

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report 平成25年3月3日
課題番号 Project No. 2012BM0017 実験課題名 Title of experiment 中性子産業利用促進のためのデモンストレーション実験(2) 実験責任者名 Name of principal investigator 石井慶信 所属 Affiliation (一財)放射線利用振興協会	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA / BL20 実施日 Date of Experiment 平成24年12月7日

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. ① 標準シリコン粉末 化学式:Si ② ルチル型二酸化チタン・アナターゼ型二酸化チタンの混合粉末 化学式:TiO <sub>2</sub>
--

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. 1. はじめに 放振協では、企業の中性子ビーム利用を希望される方々を対象に、利用計画の立案、中性子実験、データ解析、評価等の技術支援を行う「中性子ビーム実験サービス」を開始している。本サービスを利用することで、企業の方々が時間の有効利用が図ることが出来るので、研究開発のスピードアップに繋がると考えている。 前回の実験に引き続き、陽子ビーム加速器調整に起因して中性子の発生が断続的にストップしたことにより割り当てマシンタイム枠内で測定できなかった2試料の中性子回折測定を行う。本実験では、 ① 標準 Si 粉末試料の中性子回折測定・解析を行い、これから得られる格子定数などの基本的データを検討し、装置の校正など測定データ信頼性の把握 ② ルチル型・アナターゼ型の2相混合 TiO <sub>2</sub> 粉末試料について、相分離の解析技術の向上を目指し、中性子ビーム実験サービスを希望される方々へ支援するための基礎技術を磐石にする。
---

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

### 2. 実験

#### 1) 標準 Si 粉末試料の中性子回折強度測定

実験に用いた標準 Si 試料は、NIST から供給されている SRN640c である。この試料の諸元は、格子定数:  $5.4311946 \pm 0.0000092 \text{ \AA}$  ( $22.5^\circ\text{C}$ )、温度係数:  $2.581 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、平均結晶粒径:  $1.4 \mu\text{m}$ 、である。この Si 粉末を  $6^\circ\text{V}$  製試料ホルダーに充填し(充填密度:  $0.67 \text{ g/cc}$ )、茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA/BL20) を用いて中性子回折測定を行った。計測時間は 20 分間であり、測定温度は室温であった。測定中に試料温度をモニターしていないので正確な温度は不明であるが、試料の温度を  $25^\circ\text{C}$  と仮定すると、標準 Si の格子定数は  $a=5.431230 \text{ \AA}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) となる。以下、この値を用いる。

#### 2) ルチル型・アナターゼ型の二相混合 $\text{TiO}_2$ 粉末試料の中性子回折強度測定

ルチル型  $\text{TiO}_2$ ・アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の二相混合粉末を  $6^\circ\text{V}$  製試料ホルダーに充填し(充填密度:  $0.23 \text{ g/cc}$ )、室温において中性子回折測定を行った。計測時間は 50 分間であった。

### 3. 測定結果及び考察

#### 1) 標準 Si 粉末試料の測定結果

測定データの解析に先立ち、z-Rietveld プログラムの動作を確認するために、z-Rietveld プログラム自身に擬似 Si 回折データを出力させ、この出力データを z-Rietveld プログラムで解析した。具体的には、Si の格子定数:  $a=5.43000 \text{ \AA}$ 、バックグランドパラメーター:  $\text{BG1}=10.0$ 、 $\text{BG2}=5.0$ 、 $\text{BG3}=2.0$ 、スケールファクター:  $\text{SF}=2.0\text{E}7$ 、グローバルプロファイル関数: プログラムの初期値、としシミュレーションにより回折データを発生させ、これを出力する。この出力データを測定データファイルに組み込んで擬似 Si 回折測定ファイルを作成し、Rietveld 解析を行った。フィッティングは、 $a=5.42500 \text{ \AA}$ 、バックグランドパラメーター:  $\text{BG1}=\text{BG2}=\text{BG3}=0.0$ 、スケールファクター:  $\text{SF}=1.0\text{E}6$ 、を初期値として進めた。フィッティング途中 ( $a=5.427$ ) で準安定点に拘束されたが、グローバルプロファイル関数をリセットしてフィッティングを進めたところ、殆ど完全にフィッティング出来た。なお、この過程において、フィッティングの良し悪しは中性子飛行時間 (TOF) と回折面間隔 (d) を関係付けている装置特有の較正パラメーター (コンバージョンパラメーター) の値の如何によらない。

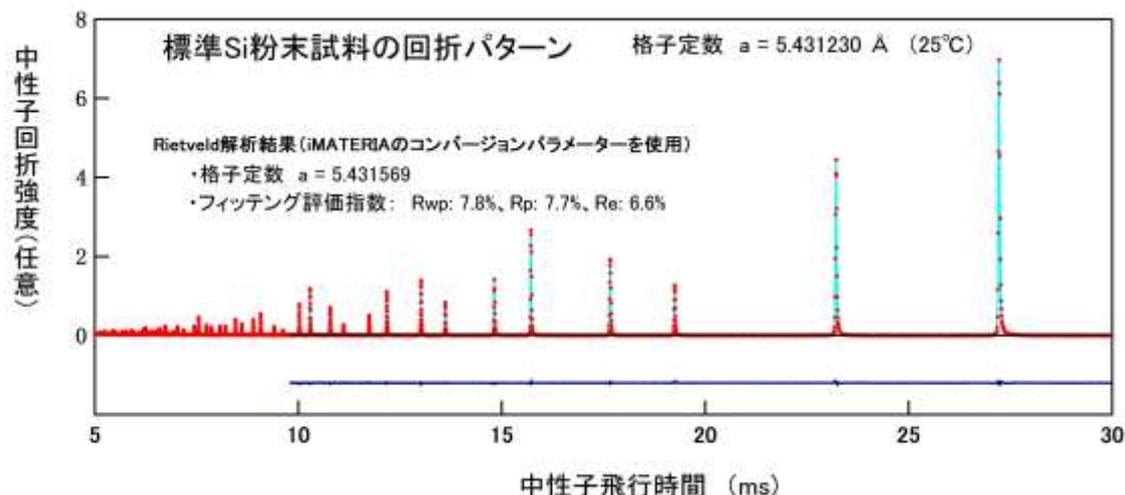


図1. 標準 Si 粉末試料の回折パターン及び Rietveld 解析結果

測定した標準 Si 粉末の回折パターンを図1に示す。格子定数の決定には高指数の回折線ピーク位置よりも低指数のそれが重要であることから、中性子飛行時間 10~30 ms の範囲に渡って Rietveld 解析を行い、その結果を図1に載せてある。この図から解析結果が良さそうにも見えるが、結晶構造で重要で基本的な格子定数の値が標準 Si のそれとは 0.00034 Å 異なり、精度は 0.006%程度となる。各々の回折線の分解能が高いこと、また、上述したように Z-Rietved プログラムのフィッティングが正常あることを考慮すると、この異なりが装置の較正要素であるコンバージョンパラメーター (TOF と d との相互変換パラメーター) の精度が高くないことに起因していると察する。理想的には 'TOF/d=一定' の関係であるが、検出器配置や用いているモデレーターの種類により、僅かな補正が必要となる。

そこで、コンバージョンパラメーター (CP) の理解を深めるため、以下の考察を試みた。まず、各々の回折線のピーク位置 (TOF 値) をそれぞれ個別のフィッティングにより求めた。この際、バックグランド関数を一定、一次の 2 種として、それぞれフィッティングした。得られた TOF と d (標準 Si を使用しているので、d は既知) を用いて、縦軸に TOF/d を、横軸に d をとり、図2の如く整理した。この図から、丸印で示したデータは横一線に並んでいないので、較正の必要性が分かる。これらのデータを満足するように新たに CP を決定した。

この値を用いて得られる TOF/d の d 依存性を青色の曲線で図中に示した。また、参考のため、茨城県が利用者へ配布している CP 値を用いて、TOF/d の d 依存性を緑色の曲線で示した。今回求めた CP 値の適正さを評価するために、各々の回折線ピーク位置 (TOF 値) に CP を適用して求めた回折面間隔 d から計算した格子定数を図3に示した。参考のために、茨城県のそれも併記した。この図から、新たに定めた CP は適正であることが分かる。更に、この CP を z-Rietveld プログラムに設定し、10 から 30 ms までの TOF 範囲

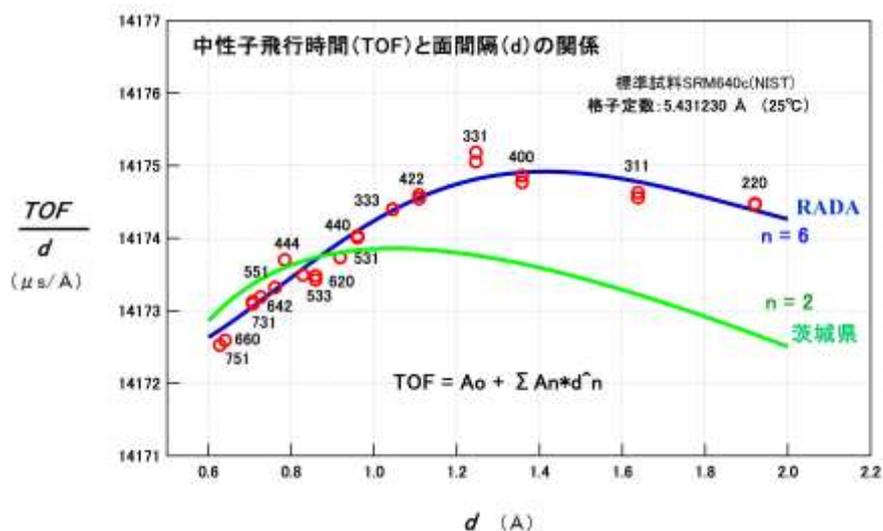


図2. TOF/d の d 依存性

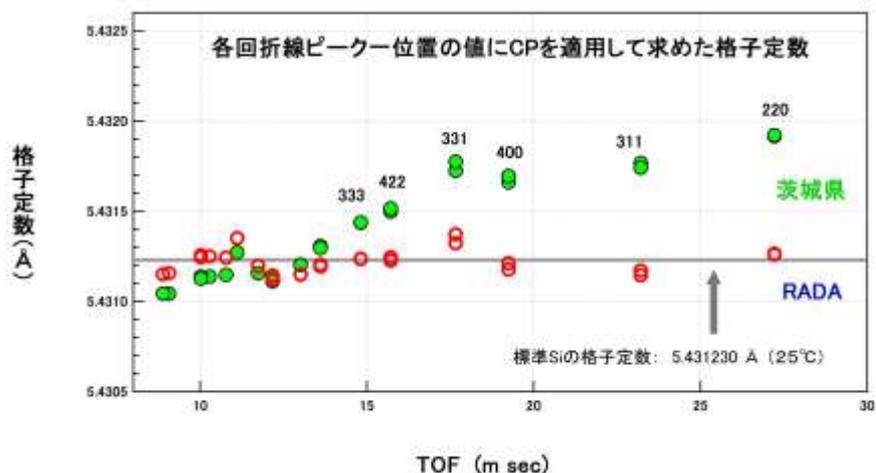


図3. コンバージョンパラメーターの適性評価

に渡る回折パターンについて Rietveld 解析を行った。その結果、格子定数は  $a = 5.431235 \text{ \AA}$ 、標準値との差は  $0.000005 \text{ \AA}$  であり、 $0.0001\%$  程度の精度に改善された。このときのフィッティング評価指標は  $R_{wp}: 7.3\%$ 、 $R_p: 7.1\%$ 、 $R_e: 6.6\%$  であつた。

以上の解析は産業界の利用者の多くが利用されているであろう windows-32 版 z-Rietveld プログラムを使用して行った。

## 2) 二相混合 $\text{TiO}_2$ 粉末試料の測定結果

ルチル型  $\text{TiO}_2$ 、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の二相混合粉末試料について、中性子回折実験を行った。実験の結果を Rietveld 解析結果と合わせて図4に示した。

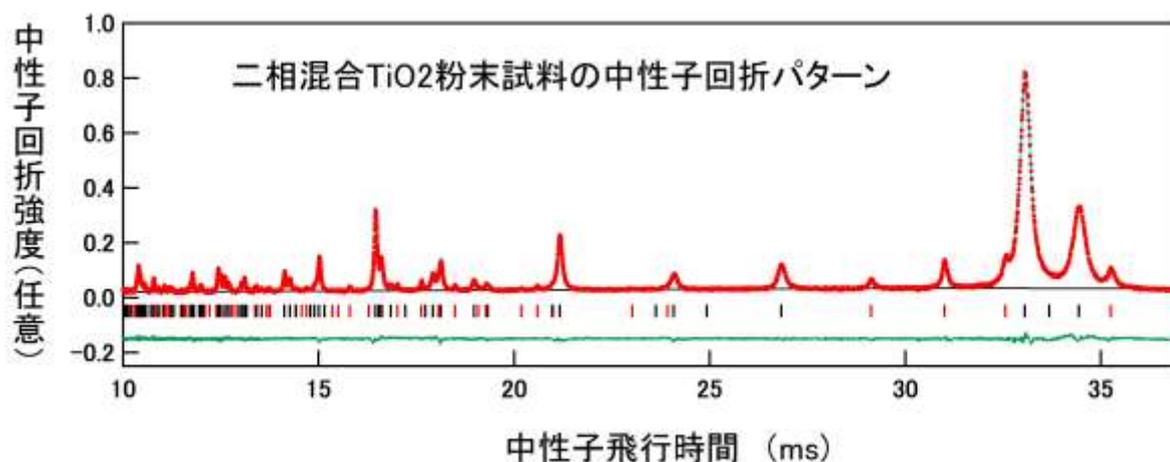


図4. ルチル型・アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の二相混合粉末試料の回折パターン

図中の回折線位置を示す縦棒マークの赤および黒はそれぞれルチルの回折線位置およびアナターゼのそれを表す。

データ解析は MAC 版 z-Rietveld を用いて行なつた。その結果、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の占める割合は  $13.2\text{Wt.}\%$  であつた。一方、中性子回折実験に先立ち X 線回折測定及びデータ解析を行ない、ルチル型  $\text{TiO}_2$  のそれが  $12.8\text{Wt.}\%$  であるとの結果を得ている。同一試料について、中性子および X 線回折実験から得られたルチルの含有割合がほぼ同じであつた。

## 4. まとめ

標準 Si 粉末試料の中性子回折実験および z-Rietveld 解析を行い、特に、装置較正の類にあたるコンバージョンパラメーターの理解を深めることが出来た。また、ルチル混合アナターゼ  $\text{TiO}_2$  試料についての回折測定及び解析からルチル含有率を推定するなど、解析技術の向上を図ることが出来た。

茨城県 iMATERIA から配布されるコンバージョンパラメーター (imateria\_xxx.zDiffractoMeter ファイルに埋め込んである、測定データファイルと共に配布される) は非常に重要な較正パラメーターであり、ときには解析データの信頼性を左右しかねない。それ故、iMATERIA を運営・管理する茨城県の然るべき部署において、是非、コンバージョンパラメーターの高精度化を進めて頂きたい。