-17 に示すように, ほぼ満足の行く結果が得られた。得られた parameters を使い, 上に与えた表式を 4 つの等価なボンドに分解することによって, この Si の電子-陽電子運動量分布から, 共有結合の 1 個のボンドの寄与を求めることができる。こうして求めた Si の 1 個のボンドからの電子-陽電子運動量分布の様々な方向への射影を Figure. 4.18-21 に示す。

これらを用い, 運動量軸を最近接原子間距離の逆数(逆格子空間の単位)で規格化すれば, SiC の, 更には, 一般に 4 配位の結合でできている半導体結晶の電子-陽電子運動量分布を合成する事ができる。これには, 前節で述べた, 時間反転に関する対称性により, 運動量空間では, $Si \rightarrow C$ または, $C \rightarrow Si$ というボンドの方向性が失われる, という事情にもよっている。また, より詳細に見ると, 化合物半導体の heteropolar なボンドの場合には, 先に述べた干渉効果が完全ではないために, 異方性に見られる構造の振幅が小さくなることも観察される。

ここでは述べないが, C (diamond), Si, Ge という系列の 2D-ACAR の測定と, バンド計算, LCAO 解析から, これら物質の化学結合の違いについて, 興味ある傾向が見出された。¹¹⁾

半導体に関する研究は, 東北大学金属材料研究所の長谷川雅幸教授を初めとし, 唐政(東北大金研), 斉藤峯雄 (NEC 情報システムズ), 河裾厚男 (原研高崎), 角谷均 (住友電工), 赤羽隆史 (無機材質研未知物質探索センター) の各氏との共同研究である。

参考文献

- 1) T. Chiba, M. Noguchi, T. Mitsuhashi, T. Tanaka and N. Tsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* 31, 1288 (1971).
- 2) M. Noguchi, T. Mitsuhashi, T. Chiba, T. Tanaka and N. Tsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* 32, 1242 (1972).
- 3) T. Chiba and T. Akahane, Positron Annihilation (Proc. 8th Int. Conf. Positron Annihilation, ed. By L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens and D. Segers, World Sci., Singapore, 1989) p.674.
- 4) 無機材質研究所研究報告書第60号「酸化ニッケルに関する研究」(1989) p. 42.
- 5) T. Chiba, A. Kawasuso, M. Hasegawa, M. Suezawa, T. Akahane and K. Sumino, *Mat. Sci. Forum* 175-178, 327 (1995).
- 6) M. Hasegawa, A. Kawasuso, T. Chiba, T. Akahane, M. Suezawa, S. Yamaguchi and K. Sumino, *Appl. Phys.* A61, 65 (1995).
- 7) M. Hasegawa, T. Chiba, A. Kawasuso, T. Akahane, M. Suezawa, S. Yamaguchi and K. Sumino, *Mat. Sci. Forum* 196-201, 1481 (1995).
- 8) 千葉利信, まてりあ, 35, 122 (1996).
- 9) 無機材質研究所研究報告書第91号「酸化コバルトに関する研究」(1996) p. 39.
- 10) Z. Tang, M. Hasegawa, T. Chiba, M. Saito, A. Kawasuso, Z. Q. Li, R. T. Fu, T. Akahane, Y. Yamaguchi and K. Sumino, *Phys. Rev. Lett.* 78, 2236 (1997).
- 11) Z. Tang, M. Hasegawa, T. Chiba, M. Saito, H. Sumiya, Y. Kawazoe and S. Yamaguchi, *Phys. Rev.* B57, 12219 (1998).

第5章 多目的パターン・フィッティングシステム RIETAN-2000

5.1 RIETAN-2000の開発と使命

リートベルト法¹⁾は1970年代以降, SR 光源や強力中性子源の稼働という追い風に乗って, めざましい発展を遂げてきた。単結晶からの回折データに比べ結晶構造に関する情報の質・量において大差をつけられている粉末回折データが, リートベルト法の進歩により高精度に解析できるようになり, 粉末回折の利用価値が一層高まった。現在では, リートベルト法は結晶構造と物理的性質, 化学的特性との関係を追究するための構造精密化法として, 固体物理・化学, 材料科学などの分野において常用されている。

国内で圧倒的なシェアと実績を誇っているリートベルト解析プログラムが RIETAN²⁾である。RIETAN は1980年代の初めごろ出来上がった原型を出発点として, 綿々と改訂され続けてきた。角度分散回折と飛行時間(time-of-flight: TOF) 中性子回折用³⁾のバージョンに二分している。独自のソフトをもつ強みは, 最新の解析手法を自ら遅滞なく取り込み, 真っ先にその恩恵に浴せることである。直接法や生体高分子の構造解析の分野のように外国製の解析プログラムに全面的に依存し, ソフトの自主開発を放棄してしまったら, 粉末回折を用いた最先端の研究に重大な支障を来すことになる。

1997年春以来, 筆者は角度分散型回折法用 RIETAN の改良と拡張に邁進してきた⁴⁾。その目玉商品は部分プロファイル緩和⁴⁻⁶⁾というオリジナルなパターン・フィッティング法と最大エントロピー法(Maximum-Entropy Method: MEM) プログラム MEED⁷⁾との連携による全回折パターン・フィッティング⁴⁻⁶⁾である。このほか, Le Bail 解析⁸⁾と局所的(個別)プロファイル・フィッティング⁹⁾(individual profile fitting)の機能も組み込み, 単なるリートベルト解析プログラムから多目的パターンフィッティング・システムへと脱皮させた。複雑な構造をもつ微細孔物質などの解析¹⁰⁾でテストを積み重ねて堅牢なシステムを構築するよう努めるとともに, きめ細かな工夫を随所に散りばめ, 隅々までポリッシュアップした。4ヶ月余りのコード・フリーズ期間を経た後, 2000年8月に最新版 RIETAN-2000^{4,10-12)}をフリー・ソフトウェアとしてリリースした。RIETAN-2000のメンテナンス(デバッグ, 雛形ファイ

ルや実行用スクリプトの改善, コンパイラ・オプションの変更, ホームページにおける最新情報の提供など)は今後も続けるが, できるだけ安定に動作するように新機能の追加投入は控えている。

現在, Microsoft Windows 98/NT/2000, Mac OS, UNIX/FreeBSD/Linux 用の RIETAN-2000 を <http://www.nirim.go.jp/~izumi/> において配布している。ソースコードを公開しているので, 他のプラットホームへの移植は容易だが, ほとんどのユーザーは Graphical User Interface (GUI) 環境下で動作する Windows 版あるいは Mac OS 版¹²⁾に飛びつくであろう。Mac OS X に速やかに対応するとともに, デュアル G4 プロセッサの真価を発揮する高速版も開発するつもりである。

ここでは, RIETAN-2000で使用している回折強度の計算式(モデル関数)に含まれる諸関数¹¹⁾を詳しく説明するとともに, 部分プロファイル緩和と MEM に基づく全回折パターン・フィッティングについて概説し, 固体物理・化学, 材料科学, 地球科学の諸分野における結晶学的研究に資することとしたい。他にも多くの新機能を組み込んだが, 誌面の都合上, 紹介を割愛する。残る二つの主要新機能(Le Bail 解析, 入力ファイルのプリプロセッサ New Tink)については文献¹¹⁾に詳述した。

5.2 回折強度の計算

5.2.1 リートベルト法の原理

まずリートベルト法¹⁾の基礎について, 手短におさらいしておく。角度分散型(波長(固定), 2θ 可変)の粉末 X 線・中性子回折装置により, 一定の 2θ 間隔で一連の回折強度 y_i ($i=1, 2, 3, \dots$) を測定したとしよう。リートベルト解析では, 全粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために, 実測パターンとできるだけよく一致するよう近似構造モデルに基づいて計算した回折パターンを当てはめる (Fig. 5.1)。すなわち, i 番目の回折点 $2\theta_i$ に対する計算強度を

$f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3 \dots) \equiv f_i(x)$, 統計的重みを $w_i (= 1/y_i)$ としたとき, 残差二乗和

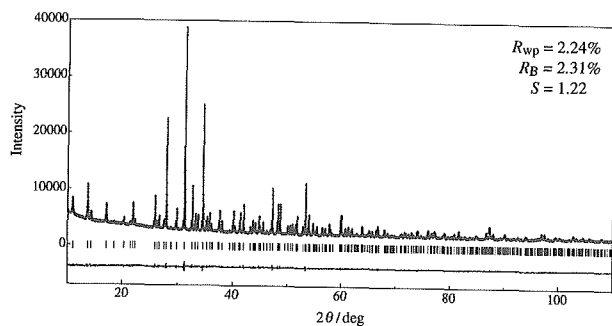


Figure 5.1 Result of Rietveld analysis for $\text{Ca}_9\text{CoNa}(\text{PO}_4)_7$ with $\text{CuK}\alpha_1$ characteristic X rays. The solid line is calculated intensities, and small crosses superimposed on it are observed intensities. Differences between the observed and calculated intensities are shown by points appearing at the bottom. Tick marks below the profile indicate the positions of all allowed Bragg reflections.

$$S(x) = \sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2 \quad (5.1)$$

を最小とする一組の可変パラメーター x を非線形最小二乗法により精密化するのである。

$2\theta_i$ における理論回折強度 $f_i(x)$ (モデル関数) はブラッグ反射の強度とバックグラウンド関数 $y_b(2\theta_i)$ の和

$$f_i(x) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \Phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i) \quad (5.2)$$

に等しい。ここで s は回折装置や測定条件に依存する種々の定数をすべて吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$ はブラッグ-ブレンターノ光学系における平板試料表面の粗さ (surface roughness) の補正因子¹³⁻¹⁶⁾、 $A(\theta_i)$ は吸収因子、 K はブラッグ反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 m_K はブラッグ反射の多重度、 F_K は結晶構造因子、 P_K は試料の選択配向を補正するための選択配向関数、 $L(\theta_K)$ はローレンツ・偏光因子、 θ_K はブラッグ角、 $\Phi(\Delta 2\theta_{iK}) \equiv \Phi(2\theta_i, 2\theta_K)$ は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す。

RIETAN-2000を活用するにあたっては、式(5.2)に含まれる7つの関数 $S_R(\theta_i)$ 、 $A(\theta_i)$ 、 F_K 、 P_K 、 L_K 、 $\Phi(\Delta 2\theta_{iK})$ 、 $y_b(2\theta_i)$ をきちんと理解しておくことが望ましい。これらのうち $\Phi(\Delta 2\theta_{iK})$ については5.3で詳しく述べるが、その他の関数についてはこれから個別に説明していくこととする。

5.2.2 表面荒さ補正因子

ブラッグ-ブレンターノ光学系においては、平板試料の表面が十分平滑でなければならない。表面に凹凸があると、試料自身が回折ビームの一部を吸収してしまう。この効果は低角に向かうにつれて増大する。ただしSR粉末回折のような平行ビーム光学系では、たとえ平板試料を用いたとしても、表面の粗さは回折強度の測定にとって実害ない。

表面荒さ補正因子 $S_R(\theta_i)$ としては、

1) Suortti¹³⁾のモデル

$$S_R(\theta) = 1 - p \exp(-q) + p \exp(-q/\sin\theta) \quad (5.3)$$

2) Sparks ら¹⁴⁾のモデル

$$S_R(\theta) = 1 - t(\theta - \pi/2) \quad (5.4)$$

3) 結合モデル

$$S_R(\theta) = r_s [1 - p \exp(-q) + p \exp(-q/\sin\theta)] + (1 - r_s) [1 - t(\theta - \pi/2)] \quad (5.5)$$

4) Pitschke ら^{15,16)}のモデル

$$S_R(\theta) = 1 - p q (1 - q) - \frac{p q (1 - q/\sin\theta)}{\sin\theta} \quad (5.6)$$

という4関数が提案されている。 p 、 q 、 t 、 r_s は最小二乗法で精密化すべきパラメーターである。式(5.5)は式(5.3)、(5.4)の一次結合の形をもつ。いずれの式も θ_i が $\pi/2$ のとき1となるように規格化してある。

5.2.3 吸収因子

ブラッグ-ブレンターノ光学系では吸収因子 $A(\theta_i)$ は θ_i と無関係に一定となる。キャピラリー中に封じた円筒状試料を用いるデバイ-シェラー光学系の場合、線吸収係数を μ 、試料の半径を R とすれば、 $A(\theta_i)$ は

$$A(\theta) = \exp[-(1.7133 - 0.0368 \sin^2\theta) \mu R + (0.0927 + 0.375 \sin^2\theta) (\mu R)^2] \quad (5.7)$$

という式で近似できる¹⁷⁾。平板試料を用いる透過型光学系の場合は、試料の厚みを t 、試料とそれをマウントするフィルムの吸収係数と厚みの積の和を s_a とすると、 $A(\theta_i)$ は

$$A(\theta) = \frac{t}{\cos \theta} \exp\left(-\frac{s_a}{\cos \theta}\right) \quad (5.8) \quad \text{る。}$$

と表される¹⁸⁾。 t は尺度因子に吸収させる。 s_a は試料に直接入射した X 線ビームの透過率から求める。

5.2.4 結晶構造因子

j を単位胞内の原子の番号、 g_j を占有率、 f_j を原子散乱因子 $\Delta f_j'$ と $\Delta f_j''$ をそれぞれ異常散乱因子の実数部と虚数部、 T_j をデバイ-ワラー因子 (Debye-Waller factor. 温度因子と呼ぶことが多い)、 x_j, y_j, z_j を分率座標 (fractional coordinate) とすれば、結晶構造因子は

$$F_K = \sum_j g_j (f_j + \Delta f_j' + i\Delta f_j'') T_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (5.9)$$

となる。 \sum_j は単位胞中のすべての原子についての和を表す。実際には、非対称単位内の原子に対する構造パラメーターだけ入力し、残りの同価位置の分率座標は各空間群に固有の対称操作により発生させる。 $f_j + \Delta f_j' + i\Delta f_j''$ を干渉性散乱径 b_c に置き換えれば、式(5.9)は中性子回折用の式としても通用する。

T_j は原子の熱振動に起因する回折強度の減少を表す因子であり、等方性調和熱振動で近似する場合、

$$T_j = \exp\left[-B_j \left(\frac{\sin \theta_K}{\lambda}\right)^2\right] = \exp\left(-\frac{B_j}{4d_K^2}\right) \quad (5.10)$$

で与えられる。 B_j は等方性原子変位パラメーター (isotropic atomic displacement parameter) である。一方、異方性熱振動を考慮する場合、 T_j は異方性原子変位パラメーター (anisotropic atomic displacement parameter) $\beta_{11j}, \beta_{22j}, \beta_{33j}, \beta_{12j}, \beta_{13j}, \beta_{23j}$ からなる式

$$T_j = \exp[-(h^2\beta_{11j} + k^2\beta_{22j} + l^2\beta_{33j} + 2hk\beta_{12j} + 2hl\beta_{13j} + 2kl\beta_{23j})] \quad (5.11)$$

で表現される。

対称中心をもたない空間群 (noncentrosymmetric space group) に属する物質の X 線回折データでは、異常分散効果のために hkl と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ と反射 (Bijvoet 対) の $|F_K|$ に差が生じる。RIETAN-2000では、このような空間群の場合 m_K を 2 で割るとともに、 hkl と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射の F_K を別々に計算することにより計算精度を高めている。

5.2.5 選択配向関数

Dollase¹⁹⁾は種々の選択配向関数 P_K をテストした結果、March 関数の特殊なケース

$$P_K = \frac{1}{m_K} \sum_{j=1}^{m_K} (r^2 \cos^2 \alpha_j + r^{-1} \sin^2 \alpha_j)^{-3/2} \quad (5.12)$$

が最適の関数であると結論した。ただし r は選択配向に伴う試料の圧縮あるいは伸長の程度と関係するパラメーター、 α_j は選択配向ベクトル $h_p a^* + k_p b^* + l_p c^*$ と反射 j の逆格子ベクトル $h_j a^* + k_j b^* + l_j c^*$ とのなす鋭角である。選択配向ベクトルは板状結晶では劈開面に垂直であり、針状結晶では伸長方向に等しい。 \sum_j は K と等価な全反射についての和を表し、立方晶系あるいは選択配向ベクトルが対称軸と一致しない時にだけ、分母の m_K とともに必要となる。March-Dollase 関数(5.12)は板状、針状のいずれの形態をもつ結晶に対しても回折法の種類を問わずに通用する。

5.2.6 ローレンツ・偏光因子

ローレンツ・偏光因子 $L(\theta_K)$ は積分強度から $|F_K|$ を求めるときに施すべき 2 種の補正をドッキングした式

$$L(\theta_K) = \frac{1 - u + u \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta_K}{2 \sin^2 \theta_K \cos \theta_K} \quad (5.13)$$

で表される¹⁸⁾。 θ_M は結晶モノクロメーターのブラッグ角である。ブラッグ-ブレンターノとデバイ-シェラー光学系の場合、 u の値は 0.5 (特性 X 線)、約 0.1 (放射光)。各装置での値は装置担当者に問い合わせること、0 (中性子) となる。

5.2.7 バックグラウンド関数

RIETAN-2000 はバックグラウンド・パラメーター b_i 間の相関をできるだけ減らすため、 $2\theta_i$ を -1 から 1 の間に正規化した q_i を横座標とするルジャンドルの直交多項式

$$y_b(2\theta) = \sum_{j=0}^M b_j F_j(q_i) \quad (5.14)$$

$$F_j(q_i) = \left(\frac{2j-1}{j}\right) q_i F_{j-1}(q_i) - \left(\frac{j-1}{j}\right) F_{j-2}(q_i) \quad (5.15)$$

をバックグラウンド関数 $y_b(2\theta_i)$ に採用している。ただ

し $F_0(q_i) = 1$, $F_1(q_i) = q_i$ である。 $S(x)$ は次数 M (最高11) を増やすにつれ減少するが、次第に頭打ちとなっていく。 b_j の標準偏差は M が大きくなるとともに増加する傾向がある。最終的な M の値は $S(x)$ と b_j の標準偏差に注目しつつ、慎重に決定しなければならない。

RIETAN-2000では、ユーザーが与えたスペクトルを式(5.14)の右辺に掛けた形の複合バックグラウンド関数 (NRANGE=3) が新たに登場した。この関数のパフォーマンスは抜群で、デバイ-シェラー光学系や無定型物質が混入した試料のように複雑な形を呈するバックグラウンドにも十分対応できる。

5.3 プロファイル関数

5.3.1 対称プロファイル関数

角度分散型回折法では、X線、SR、中性子といった放射線の種類を問わず共通のプロファイル関数 $\Phi(\Delta 2\theta_K)$ が使える。まずピーク位置 $2\theta_K$ を中心として対称な、理想化した $\Phi(\Delta 2\theta_K)$ について述べる。対称プロファイル関数としては、ローレンツ関数の指数部を $-m$ に一般化した Pearson VII 関数

$$\Phi(\Delta 2\theta_K) = \frac{2\sqrt{2^{1/m}-1} \Gamma(m)}{\sqrt{\pi} \Gamma(m-1/2) H_K} \left[1 + 4(2^{1/m}-1) \left(\frac{\Delta 2\theta_K}{H_K} \right)^2 \right]^{-m} \quad (5.16)$$

と $\eta:1-\eta$ の積分強度比でローレンツ関数とガウス関数を足し合わせた擬 Voigt 関数

$$\Phi(\Delta 2\theta_K) = \eta \frac{2}{\pi} \left[1 + 4 \left(\frac{\Delta 2\theta_K}{H_K} \right)^2 \right]^{-1} + (1-\eta) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} H_K} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\Delta 2\theta_K}{H_K} \right)^2 \right] \quad (5.17)$$

がもっともポピュラーである²⁰⁾。 H_K は半値全幅 (FWHM), Γ はガンマ関数を表す。両者とも非常に柔軟性に富んでおり、裾が長く尾をひくローレンツ関数 ($\eta=1$, $m=1$) から、裾へ向かうにつれ強度が急激に減衰するガウス関数 ($\eta=0$, $m=\infty$) までを連続的に表現しうる (Fig. 5.2)。

Thompson ら²¹⁾は擬 Voigt 関数において、Voigt 関数におけるローレンツ成分の半値全幅 H_{KL} の H_K に対する比の3次関数として η を近似する式

$$\eta = 1.36603 \frac{H_{KL}}{H_K} - 0.47719 \left(\frac{H_{KL}}{H_K} \right)^2$$

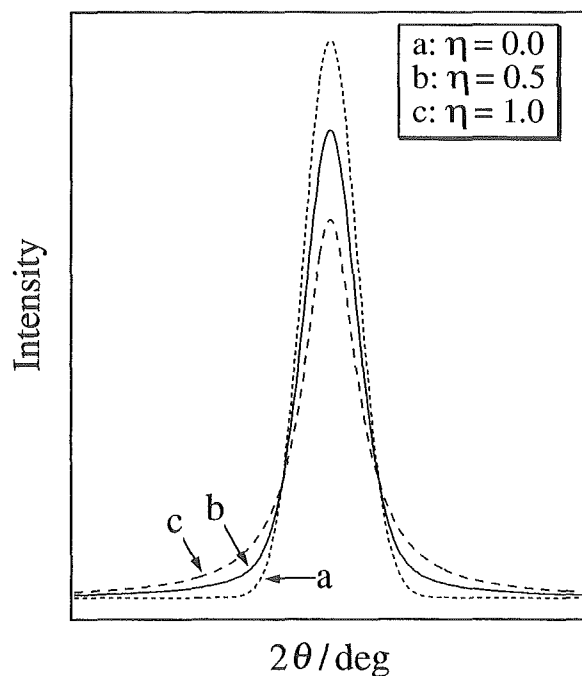


Figure 5.2 Pseudo-Voigt profiles with an equal integrated intensity (area surrounded by the profile and the abscissa) and an equal FWHM. (a) $\eta=0$ (Gaussian), (b) $\eta=0.5$, and (c) $\eta=1$ (Lorentzian).

$$+ 0.11116 \left(\frac{H_{KL}}{H_K} \right)^3 \quad (5.18)$$

を導いた。 H_K は H_{KL} と Voigt 関数におけるガウス成分の半値全幅 H_{KG} を含む多項式

$$H_K = (H_{KG}^5 + 2.69269 H_{KG}^2 H_{KL} + 2.42843 H_{KG}^3 H_{KL}^2 + 4.47163 H_{KG}^2 H_{KL}^3 + 0.07842 H_{KG} H_{KL}^4 + H_{KL}^5)^{1/5} \quad (5.19)$$

で近似できるので、 H_{KG} と H_{KL} が定まれば、 η と H_K 、さらには $\Phi(\Delta 2\theta_K)$ が求まる。

H_{KG} と H_{KL} の θ_K 依存性はプロファイル・パラメータ $U, V, W, P, X, X_e, Y, Y_e$ を含む式

$$H_{KG} = [8 \ln 2 (U \tan^2 \theta_K + V \tan \theta_K + W + P \sec^2 \theta_K)]^{1/2} \quad (5.20)$$

$$H_{KL} = (X + X_e \cos \varphi_K) \sec \theta_K + (Y + Y_e \cos \varphi_K) \tan \theta_K \quad (5.21)$$

で表現する²⁰⁻²³⁾。ただし U, Y, Y_e は格子ひずみに起因するプロファイルの広がり、 P, X, X_e は結晶子サイズの効果によるプロファイルの広がりに関するパ

ラメーターである。\$V\$ と \$W\$ は試料の結晶性とは無関係で、回折装置・光学系ごとに異なる値をとる。\$X_e\$ と \$Y_e\$ は \$hkl\$ に依存した異方的なプロファイル拡がりを取り扱うための係数、\$\varphi K\$ は異方的拡がりのもっとも顕著な反射の逆格子ベクトル \$h_a a^* + k_a b^* + l_a c^*\$ と反射 \$K\$ の逆格子ベクトル \$h a^* + k b^* + l c^*\$ のなす鋭角を表す²²⁾。Si 標準試料の SR 回折データから決定した \$H_{KG}\$, \$H_{KL}\$, \$H_K\$ の \$2\theta\$ 依存性を Fig. 5.3 に示す。

結晶子サイズ \$L\$ が約 \$0.1\mu\text{m}\$ より小さい微結晶は拡がった回折プロファイルを呈し、\$H_K\$ の拡がり \$\Delta H_K\$ は \$\sec \theta_K\$ に比例する²⁴⁾：

$$\Delta H_K = \frac{\lambda \sec \theta_K}{L} \quad (5.22)$$

また \$d_K\$ の局所の変動に起因する格子ひずみ \$\varepsilon\$ も \$\tan \theta_K\$ に比例した量

$$\Delta H_K = 2\varepsilon \tan \theta_K \quad (5.23)$$

だけ \$H_K\$ を増やす²⁴⁾。したがって十分広い \$2\theta\$ 範囲の回折データを解析すれば、\$P\$, \$X\$, \$X_e\$ から \$L\$, \$Y\$ と \$Y_e\$ から \$\varepsilon\$ を見積もれる。\$L\$ と \$\varepsilon\$ の具体的な計算法については文献22を参照されたい。

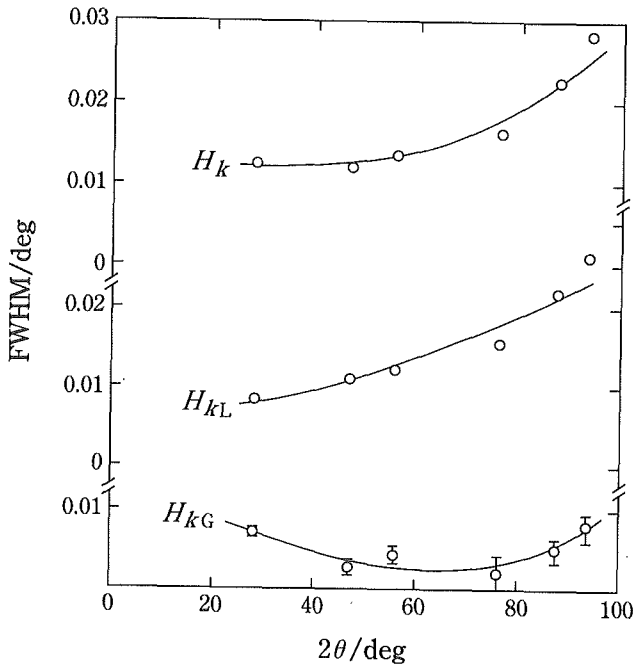


Figure 5.3 Plots of \$H_{KG}\$, \$H_{KL}\$, and \$H_K\$ as functions of \$2\theta\$ for a Si standard reference material (\$\lambda = 1.5216\text{\AA}\$). The open circles are values obtained from fits to Eq. (5.17), and the solid lines are derived from fits of \$H_{KG}\$ to Eq. (20) (\$U_e = P = 0\$) and \$H_{KL}\$ to Eq. (21) (\$X_e = Y_e = 0\$).

5.3.2 プロファイルの非対称化法

実際の反射はとくに低角領域で非対称なプロファイルを呈する。軸発散、試料内部への X 線の侵入、平板状試料の使用などのために、\$2\theta\$ が減少するにつれて回折プロファイルの裾が低角側に長く裾を引くとともに、ピーク位置が低角側に移動する傾向がある¹⁸⁾。

このような回折プロファイルの非対称性を \$\Phi(\Delta 2\theta_{ik})\$ に導入する方法は、

- 対称プロファイル関数に非対称関数を掛ける^{1,26)},
- ピーク位置と面積の異なる対称プロファイル関数をいくつか重ね合わせる²⁶⁾,
- 軸発散に起因する非対称性を試料の高さ \$2h_s\$、検出器の高さ \$2h_d\$、試料検出器間の距離 \$l_{sd}\$ の関数として表現する²⁷⁾,
- ピーク位置を境として低角および高角側に異なるプロファイル・パラメーターを一組ずつ割り当てる²⁸⁾ (分割プロファイル関数),

という四通りのアプローチに大別される。RIETAN-2000 では、(b) に属する Howard²⁶⁾ の方法あるいは (c) に分類される Finger ら²⁷⁾ の方法で Thompson ら²¹⁾ の擬 Voigt 関数を非対称化するか、(d) に属する分割擬 Voigt 関数と分割 Pearson VII 関数²⁸⁾ を利用する。

Howard²⁶⁾ の方法においては、シンプソン則積分多項式

$$\Phi'(\Delta 2\theta_{ik}) = \frac{1}{3(n-1)} \sum_{j=1}^n g_j \Phi(\Delta 2\theta'_{ik}) \quad (5.24)$$

$$\Delta 2\theta'_{ik} = \Delta 2\theta_{ik} + f_j A_s \cot 2\theta_K \quad (5.25)$$

により対称プロファイル関数 \$\Phi(\Delta 2\theta_{ik})\$ を非対称プロファイル関数 \$\Phi'(\Delta 2\theta_{ik})\$ へと変換する。シンプソンの係数 \$g_j\$ と \$f_j\$ は、重ね合わせる対称プロファイル関数の数 \$n\$ (\$= 3, 5, 7, \dots\$) に依存する定数、\$A_s\$ は非対称パラメーターである²⁹⁾。この方法は、高分解能回折装置で測定したデータには適しておらず、非対称性が増すにつれ重畳反射の分裂が目立ってくるという欠点をもつ。とくに \$20^\circ\$ 以下の低角領域に反射が出現すると、実測・計算パターン的一致の程度 (以下、フィットと記す) が悪化する。

Finger ら²⁷⁾ の方法は物理的に意味のある理論式で非対称性を表現しているという点で健全である。現実の回折装置に固有な定数 \$h_s/l_{sd}\$ と \$h_d/l_{sd}\$ に対応した形で対称プロファイル関数を非対称化できる (現実には、

両者を精密化するのが常である)。しかし非対称性をもたらず種々の効果¹⁸⁾のうち軸発散だけを考慮しているにすぎず、あらゆる光学系向けに最適化されているわけでないため、低角領域でのフィットが不十分なままに留まることも珍しくない。

虎谷²⁸⁾は分割擬 Voigt 関数

$$\begin{aligned} \Phi(\Delta 2\theta_K) = & \frac{(1+A)[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)]}{\eta_L + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_L) + A[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)]} \times \\ & \left\{ \eta_L \frac{2}{\pi H_K} \left[1 + \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{\Delta 2\theta_K}{H_K} \right)^2 \right]^{-1} \right. \\ & + (1-\eta_L) \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{2}{H_K} \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \right. \\ & \left. \left. \left(\frac{\Delta 2\theta_K}{H_K} \right)^2 \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.26)$$

と分割 Pearson VII 関数

$$\begin{aligned} \theta(\Delta 2\theta_K) = & \frac{2(1+A)}{\sqrt{\pi} H_K} \left[\frac{A\Gamma(m_L-1/2)}{\sqrt{2^{1/m_L}-1} \Gamma(m_L)} \right. \\ & + \left. \frac{\Gamma(m_H-1/2)}{\sqrt{2^{1/m_H}-1} \Gamma(m_H)} \right]^{-1} \times \left[1 + (2^{1/m_L}-1) \right. \\ & \left. \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{\Delta 2\theta_K}{H_K} \right)^2 \right]^{-m_L} \end{aligned} \quad (5.27)$$

を提案した。A は非対称パラメーター、下付の L と H はそれぞれ $\Delta 2\theta_K < 0$ と $\Delta 2\theta_K > 0$ の 2θ 範囲を示す。いずれの式も $\Delta 2\theta_K < 0$ の低角側にだけ通用する。 $\Delta 2\theta_K > 0$ の高角側では、L と H を互いに交換するとともに A を $1/A$ で置き換えなければならない。

なお、式(5.26)をプロファイル関数として用いた場合、部分プロファイル緩和^{4-6,10,30)}を適用する反射に限り、ローレンツ成分とガウス成分の半値全幅がそれぞれ H_{K1} と H_{K2} ($H_{K1} \neq H_{K2}$) となるように拡張した分割擬 Voigt 関数^{5,30)}による当てはめを行うことができる (NPRFN = 2)。

両分割関数中の H_K , η , m , A は

$$\begin{aligned} H_K = & [(U + U_e \cos^2 \varphi_K) \tan^2 \theta_K + V \tan \theta_K + W \\ & + P_e (\cos \varphi_K \sec \theta_K)^2]^{1/2} \end{aligned} \quad (5.28)$$

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 (2\theta_K) \quad (5.29)$$

$$\begin{aligned} m = & -1.517 + 0.980 [m_0 + m_1 (2\theta_K)] \\ & + 1.578 [m_0 + m_1 (2\theta_K)]^{-1} \end{aligned} \quad (5.30)$$

$$A = A_0 + A_1 (\sqrt{2} - \operatorname{cosec} \theta_K) + A_2 (2 - \operatorname{cosec}^2 \theta_K) \quad (5.31)$$

という経験式で近似する。 U , U_e , V , W , P_e , η_0 , η_1 , m_0 , m_1 , A_0 , A_1 , A_2 は最小二乗法で精密化するプロファイル・パラメーターである。格子ひずみと結晶子サイズの効果に起因する異方的なプロファイル拡がりに対応するため、式(5.28)にはそれぞれ U_e と P_e が新たに導入されている。

5. 3. 3 ピーク位置の移動

ブラッグ-ブレンターノ光学系では、ゼロ点シフト以外に試料表面レベルのずれと試料内部への X 線の浸透もピーク位置をシフトさせる¹⁸⁾。ゴニオメーター軸からの試料表面のずれを d_s 、試料 R_g をゴニオメーター円の半径とすると、 $2\theta_K$ は

$$\Delta 2\theta_K = -\frac{2d_s}{R_g} \cos \theta_K = D_s \cos \theta_K \quad (5.32)$$

だけ理想位置からずれる。 D_s を試料変位パラメーターと呼ぶ。一方、試料内部への X 線の浸透によるピークシフトは

$$\Delta 2\theta_K = \frac{1}{2\mu R_g} \sin 2\theta_K = T_s \sin 2\theta_K \quad (5.33)$$

と表せる。質量吸収係数 μ の小さな軽元素だけを含む化合物では、試料透過パラメーター T_s ひいては $\Delta 2\theta_K$ がかなり大きくなる。

デバイ-シェラー光学系では、中心位置からの試料のずれと入射ビーム方向の偏心がそれぞれ $\cos \theta_K$ と $\sin 2\theta_K$ に比例した $\Delta 2\theta_K$ を与える。また試料による X 線の吸収に起因する $\Delta 2\theta_K$ も $\cos \theta_K$ に比例する。結局、ブラッグ-ブレンターノとデバイ-シェラー、いずれの光学系でも $\Delta 2\theta_K$ は $\cos \theta_K$ と $\sin 2\theta_K$ に比例した項の和で表されることから、 $\Delta 2\theta_K$ はゼロ点シフト Z 、式(5.32)、式(5.33)の和に等しくなる：

$$\Delta 2\theta_K = Z + D_s \cos \theta_K + T_s \sin 2\theta_K \quad (5.34)$$

RIETAN-2000では、Thompson ら²¹⁾の擬 Voigt 関数

と式(5.34)とを組み合わせた。

分割プロファイル関数(5.26)と(5.27)における $\Delta 2\theta_K$ の角度依存性は四つの線形関数

$$\Delta 2\theta_K = t_0 + t_1 \cos 2\theta_K + t_2 \sin 2\theta_K + t_3 \tan \theta_K \quad (5.35)$$

$$\Delta 2\theta_K = t_0 + t_1 (2\theta_K) + t_2 (2\theta_K)^2 + t_3 (2\theta_K)^3 \quad (5.36)$$

$$\Delta 2\theta_K = t_0 + t_1 \tan 2\theta_K + t_2 \tan^2 2\theta_K + t_3 \tan^3 2\theta_K \quad (5.37)$$

$$\Delta 2\theta_K = \sum_{j=0}^3 t_j F_j(q_K) \quad (5.38)$$

からいずれか一つを選ぶ。 t_0, t_3 は最小二乗法で精密化されるピーク位置変位パラメーターである。式(5.38)では式(5.14), (5.15)の場合と同様に, t_0, t_3 間の相関を減らすため $2\theta_K$ あるいは $\tan \theta_K$ を $-1 \sim 1$ の間に規格化した q_K を横座標とするルジャンドルの多項式を採用している。

5.4 部分プロファイル緩和

5.4.1 部分プロファイル緩和の原理

部分プロファイル緩和は、KENSのTOF粉末中性子回折装置Vega専用のリートベルト解析プログラムRIETAN-96T³¹⁾で初めて実現したパターン・フィッティングの新技术である。この機能を KNO_2 の低温相III⁵⁾,ゼオライトNa-LTA, $\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_9$ の常圧・高圧相などの異方的なプロファイルの広がり呈する化合物にすでに適用し、解析精度の向上に威力を発揮することを実証した。RIETAN-96TはVegaで測定した強度データの解析に広く活用されており、共同利用の成果が着々と挙がっていくのに貢献している。VegaとRIETAN-96Tの組み合わせによる構造解析が軌道に乗ったことに意を強くし、角度分散版にも部分プロファイル緩和を導入し、その有効性を検証してみることにした。

まず回折反射のプロファイルに関する造語PPPとSPPを説明しておく。リートベルト法では、プロファイル関数中の独立変数である一次プロファイル・パラメーター (Primary Profile Parameter: PPP) を二次プロファイル・パラメーター (Secondary Profile Parameter: SPP) の関数として記述する^{4-6,10,30,31)}。たとえば m の θ 依存性を式(5.30)で表わす場合、 m はPPP, m_0, m_1 はSPPに属する。リートベルト法で精密化するのはPPPでなく、PPPの θ (TOF中性子回折の場合、格子面間隔 d) 依存性の式に含まれるSPPである。反射同士が必然的に重畳する粉末回折では個々

の反射のPPPを独立に精密化するのが無理なことから、全 2θ 領域に共通なSPPを精密化せざるをえない。しかし、PPPの計算式は(半)経験的な近似式にすぎず、あらゆる回折パターンの解析においてPPPの θ 依存性を完璧に表現できるわけでない。とくにプロファイルが散乱ベクトル Q の方向に依存して異方的に広がると、PPPが計算式から逸脱するため、一連の回折点で計算強度が実測強度を連続的に上回ったり下回ったするという、最小二乗法的前提条件に反するような解析結果を与える恐れが多分に出てくる。

部分プロファイル緩和という意表を突くアイデアは、このようなミスフィットを対症療法的に改善するため考案した³¹⁾。この手法を取り入れたリートベルト解析では、完全に孤立した反射や裾が重なり合う程度の反射では直接PPPを精密化し、その他の反射では全 2θ 範囲に共通なSPPを精密化する。緩和反射だけとしてみると、個々の反射に対し局所的な当てはめを行うという点で局所プロファイル・フィッティング⁹⁾と似ているが、プロファイル緩和の対象とした反射の積分強度とピーク位置は、通常のリートベルト法と同様にそれぞれ構造パラメーターと格子定数から計算するというところが異なる。部分プロファイル緩和はPPP、ピーク位置、積分強度のいずれにも仮定や近似が入り込まないという点で健全である。

部分プロファイル緩和法は単純な発想に基づいてはいるものの、意外に効果が大きい。孤立した反射におけるフィットは多かれ少なかれ向上する。式(5.20), (5.21), (5.28) – (5.31)のようなSPPを含む関数による束縛から解放される結果、当てはめにおける自由度が高まるためである。孤立反射におけるフィットの改善は、高角領域の重畳反射の当てはめにも当然、好影響を及ぼす。したがって、部分プロファイル緩和はあらを隠し見映えを良くするのを目的とする単なる「化粧」でなく、構造パラメーターの正確さ (accuracy) と精密さ (precision) まで改善しうる本格的な「整形外科手術」だといって過言でない。

RIETAN-2000は、プロファイル関数として分割型擬Voigt関数(5.26)と分割型Pearson VII関数(5.27)²⁸⁾を用いる場合に、部分プロファイル緩和を使えるように設計した。前者の場合、 $H(\text{Lorentz}) \neq H(\text{Gauss})$ とした拡張分割型擬Voigt関数^{5,30)}も緩和反射に限り適用できる。この関数はPPPが一つ増えた分だけ柔軟性を高めており、かなり非対称性の顕著な反射にもよく当てはまる。プロファイルを緩和する反射はユーザーが指定する。ただし分割型プロファイル関数による局

所的な当てはめを順調に収束へと導くには、分割型プロファイル関数の性格上、真の値にかなり近い初期値をPPPに与え、しかもPPPを適切な順序で段階的に精密化しなければならない。

5.4.2 部分プロファイル緩和リートベルト解析の応用例

実際にゼオライトなどのX線・中性子リートベルト解析に部分プロファイル緩和のテクニックを導入し、その効果の程を調べてみた。5.3.2で述べたように、角度分散型回折の場合、 2θ が 20° 以下の低角領域で、主として軸発散のためにプロファイルの非対称性が急激に増すとともに、ピーク位置が低角側へ移動する¹⁸⁾。とくにブラッグ-ブレンターノ型光学系では、試料内部へのX線の侵入と平板試料使用に起因する収差も加わるため、非対称性がますます顕著となる。しかし低角領域では反射同士がまず重なり合わないので、局所的な当てはめに支障を来すことはほとんどない。

Fig. 5.4に水和ゼオライトNa-LTA (Linde Type A)のX線リートベルト解析パターンの低角部分を示す^{5,30)}。ソーラースリットの開口角は通常のコニオメーターで測定した(a)の場合 5° 、長尺ソーラースリット搭載コニオメーターを用いた(b)の場合 1° である。Na-

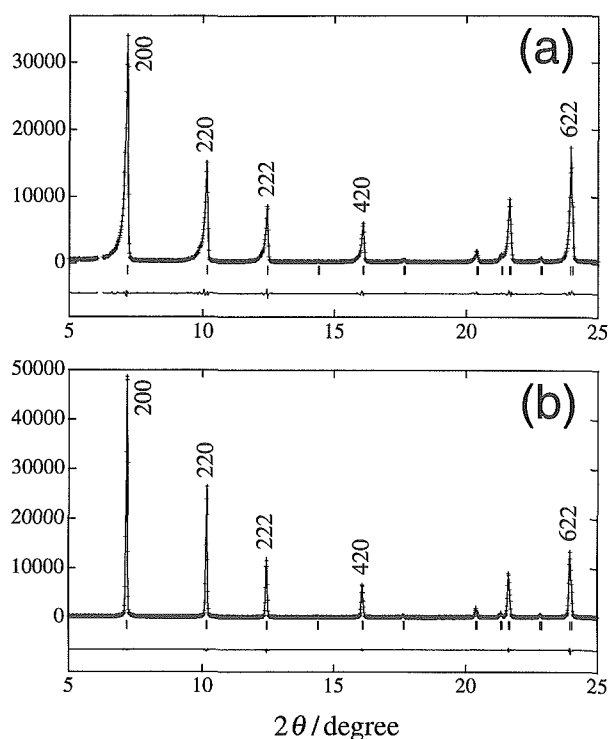


Figure 5.4 Observed (plus marks), calculated (solid line), and difference (bottom) patterns of hydrated Na-LTA below 25° . Angular apertures of Soller slits: (a) 5° and (b) 1° .

LTAは $a=24.61\text{ \AA}$ と非常に大きな立方単位胞をもつので、 20° 以下に数本の反射を呈する。Fig. 5.4中で指数を付した五つの反射のPPP(拡張分割型擬Voigt関数)を独立に精密化した。主として軸発散のためにプロファイルが著しく非対称化している(a)、長尺ソーラースリットで極力、軸発散を抑制した(b)、いずれの場合もほぼ理想的なフィットを難なく達成している。(a)のようにプロファイルの非対称性が目立ってくると、従来のPPPの θ 依存式では、全 2θ 領域にわたって計算回折パターンを申し分なくフィットさせるのは困難となる。

トリエチルアミンを鑄型として取り込んだ $\text{AlPO}_4\cdot 5$ の中性子回折データをNISTのBT-1で収集し、低角領域に現れる10本の反射のPPPを緩和し、空間群P6ccに基づいてリートベルト法で解析した結果をFig. 5.5にプロットした³²⁾。バックグラウンドが非常に高いのは、トリエチルアミン中の水素原子が引き起こす非干渉性散乱のためである。ほぼ C_{3v} の点群対称をもつ鑄型分子は、いわゆるhead-to-tail状に $[001]$ 方向に沿って配向している。 10° 近くの極度に非対称な100反射でも十分きれいにフィットしていることに注目してほしい。

5.5 MEMとの連携による電子・核密度の決定

RIETAN-2000に投入した先端技術のうち、部分プロファイル緩和と並び最も注目しているのがMEED⁷⁾をパートナーとする協調的解析による回折強度の視覚化⁴⁻⁶⁾である(Fig. 5.6)。いわば異質なMEMエンジンを実装することによりRIETANの多目的化と高度化を果たしたことになる。逆にMEED側から見ると、リートベルト解析と全回折パターン・フィッティング兼用の高性能粉末データ処理エンジンをMEEDに取り付け、付加価値を飛躍的に高めたと言えることができる。粉末データ処理エンジンには部分プロファイル緩和機能が付

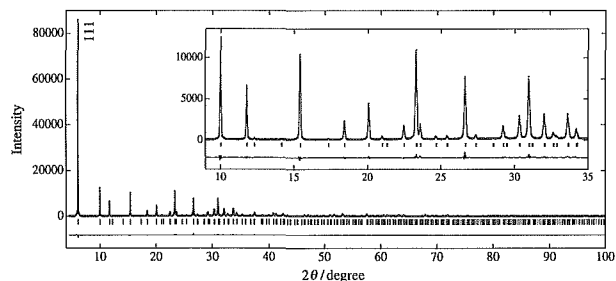


Figure 5.5 Rietveld-refinement patterns for $\text{AlPO}_4\cdot 5$ containing triethylamine. Neutron diffraction patterns between 33° and 90° are magnified in the inset.

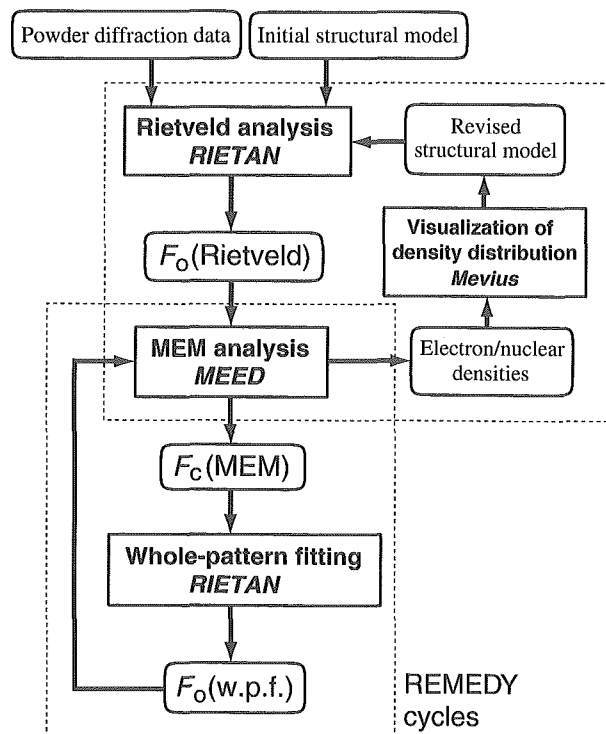


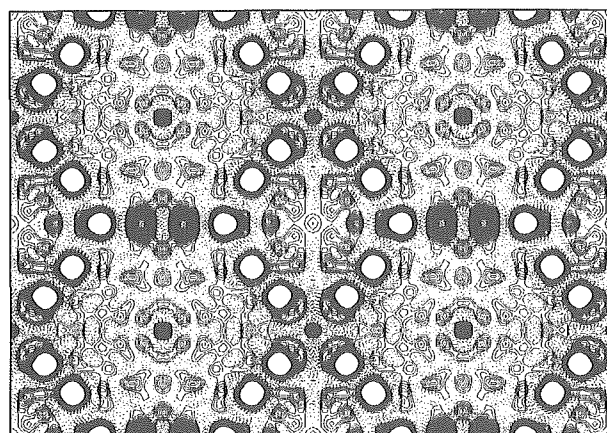
Figure 5.6 Flow chart of structure refinement by Rietveld analysis and MEM-based whole-pattern fitting. Mevius is an interactive program for plotting contour maps.

与されているため、 d の大きい反射の積分強度に対し高い精度を要求する MEM と二人三脚で解析を進めていくにはうってつけである。われわれは粉末構造解析の限界を打ち破るための「特効薬」として功を奏してほしいという願いを込めて、この統合化システムを REM-EDY と名づけた。

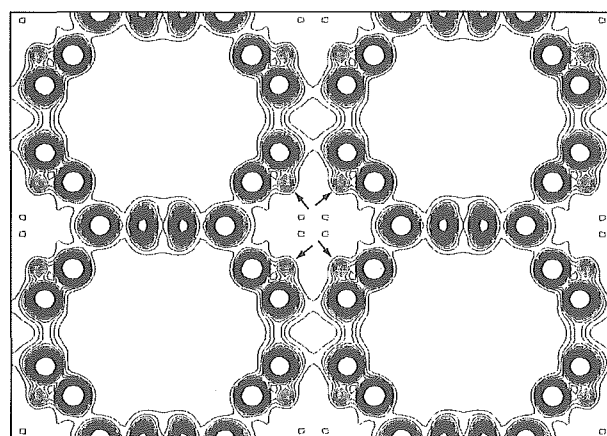
5.5.1 構造モデル修正の支援

リートベルト解析が終了した後、最終的な精密化パラメーターから計算した各反射のプロファイル強度に基づいて各測定点の観測強度を比例配分することにより観測構造因子 F_o (Rietveld) を近似的に算出できる (Fig. 5.6)。こうした便法で求めた F_o (Rietveld) を MEM 解析することにより決定した電子・核密度には、程度の差こそあれリートベルト解析における構造モデルのバイアスが必然的にかかってしまう。しかし実測強度から計算された F_o (Rietveld) は構造モデルでは考慮していない寄与も含むので、このような便宜的な手法でも構造の細部に関する情報をかなり有効に抽出しうる。

MEM は逆空間内の回折強度を実空間における電子・



(a)



(b)

Figure 5.7 Electron-density distribution on the (110) section in dehydrated Na-LTA. (a) Fourier synthesis, range: $1.05.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$, step: $0.12 \text{ e}/\text{\AA}^3$; (b) MEM analysis, range: $0.15.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$, step: $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

核密度へと変換してくれる³³⁾。視覚に訴えるよう密度を二次元的にプロットした等高線図は不規則な原子配置、格子欠陥、部分的に占有されたサイトなどに関連して構造モデルを変更する際、すこぶる役立つ。MEM を構造モデル構築に応用した例として、不完全に脱水した Na-LTA の X 線構造解析^{4-6,30)} を挙げておこう。 F_o (Rietveld) から決定した (110) 面上の電子密度分布を Fig 5.7 に示す。(a) はフーリエ合成、(b) は MEM 解析で得られたマップである。(a) では残留水分子と波紋状の幻影との見分けがつかないのに対し、(b) では β ケージ内の 4 つの位置 (矢印つき) に水分子中の酸素原子 (占有率 = 0.028) が明瞭に検出できた。実験室系 X 線回折計で強度データを収集したにもかかわらず、構造モデルにまったく取り入れていない、ごくわずかな残留水を見事に捉え得たのである。粉末回折データから決定したフーリエ合成図では、高次反射の切り捨てのため

に実体のない幻のピークが見えたり、負の密度部分まで出てきたりするものが常である。MEM が痕跡程度の格子間原子の検出をこのように楽々とやってのけるのは、その卓越した推論能力を遺憾なく発揮しているためであろう。MEM は高次反射の構造因子を推定する能力に恵まれているので、打ち切り効果に起因するノイズをかなり押さえ込めるのである。

5. 5. 2 MEM 解析の結果を導入した全パターン・フィッティング

REMEDY における、さらに洗練された付加価値の高い機能が MEM 解析と全パターン・フィッティング (whole-pattern fitting: w.p.f.) の結果を双方向にフィードバックする反復解析 (Fig. 5.6) である^{4-6,10)}。MEED は三次元の電子・核密度をフーリエ変換することにより、MEM 解析の結果に基づく構造因子 F_c (MEM) を計算できる。構造因子を F_c (MEM) に固定し、回折パターン全体を対象に構造パラメーター以外のパラメーターを最小二乗法で精密化してやれば、MEM 解析で求めた構造に関する情報が粉末回折データの解析へと供与されることになる。この際、構造パラメーターは X 線回折の場合に限り異常分散の寄与を F_c (MEM) に付加するという副次的な目的に用いるにすぎない。全回折パターンの当てはめ後に F_0 (Rietveld) と同様に近似計算した F_0 (w.p.f.) は再び MEM で解析する。以後、全パターン・フィッティングと MEM 解析を前者における R 因子がもはや減少しなくなるまで交互に繰り返す。 F_0 (w.p.f.) に及ぼす構造モデルの影響は全パターン・フィッティングが収束に近づくにつれて、しだいに薄れていく。このような反復解法はリートベルト法¹¹⁾やポーリー法³⁴⁾に幾分か似ているが、基本的には構造因子を F_c (MEM) に固定するところが異なる。

中性子回折データあるいは原点に対称心をもつ物質の X 線回折データに部分プロファイル緩和を適用する際には、 $|F_0(\text{w.p.f.})|$ を独立に精密化するという離れ業を演じることができる。すなわち、MEED の計算してくれた F_c (MEM) で決定した値に積分強度を常に固定するのでなく、プロファイル緩和した孤立反射に対してはポーリー法³⁴⁾様の当てはめも適用しうるのである。こういう融通がきいた手法が最終解への接近を加速するのは言うまでもない。

反復解析で処理する反射データの整合性を保つために、RIETAN-2000 は三種類のデータを MEED に与えるようにした：(1) 単一反射の F_0 、(2) 重なった反射に対する $|F_0|^2$ の合計の平方根、(3) 回折指数 hkl だけ。

(2) は反復解析における構造モデルの影響を減らす効果がある。(3) は除外領域の欠落反射やプロファイルの高角側が一部欠落している最高 2θ 付近の反射の構造因子を推定し、首尾一貫した手続きに従って反復解析を進行させるために必要となる。

Fig. 5.6 中、 F_0 (Rietveld) を使った MEM 解析とその結果に基づく構造モデルの再構築は高田ら³⁵⁾が3イットリウム内包フラーレンに初めて応用したものだが、当てはめの収束性が抜群に優れており、MEM 解析の細部にまで磨きをかけた REMEDY は、より完成度の高い回折データ可視化システムへと成熟している。ほとんどの場合、分割型プロファイル関数と部分プロファイル緩和の適用により低下した R 因子がさらにだめ押しの減少する。とりわけ、積分強度から算出する R_B と R_F の低下には瞠目すべきものがある。

不規則な原子配置を REMEDY で同時に決定した例として、K⁺イオンをインターカレートした lepidocrocite 類似の層状化合物 $K_x(\text{Ti}_{2-x/3}\text{Li}_{x/3})\text{O}_4$ ($x=0.8$) の X 線結晶解析³⁶⁾を紹介しておこう。K を空間群 Cmc₂m の 4c サイト (0, y, 1/4) に置いてリートベルト解析したところ、K の原子変位パラメーター B の精密化値が異常に大きくなり、構造モデルに比べ K⁺イオンがより広い空間に散在していると推測された。そこで K⁺イオンの空間分布をより正確に表現するために、REMEDY により粉末 X 線回折データを解析してみた。(100) 面に対する電子密度分布を Fig. 5.8 に示す。K⁺イオンが層間でかなり不規則的に分布している様子と (Ti, Li)O 結合が鮮明に視覚化されている。

Fig. 5.7 と Fig. 5.8 はいずれも長尺ソーラスリットを装着した粉末回折計により $\text{CuK}\alpha$ 特性 X 線で測定した強度データを解析した結果だということをここで特筆大書しておきたい。とりたてて SR 光に頼らなくても、今やここまで構造の細部に迫りうる最新兵器を思う存分、操れるようになったのである。

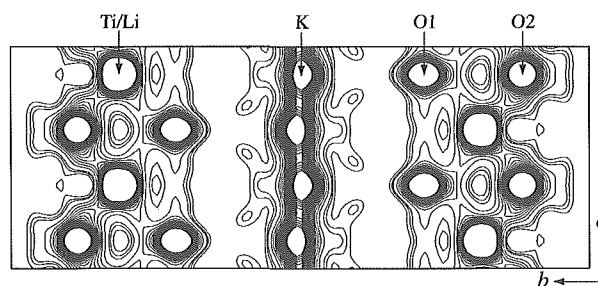


Figure 5.8 Electron-density distribution determined for the (100) section of $K_x(\text{Ti}_{2-x/3}\text{Li}_{x/3})\text{O}_4$ ($x=0.8$) by using REMEDY. Range: $0.28 \text{ e}/\text{\AA}^3$, step: $0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

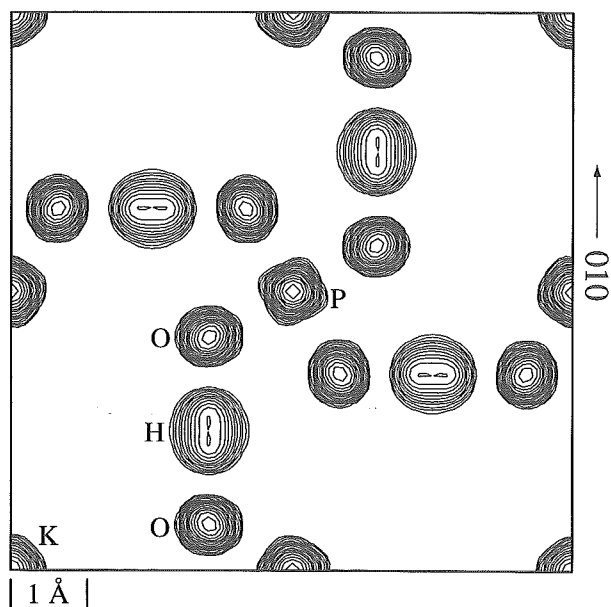


Figure 5.9 Nuclear-density distribution projected on the projected (001) plane in the paraelectric phase of KH_2PO_4 at room temperature. Contours were plotted for $2.5 \times 1.5 \text{ fm}^3/\text{\AA}^3$ ($n=0-20$).

KH_2PO_4 の秩序-無秩序転移に関する構造的な研究³⁷⁾では、JRR-3MのHRPDにより 1.16 \AA の波長で測定した粉末中性子回折データをREMEDYで解析した。MEM解析にはMEEDでなく、負の干渉性散乱径をもつ元素を扱う兄弟分のソフトMENDを用いた。 KH_2PO_4 はキュリー温度 123 K 以上では常誘電相、それ以下では強誘電相が安定となる。室温で測定した常誘電相の強度データを解析して決定した(001)面上での核密度分布をFig. 5.9に示す。二つの酸素原子にはさまれた一対のポテンシャルの底に水素原子が統計的に分布している不整列状態が認められる。両サイト間の距離は約 0.36 \AA であり、文献値とよく一致している。一方、 10 K に冷却した強誘電体中の水素原子は定説通り、非対称型ポテンシャルのために一方の酸素原子側に寄り添い、他方の酸素原子とは弱い水素結合を形成することが確認された。

リートベルト解析では、粉末回折パターンのフィットが十分よくないと、回折パターンに含まれている結晶構造に関する情報をフルに引き出せない。しかし、たとえプロファイル形をほぼ完璧に表現できたとしても、通常のリートベルト解析ではどうしても満足のいく結果が得られないことも多い。とくに共有結合性の化合物や原子が静的あるいは動的に不規則な配置をとっている化合物では、 R 因子を限界ぎりぎりまで下げるのは原理的に無理である。動的あるいは静的に不規則な配置をとる原子を扱うときは、いくつかの同価点に分裂させたり、異方性原子変位パラメーターに吸収させたりするのが常套手段化している。こういう間に合わせ的な対応ではいけないと自覚してはいるものの、最小二乗法による構造精密化では他に適当な手段がないので、つい濫用してしまうというのが実状である。そういう便宜上やむをえず犯している必要悪を追放し、原子核(中性子回折)や電子(X線回折)の実空間分布をなんら先入観なしに、能うかぎり精度よく決定するのが、REMEDYの主要な用途の一つとなっている。RIETAN-MEED複合体の使用によりフィットが極限近くまで向上するのは、リートベルト解析における構造モデルでは完全に表現しきれない結合電子や原子の不規則配置に関する詳細な情報を $F_c(\text{MEM})$ が包含するためだろう。

5.5.1に記したように、REMEDYは不完全な構造モデルの修正を支援するという実践向きの目的にも有効なことが経験的にわかってきた。たとえ初期構造モデルに含まれていなかった格子欠陥でも、MEM解析で浮き彫りになってくることが珍しくない。妥当な構造モデルを見出すのに幾度となく手こずってきた身にとって、モデル抜きの手法による回折データの視覚化は感動的ですからある。上述のように、リートベルト解析結果に基づくフーリエ・D合成は構造モデル寄りのバイアスを強く受けているほか、高角領域の反射の打ち切り起因する誤差も相当大きいことから、実際にはあまり構造モデル構築の助けにならないことが多い。一方、限られた数の反射の強度データから電子密度を推定でき、打ち切り部分の構造因子に対してはゼロでない値を導出するという特長をもつMEMを使えば、このような欠点はかなりの程度、克服できるのである。

参考文献

- 1) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- 2) F. Izumi, "The Rietveld Method," ed. by R. A. Young, Oxford Univ. Press, Oxford (1995), Chap. 13.
- 3) F. Izumi, H. Asano, H. Murata and N. Watanabe, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 411 (1987).
- 4) 泉 富士夫, 波紋 **10**(2), 21 (2000).
- 5) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda and T. Ida, "Powder Diffraction," ed. by S. P. Sen Gupta, Allied Publ., New Delhi (1998), Chap. 2.
- 6) 泉 富士夫, 池田卓史, 熊澤紳太郎, 鉱物学雑誌 **28**, 57 (1999).

- 7) S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata, M. Sakata and Y. Ishibashi, *J. Appl. Crystallogr.* **26**, 453 (1993).
- 8) A. Le Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **23**, 447 (1988).
- 9) 虎谷秀穂, “実験化学講座10回折”, 第4版, 丸善 (1992), 5章.
- 10) 泉 富士夫, 池田卓史, 日本結晶学会誌 **42**, 516 (2000).
- 11) 泉 富士夫, 理学電機ジャーナル **31**(2), 17 (2000).
- 12) 泉 富士夫, 大橋直樹, セラミックス **35**, 1055 (2000).
- 13) P. Suortti, *J. Appl. Crystallogr.* **5**, 325 (1972).
- 14) C. J. Sparks, R. Kumar, E. D. Specht, P. Zschack and G. E. Ice, *Adv. X-Ray Anal.* **35**, 57 (1992).
- 15) W. Pitschke, H. Hermann and N. Mattern, *Powder Diffr.* **8**, 74 (1993).
- 16) W. Pitschke, N. Mattern and H. Hermann, *Powder Diffr.* **8**, 223 (1993).
- 17) A. W. Hewat, *Acta Crystallogr., Sect. A* **35**, 248 (1979).
- 18) W. Parrish and J. I. Langford, “International Tables for Crystallography,” Vol. C, 2nd ed., ed. by A. J. C. Wilson and E. Prince, Kluwer, Dordrecht (1999), pp. 42-79.
- 19) W. A. Dollase, *J. Appl. Crystallogr.* **19**, 267 (1986).
- 20) R. A. Young, “The Rietveld Method,” ed. by R. A. Young, Oxford Univ. Press, Oxford (1995), Chap. 1.
- 21) P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 79 (1987).
- 22) A. C. Larson and R. B. Von Dreele, “GSAS — General Structure Analysis System,” Report No. LAUR 86-748, Los Alamos National Laboratory (2000), pp. 158-166.
- 23) D. E. Cox, “Synchrotron Radiation Crystallography,” ed. by P. Coppens, Academic Press, London (1992), Chap. 9.
- 24) 早川元造, “結晶解析ハンドブック”, 共立 (1999), pp. 273-276.
- 25) J.-F. Béarar and G. Baldinozzi, *J. Appl. Crystallogr.* **26**, 128 (1993).
- 26) C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.* **15**, 615 (1982).
- 27) L. W. Finger, D. E. Cox and A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 892 (1994).
- 28) H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.* **23**, 485 (1990).
- 29) F. Izumi, “Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis,” ed. by H. Saisho and Y. Gohshi, Elsevier, Amsterdam (1996), Chap. 7.
- 30) F. Izumi and T. Ikeda, Proc. 6th Eur. Powder Diffr. Conf., Mater. Sci. Forum 321-324, 198 (2000).
- 31) T. Ohta, F. Izumi, K. Oikawa and T. Kamiyama, *Physica B* **234-236**, 1093 (1997).
- 32) T. Ikeda, K. Miyazawa, F. Izumi, Q. Huang and A. Santoro, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1531 (1999).
- 33) 坂田 誠, 高田昌樹, 日本結晶学会誌 **34**, 100 (1992).
- 34) G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **14**, 357 (1981).
- 35) M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno and H. Shinohara, *Nature (London)* **377**, 46 (1995).
- 36) F. Izumi, T. Ikeda, T. Sasaki and S. Kumazawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 253 (2000).
- 37) S. Kumazawa, S. Yamamura, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, F. Izumi and Y. Ishii, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1407 (1999).

第6章 酸化物の高圧力磁性と低温高圧下の圧力媒体に関する研究

6.1 ガーネット型あるいはスピネル型酸化物磁性体についての高圧力磁性

6.1.1 はじめに

ここではガーネット型、スピネル型のフェリ磁性体について補償温度、キュリー温度、ホプキンソン温度や NEPCO 効果について述べる。

6.1.2 ガーネット型 $M_3Fe_5O_{12}$ ($M=Gd, Tb, Dy, Ho$) の補償温度の圧力効果²⁾

希土類鉄ガーネットは8個の化学式を単位格子に含む立方晶系である。24個のMイオンはc(十二面体)位置を占め、16個の Fe^{3+} イオンは八面体位置を占め、24個の Fe^{3+} は四面体位置を占める。鉄格子の合成磁気モーメントに反平行に希土類イオン(Sm^{3+} を除いて)の磁気モーメントは向いている。希土類イオンの磁気モーメントは鉄イオンの磁気モーメントより素早く温度とともに減少するので、希土類イオンの磁気モーメントが0Kで鉄の平均の磁気モーメントより大きいときは、ある温度(補償温度: T_{cp})で完全に磁化は零になる。これらのガーネット型フェリ磁性体はネールの分類におけるV-型である。 T_{cp} 以下では磁化の方向は希土類イオンの磁気モーメントの方向で、 T_{cp} 以上では、鉄格子の平均磁気モーメントの方向である。

これらのキュリー温度はそれぞれ、574.6, 554.2, 551.4そして567K ($M=$ ガドリニウム, テルビウム, ディスプロシウム, ホルミウム)であって、それらは近似的に等しい。キュリー温度の圧力微分(dT_c/dp)はそれぞれ、12.8, 12.3そして11.5K GPa⁻¹ ($M=$ ガドリニウム, テルビウム, そしてディスプロシウム)である。Bloch等は0.6GPaまでの磁化の測定から $Gd_3Fe_5O_{12}$ について補償温度の圧力微分(dT_{cp}/dp)が9.0K GPa⁻¹であることを報告している(Table 6.1)。 $M_3Fe_5O_{12}$ ($M=Gd, Tb, Dy, Ho$)の試料を作成するのに出発原料として、 Fe_2O_3 (99.999%), Gd_2O_3 (99.9%), Tb_4O_7 (99.9%), Dy_2O_3 (99.9%)あるいは Ho_2O_3 (99.9%)を用いた。 Fe_2O_3 と希土類酸化物を所定のモル比でアセトンと共にメノウ鉢で混合した。そして0.26GN m⁻²でリング状にプレスした。常温でリング状に成型するためにバインダーとして1.3wt% PVA (polyvinyl alcohol)を加えた。その後バインダーは空気中で2h程873Kに加熱し

て飛ばした。引き続いて空気中で12-14h程1573Kで焼結させた。その後、室温に急冷した。得られたガーネット型化合物は暗い黄緑色をしている。

高圧力下での透磁率の測定はピストンシリンダー型装置が用いられた。エポキシシール型セルに圧力媒体として、有機液体の1-pentene ($CH_3CH_2CH_2CH:CH_2$)を用いた。ピストンシリンダー型装置はクランプ型ではなく低温でもピストンが移動できる型のものである。だから、低温での圧力の正確さはより良い。なぜなら圧力媒体と容器との熱膨張係数の差から、クランプ型装置の場合は低温になるほど圧力が下がるからである。

焼結体のリング(外径: 8.0-8.4mm, 内径: 3.9-4.2mm, 厚さ: 2.4-2.7mm)に400回コイルを巻いて100kHzの電流を流してコイルの自己インダクタンスを測定した。この自己インダクタンスは透磁率に比例する。デジタルLCRメーター(Ando, model AG4311B)を用い約200Am⁻¹(~3Oe)の交流磁場中で自己インダクタンスを測った。またデジタル電圧計(Keithley, model 182)で試料に接触させたクロメルアルメル熱電対の起電力を測定した。これらの測定器はGP-IBを用いパソコンで制御された。83Kで白金抵抗温度計でこの熱電対を修正し起電力の圧力補正も行った。自然昇温過程(1.5-0.3Kmin⁻¹)で測定を行った。

$M_3Fe_5O_{12}$ ($M=Gd, Tb, Dy, Ho$)の比透磁率, μ_r (試料の透磁率を真空の透磁率で割ったもの)の室圧での温度変化をFigure 6.1に示す。 T_{cp} (補償温度)で磁化は零になるので μ_r は T_{cp} で極小値をとる。Figure 6.1からは極小点はブロードに見えるが、極小点は明確に

Table 6.1. Pressure derivative of the compensation temperature (dT_{cp}/dp) for garnet-type $M_3Fe_5O_{12}$; published data and the present work (Mag, magnetization; MP, magnetic permeability)

M	Method	$(dT_{cp}/dp)/K\ GPa^{-1}$		Source
Gadolinium	Mag	9.0		Bloch et al. (1966)
Gadolinium	MP	8.9	0.2	this work
Terbium	MP	7.1	0.2	this work
Dysprosium	MP	4.64	0.07	this work
Holmium	MP	2.6	0.2	this work
Holmium	MP	2.6	0.2	this work

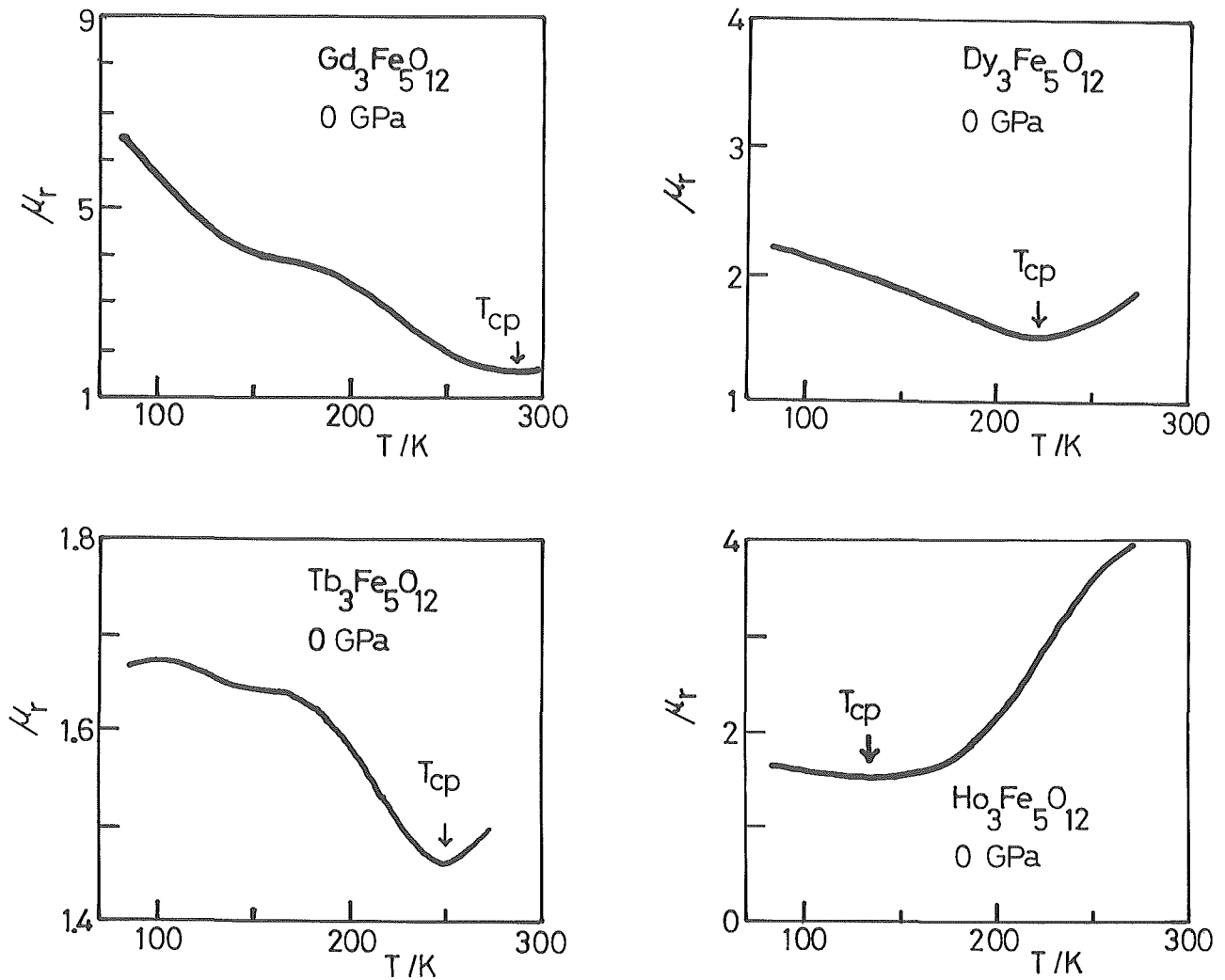


Figure 6.1. Variation of relative magnetic permeability (magnetic permeability of the sample divided by the magnetic permeability of vacuum) with temperature at 0 GPa: (a) $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, (b) $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, (c) $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, (d) $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

観測できる。なぜなら用いたデジタル LCR メーターは自己インダクタンスの値を五桁観測できるからである。

Figure 6.2 に $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の補償温度 (T_{cp}) の圧力変化を示す。これらの物質の T_{cp} の圧力微分は正である。最小自乗法を用いて以下の関係が得られた。

$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ については

$$T_{cp}/\text{K} = (285.9 \pm 0.3) + (8.9 \pm 0.2)p/\text{GPa} \quad (6.1.2.1)$$

$\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ については

$$T_{cp}/\text{K} = (249.7 \pm 0.2) + (7.1 \pm 0.2)p/\text{GPa}. \quad (6.1.2.2)$$

$\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ については

$$T_{cp}/\text{K} = (221.68 \pm 0.07) + (4.64 \pm 0.07)p/\text{GPa}. \quad (6.1.2.3)$$

$\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ については

$$T_{cp}/\text{K} = (135.9 \pm 0.1) + (2.6 \pm 0.2)p/\text{GPa}. \quad (6.1.2.4)$$

$\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ について、Figure 6.3 に室圧での補償温度 (T_{cp}) と補償温度の圧力微分の関係を示す。 T_{cp} が大きくなると $d T_{cp}/dp$ の値も大きくなる。最小自乗法を用いて次の関係が得られた。

$$\begin{aligned} (d T_{cp}/dp)/\text{K GPa}^{-1} \\ = (0.042 \quad 0.006) T_{cp}/\text{K} + (-3 \pm 1). \end{aligned} \quad (6.1.2.5)$$

$$r^2 = 0.927, \quad (6.1.2.6)$$

ここで r は相関係数である。(6.1.2.5) 式から、ガーネット型 $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($T_{cp}/\text{K} = 83$) と $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($T_{cp}/\text{K} = 0$) の補償温度の圧力微分はそれぞれ 0.50 ± 1.5 あるい

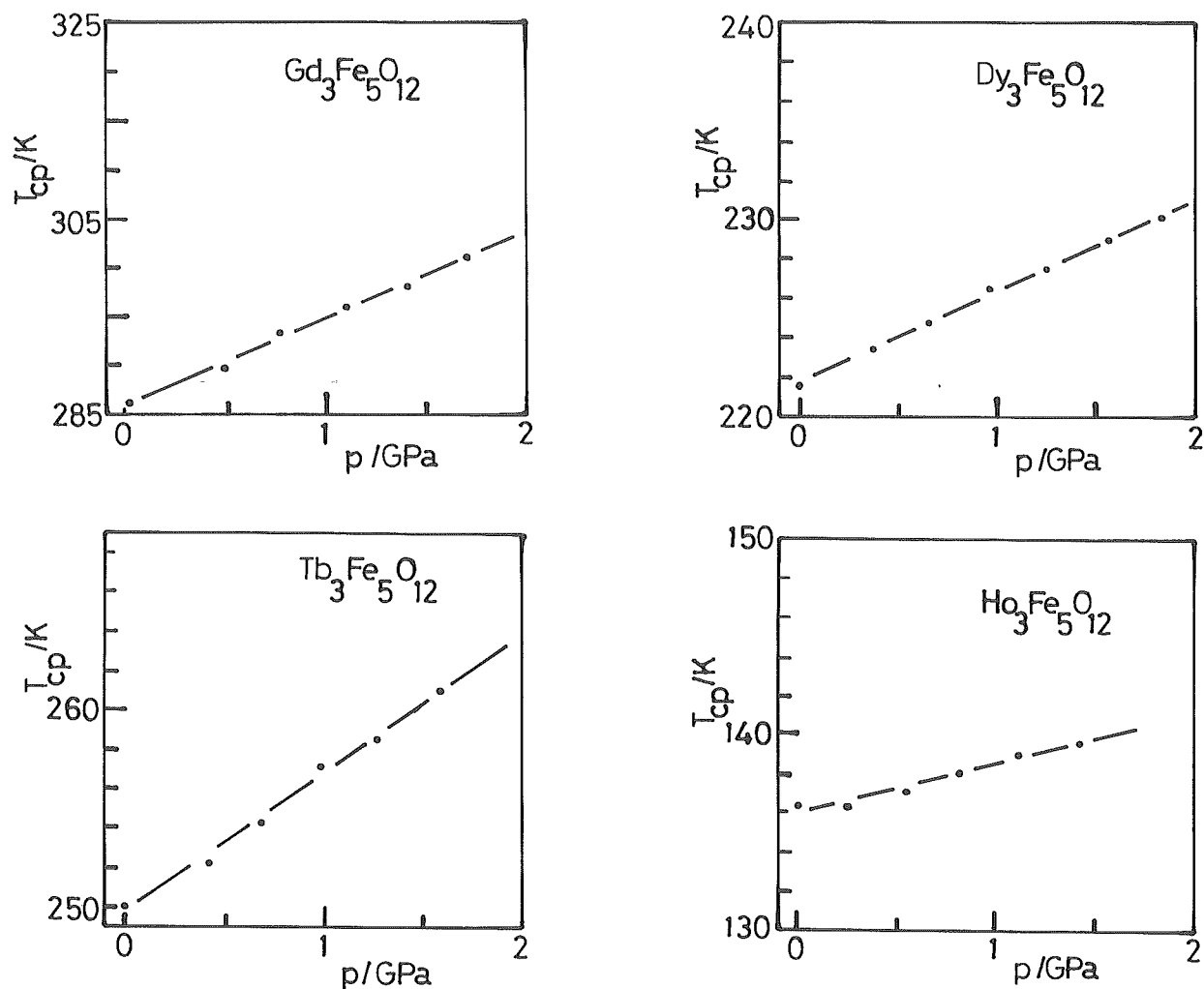


Figure 6.2. The compensation temperature versus pressure: (a) $Gd_3Fe_5O_{12}$, (b) $Tb_3Fe_5O_{12}$, (c) $Dy_3Fe_5O_{12}$, (d) $Ho_3Fe_5O_{12}$.

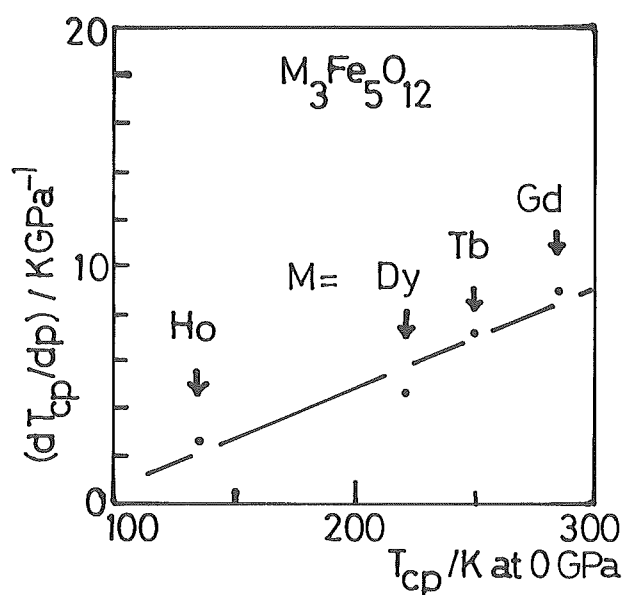


Figure 6.3. The compensation temperature at 0 GPa versus the pressure derivative of the compensation temperature for $M_3Fe_5O_{12}$ ($M=Gd, Tb, Dy, Ho$).

は $-3 \pm 1 K GPa^{-1}$ と予言される。

6. 1. 3 スピネル型フェリ磁性体 VCo_2O_4 のキュリー温度の圧力依存性における、非金属性 NEPCO 効果の不出現について¹⁾

最近、非金属性 NEPCO 効果 (a negative pressure derivative of the Curie temperature for magnetic oxides (Tamura 1995)) がスピネル型フェリ磁性酸化物である $MnCo_2O_4$ (Tamura 1992) と $CoCr_2O_4$ (Tamura 1993) で見いだされた。非金属性 NEPCO 効果は超交換相互作用や現象論的拡張指数関数則 (Tamura 1994) などでは説明できない。なぜならこれらの磁気相互作用は磁気イオン-陰イオン間の距離と共に減少するからである。

キュリー温度の負の圧力微分 ($dT_c/dp < 0$) が出現するためには以下の条件が要求される。

(i) ケース A: 原子間距離の増大と共に磁気相互作用が単調に減少しない。

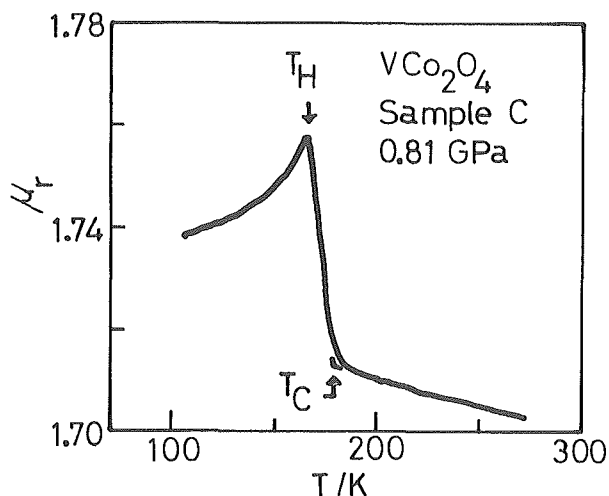


Figure 6.4. Variation of the relative magnetic permeability (magnetic permeability of the sample divided by the magnetic permeability of vacuum) with temperature and determination of the Curie temperature, T_C , and the Hopkinson temperature, T_H (the temperature at the Hopkinson peak), for VCo_2O_4 (sample C) at 0.81 GPa.

(ii) ケース B：二種以上の磁気相互作用が存在して、それらの符号が異なる。より弱い磁氣的相互作用の圧力微分の絶対値が符号の異なるより強い磁気相互作用の圧力微分の絶対値より大きい。非金属性 NEPCO 効果はケース B に対応する。

しかしながら、非金属性 NEPCO 効果の起源は貧弱にしか理解されていない。今までに二つの物質が非金属性 NEPCO 効果を示すことが知られていて、それらは完全に Co^{2+} が四面体位置を占めている。この位置が完全に占められているのが重要かどうかを調べるために、 VCo_2O_4 の研究を行った。この物質は部分的(約88%)に四面体位置を Co^{2+} が占めていることが知られている。だからこのキュリー温度は正の圧力微分を持つことが期待される。

このバナジウムを含んだスピネルについては、Reuter など(1959)が最初に電気抵抗の測定を報告した。Bernier と Michel(1963)は結晶学的また磁化率の測定をして、陽イオンの分布は $((V^{4+}_{1-n}Co^{2+}_n)[V^{4+}_nCo^{2+}_{2-n}]O_4)$ で、 $n=0.88$ であることを報告した。ここで、() は四面体的 A 位置、[] は八面体的 B 位置である。すなわちこれは部分逆スピネルである。温度を下げると急激に自発磁化が大きくなり139K で最大に達し、更に温度を下げると補償温度($T_{cp}=70K$)で合成磁気モーメントは零になる。(Menyuk 等 1960)

今回の研究の出発原料は Co_3O_4 (99.999%) と V_2O_5

(99.996)である。 CoO は Co_3O_4 をアルミナルツボで $-\log(pO_2/MPa)=6.00$ (pO_2 は酸素分圧), 1473K で22h 熱して作成した。 V_2O_5 は V_2O_5 をまず水素気流中で723K, 2h 次に1073K, 2h 処理して作成した。 CoO , V_2O_5 と V_2O_5 を 8:1:1 のモル比でメノウ乳鉢の中でアセトンと共に混合し、リング状に $0.13GN\ m^{-2}$ でプレスした。シリカチューブの爆発を防ぐため、室温で窒素気流中で約1d 乾燥させた。次に真空にしたシリカチューブにシールした。シールした試料は823K で70-77h 次に1323K で51-52h 加熱した。試料 C は炉中冷却(炉中冷却の緩和時間は2.8h)し、試料 D は水中に急冷した。

高圧力下での透磁率の測定はピストンシリンダー型装置を用いて行われた。圧力媒体として 1-pentene ($CH_3CH_2CH_2CH:CH_2$) を用いてエポキシシール型セルを使用した。用いたピストンシリンダー型装置はクランプ型ではなく、ガスケットがなく低温でも移動できるピストンを持ったものである。キュービックアンビル型、ベルト型、ブリッジマン型、ドリッカーマー型高圧装置などはアンビルとシリンダーを強化するためにガスケットが用いられている。これらのガスケットを使用するものは低温での圧力の精度が、ピストンシリンダー型高圧装置より劣る。なぜなら油圧ラムからの力がガスケットで吸収され、従って低温での圧力補正が大きくなるからである。またクランプ型装置の場合も圧力補正が低温で大きくなる。

焼結体のリング(外径: 7.8-8.1mm, 内径: 3.8-3.9 mm, 厚さ: 2.5-2.7mm)に400回コイルを巻いて10kHz の電流を流してコイルの自己インダクタンスを測定した。この自己インダクタンスは透磁率に比例する。デジタル LCR メーター(Ando, model AG4311B)を用い約 $300Am^{-1}$ (~ 4 Oe) の交流磁場中で自己インダクタンスを測った。またデジタル電圧計(Keithley, model 182)で試料に接触させたクロメルアルメル熱電対の起電力を測定した。これらの測定器は GP-IB を用いパソコンで制御された。83K で白金抵抗温度計でこの熱電対を修正し起電力の圧力補正も行った。自然昇温過程 ($1.5-0.3K\ min^{-1}$) で測定を行った。

試料 C (炉中冷却) の 0.81GPa での比透磁率(試料の透磁率を真空の透磁率で割ったもの)の温度変化を Figure 6.4 に示す。試料 C と試料 D (急冷) についてホブキンソン効果による鋭いピークが観測された。ホブキンソン効果のメカニズムは十分には理解されていない。キュリー温度は比透磁率-温度曲線の急激に減少している部分の接線と高温側の直線部分との交点から求めた。ホブキンソン温度はホブキンソン効果が最大にな

る温度である。

Figure 6.5に試料Cのキュリー温度の圧力変化を示す。 VCo_2O_4 のキュリー温度の圧力微分は正である。 VCo_2O_4 について最小自乗法を用いて次の関係式が得られる。

試料C：

$$T_C/K = (171.9 \pm 0.09) + (6.0 \pm 0.1)p/\text{GPa}. \quad (6.1.3.1)$$

試料D：

$$T_C/K = (159.33 \pm 0.07) + (4.2 \pm 0.1)p/\text{GPa}. \quad (6.1.3.2)$$

試料Cのホプキンソン温度は圧力が大きくなると高くなる (Figure 6.6) ホプキンソンピークが出現するかどうかは自発磁化と一次磁気異方性定数の温度変化に依存する。 VCo_2O_4 について最小自乗法を用いて次の関係式が得られる。

試料C：

$$T_H/K = (160.13 \pm 0.08) + (5.79 \pm 0.08)p/\text{GPa}. \quad (6.1.3.3)$$

試料D：

$$T_H/K = (158.04 \pm 0.09) + (4.3 \pm 0.1)p/\text{GPa}. \quad (6.1.3.4)$$

スピネル型フェリ磁性酸化物について、室圧で、キュリー温度とホプキンソン温度との経験的關係式が知られていて、

$$T_H/K = (5 \pm 3) + (0.92 \pm 0.02)T_C/K. \quad (6.1.3.5)$$

また、キュリー温度の圧力微分とホプキンソン温度の圧力微分との間には次の経験的關係式が知られている。

$$(dT_H/dp)/K \text{ GPa}^{-1} = (0 \pm 0.2) + (0.74 \pm 0.05)(dT_C/dp)/K \text{ GPa}^{-1}. \quad (6.1.3.6)$$

式(6.1.3.5)から、予言される T_H の値は試料CとDについてそれぞれ $163 \pm 7 \text{ K}$ と $150 \pm 5 \text{ K}$ である。試料CとDについて予言された値はそれぞれ 9 K と 4 K だけ実験値より小さい。式(6.1.3.6)から、予言される T_H/dp の値は試料CとDについてそれぞれ $4.4 \pm 0.5 \text{ K GPa}^{-1}$ と $3.1 \pm 0.5 \text{ K GPa}^{-1}$ である。試料CとDについて予言された値はそれぞれ 1.4 K GPa^{-1} と 1.2 K GPa^{-1} だけ実験値より小さい。

結論として、この物質は四面体位置の占め方からの予想されたように正の圧力微分を示した。

6.2 高圧力下での物性研究における圧力媒体

本節では圧力媒体(1-pentene とメタノール-エタノール)の融点の 2 GPa までの圧力依存性³⁾について述べる。

近年低温(室温以下)高圧力下での研究が増え続けている。磁氣的、電氣的、光学的などの物性の研究では低温高圧力下での良い圧力媒体を必要とする。応力と圧力の影響の差異の例として、酸化マンガ(MnO , マンガノサイト)の磁氣的性質がある。この物質では、磁気転移点への圧力の影響は、結晶の $[111]$ の方向に沿

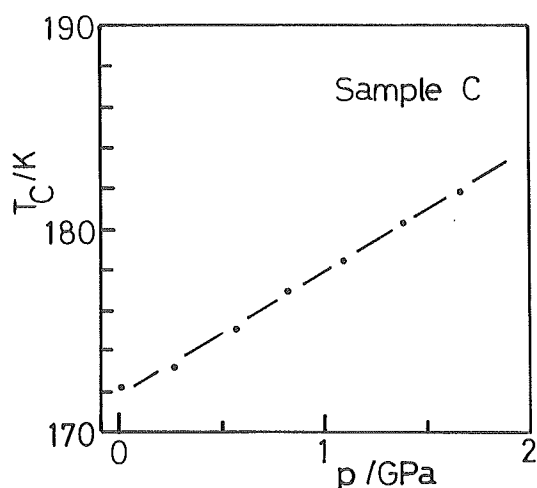


Figure 6.5. Change in Curie temperature with pressure for VCo_2O_4 (sample C).

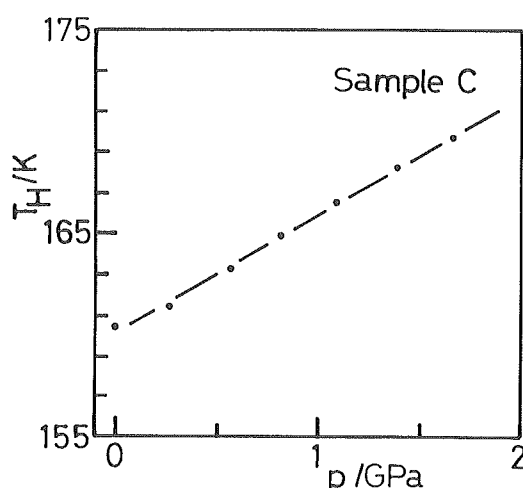


Figure 6.6. Hopkinson temperature versus pressure for VCo_2O_4 (sample C).

った応力の影響より0.091倍だけ小さいことが知られている。すなわち測定値のオーダーさえも変わってしまう。

メタノール-エタノール(Piermarini 等, 1973)や1-pentene ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$) (Tamura, 1982)は圧力媒体として良く知られている。これらは極性分子であって永久電気双極子を持っている。一般に極性分子では融点で誘電率の異常がある。今回の研究ではメタノール, エタノール, 4:1メタノール-エタノール, 1-pentene について高圧力下で誘電率を測定し, 高圧力下での融点を求めた。

有機化合物である 1-pentene ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$) (融点(mp)108K, 沸点(bp)303K), メタノール (CH_3OH , >99.0%, mp 175.4K, bp 337.8K), エタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 99.5%, mp 158.7K, bp 351.5K)そして4:1メタノール-エタノール混合物の誘電率を測定した。

高圧力下での誘電率の測定はエポキシシールセルを用いピストンシリンダー型高圧装置で行われた。静電容量測定のための電極は真鍮(直径8mm, ギャップ0.04-0.06mm)で作られた。電極のギャップの大きさは空気の静電容量から求めた。静電容量はギャップ中の誘電率に比例する。 $2 \times 10^4 \text{ Vm}^{-1}$ の電場で1kHz, 10kHz, 100kHzの周波数でデジタルLCRメーター(Ando model AG-4311B)で測定した。電極に接触させたクロメルアルメル熱電対の起電力をデジタル電圧計(Keithley model 182)で測定した。これらはGP-IBを用いてパソコン(NEC model PC-H98-U90)で制御された。83Kで白金抵抗温度計でこの熱電対を校正し起電力の圧力補正も行った。自然昇温過程($1.5\text{--}0.3 \text{ Kmin}^{-1}$)で測定を行った。

Figure 6.7にメタノールの0.40GPaでの比誘電率(試料の誘電率を真空の誘電率で割った値)の温度変化を示す。メタノール(極性分子)の誘電率は液体の時には大きく, 凍ったときには小さくなる。この理由は交番電場の中で液体の時は分子が近似的に自由に回転し, 固化したときにはほとんど回転しないからである。Figure 6.7から1kHz, 10kHz, 100kHzでの誘電率-温度曲線は融点(T_m)で異常を示している。メタノールが液体の時, 低い周波数の誘電率は高い周波数の時より大きいことが分かる。融点での異常は各圧力で観測され, その結果メタノールの融点-圧力曲線を得ることができた。

Figure 6.8にエタノールの0.23GPaでの誘電率の温度, 周波数変化を示す。エタノールの誘電率は融点で

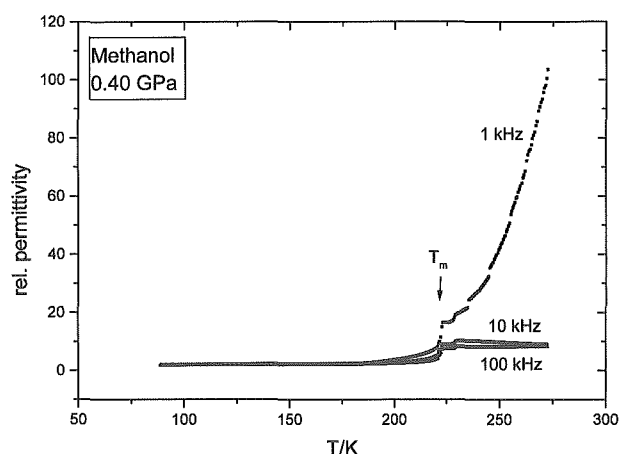


Figure 6.7. Variation of the relative permittivity (permittivity of the sample divided by the permittivity of vacuum) for methanol at 0.40 GPa.

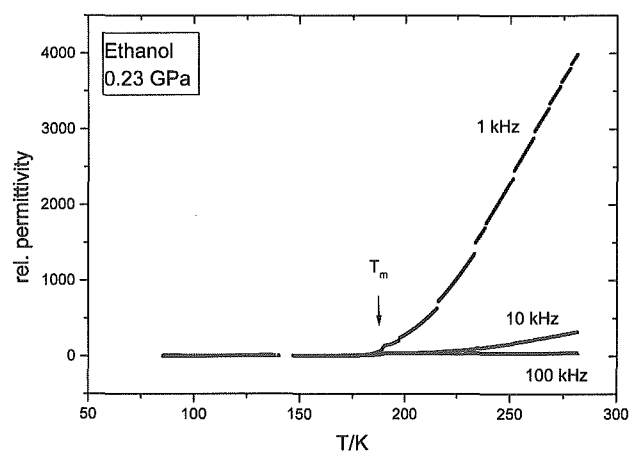


Figure 6.8. Temperature dependence of the relative permittivity for ethanol at 0.23 GPa.

異常を示している。

4:1 メタノール-エタノール混合物は室温での圧力媒体として良く用いられている。比誘電率は融点で急に大きくなっている (Figure 6.9)。1-pentene は低温(室温以下)での圧力媒体として良く知られている。

(Figure 6.10)に0.46GPaでのその比誘電率の温度変化を示す。これは複雑な振る舞いを示し, 比誘電率はメタノールやエタノールより液体の時に小さい。室圧での融点と曲線の形の比較から周波数が低い(1kHz)時の比誘電率のピークが融点に対応する。

Figure 6.11に1-pentene, 4:1メタノール-エタノール混合物, メタノール, エタノールの融点の圧力変化を示す。室圧での融点は108K(1-pentene), 153K(4:1メタノール-エタノール混合物), 159K(エタノール)そして175K(メタノール)であり, すなわち 1-pentene

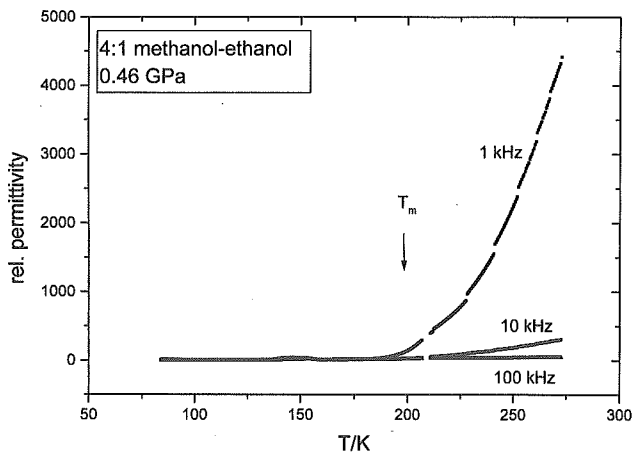


Figure 6.9. Temperature versus relative permittivity for the 4:1 methanol-ethanol mixture at 0.46 GPa.

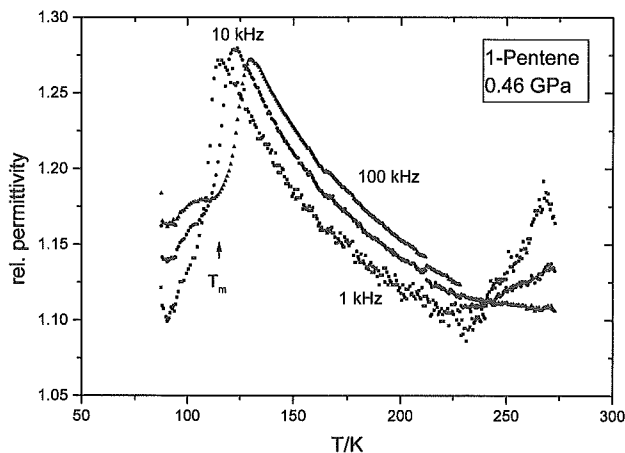


Figure 6.10. The relationship between temperature and relative permittivity for 1-pentene at 0.46 GPa.

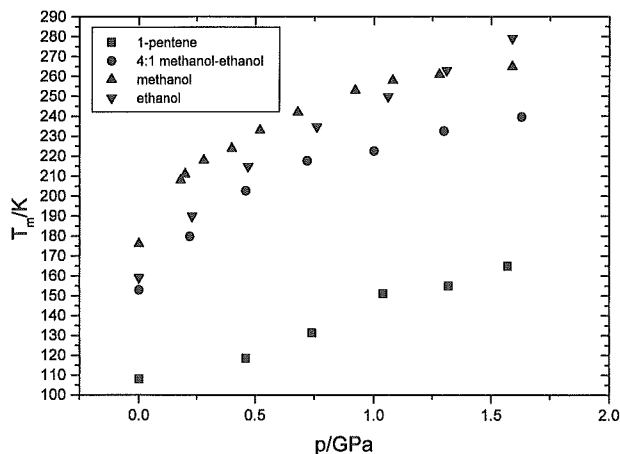


Figure 6.11. The relationship between pressure and the melting point for 1-pentene, the 4:1 methanol-ethanol mixture, methanol, and ethanol.

がこれらの物質の中で一番低い融点を持っている。
最小自乗法を用いて次の関係式が得られる。1-

pentene については

$$T_m/K = (105.5 \pm 3.2) + (38.2 \pm 3.2)p/\text{GPa},$$

$$SD = 4.2\text{K} \quad (6.2.1)$$

4:1 メタノール-エタノール混合物については

$$T_m/K = (152.5 \pm 1.9) + (151 \pm 11)p/\text{GPa}$$

$$+ (-109 \pm 17)(p/\text{GPa})^2 + (30.0 \pm 7)(p/\text{GPa})^3,$$

$$SD = 2.0\text{K} \quad (6.2.2)$$

メタノールについては

$$T_m/K = (179.9 \pm 2.8) + (156.8 \pm 16.1)p/\text{GPa}$$

$$+ (-111.6 \pm 23.9)(p/\text{GPa})^2 + (29.5 \pm 9.8)(p/\text{GPa})^3,$$

$$SD = 3.2\text{K} \quad (6.2.3)$$

エタノールについては

$$T_m/K = (158.9 \pm 0.5) + (158.4 \pm 3.3)p/\text{GPa}$$

$$+ (-100.3 \pm 5.0)(p/\text{GPa})^2 + (30.3 \pm 2.1)(p/\text{GPa})^3,$$

$$SD = 0.6\text{K} \quad (6.2.4)$$

ここで T_m は融点, p は圧力, SD は標準偏差である。

圧力-融点相図を 1-pentene, 4:1 メタノール-エタノール混合物, メタノール, エタノールについて Figure 6.11 に示す。エタノールとメタノールの曲線は約 1.3 GPa で交差する。1.3 GPa 以下ではエタノールの融点はメタノールの融点より低い, 1.3 GPa 以上ではエタノールの方が高くなる。4:1 メタノール-エタノール混合物の融点は 1-pentene より高く, エタノールあるいはメタノールよりは低い ($p < 2\text{GPa}$)。室圧でグリセリンのように凍る 1-pentene は低温での圧力媒体として用いるのに適している。室温ではメタノールは 8.6 GPa, 4:1 メタノール-エタノール混合物は 10.3 GPa で凍る。

結論として, 1-pentene はこれらの物質のなかで, 圧力-温度相図において一番広い領域を持っている。それは低温高圧下で良い圧力媒体である。1-pentene の融点は 2 GPa で 182 K, 室圧で 108 K である。

参考文献

- 1) S. Tamura, *High Temp.-High Press.* **29** (1997) 731.
- 2) S. Tamura, *High Temp.-High Press.* **31** (1999) 123.
- 3) S. Tamura, *High Temp.-High Press.* **31** (1999) 127.

第7章 RIETAN-2000のLe Bail 解析機能の検証と *ab initio* 構造解析

7.1 粉末回折パターン分解法 (Le Bail 法)

リートベルト法¹⁾に代表される構造精密化法は他の粉末回折データ処理に比べかなり大がかりで、解析技術の習得にはかなりの労力が必要となる。その原因として、単結晶回折データに比べ情報量の乏しい粉末回折データを対象とし、プロファイル・格子・構造パラメーターなどを非線形最小二乗法により一挙に精密化しなければならないという、データ処理の本質的な難しさが挙げられる。しかし、実際の粉末回折の利用状況を見ると、大半のユーザーにとっては既知物質の回折パターンとの比較やサーチ・マッチなどによる同定といった、結晶構造との関連性の薄い用途が大半だといってよい。格子定数、ピーク位置、相対ピーク強度がわかれば、たとえ結晶構造を知らなくとも同定できることから、より簡便なデータ処理法の普及が望まれる。こういった同定用の情報を得るための粉末回折データ解析法として、従来、局所プロファイル・フィッティング²⁾と Pawley 法³⁾が使われてきたが、わが国ではあまり普及していない。しかし、たとえば温度変化に伴う格子定数の変化などを決定する場合、構造モデルを必要としないこれらのパターン分解法は簡便かつ高速であり、利用価値が非常に高い。

近年の粉末X線回折装置の性能向上は著しく、欧米では入射側モノクロメーターを用いた粉末X線回折計が一般化しており、 $K\alpha_1$ ビームだけに単色化した高分解能強度データがルーチンに測定されている。また第三世代放射光施設が日本、アメリカ、ヨーロッパで稼働するようになり、非常に分解能の高い粉末回折データが短時間かつ任意の波長で得られるようになった。こうして測定された質の高いデータを用いれば、複雑な物質の構造解析が可能となる。*Ab initio* (非経験的) 構造解析は以前、単結晶X線回折の独擅場だが、粉末回折の分野でも未知構造が活発に解析されるようになってきた。

粉末回折データを用いた *ab initio* 構造解析を成功させるには、パターン分解により観測積分強度が高確度で抽出できることが前提条件となる。リートベルト解析の場合と同様、プロファイルの当てはめ能力が高いパターン分解法ほど有利である。Le Bail 法⁴⁾は1988年に Le Bail らにより考案された全粉末回折パターン分

解法である。Pawley 法³⁾と異なり、個々の反射の積分強度を最小二乗法で精密化しないのが特徴で、計算が速く、負の積分強度が求まらないという利点をもつ。選択配向や粗大粒子の効果を考慮せずに格子定数を精密化できるので、薄膜や粒成長した試料などの回折データから格子定数を求める際には非常に有効である。

Le Bail 解析からは、積分強度以外に精密化された格子定数とプロファイル・パラメーターも求まる。これらは粉末試料の同定において基本的に重要な情報で、Powder Diffraction File (PDF) のようなデータを収集するためのルーチンワークにおける利用価値が高い。またリートベルト解析の初期過程において、Le Bail 法で求めたプロファイル・格子パラメーターの値を初期値とすれば、構造パラメーターの精密化に専念でき、解析が順調に進行する可能性が増す。

本研究では、多目的パターン・フィッティングシステム RIETAN-2000⁹⁾に新たに組み込んだ Le Bail 解析機能の有効性を検証し、その応用を試みた。その結果、RIETAN-2000は同じ機能をもつ他のソフトウェアに比べプロファイル・フィットの能力が高く、*ab initio* 構造解析にも十分役立つことが明らかとなった。

7.2 RIETAN-2000におけるLe Bail 解析

Le Bail 法では、空間群とおおよその格子定数のわかっている物質を対象として構造モデル抜きで尺度因子・プロファイル・バックグラウンド・格子パラメーターを精密化し、各サイクル終了後に Rietveld¹⁾の観測強度分配式に基づき“観測”積分強度 I_K (“o”) を近似的に求める：

$$I_K(\text{“o”}) = \sum_i y_{iK} Y_{iK} / \sum_j Y_{ij} \quad (7.2.1)$$

$$y_{iK} = s m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \Phi(\Delta 2\theta_{iK}) \quad (7.2.2)$$

ここで y_{iK} は測定点 i における観測ブラッグ反射強度、 Y_{iK} と Y_{ij} はそれぞれ反射 K , j のブラッグ反射強度の計算値、 s は尺度因子、 m_K は多重度、 F_K は結晶構造因子、 P_K は選択配向関数、 $L(\theta_K)$ はローレンツ・偏光因子、 θ_K はブラッグ角、 $\Phi(\Delta 2\theta_{iK}) = \Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ はプロファイル関数を表す。 \sum_i と \sum_j はそれぞれ反射 K に寄与す

る全回折点と y_B に寄与する全反射についての和を示す。こうして求めた I_K ("o") が次サイクルの計算積分強度 I_K (c) となる。

RIETAN-2000では、積分強度の初期値の求め方が異なる3種類のLe Bail解析(等分配法⁴⁾, Wilson統計による推定法¹⁰⁾, 部分構造導入法)が可能である。いずれの場合でも(拡張)分割pseudo-Voigt関数, 分割Pearson VII関数^{5,8,11)}と部分プロファイル緩和⁵⁻⁷⁾とを組み合わせることができる。RIETAN-2000におけるLe Bail解析のフローチャートをFig. 7.2.1に示す。

等分配法ではすべての反射に対するあるいは m_K の初期値を100とするので、尺度因子は任意の値に固定して解析することになる。このため、重なりが著しい反射や完全に重なった反射の積分強度は等分配(同然)となってしまう。Wilson統計による推定法では、式(7.2.2)の右辺に次の式を代入する。

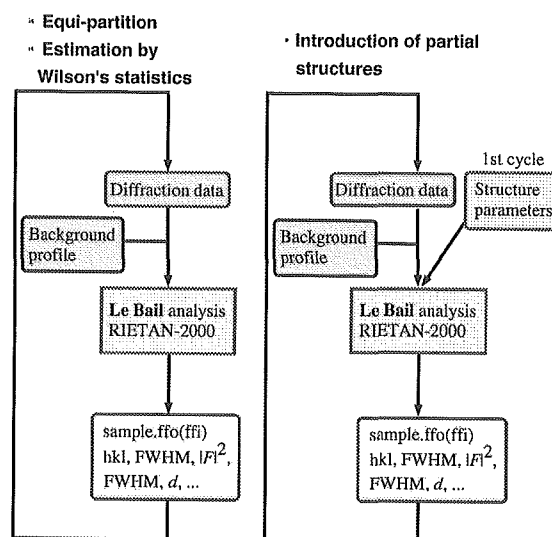
$$\frac{|F_K|^2}{\text{sm}_K P_K L(\theta_K) \sum_j \Phi(\Delta 2\theta_K)} = \{y(2\theta_K) - y_b(2\theta_K)\} / \quad (7.2.3)$$

ただし、 $y(2\theta_K)$ は $2\theta_K$ における観測強度、 $y_b(2\theta_K)$ は $2\theta_K$ におけるバックグラウンド強度を表す。式(7.2.3)の導入に伴い、 I_K (c) の初期値が回折データを多かれ少なかれ反映するようになるので、Le Bail法により求まる I_K ("o") は改善される。しかし *ab initio* 解析では、たとえ等分配法を用いたLe Bail解析の方でも直接法で位相問題を解く際に正解を与えることも少なくない。部分構造導入法を用いる場合は、既知の構造パラメータをもとに計算した I_K (c) を初期値として与える。この際、構造モデルに基づいて計算したパターンが観測パターンにできるだけ良く一致するように尺度因子の初期値を設定する。構造モデルを解析に取り込むことにより、部分的にはあるものの、結晶構造に関する情報が付加されることになる。

解析が終わるたびに sample.ffi (以後、sample は任意の試料名を表すものと約束する) というファイルが作成される。そこには h k l : 回折指数, FWHM : 半値全幅($^\circ$), $|F_o|^2$: 観測積分強度, d : 格子面間隔(\AA), $2\theta_K$: ピーク位置($^\circ$), Area : プロファイルの面積, I/I_o : 規格化されたピーク強度比が記述されている(Fig. 7.2.1下)。2回目以降の解析では、sample.ffi を sample.ffi と改名しておけば、このファイル中の $|F_o|^2$ を $|F_c|^2$ の初期値とすることができる。また、この sample.ffi は直接法プログラ *SIRPOW*¹²⁾ で直接読み込める。その例を以下に示す。

Top of a *.ffi file

> h k l	FWHM	$ F ^2$	d	2-th	Area	I/I _o
0 1 1	0.0519	18.1054	9.9556	3.983	29.9902	42.5
1 0 1	0.0522	25.2433	9.0057	4.404	34.2175	48.3
1 1 0	0.0524	16.2482	8.3500	4.750	18.9357	26.7
0 0 2	0.0526	115.138	7.8679	5.041	59.5719	83.0
1 1 1	0.0528	12.9688	7.3759	5.377	23.5899	33.0
0 1 2	0.0531	23.0675	6.7108	5.911	17.3692	26.7
0 2 0	0.0533	13.1055	6.4278	6.171	4.52691	6.3
1 0 2	0.0533	59.0070	6.3959	6.202	40.3612	56.1
0 2 1	0.0536	12.2156	5.9505	6.667	7.23333	10.0
1 1 2	0.0537	32.0247	5.7263	6.928	35.1254	48.5
1 2 0	0.0539	138.736	5.5474	7.152	71.4097	100.0
2 0 0	0.0539	36.0253	5.4910	7.225	9.08391	12.5
1 2 1	0.0541	28.8320	5.2318	7.584	26.4035	36.3
2 1 0	0.0543	2.695320E-6	5.0496	7.858	1.149801E-6	0.0



Top of a *.ffi file

> h k l	FWHM	$ F ^2$	d	2-th	Area	I/I _o
0 1 1	0.0519	18.1054	9.9556	3.983	29.9902	42.5
1 0 1	0.0522	25.2433	9.0057	4.404	34.2175	48.3
1 1 0	0.0524	16.2482	8.3500	4.750	18.9357	26.7
0 0 2	0.0526	115.138	7.8679	5.041	59.5719	83.0
1 1 1	0.0528	12.9688	7.3759	5.377	23.5899	33.0
0 1 2	0.0531	23.0675	6.7108	5.911	17.3692	26.7
0 2 0	0.0533	13.1055	6.4278	6.171	4.52691	6.3
1 0 2	0.0533	59.0070	6.3959	6.202	40.3612	56.1
0 2 1	0.0536	12.2156	5.9505	6.667	7.23333	10.0
1 1 2	0.0537	32.0247	5.7263	6.928	35.1254	48.5
1 2 0	0.0539	138.736	5.5474	7.152	71.4097	100.0
2 0 0	0.0539	36.0253	5.4910	7.225	9.08391	12.5
1 2 1	0.0541	28.8320	5.2318	7.584	26.4035	36.3
2 1 0	0.0543	2.695320E-6	5.0496	7.858	1.149801E-6	0.0

Figure 7.2.1. Flowchart of Le Bail refinement (upper) and an example of *.ffi (lower).

リートベルト解析では、直交多項式などでバックグラウンドを表現する。一方、Le Bail 解析では、積分強度に関して制約がないことから、反射の混み合う高角領域ではバックグラウンドの見積もり方がパターン分解の結果を左右すると予想される。そこでバックグラウンドの形状が複雑な有機化合物 $C_{22}H_{24}N_8O_8 \cdot HCl$ [空間群 $P2_12_12_1$; $a=10.9819(2)$ Å, $b=12.8555(2)$ Å, $c=15.7359(3)$ Å] の放射光回折データ (<http://www.cristal.org/SDPDRR/>) を解析してみた。この強度データはキャピラリーに試料を詰め込んだデバイ-シェラー型光学系を用い、波長 $\lambda=0.692$ Å で測定された。Le Bail 解析では等分配法で求めた $I_K(c)$ を初期値とし、プロファイル関数に (拡張) 分割型 pseudo-Voigt 関数を採用した。プロファイル計算範囲の設定については後で述べるが、ここでは y_{IK} が (ピーク位置でのブラッグ反射強度の計算値) $\times PC$ ($PC=0.01$) 以上となる 2θ 範囲とした。

バックグラウンド関数として11次のルジャンドル直交多項式を用いた Le Bail 解析の最終結果を Fig. 7.2.2a に示す。一見よくフィットしているように見えるが、高角領域の計算バックグラウンドの形状は波打っており、明らかに積分強度を過大に見積もっている。挿入図は低角領域におけるプロファイルの裾付近を示しているが、所々で観測値よりも計算バックグラウンドが高くなっている。RIETAN-2000では、一度この様な逆転現象のために $I_K(o)$ が負となった反射に対しては、 $I_K(o)$ を事実上ゼロに固定してしまうので、「敗者復活」はあり得ない。Fig. 7.2.2a の結果は、11次のルジャンドル直交多項式だけではバックグラウンドを十分に表現できないこと、反射が密集した領域ではバックグラウンドを機械的に見積もるのが困難なことを示している。

このようにフィットの難しいバックグラウンドとしては、キャピラリーや共存無定型物質による「こぶ」や重元素からの蛍光X線によるスローブが挙げられる。

RIETAN-2000には新たに複合バックグラウンド関数という手法を導入した。あらかじめ何らかの方法でバックグラウンドの形状を近似的に求めておき、各ステップの $2\theta_i$ とともに sample.bkg というファイルに記録し、RIETAN-2000に読み込ませる。これらの値にルジャンドル直交多項式を掛けたものが複合バックグラウンド関数である。近似的なバックグラウンドは他のプログラム (例えば PowderX¹³⁾) あるいは RIETAN に以前から装備されている離散バックグラウンドの補間機能を用いて決定する。複合バックグラウンド関数を

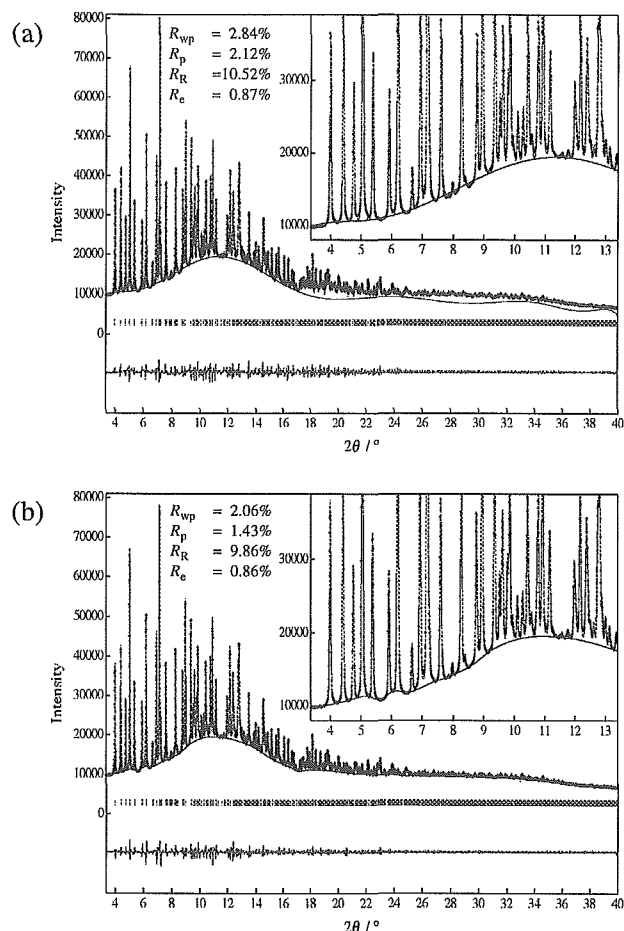


Figure 7.2.2. Le Bail-refinement (equi-partition method) patterns for the X-ray powder diffraction data of $C_{22}H_{24}N_8O_8 \cdot HCl$ at room temperature. Background functions: (a) 11th degree Legendre polynomial; (b) product of the background profile and 11th degree Legendre polynomial. Observed diffraction intensities are represented by plus (+) marks, and the calculated pattern by the solid line. Differences between the observed and calculated intensities are given near the bottom. Short vertical marks below the observed and calculated patterns indicate the positions of allowed Bragg reflections.

用いて Le Bail 解析を行った結果を Fig. 7.2.2b にプロットした。 R 因子が若干下がり、高角領域におけるバックグラウンドの見積もりが大幅に改善された。また低角領域でも細かい起伏に良くフィットしており、小さな反射の取りこぼしもなくなった。さらにプロファイルの当てはめの良くない反射5本に対し部分プロファイル緩和を適用することで、 R 因子がさらに改善される ($R_{wp}=1.6\%$, $R_p=1.2\%$, $R_R=8.08\%$) ことを確認した。

以上に述べた結果から、バックグラウンドをより高

確度で見積もることにより解析精度が大幅に向上することが明らかとなった。また段階的に部分構造を取り込むことの有効性も示された。複合バックグラウンド関数は、実験室系回折計だけでなく、放射光粉末回折で主流となっているキャピラリーに試料を充填したデバイ-シェラー型光学系でとくに威力を発揮する。

RIETAN-2000では、EXTRA¹⁰⁾と異なり、全回折パターンをいくつかの領域に分割することなく、一挙にLe Bail法で解析する。このためプロファイル・パラメーターには、リートベルト解析の場合と同様、真の値に近い初期値が必要となる。しかし、積分強度になんら制約が課せられないことから、反射の重なりが著しい物質では、プロファイルの計算範囲と積分強度との相関が非常に強まると予想される。そこで、開き角 1° のソーラスリットと可変型発散・散乱スリットを備えた θ : θ 走査型X線回折計(CuK α)により測定したゼオライトPb-LSX [$\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{Pb}_4\text{O}_{48}\cdot\text{H}_2\text{O}$; 空間群Fd $\bar{3}$; $a=25.2546(3)$ Å]の強度データを用い、このような相関関係を調べてみた。このゴニオメーターを使えば、X線の照射面積を常に一定に保つことにより、低角領域でS/N比、高角領域で強度統計が大幅に改善される。さらに低角反射でも対称性の高いプロファイルが得られるとともに、分解能が若干向上する。

テストの結果、初回の解析におけるPCの値がパターン分解の結果を大きく左右することが判明した。PCの値を0.005と0.08にしたときのパターン分解の結果をFig. 7.2.3に示す。PC=0.005の場合、プロファイルの裾が重なっている反射では積分強度がうまく分配されていない。残差カーブに注目すると、隣接する反射の積分強度の計算値が実測値から反対側にずれており、しかもプラス側とマイナス側の面積がほぼ等しくなっていることがわかる。これは最小二乗解析において連続的相関(serial correlation)¹⁴⁾が生じていることを表している。いったんこのような状況に陥ると、それ以上解析を進めても連続的相関は解消しなかった。一方、PC=0.08の場合は、積分強度の見積もりが大幅に改善された。プロファイルの裾はかなり高いレベルでうち切られるが、重なった反射の積分強度間の相関が激減するためである。この解析を出発点とし、徐々にPCの値を減らしながら解析を進めることでR因子が順調に低下していくことがわかった。

7.3 *Ab initio* 解析への応用

ここではRIETAN-2000によるLe Bail解析の応用で最も期待される*ab initio* 構造解析への試みについて

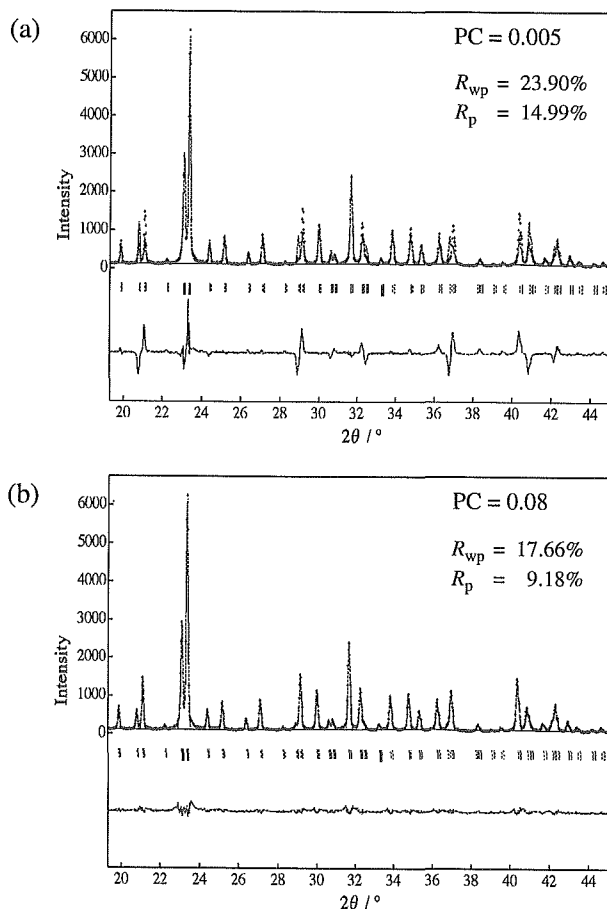


Figure 7.2.3. Le Bail-refinement (equi-partition method) patterns for Pb-LSX. (a) PC=0.005 and (b) PC=0.08.

その一例を述べる。

最近、われわれは非常に複雑な骨格トポロジーをもち、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ イオン、 Na^+ イオン、水分子を含む層状ケイ酸塩 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Na}_2[\text{Si}_{10}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\cdot 5.53\text{H}_2\text{O}$ (β -HLS)の構造(独立サイトの数:42)を非経験的に決定することに成功した¹⁷⁾。これらの物質は、新規マイクロポラス合成のための前駆体として興味を持たれ、近年活発に研究されている。しかしながら、結晶の安定性に乏しく構造が複雑なためゼオライトに比べ解析が難しいものとされている。

実験では上記のゴニオメーターによる特性X線で測定した強度データを用い、指数付けと消滅則の検討から予備的な空間群を $Cmmm$ 、格子定数 $a=22.8641(2)$ Å, $b=12.5388(2)$ Å, $c=12.4648(2)$ Åと決定した。Fig. 7.2.1のフローチャートに従って積分強度を得たのち、直接法によりSi, Oからなるレイヤーをなしている骨格構造を求めた。

部分的に得られた構造モデルを出発点としてRIETAN-2000によるリートベルト解析と最大エントロ

ピー法(Maximum Entropy Method: MEM)プログラム MEED¹⁸⁾との連携により、電子密度分布^{7,19)}を構築する。MEM の持つ情報推定能力を生かし、視覚化された電子密度分布イメージからモデル構築・修正を行い、リートベルト解析へフィードバックする。ここで骨格の Si 原子の局所情報を得るための NMR 測定や、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ イオンの挙動を調べるためのラマン測定の結果を総合し、最終的な空間群を $Cmmm$ の複合格子である $Amm2$ とした。そしてこの連携プロセスを、構造モデルと電子密度イメージが一致するまで行い最終的なモデルを決定した (Fig. 7.3.1)。このときのリートベルト解析結果を Fig. 7.3.2に示す。 R 因子は、部分プロファイル緩和の適応と, split atom モデルを用い, できるだけ MEM の結果とコンシステントになるようなモデルを構築することにより $R_{wp}=5.85\%$ ($R_e=5.51\%$), $R_p=3.86\%$, $R_b=1.25\%$ and $R_f=0.91\%$ と十分に低い値が得られた。

β -HLS の特徴として骨格構造はソーダライト (SOD) ケージを半分に割ったような, お椀状のジオメトリー

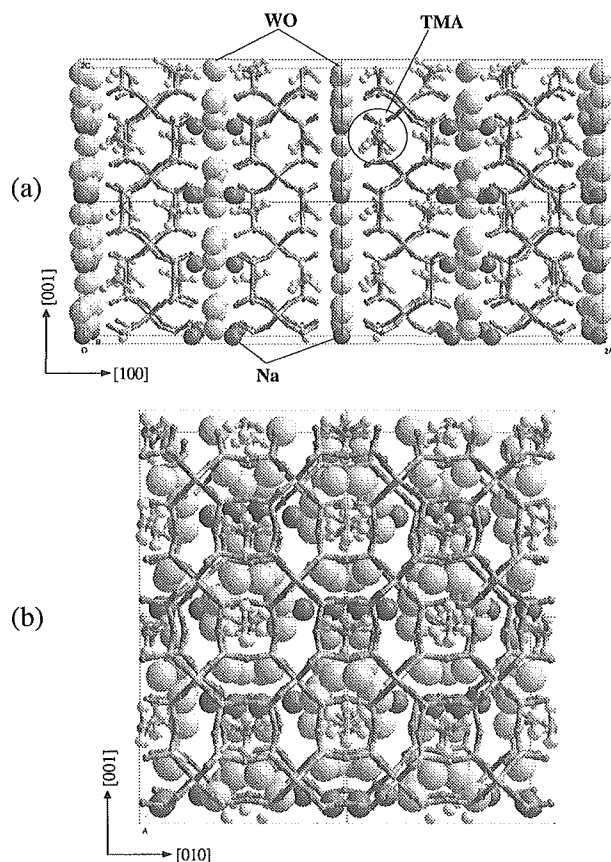


Figure 7.3.1. Perspective view of the final structural model for the HLS along the (a) [010] and the (b) [010] directions. TMA ions are incorporated into cup-shaped cages.

を持つ, まったく新しいレイヤー構造であることが明らかとなった。さらにそのお椀の中には, 図で示されるように鑄型分子である $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ イオンが取り込まれていた。シリケート層間には, Na^+ イオンと構造水としての水分子からなるハイドレートが挿入されていることが明らかとなった。

さらに電子密度に基づく構造精密化を可能とする MEM と連携した全回折パターン・フィッティング^{5,6,9)}を駆使し, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ イオン, Na^+ イオン, 水分子の不規則分布を電子密度レベルで捉えることにも成功した。回折強度データが本来含んでいる, 構造モデルに含まれない共有結合や不規則的な電子分布の情報を限界まで抽出していることを反映し, R 因子は更に改善し $R_{wp}=5.80\%$ ($R_e=5.57\%$), $R_p=3.71\%$, $R_b=1.04\%$, $R_f=0.86\%$ にまで達した。Fig. 7.3.3に c 軸方向から見た電子密度分布の 3 次元イメージを示す。シリケート層間を Na^+ イオン, 水分子からなるハイドレートが繋いでいる様子が鮮明に見て取ることができる。このことから, 骨格のシラノール基 ($\text{Si}-\text{O} \cdots \text{H}$) と層間の構造水とが水素結合していることが示唆され, 結晶の安定性は層間の Na^+ イオン, 水分子の分布に依存していることが予想される。また $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ イオンは任意の方向に対して rotational disorder となっていることも電子密度イメージから示された。

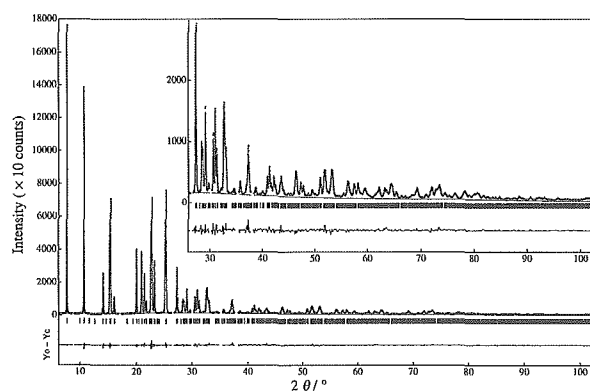


Figure 7.3.2. Rietveld-refinement patterns for the HLS. Observed diffraction intensities are represented by plus (+) marks, and the calculated pattern by the solid line. Differences between observed and calculated intensities are plotted near the bottom. Short vertical marks below the observed and calculated patterns indicate the positions of allowed Bragg reflections.

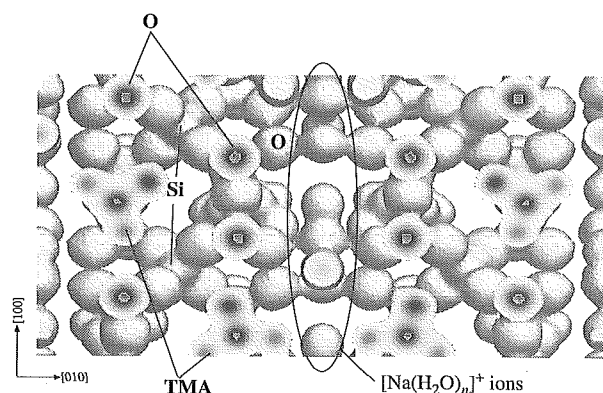


Figure 7.3.3. Electron-density image obtained after two REMEDY cycles. The orientation of methyl groups in TMA ions, Na^+ ions and H_2O molecules are clearly seen. The equi-density level was set at $0.4e/\text{\AA}^3$.

7. 4 考察

RIETAN-2000に組み込んだ Le Bail 解析機能について検証し、解析結果が回折データの質に依存することを明らかにした。バックグラウンドの表現法や PC の値に応じて、パターン分解の結果がかなり変化する。キャピラリーを用いたデバイ-シェラー型光学系は、選択配向を抑制でき、光学収差が少ないことから高分解能データの測定に適しており、放射光粉末回折では中心的な実験手法となっている。反面、試料による吸収を補正しなければならず、蛍光 X 線やキャピラリーからの散乱のためにバックグラウンドが「こぶ」状に高まってしまうという欠点もある。このようなデータを解析する際には、バックグラウンドがうまく表現されていないと、満足のいく解析結果が得られない。また、プロファイルの非対称性が顕著な場合は、強い反射の裾野に弱い反射が埋もれてしまう可能性が増す。バックグラウンドの見積もりばかりでなく、PC の設定も慎重に行うべきである。

湾曲グラフィットのモノクロメーターを使った一般的なブラッグ-ブレンターノ光学系の場合、 $K\alpha$ 二重線の影響により見かけの分解能が低下するので、バックグラウンドの見積もりがそれに伴って困難になる。EXTRA¹⁰⁾では、あらかじめ $K\alpha_2$ 反射を Rachinger の方法などで除去してから Le Bail 解析を行うが、プロファイルの裾が変形することから、このような回折データの加工はあまり好ましくない。RIETAN-2000では $K\alpha$ ビームで測定したデータをそのまま解析ができるので、強度データに手が加えられていない分だけ解析精度を向上させうる。しかし $K\alpha_2$ 反射の存在はバックグ

ラウンドのレベルを不明確にするので、できれば $K\alpha_1$ だけにビームを単色化して強度データを測定することが望ましい。

Le Bail 解析で求めた積分強度を用いた未知構造の解析では、比較的単純な構造の化合物ならば、かなりの高確率で正解が得られる。たとえ複雑な構造であっても、何らかの手段により部分構造さえ導き出せば、結晶化学的知見や化学組成に基づく構造モデル構築が可能となり、正しい構造へ到達する可能性が増す。また部分構造導入法を再帰的に用いれば、直接法による解析における R 因子が劇的に低下することが明らかとなった。これは、部分的であるにせよ位相を含めた構造情報が盛り込まれることに起因している。

一般に、観測積分強度の確度が高まるにつれ、構造モデルの確実性は増す。したがってプロファイル解析能力を高めることの意義は非常に大きい。RIETAN-2000のもつ高い当てはめ能力は、Le Bail 解析でも非常に有効であった。測定データについては、S/N 比と分解能が高く、バックグラウンドが低く、回折プロファイルの対称性が高い強度データが望ましいことは言うまでもない。

Le Bail 解析で得られたプロファイル・バックグラウンド・格子パラメーターを初期値にすることで、リートベルト解析の効率が高まることがわかった。実質的に構造・選択配向パラメーター以外のパラメーターは精密化過程でほとんど動かないので、順調に収束しやすくなる。

RIETAN-2000の Le Bail 解析機能は、*ab initio* 構造解析における I_h (“o”) の決定に十分役立つことが実証された。精密化するパラメーターが少なく、結晶学の知識がほとんど要求されないことから、ルーチンワーク的な同定にも適している。直接法を用いた *ab initio* 構造解析技術の進歩は、粉末回折の利用価値を大幅に高めたと言ってよい。粉末回折データを用いた未知構造解析技術は精密化パラメーターの精度や確度では単結晶 X 線解析に劣るものの、単結晶の合成できない新物質の構造決定などに大いに威力を発揮し続けるであろう。

7. 5 今後の課題

部分構造を導入した Le Bail 解析で求めた観測構造因子を用いた MEM 解析や、他の光学系をもつ X 線回折装置で測定したデータへの適用を予定している。現在、入射 Ge(111)モノクロメーターにより単色化した $K\alpha_1$ ビームを用い、平板、キャピラリーおよび透過法に

よる測定が可能な縦型3軸回折装置と、挿入光源による放射光を用い、受光側に長尺平行スリットおよびGeまたはSi(111)アナライザー結晶を備える回折装置(SPring-8, BL15XU)を製作中である。特性X線の簡便さと、輝度と平行性が極度に高く、しかも任意の波長を選択しうる放射光とをうまく使い分けた実験を計画している。RIETAN-2000のLe Bail解析機能はこれらの装置で測定したデータを高精度にパターン分解するのに常用していく考えである。また直接法だけでなくモンテカルロ法などを複合的に用いて、より確度の高い*ab initio*構造解析を試みる予定である。

参考文献

- 1) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).
- 2) 虎谷秀穂, “実験化学講座10回折,” 第4版, 丸善(1992), 5章.
- 3) G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.*, **14**, 357 (1981).
- 4) A. Le Bail, H. Duroy, and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 447 (1988).
- 5) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, and T. Ida, “Powder Diffraction,” ed. by S. P. Sen Gupta, Proc. Int. School Powder Diffr. (ISPD '98), Allied Publ., New Delhi (1998), Chap. 2.
- 6) 泉 富士夫, 池田卓史, 熊澤紳太郎, 鉱物学雑誌, **28**, 57 (1999).
- 7) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).
- 8) 泉 富士夫, 理学電機ジャーナル, **31**, No. 2, 17 (2000).
- 9) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto, and K. Oikawa, *Mater. Sci. Forum*, in press.
- 10) A. Altomare, M. C. Burla, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, and G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.*, **28**, 842 (1995).
- 11) H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.*, **23**, 485 (1990).
- 12) A. Altomare, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, and M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.*, **27**, 435 (1994).
- 13) C. Dong, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 838 (1999).
- 14) R. A. Young, “The Rietveld Method,” ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993), Chap. 1.
- 15) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, and R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 339 (1999).
- 16) R. J. Cernik, A. K. Cheetham, C. K. Prout, D. J. Watkin, A. P. Wilkinson, and B. T. M. Willis, *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 222 (1991).
- 17) T. Ikeda, Y. Akiyama, F. Izumi, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and T. Kodaira, *Chem. Mater.*, in press.
- 18) S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata, M. Sakata, and Y. Ishibashi, *J. Appl. Crystallogr.*, **26**, 453 (1993).
- 19) T. Ikeda, F. Izumi, T. Kodaira, and T. Kamiyama, *Chem. Mater.*, **10**, 3996 (1998).

第8章 残された課題と将来展望

本研究は当初は高温超伝導体用基板材料として始まった一連の希土類オルソアルミネートの研究であった。しかし、濃度消光という「常識」から光るはずはないと考えた TbAlO_3 の発光を見出し新たな展開を見せて第6研究グループ研究課題として採択され5年間研究を行った。希土類イオン中最も解析が困難な Tb^{3+} イオンについてエネルギー準位などの基礎物性を明らかにしたが、レーザ発振実験などを初めとして、なぜこの物質で濃度消光が弱いのかについての核心に迫る研究成果は得られていない。希土類オルソアルミネートは高温超伝導体用基板材料としては数々の優れた特性を持つが、双晶の存在が実用化の妨げとなってきた。光学顕微鏡下では双晶の存在しない結晶が得られたが、ミ

クロな双晶は依然存在していて結晶構造解析や電子分布に関する研究は進展しなかった。しかしながら磁場印加下でのチョクラルスキー法による単結晶育成に世界で初めて成功したことにより、酸化物単結晶育成に対する磁場印加効果の研究の端緒を開くことができた。

今後は独立研究の一環として濃度消光の問題解決に取り組む予定である。常温で極めて少ない濃度消光を示す物質は非常にまれであり、新たな光物性科学の進展に寄与できるような研究を行う必要がある。磁場印加下での単結晶育成は研究が始まったばかりであり、実験・理論の両面で今後の研究の進展が期待され、その結果新たな物質創製科学の展開と単結晶育成やガラス合成などの実用面での応用が期待できる。

第9章 研究成果

9.1 発表論文

- M. Sekita and T. Ando, "Instrumentation for the SFG experiments at NIRIM", *Proceedings of the 4th NIRIM International Symposium on Advanced Materials*, p.251, NIRIM, 1997.
- T. Ando, T. Aizawa, K. Yamamoto, M. Sekita, M. N. -Gamo, and Y. Sato, "Optical and Electron vibration Spectroscopies of Hydrogen Chemisorption on Diamond", *Proceedings of the 4th NIRIM International Symposium on Advanced Materials*, p. 249, NIRIM, 1997.
- M. Nishitani-Gamou, T. Ando, K. Yamamoto, K. Watanabe, P.A. Denning, Y. Sato, and M. Sekita, "A nondiamond phase at the interface between oriented diamond and Si(100) observed by confocal Raman spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1530 (1997).
- Y. Miyazawa, S. Morita, and H. Sekiwa, "Flow in oxide melts in a high magnetic field", *J. Cryst. Growth* **166**, 286 (1996).
- S. Morita, T. Watanabe, M. Funayama, Y. Miyazawa, and M. Sekita, "The growth of $(\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x})\text{AlO}_3$ single crystals by the Czochralski method", *J. Cryst. Growth* **166**, 370 (1996).
- 赤羽隆史, 「高効率陽電子減速材の開発」, 原子力工業 **42**, 62 (1996).
- Z. Tang, M. Hasegawa, T. Chiba, M. Saito, Z.Q. Li, R.T. Fu, T. Akahane, Y. Kawazoe, and S. Yamaguchi, "Anisotropy in the positron 2D Angular Correlation of Annihilation Radiation for Singly Negative Divacancies in Si", *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2236 (1997).
- M. Sekita, Y. Miyazawa, and M. Ishii, "Stark splitting scheme and an induced emission cross section of TbAlO_3 ", *J. Appl. Phys.* **83**, 7948 (1998).
- 宮沢靖人, 「酸化物の磁場印加チョクラルスキ法」, セラミックス, **32**, [10], 853 (1998).
- S. Tamura "No NEPCO effect in the pressure dependence of the Curie temperature of spinel-type VCo_2O_4 " *High Temp.-High Press.* **29**, 731 (1997).
- T. Chiba, M. Hasegawa, Z. Tang, T. Akahane, A. A. Manuel, M. Saito, H. Sumiya, E. Kuramoto and M. Takenaka, "Positron 2D-ACAR Study on Diamonds: Perfect Crystals and Defects", *Mater. Sci. Forum*, **255-257**, 521 (1997).
- Z. Tang, M. Hasegawa, T. Chiba, M. Saito, H. Sumiya, Y. Kawazoe, and S. Yamaguchi, "Electron momentum distributions in elemental semiconductors probed by positrons", *Phys. Rev.* **B57**, 12219 (1998).
- 南川弘行, 高橋紘一郎, 宮沢靖人, 「磁場印加による酸化物ガラス融液の挙動」, 日本セラミックス協会論文誌 **106**, 1114 (1998)
- C.J. Jing, N. Imaishi, S. Yasuhiro, and Y. Miyazawa, "Three dimensional numerical simulation of spoke pattern in oxide melt", *J. Cryst. Growth* **200**, 204 (1999).
- M. Isobe, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, J.-Q. Li, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, T. Matsumoto and H. Hayakawa, "Structural and Electrical Properties under High Pressure for the Superconducting Spin-Ladder System, $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+}$ ", *Advanced Materials '98*, NIRIM (1998), pp. 233-236.
- Y. Yoshida, Y. Kubozono, T. Urakawa, H. Maeda, S. Kashino, Y. Murakami, T. Ohta, F. Izumi, K. Yamada and Y. Furukawa, "Temperature Dependence of Atomic Displacements in Superconductor $\text{K}_2\text{RbC}_{60}$ ", *Solid State Commun.*, **105**, 557 (1998).
- T. Hanada, F. Izumi, Y. Nakamura, O. Nittono, Q. Huang and A. Santoro, "Neutron and Electron Diffraction Studies of ZnGa_2Se_4 ", *Physica B (Amsterdam)*, **241-243**, 373 (1998).
- T. Kamiyama, K. Oikawa, F. Izumi, M. Kosaka, H. Onodera, Y. Yamaguchi, M. Kasaya and K. Kojima, "TOF Neutron Powder Diffraction Studies on f-Electron Systems", *Physica B (Amsterdam)*, **241-243**, 376 (1998).
- N. Onoda-Yamamuro, N. Yoshida, R. Ikeda, K.

- Oikawa, T. Kamiyama and F. Izumi, "Crystal Structure and Molecular Motion of $[\text{Mg}(\text{D}_2\text{O})_6][\text{SnCl}_6]$ ", *Physica B* (Amsterdam) **241-243**, 463 (1998).
- K. Oikawa, T. Kamiyama, F. Izumi, B. C. Chakoumakos, H. Ikuta, M. Wakihara, J. Li and Y. Matsui, "Structural Phase Transition of the Spinel-Type Oxide LiMn_2O_4 ", *Solid State Ionics*, **109**, 35 (1998).
- N. Onoda-Yamamuro, H. Honda, R. Ikeda, O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Oikawa, T. Kamiyama and F. Izumi, "Neutron Powder Diffraction Study of the Low Temperature Phases of KNO_2 ", *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 3341 (1998).
- T. Takeda, M. Nagata, H. Kobayashi, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, T. Kamiyama, F. Izumi and A. W. Sleight, "High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Metal-Semiconductor Transitions in the $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ -Pyrochlore", *J. Solid State Chem.*, **140**, 182 (1998).
- 池田卓史, 泉 富士夫 "特性 X 線粉末回折による構造解析の限界に挑む", 技報 (マック・サイエンス), **10** [1] 22 (1998).
- F. Izumi, "Recent Advances in the Rietveld-Analysis Program Rietan", Newsletter of the Commission on Powder Diffraction, International Union of Crystallography, No. 20, 22 (1998).
- F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda and T. Ida, "Structure Refinement by Rietveld Analysis and MEM-Based Whole-Pattern Fitting under Partial Profile Relaxation", *Proc. Int. School on Powder Diffr.* (Allied Publishers, New Delhi, 1998).
- T. Mochiku, M. Nakahara, E. Abe, T. Kamiyama, H. Asano, K. Hirata and F. Izumi, "Crystal Structure of $\text{Sr}_{1.9}\text{Nd}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_8$ and $\text{Sr}_2(\text{Nd}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{NbO}_{10}$: $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+}$ -Related Compounds with NbO_6 Octahedron", *Advances in Superconductivity X*, p. 339 (Springer, Tokyo, 1998).
- T. Ikeda, F. Izumi, T. Kodaira and T. Kamiyama, "Structural Study of Sodium-Type Zeolites LTA by Combination of Rietveld and Maximum-Entropy Methods", *Chem. Mater.* **10**, 3996 (1998).
- T. Sasaki, F. Kooli, M. Iida, Y. Michiue, S. Takenouchi, Y. Yajima, F. Izumi, B. C. Chakoumakos and M. Watanabe, "A Mixed Alkali Metal Titanate with the Lepidocrocite-Like Layered Structure. Preparation, Crystal Structure, Protonic Form, and Acid-Base Intercalation Properties", *Chem. Mater.* **10**, 4123 (1998).
- Y. Xiao, S. Hayakawa, Y. Gohshi, M. Oshima, F. Izumi, H. Okudera, H. Toraya and K. Ohsumi, "A Rietveld-Analysis Program for X-Ray Powder Spectro - Diffraction", *Powder Diffr.* **13** (1998).
- Y. Michiue, S. Takenouchi, T. Sasaki, M. Watanabe, F. Izumi, Y. Morii and Y. Shimojo, "Structural Study of Lithium Titanogallate Prepared by Ion Exchange via One-Dimensional Tunnel-Like Pathways", *Solid State Ionics* **113-115**, 471 (1998).
- Y. Idemoto, F. Izumi, Q. Huang, A. Santoro, M. Matsuzawa and N. Koura, "Effects of Sr Substitution on the T_c and Crystal Structure of $\text{Ti}_2(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", *High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials*, ed. by G. Van Tendeloo et al., p. 129 (Kluwer, Dordrecht, 1999).
- E. Goodilin, N. Khasanova, X.-J. Wu, T. Kamiyama, F. Izumi, S. Tajima and Y. Shiohara, "Phase Diagram and Structure-Related Studies of the Nd-Rich $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ Solid Solution", *High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials*, ed. by G. Van Tendeloo et al., p. 145 (Kluwer, Dordrecht, 1999).
- T. Takeda, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, F. Izumi, A. W. Sleight and A. W. Hewat, "Structure-Property Relationship of the Pyrochlore: Low-Temperature Structures of $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (= 0.00 and 0.05)", *J. Mater. Chem.* **9**, 215 (1999).
- A. Yamamoto, N. R. Khasanova, F. Izumi, X.-J. Wu, T. Kamiyama, S. Torii and S. Tajima, "Crystal Structure and Its Role in Electrical Properties of the Perovskite CaPbO_3 Synthesized at High Pressure", *Chem. Mater.* **11**, 747 (1999).
- Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa, T. Kamiyama, H. Asano and F. Izumi, "Crystal Structures of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$

- Ferroelectric Materials”, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1904 (1999).
- N.R. Khasanova, F. Izumi, T. Kamiyama, K. Yoshida, A. Yamamoto and S. Tajima, “Crystal Structure of the $(K_{0.87}Bi_{0.13})BiO_3$ Superconductor”, *J. Solid State Chem.* in press.
- 池田卓史, 泉 富士夫, “長尺ソーラースリットを搭載した粉末 X 線回折計とリートベルト解析プログラム RIETAN-98 の開発とその応用”, X 線分析の進歩30 集 (アグネ, 東京, 1999).
- S. Matsumoto, E.-Q. Xie and F. Izumi, “On the Validity of the Formation of Crystalline Carbon Nitrides, C_3N_4 ”, *Diamond Relat. Mater.*, in press.
- 泉 富士夫, 池田卓史, 熊澤紳太郎, “部分プロファイル緩和と最大エントロピー法を導入した粉末構造解析”, 鉱物学雑誌 **28**, 印刷中.
- F. Izumi and T. Ikeda, “A Rietveld-Analysis Program RIETAN-98 and its Applications to Zeolites”, *Mater. Sci. Forum*, in press.
- T. Kamiyama, S. Torii, K. Mori, K. Oikawa, S. Itoh, M. Furusaka, S. Satoh, F. Izumi, S. Ikeda and H. Asano, “High Resolution TOF Neutron Powder Diffractometer with Supermirror Guide”, *Mater. Sci. Forum*, in press.
- R. Kanno, A. Kondo, Y. Kawamoto, M. Tabuchi, G. Rousse, C. Masquelier, T. Kamiyama and F. Izumi, “The Relationships between Phases, Structures and Electrochemical Properties on Lithium Manganese Spinel”, *J. Power Sources*, in press.
- N. R. Khasanova, A. Yamamoto, F. Izumi, T. Kamiyama, X.-J. Wu, K. Yoshida and S. Tajima, “Superconductivity at 10.2 K in the K-Bi-O System”, *Advances in Superconductivity XI*, in press (Springer, Tokyo, 1999).
- R. A. Dilanian, F. Izumi, T. Kamiyama and K. Itoh, “Neutron Diffraction Study of the Phase Transition in $K_2Mn_2(SO_4)_3$ ”, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, in press.
- S. Tamura, “Effect of pressure on the compensation temperature of garnet-type $M_3Fe_5O_{12}$ ($M=Gd, Tb, Dy, Ho$)”, *High Temp.-High Press.* **31**, 123 (1999).
- S. Tamura, “Pressure dependence of the melting point of pressure-transmitting media (1-pentene and methanol-ethanol) obtained by permittivity measurements up to 2 GPa”, *High Temp.-High Press.* **31**, 27 (1999).
- S. Tamura, “Empirical correlations between the compressibility and the atomic radius or the cohesive energy for elements”, *J. Mater. Sci. Lett.* **18**, 1753 (1999).
- T. Ikeda, K. Mayazawa, F. Izumi, Q. Huang and A. Santoro, “Structural Study of the Aluminophosphate $AlPO_4-5$ by Neutron Powder Diffraction”, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, in press.
- T. Ikeda, O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Mori, S. Torii, T. Kamiyama, F. Izumi, S. Ikeda and S. Mae, “Neutron Diffraction Study of Carbon Dioxide Clathrate Hydrate”, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, in press.
- K. Mori, T. Kamiyama, H. Kobayashi, S. Torii, F. Izumi and H. Asano, “Crystal Structure of $Sr_3Fe_2O_7$ ”, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, in press.
- S. Torii, T. Kamiyama, K. Mori, K. Oikawa, S. Itoh, M. Furusaka, S. Satoh, S. Ikeda, F. Izumi and H. Asano, “Time of Flight Powder Diffractometer with Supermirror Guide”, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, in press.
- S. Kumazawa, S. Yamamura, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, F. Izumi and Y. Ishii, “Nuclear Density Distribution in KH_2PO_4 Determined by the Combined Software System REM-EDY”, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, in press.
- K. Oikawa, T. Kamiyama, F. Izumi, D. Nakazato, H. Ikuta and M. Wakihara, “Neutron and X-Ray Powder Diffraction Studies of $LiMn_{2-y}Cr_yO_4$ ”, *J. Solid State Chem.*, in press.
- F. Izumi, T. Ikeda, T. Sasaki and S. Kumazawa, “Disordered Distribution of K^+ ions and Residual Water Molecules Interlayered in $K_x \times (Ti_{2-x/3}Li_{x/3})O_4$ ($x=0.4$)”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
- R. A. Dilanian, A. Yamamoto, F. Izumi and T. Kamiyama, “Electric Conductivity and Crystal Structures of Li-Intercalated $La_{0.33}NbO_3$ ”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
- T. Ikeda, T. Kodaira, T. Kamiyama and F. Izumi, “Arrangement of Potassium Clusters in the Ferromagnetic Phase of Zeolite LTA”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.

- A. Yamamoto, W.-Z. Hu, F. Izumi and S. Tajima, "Effects of Carbonate Defects on the Superconductivity of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$ ", *J. Low Temp. Phys.*, in press.
- R. A. Dilanian, A. Yamamoto, F. Izumi and T. Kamiyama, "Crystal Structures and Resistivities of $\text{La}_{1/3}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 225 (2000).
- F. Izumi, T. Ikeda, T. Sasaki and S. Kumazawa, "Disordered Distribution of K^+ Ions Intercalated in $\text{K}_x\text{Ti}_{2-x/3}\text{Li}_{x/3}\text{O}_4$ ($x=0.8$)", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 253 (2000).
- F. Izumi, A. Yamamoto, N. R. Khasanova, S. Kumazawa, W.-Z. Hu and T. Kamiyama, "Novel Techniques of Neutron Powder Diffraction and Their Applications to Superconducting Oxides", 9th Jpn-US Workshop High- T_c Supercond., *Physica C* (Amsterdam) **335**, 239 (2000).
- 泉 富士夫, "統合パターン・フィッティングシステム RIETAN-2000を語る", 波紋, **10**[2], 2131 (2000).
- F. Izumi, "Rietveld Analysis and MEM-Based Whole-Pattern Fitting under Partial Profile Relaxation", *Rigaku J.* **17**, No. 1, 34 (2000).
- 泉 富士夫, "多目的パターン・フィッティングシステム RIETAN-2000", 理学電機ジャーナル **31** [2], 17 (2000).
- 泉 富士夫, 大橋直樹, "結晶の世界への応用 (III) 粉末回折データを用いた構造の精密化", セラミックス **35**, 1055 (2000).
- 泉 富士夫, 池田卓史, "多目的パターン・フィッティングシステム RIETAN-2000とその微細孔物質への応用", 日本結晶学会誌, **42**, 516 (2000).
- Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa, S. Goto, T. Kamiyama, H. Asano and F. Izumi, "Crystal Structure and Ferroelectric Properties of $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$)", *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **61**, 6559 (2000).
- Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Tauchi, T. Kamiyama, H. Asano and F. Izumi, "Structural Distortion and Ferroelectric Properties of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_9$ ", *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2749 (2000).
- M. Isobe, M. Onoda, T. Ohta, F. Izumi, K. Kimoto, E. Takayama-Muromachi, A. W. Hewat and K. Ohoyama, "Low-Temperature Crystal and Magnetic Structures of the Chain-Ladder Composite Material $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24+y}\text{O}_{41+z}$: Hole Redistribution and Antiferromagnetic Order", *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **62**, 11667 (2000).
- M. Isobe, M. Onoda, T. Ohta, F. Izumi, A. W. Hewat and E. Takayama-Muromachi, "Low-Temperature Structure and Hole Localization in a One-Dimensional Chain-Ladder Composite Material $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24+y}\text{O}_{41+z}$ ", *Physica C* (Amsterdam) **341-348**, 465 (2000).
- A. Yamamoto, W.-Z. Hu, F. Izumi and S. Tajima, "Superconducting and Structural Properties of Nearly Carbonate-Free $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$ ", *Physica C* (Amsterdam), in press.
- F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto and K. Oikawa, "MEM-Based Structure-Refinement System REMEDY and Its Applications", *Proc. 7th Eur. Powder Diffraction Conf., Mater. Sci. Forum*, in press.
- 池田卓史, 泉 富士夫, "RIETAN-2000の Le Bail 解析機能の検証と応用", X線分析の進歩 **32**, in press.
- Y. Ikemoto, T. Nakano, M. Kuno, Y. Nozue and T. Ikeda, "Insulating phase of potassium clusters arrayed in zeolite FAU", *J. Magnetism and Magnetic Mater.*, in press.
- F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W.-Z. Hu, A. Yamamoto and K. Oikawa, "MEM-Based Structure-Refinement System REMEDY and its Applications", *Mater. Sci. Forum*, in press.
- Y. Komatsu, H. Yamada, M. Sekita, and S. Enomoto, Synthesis of Chemical Separation for Metals Produced by the Multitracer Method, *RIKEN Accel. Prog. Rep.* **34**, in press.

9. 2 試料提供

関田正實, 宮沢靖人 平成11年10月12日 ウズベスキタン・タシュケント州立大学 テルビウムオルソアルミニート単結晶

9. 3 特許出願

宮沢靖人, 南川弘行 平成10年10月19日 特願兵10315404 「ガラスの製造法」

9. 4 授賞・表彰

宮沢靖人, 関田正實 注目発明(科学技術庁長官表彰) 平成8年4月13日 「テルビウムオルソアルミニート

ト並びにその製法」
宮沢靖人，高橋紘一郎 注目発明（科学技術庁長官表
彰） 平成11年 4 月13日 「ガラスの製造法」

関田正實 業績表彰（科学技術庁長官表彰） 平成12
年 5 月19日 「新発光材料 TbAlO_3 の発見とその日物
性研究」

発 行 日 平成14年 2 月28日

無機材質研究所研究報告書第119号
希土類オルソアルミネート

編集・発行 独立行政法人 物質・材料研究機構
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1 丁目 1 番
電 話 0298-58-5616
F A X 0298-55-2142
