

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2014PM0004 実験課題名 Title of experiment iMATERIA での PDF 解析の確立および検証と MEM を併用したイオン伝導性物質の結晶乱れの研究 実験責任者名 Name of principal investigator 樹神 克明 所属 Affiliation (独)日本原子力研究開発機構	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA (BL.20) 実施日 Date of Experiment Dec. 2-3, 2014

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
BaSn _{0.5} In _{0.5} O _{2.75} BaSn _{0.5} In _{0.5} O _{2.75} H _{0.5} La ₂ Ce ₂ O ₇

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)
Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p>試料を直径 6mm×高さ 40mm のバナジウム製試料キャピラリー中に密封後し、室温にて中性子回折実験を行った。中性子回折実験は、材料構造解析装置の背面バンクおよび 90 度バンク検出器を用いて実施し、得られた回折データについて、Z-Rietveld を用いてリートベルト法による結晶構造解析を行い、Z-MEM にて原子核密度分布解析を進めている。また、リートベルト解析結果を基に原子対相関関数解析・PDF 法によって局所結晶構造情報を得た。</p> <p>本実験結果の一例として、図 1 に水素イオン伝導性物質・BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75} のリートベルト解析結果を示す。上が水素導入前、下が水素導入後の回折パターンである。回折線強度比が変化していること、また、水素の比較的大きな非干渉性散乱因子に起因する若干のバックグラウンドの上昇が見取れることから、試料に水素が導入できたことが分かる。リートベルト解析の結果、BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75} の格子定数は水素導入</p> <div data-bbox="925 1635 1428 1937" data-label="Figure"> </div> <p>図1水素イオン伝導体 BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75+α} のリートベルト解析結果。a) 水素導入前、b) 導入後。</p>

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

前の $a = 4.16640(1) \text{ \AA}$ から導入後の $4.20607(8) \text{ \AA}$ へと 2.2%程度していたが、骨格自体は変化していないことが分かった。なお、水素の位置は $(0.5, 0, 0.227(6))$ 、占有率は $g = 0.0133(9)$ と求められた。

Preliminary な MEM 解析の一例として図には水素導入前後の $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の原子核密度分布を示す。今回の解析では、 $d = \text{約 } 0.84 \sim 4.25 \text{ \AA}$ の範囲の 25 本の回折線を用い、単位胞を $83 \times 83 \times 83$ のピクセルに分割した。図 2 では黄色で示した正の散乱長密度約 50 fm \AA^{-3} 、緑で示した負の散乱長密度約 $-0.05 \text{ fm \AA}^{-3}$ の場合の原子核密度分布を示している。水素導入前の試料では、Ba、Sn/In の核密度は球形になっているのに対し、酸素の核密度は $\{001\}$ 面に広がっているように見える。これは、計算機シミュレーション結果に見られた酸素の結晶位置の乱れに起因する可能性もある。水素導入後は、原子核密度は低いものの水素の密度分布が可視化できた。また、Ba、Sn/In の核密度は球形を維持しているが、酸素は $\{001\}$ 面上の軸方向に平行にその分布の広がりを見せている。これは、水素導入によって、酸素の結晶位置乱れが増大されたとも考えられるが、解析精度の影響も考えられる。現状では、MEM 結果は解析 d 範囲などによって変化してしまうなど種々の問題がある。今後、さらに約 $0.5 \text{ \AA} < d < 4.24 \text{ \AA}$ 程度の範囲まで広げて精密な解析を試みる予定である。

図 3 に PDF 解析に使用する散乱強度を示す。90 度バンクのデータが high- Q 領域で大きく曲がっている。背面バンクではそのような挙動を示さないので、試料に起因したものではなく、今のところ原因はわかっていない。今回は 90 度バンクの $Q < 18 \text{ \AA}^{-1}$ までの散乱強度データを用いて原子対相関関数 (PDF: $G(r)$) を導出した。

図 4 に $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ とその水素導入試料で得られた $G(r)$ を示す。 $r < 1.5 \text{ \AA}$ の領域で $G(r)$ の振動がみられる。この原因としては、これは吸収補正や、さらに水素導入後の試料では非干渉性散乱の補正が不正確である可能性がある。2つの試料の $G(r)$ を比較すると、水素を導入した試料ではいくつかの対相関ピークがわずかではあるがブロードになっており、水素導入によって局所構造に歪みが現れた可能性が示唆される。図 5 は水素導入前の試料の $G(r)$ を平均構造モデルでフィットした結果である。まだ preliminary な結果であるが、 $G(r)$ はおおまかには平均構造と一致しているように見える。現在、リートベルト解析/MEM 解析の結果を踏まえて、詳細な解析を進めている。

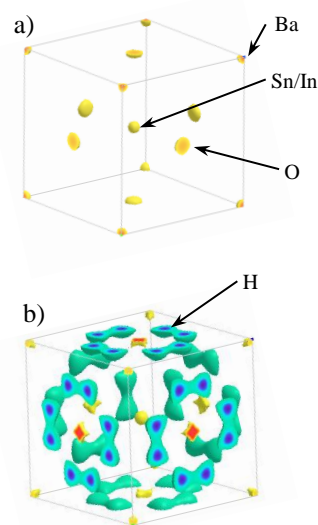


図2 Rietveld/MEM 解析によって得られた $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75+\alpha}$ の原子核密度分布。a) 水素導入前、b) 水素導入後。

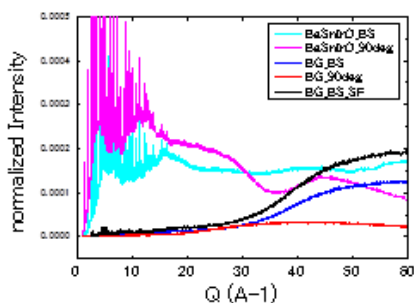


図 3 中性子波長に対する中性子散乱強度

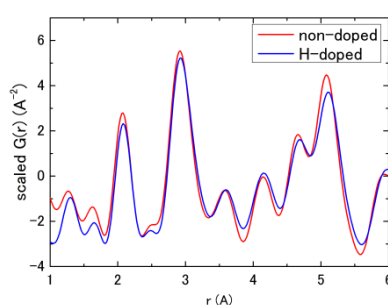


図 4 $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の(赤)および水素導入試料(青)で得られた PDF。

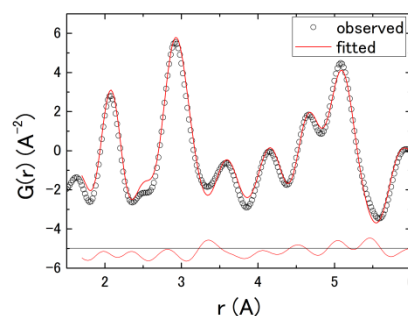


図 5 $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ の PDF を平均構造でフィットした結果 (赤線)。