

あいちシンクロtron光センター
成果公開無償利用課題成果発表会
2014年3月28日(金)

知の拠点あいち「あいち産業科学技術総合センター」

粉末X線回折技術の新展開と 将来展望

～SPring-8での分光と回折の融合と
SACLAでのフェムト秒時間分解計測～



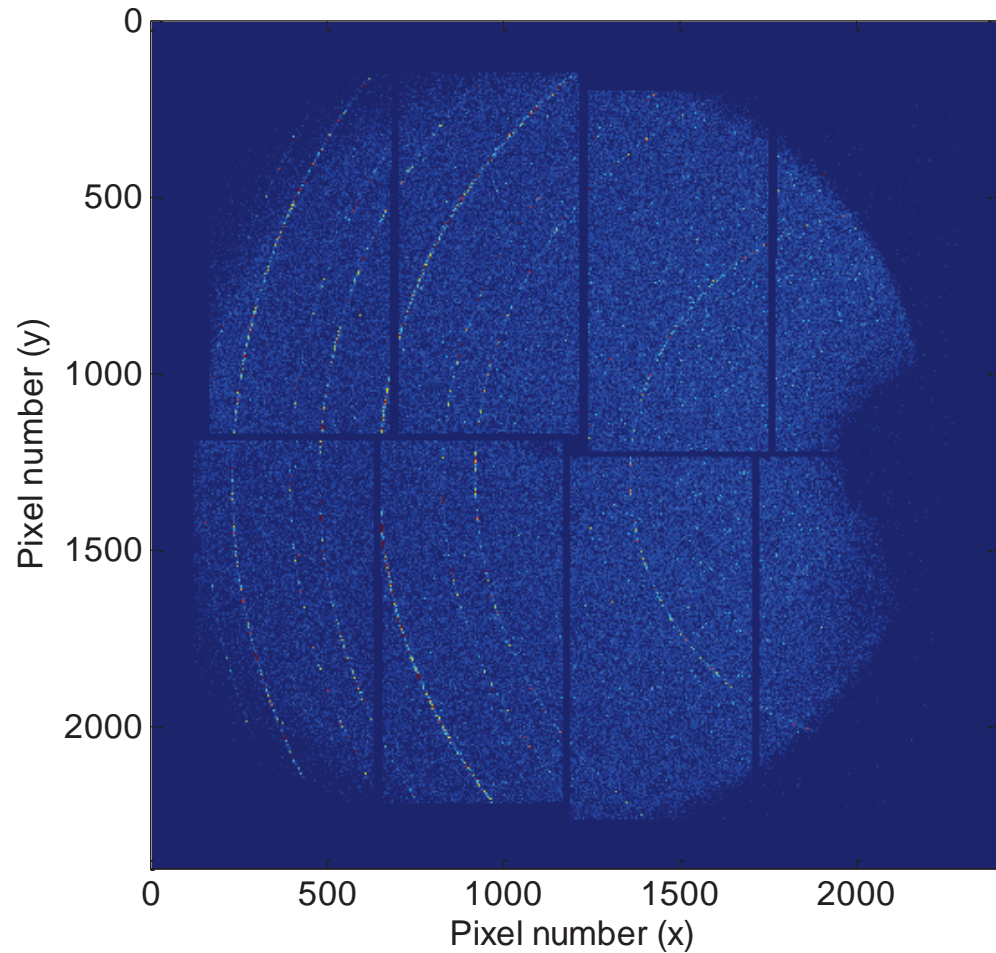
京都大学工学研究科 材料工学専攻
松原 英一郎

粉末X線回折 (デバイ・シェラー(Debye-Scherrer)法)

リートベルト解析 (Rietveld refinement)
最大エントロピー法 (Principle of maximum entropy)

結晶構造

- 単位胞の大きさ・形状
- 単位胞中の原子配列
- 原子間の化学結合状態

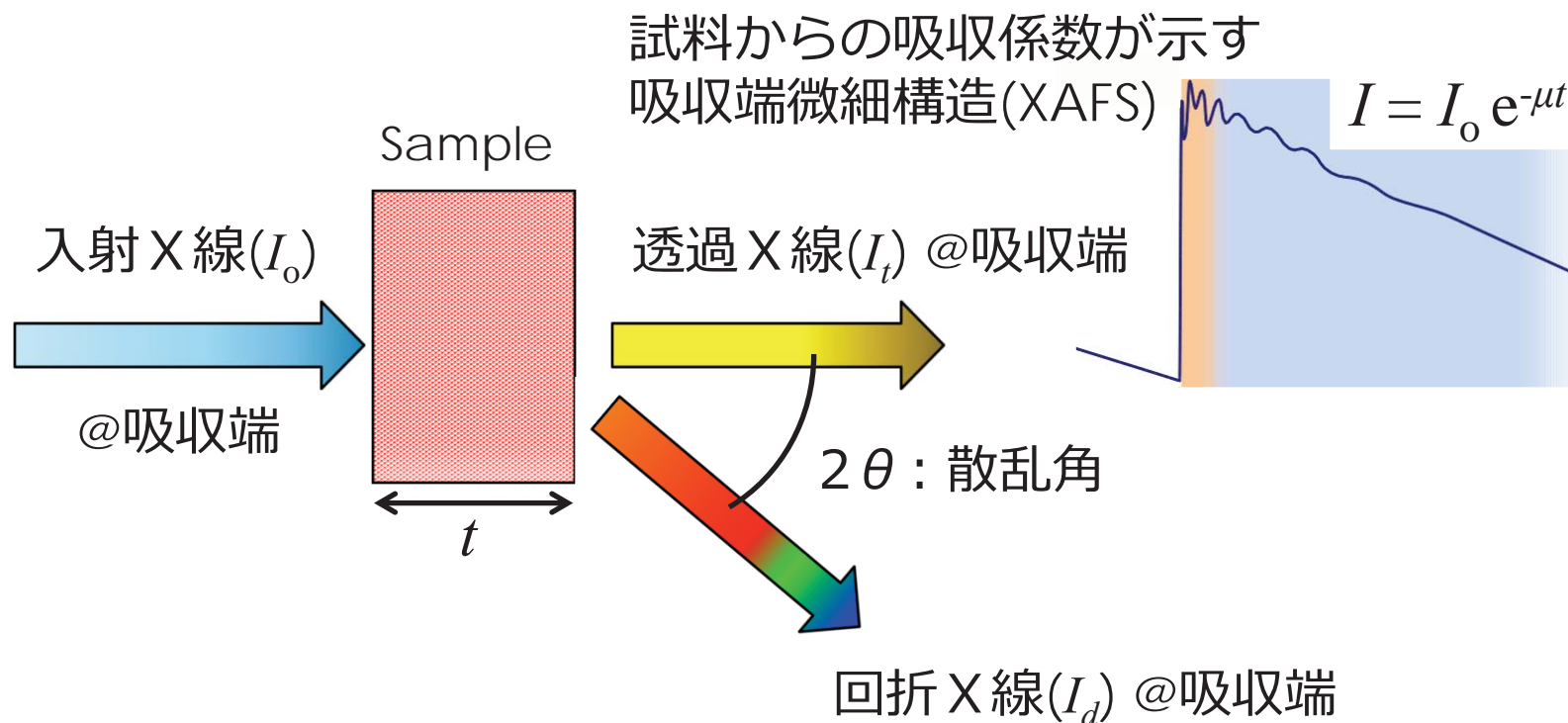


内 容

1. XAFSと粉末X線回折との組合せ
 - ❖ 蓄電池反応下における反応機構理解に向けた元素の価数変化と構造変化の同時解析
 - @ SPring-8 BL-28XU(京大RISING-BL)
2. XFEL(超短パルスX線)を用いた粉末X線回折
 - ❖ 光励起構造転移解明のためのピコ秒時分割構造解析
 - @ SACLA



XAFSと粉末X線回折との組合せ



XAFS-like解析をX線回折で行う利点

1. 単位胞内の特定原子位置を占有する元素の解析 (site-selectivity)
2. 試料内の特定相に含まれる元素の解析 (spatial selectivity)



DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure)

The primary demonstration of DAFS in the early 1990s

- H. Stragier, J. Cross, J. Rehr, L. Sorensen, C.E. Bouldin, and J.C. Woicik,
Diffraction Anomalous Fine Structure: A New X-Ray Structural Technique,
Physical review letters, **69**(21), 3064–3067 (1992).
Cu単結晶薄膜を用いたDAFSの初めての報告
- D.J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirosawa, T. Tatsumi, H. Kimura, J. Mizuki, L.B. Sorensen,
C.E. Bouldin, and T. Matsushita,
*Structure Study of the Si/B($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° Ge_xSi_{1-x}(111) Interface by Spatially Selective Diffraction
Anomalous Fine Structure (DAFS)*
Japan Journal of Applied Physics, **32**, 203 (1992).
Si/B($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° Ge_xSi_{1-x}(111)の表面再構成構造のDAFS解析
- I. J. Pickering, M. Sansone, J. Mars, and G.N. George,
Diffraction Anomalous Fine Structure: A New Technique for Probing Local Atomic Environment,
Journal of American Chemical Society **115**(14), 6302–6311 (1993).
Co₃O₄, K₂Ni(CN)₄など粉体試料を用いたサイト選択のDAFS報告

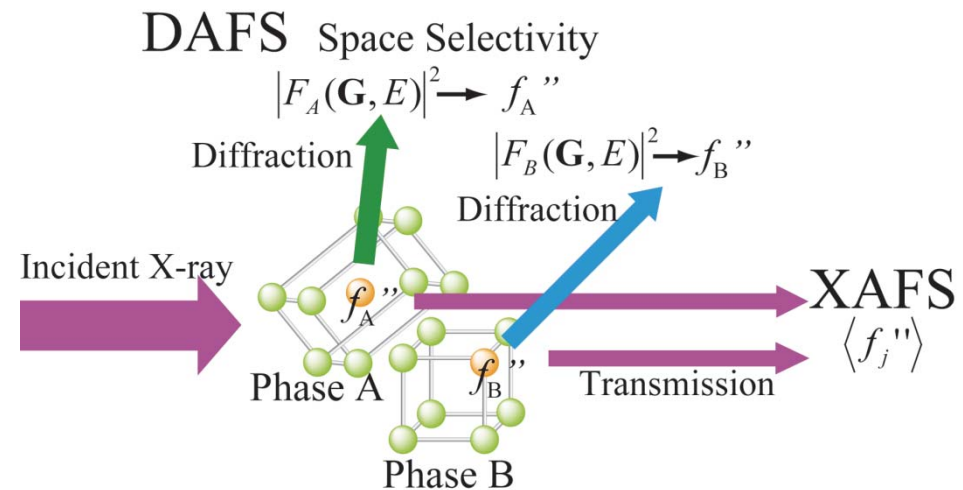
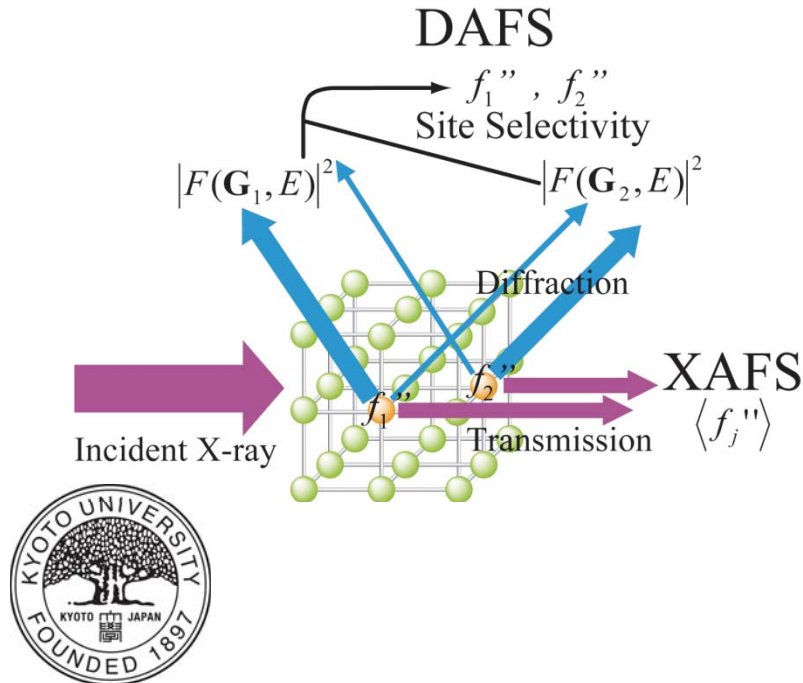
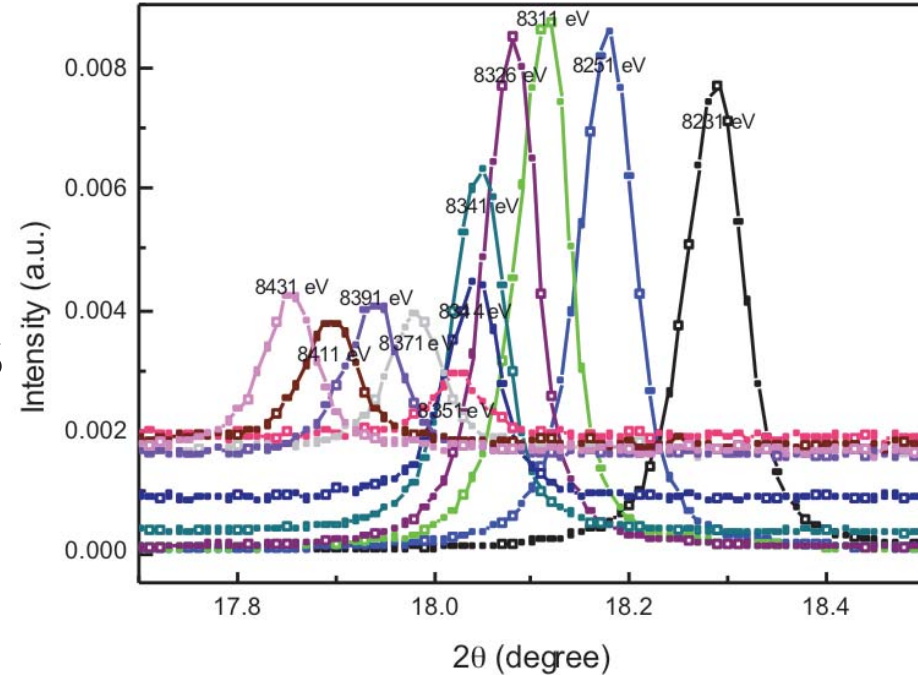


DAFS法 (XAFSと粉末X線回折とを組合せた方法)

構造因子 $F(\mathbf{G}) = \sum_j f_j \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j)$

回折強度 $I(\mathbf{G}, E) \propto |F(\mathbf{G}, E)|^2$

回折強度から f'' を得ることで、XAFSと同様のスペクトルが得られる。



DAFS法を実用化する上で我々が取り組んだ課題

測定法

解析法

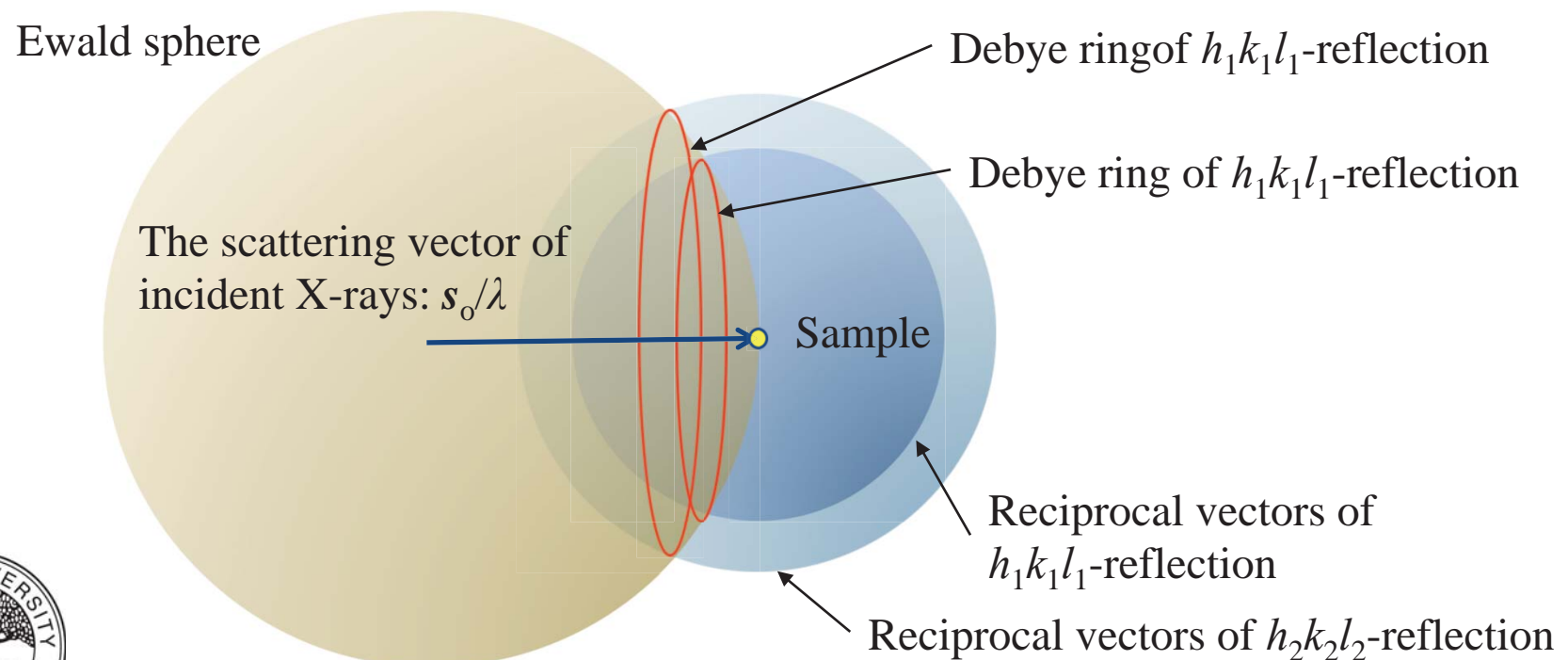
- 簡便な測定法の確立
測定時間の短縮（10時間 → 1時間以下）
- 吸収補正法の確立
回折強度に含まれる異常分散項と吸収項に含まれる吸収係数の分離決定
- 簡便な解析法の確立
実験データおよび既知のパラメータを用いた解析法



これまでのDAFS測定に長い時間かかった主な理由

◎単結晶、薄膜試料等では、入射エネルギー毎の試料の光軸合わせが必要！

試料に対する入射X線の入射方向が固定されている限り、粉末あるいは多結晶試料を用いることで、入射エネルギーを変化させた場合の試料の光軸合わせは必要ない。



革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 (RISING: Research & Development Initiative for Science Innovation of New Generation Batteries)

NEDOが、京都大学および産業総合技術研究所の2つの研究拠点に、我が国の大学・研究機関・自動車・電池メーカーを集結し、All Japan体制で2030年を見通した革新型蓄電池の実現に向けて、電池反応メカニズム解明等の基礎研究に立ち帰った取り組みを軸に「蓄電池技術立国日本」を目指した事業。

高度解析グループ
電池反応解析グループ
材料革新グループ
革新型蓄電池開発グループ



プロジェクトリーダー
京都大学 特任教授
小久見 善八

「“Begin with the Basics”の下、“なぜ”を明らかにしつつ、リチウムイオン電池の性能の飛躍と、夢を実現するポストリチウムイオン電池を目指して、・・・」





写真1 ビームライン完成式典のテープカットの様子



写真2 記者会見の様子
左から小久見善八プロジェクトリーダー、
NEDOスマートコミュニティ部
高倉秀和部長

2012年4月4日



写真4 来賓・主催者からの挨拶

左から、文部科学省 森本浩一審議官、経済産業省近畿経済局 長尾正彦局長、京
都大学 松本紘総長、NEDO 古川一夫理事長

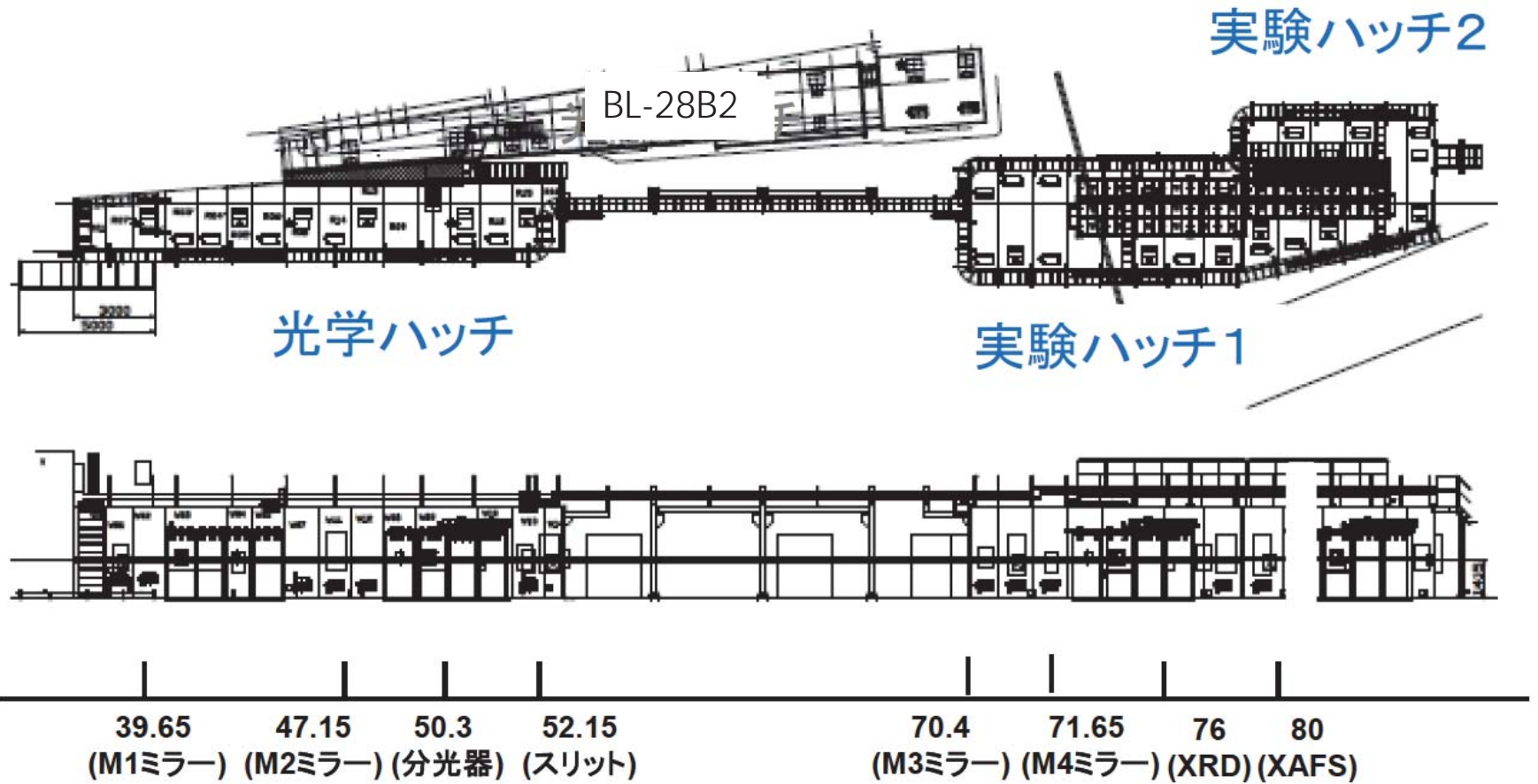


BL28XU RISINGビームラインの基本コンセプト

1. 蓄電池分野における**産業貢献と基礎科学とのバランス**
2. 開発技術について、SPring-8の他の**ビームラインとの差別化**
3. 得られる結果について、**放射光以外の種々の手法との補完性**



SPring-8 BL28XUビームラインハッチ全体図



光源からの距離(m)

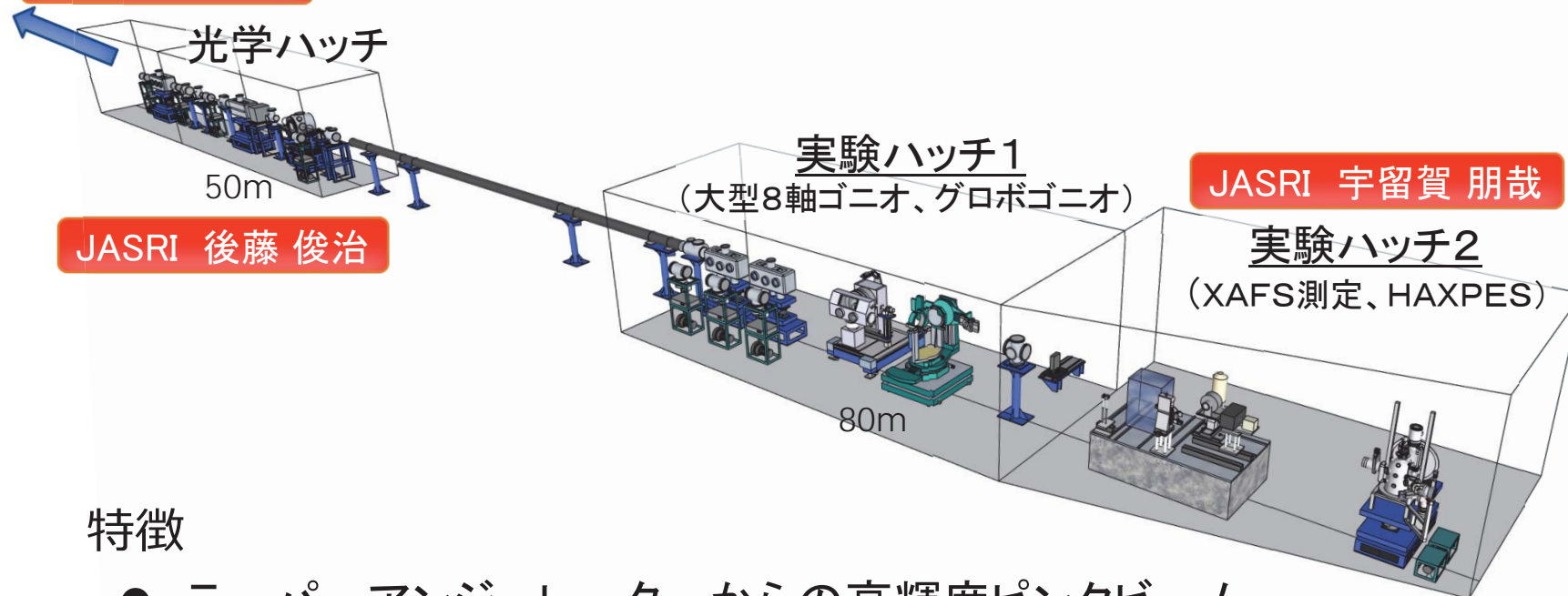
光源：テーパアンジュレーター (5keV-38keV)



京都大学-NEDO RISINGビームライン(BL28XU)の概要

テーパアンジュレーター

理研 北村 英男



特徴

- テーパーアンジュレーターからの高輝度ピンクビーム
- 回折と分光を統合できるビームライン
- K吸収端あるいはL吸収端を用いて、軽元素を除くほぼすべての元素について、X線異常散乱現象を活用した計測が簡便に行える光学系

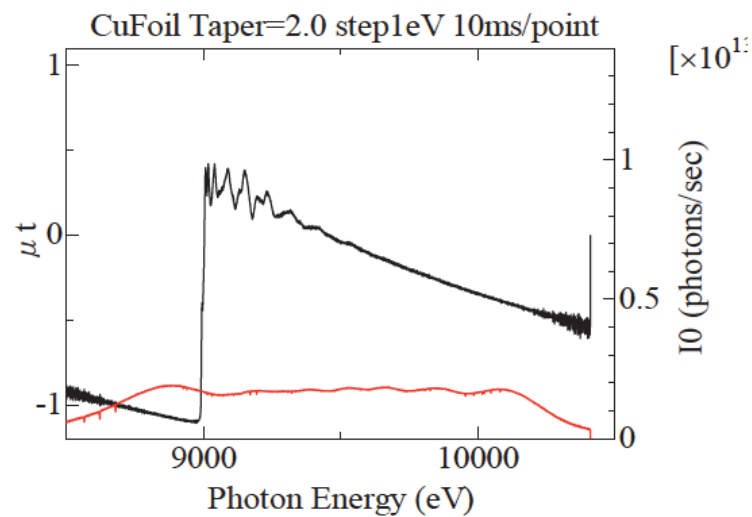
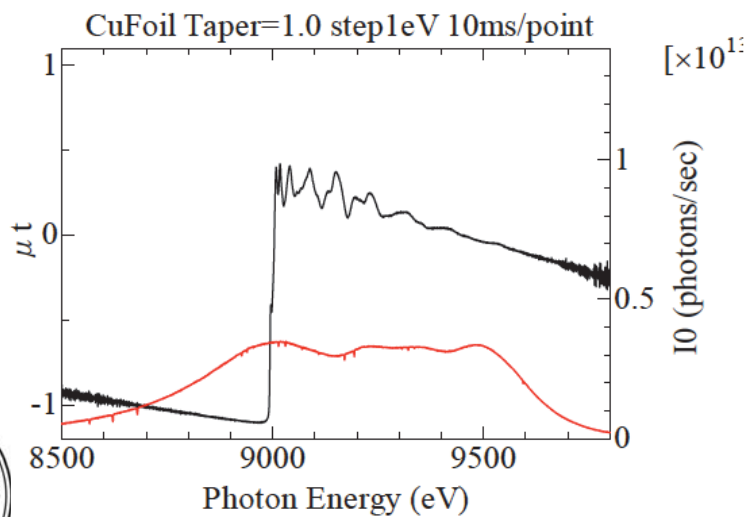
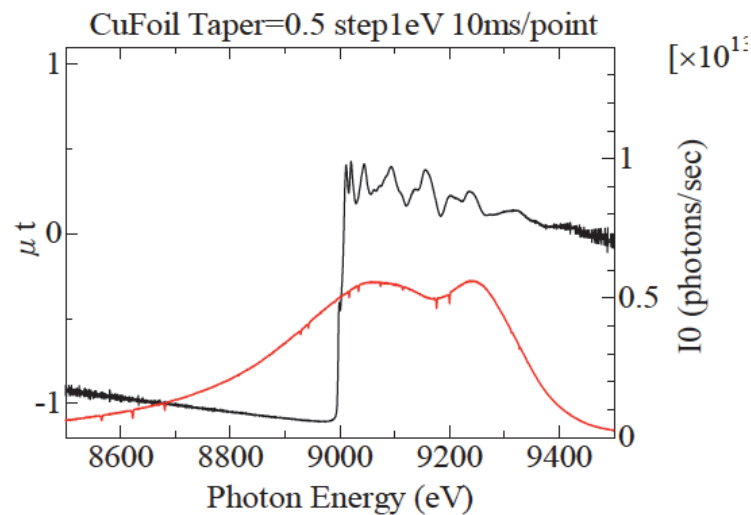
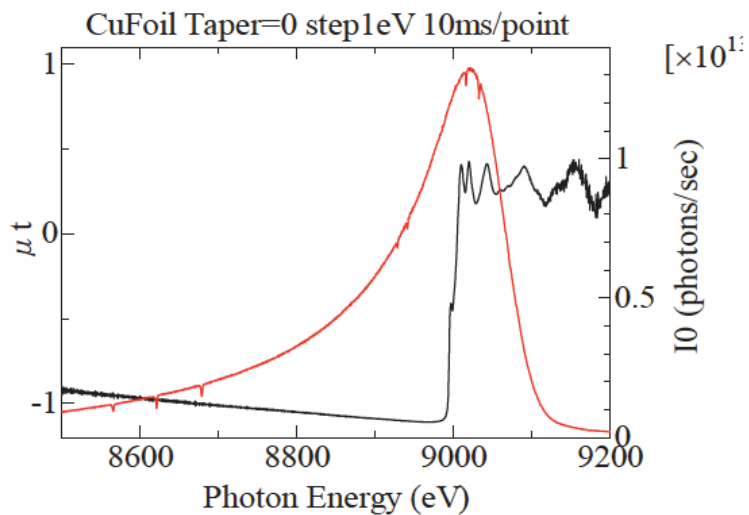


参考

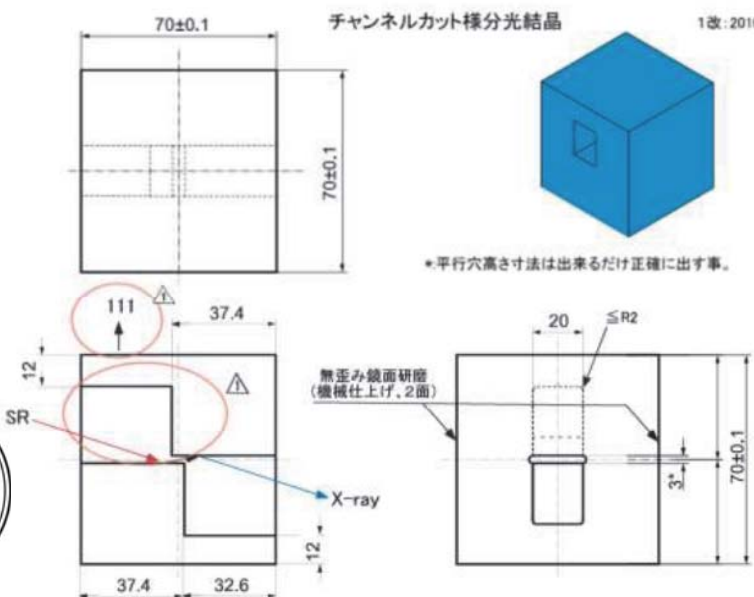
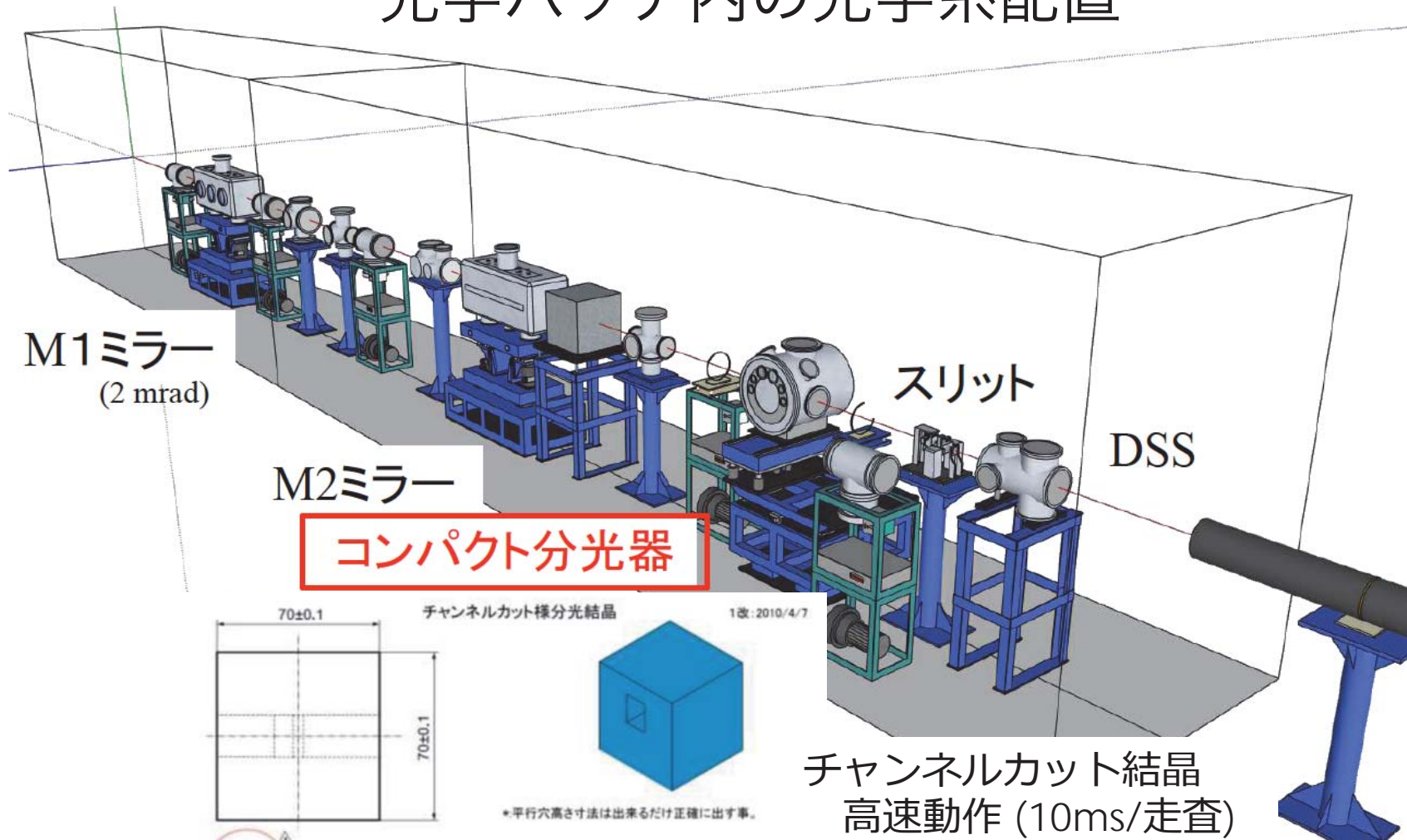
BL33XU 豊田(豊田中央研究所)

BL36XU 先端触媒構造反応リアルタイム計測(電気通信大学)

テーパアンジュレーターから得られる準白色を用いた Quick-scan XAFS測定

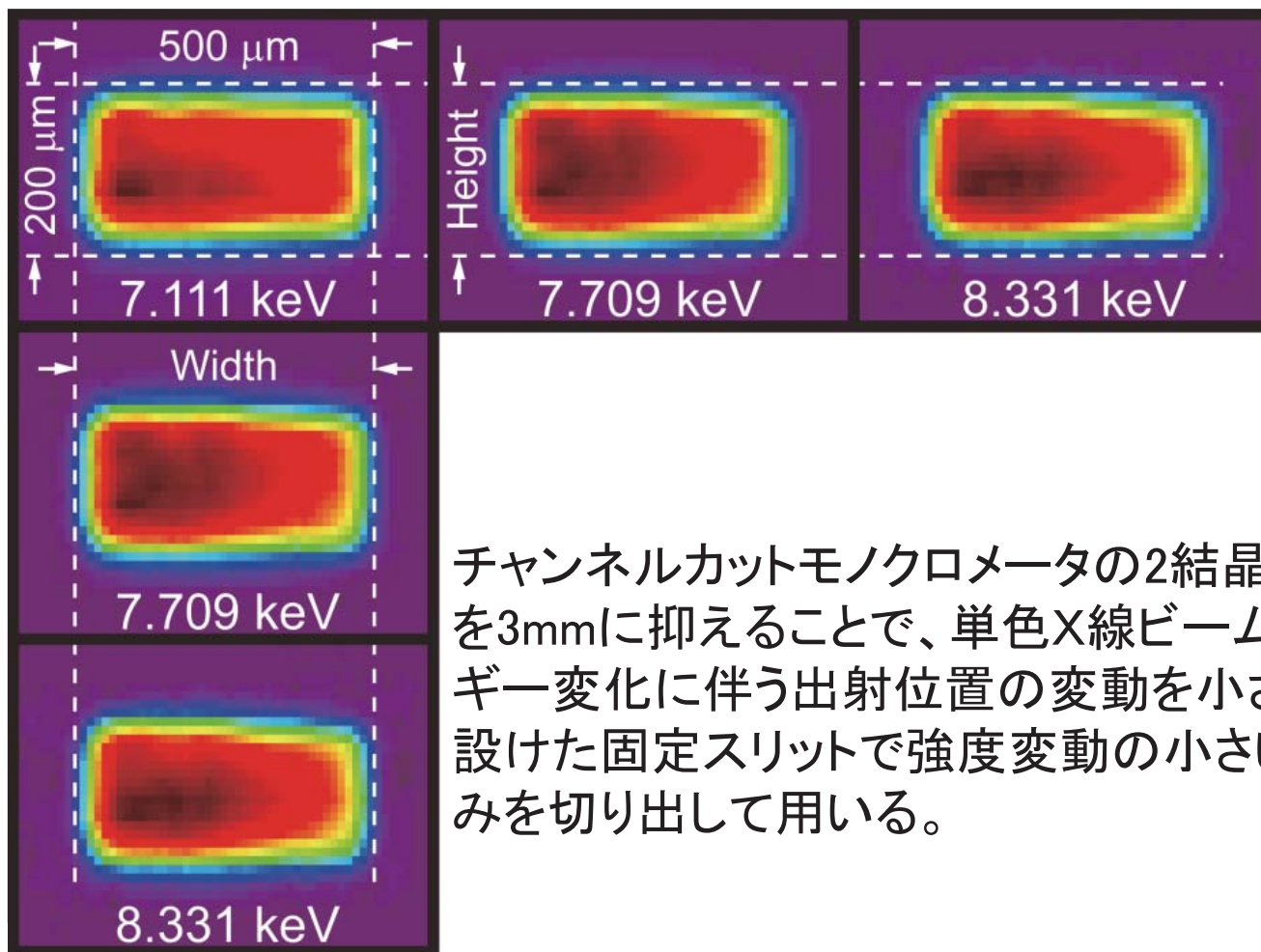


光学ハッチ内の光学系配置



ビーム位置 = $2 \times (\text{ギャップ}) \times \cos \theta$

入射X線の試料照射位置の固定

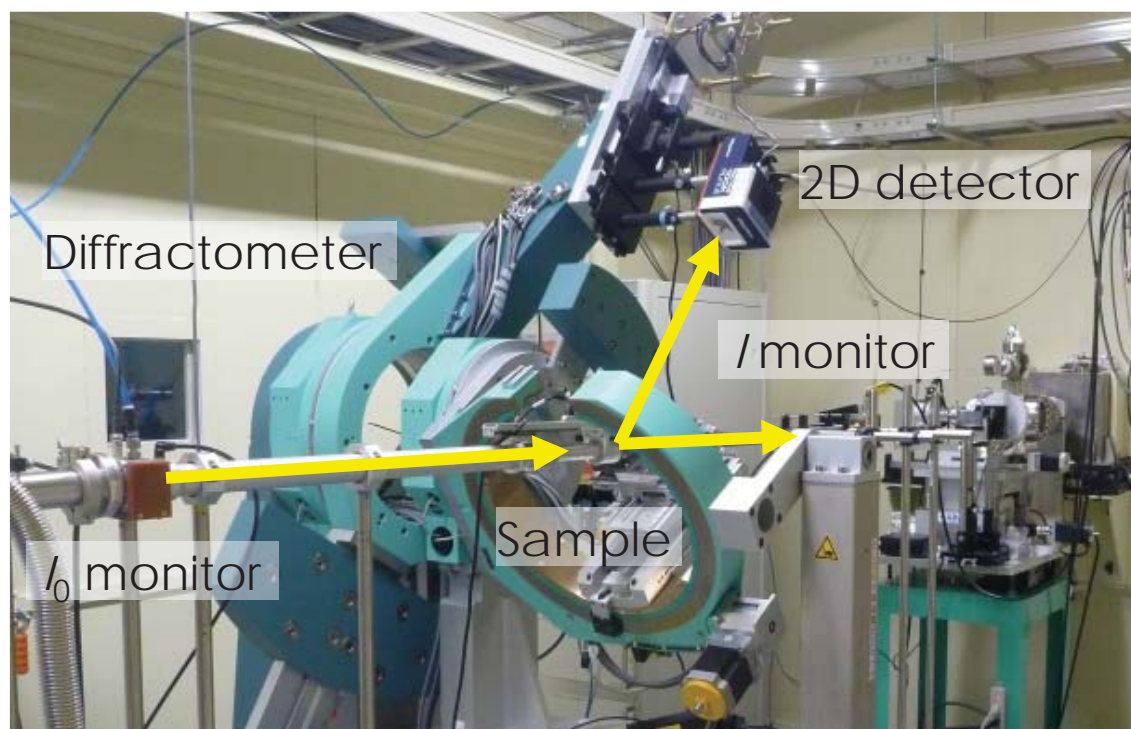
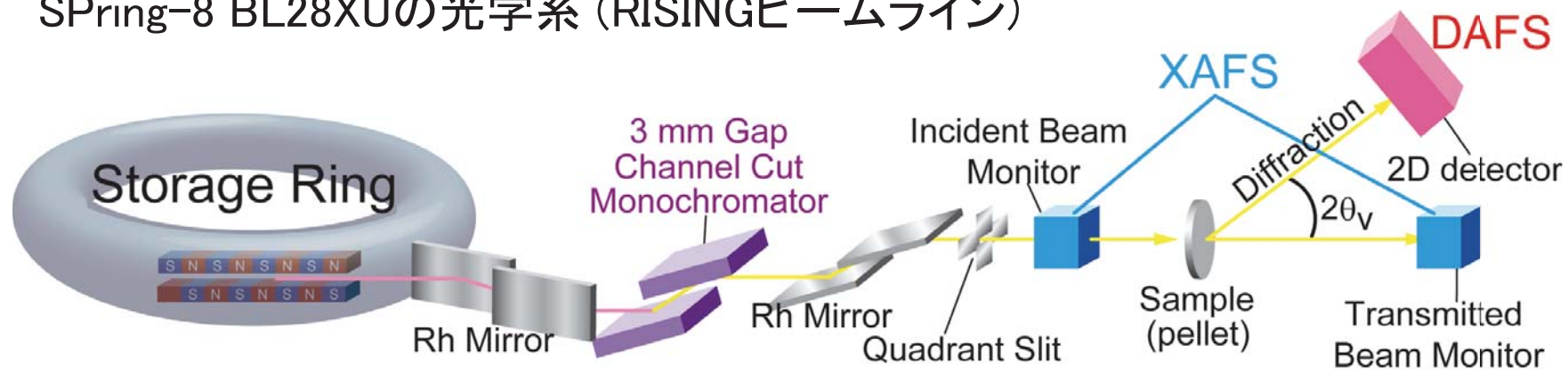


チャンネルカットモノクロメータの2結晶間のギャップを3mmに抑えることで、単色X線ビームのエネルギー変化に伴う出射位置の変動を小さくし、下流に設けた固定スリットで強度変動の小さい中心部のみを切り出して用いる。

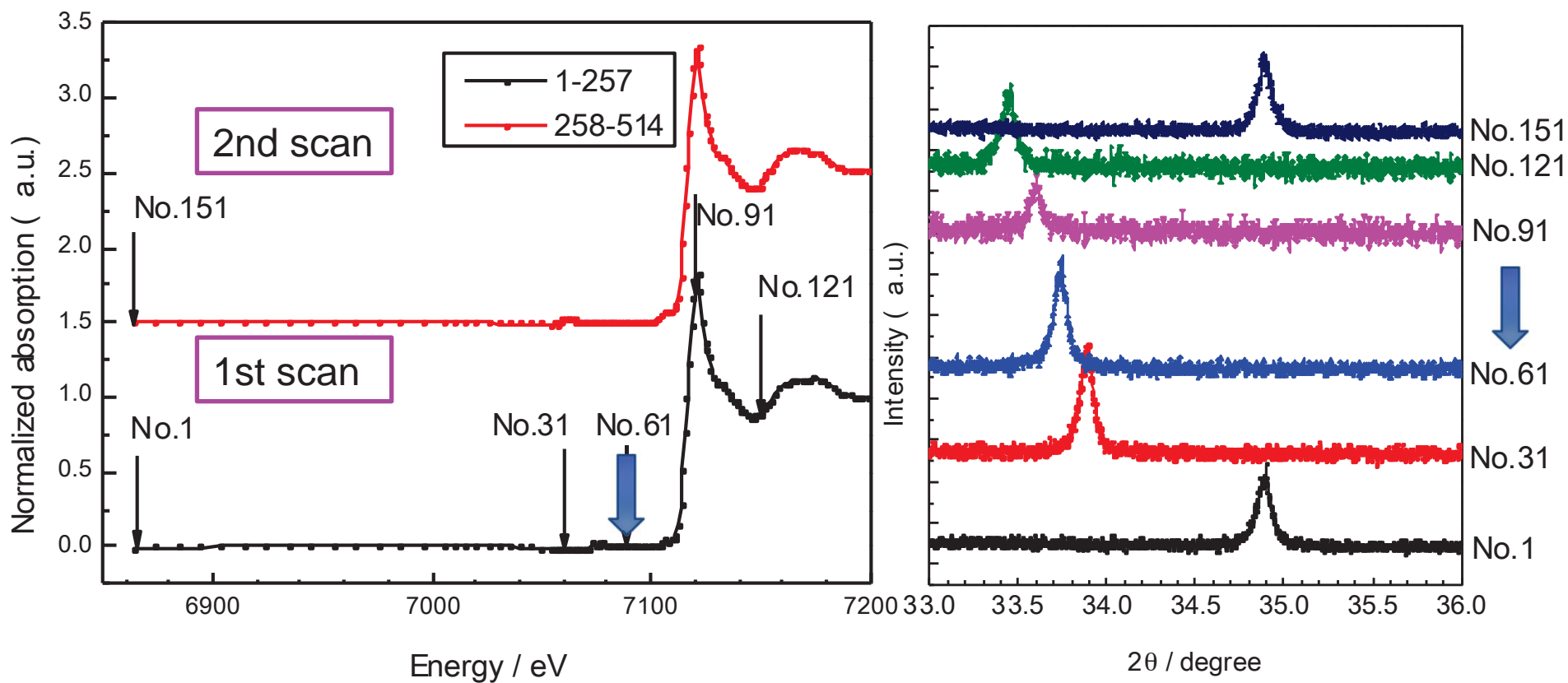


DAFS測定の実験配置

SPring-8 BL28XUの光学系 (RISINGビームライン)



測定データの例



各回折プロファイル測定時間：1秒

各XANESプロファイル測定時間：約5分



まとめ: 簡便なDAFS測定の実現

1. 高輝度X線を用いた測定が実現できるアンジュレータービームラインの採用 (蓄電池反応を追跡できる**時間分解測定**)
2. 吸収端近傍で入射X線エネルギーを走査する際、入射X線の**試料照射角度および位置が固定**できる光学系の採用 (コンパクト分光器とミラーの組合せ)
3. 試料の光軸調整が不要な**粉末 (多結晶) 試料**の採用 (測定時間の大幅な短縮)
4. 回折散乱角の走査の必要がない**1次元、2次元検出器**の採用 (測定時間の短縮)
5. 吸収スペクトルの同時測定による、**実験値を用いた吸収補正** (吸収項の補正方法)



DAFS(Diffraction Anomalous Fine Structure) FTIR解析における正反射法の活用

X-ray structure factor

$$F_{hkl} = \sum_n (f_n^0 + f_n' + if_n'')e^{-M_n} e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

$$= |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}}$$

Logarithmic Dispersion Relation (LDR)

$$\phi(E) = -\frac{2E}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\ln|F(\mathbf{G}, E')|}{E^2 - E'^2} dE'$$

Experimental data

$$|F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} = \sum_n \{f_n^0 + f_n'(E)\} e^{-M_n} \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

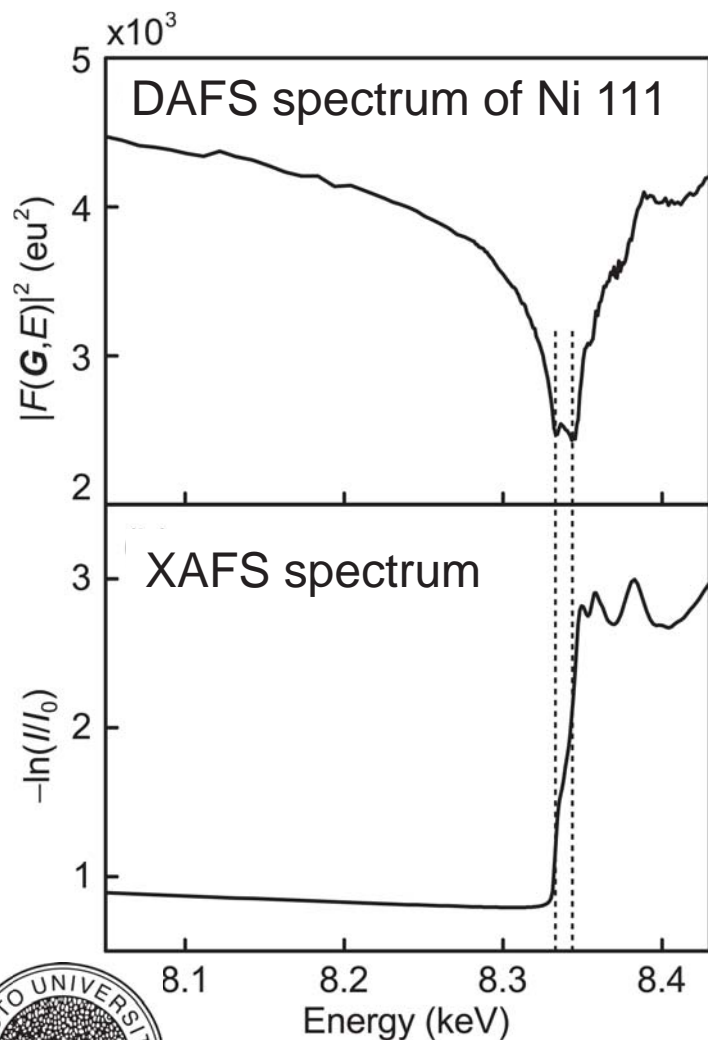
$$- \sum_n f_n''(E) e^{-M_n} \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

$$|F_{hkl}| \sin \phi_{hkl} = \sum_n \{f_n^0 + f_n'(E)\} e^{-M_n} \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

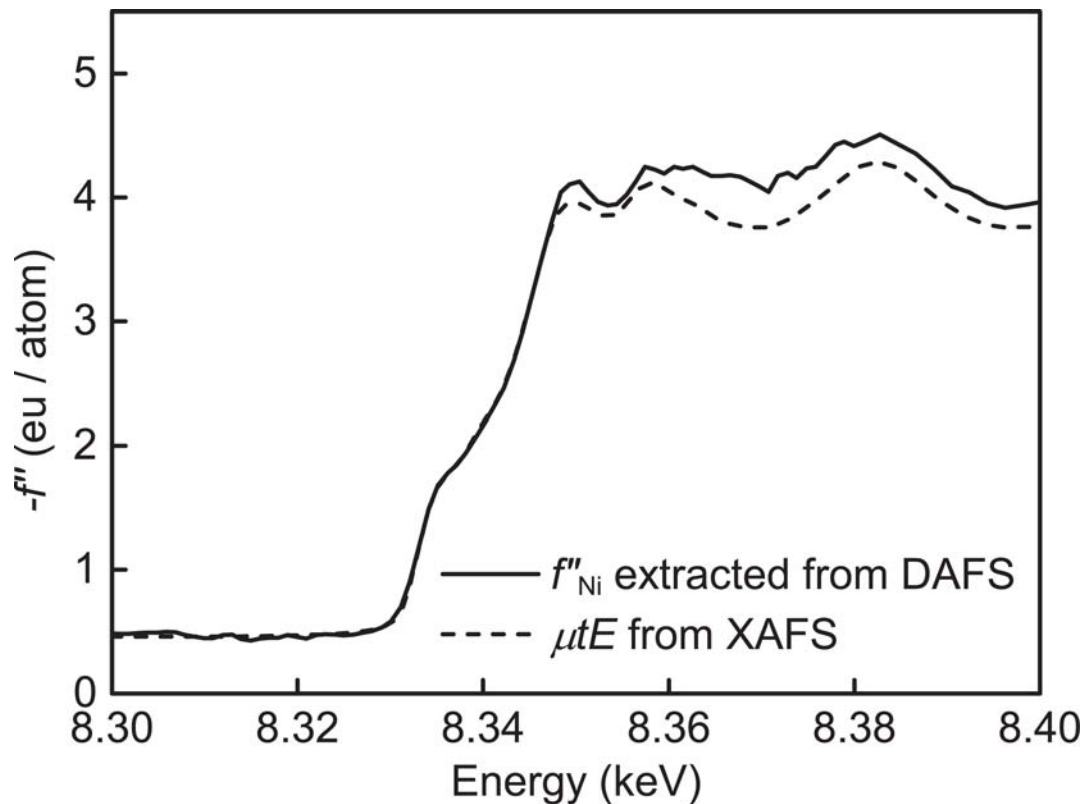
$$+ \sum_n f_n''(E) e^{-M_n} \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n).$$



An example of DAFS measurements in a polycrystalline Ni foil



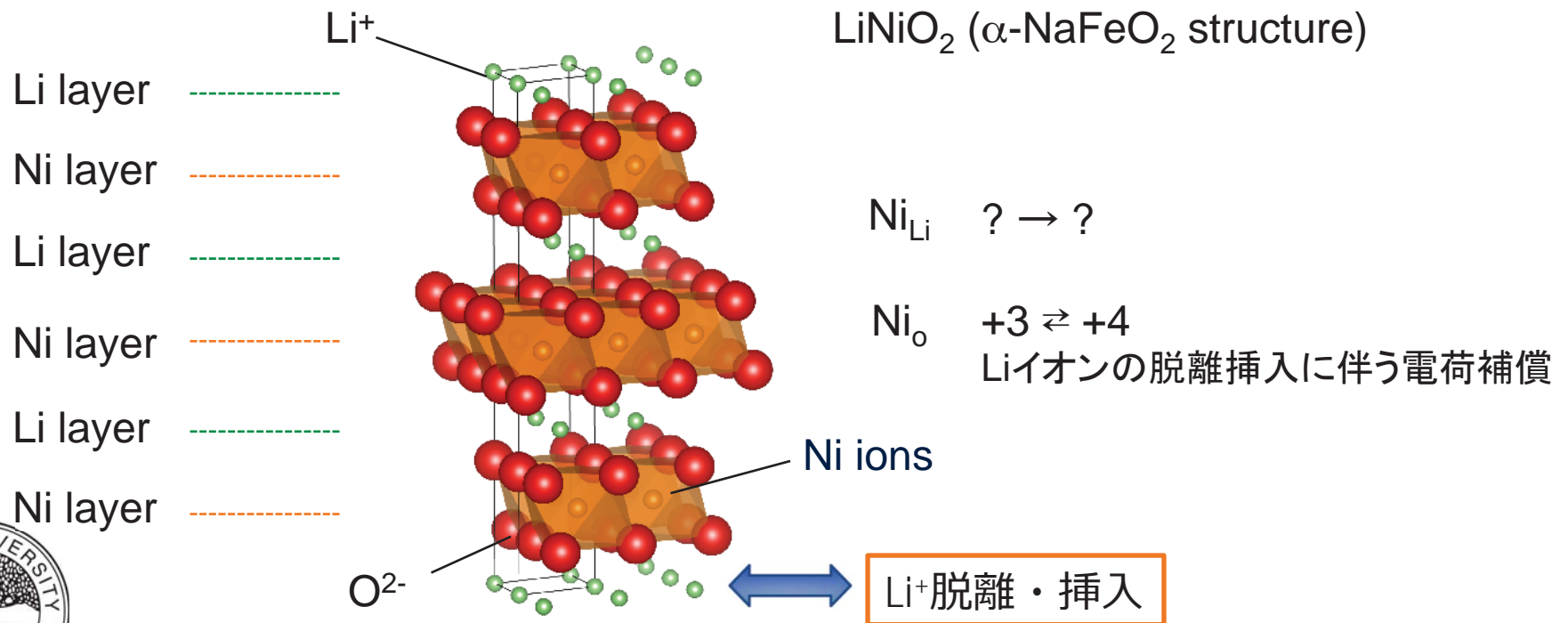
$$|F_{111}| \sin \phi = 4f''_{\text{Ni}} e^{-M_{\text{Ni}}}$$



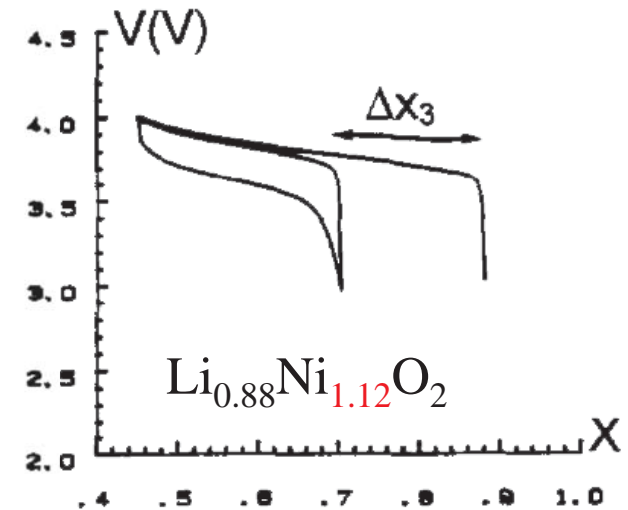
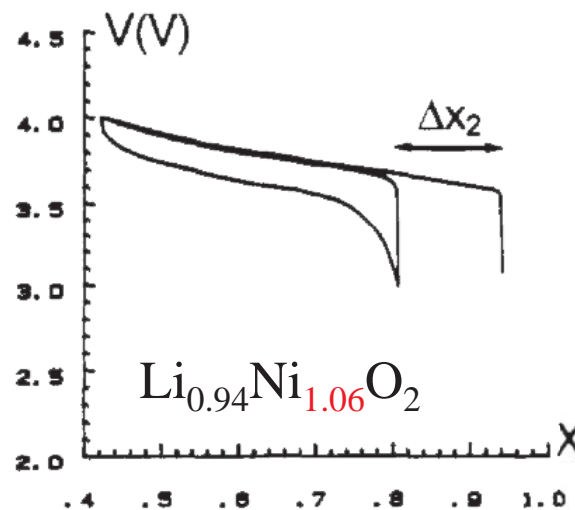
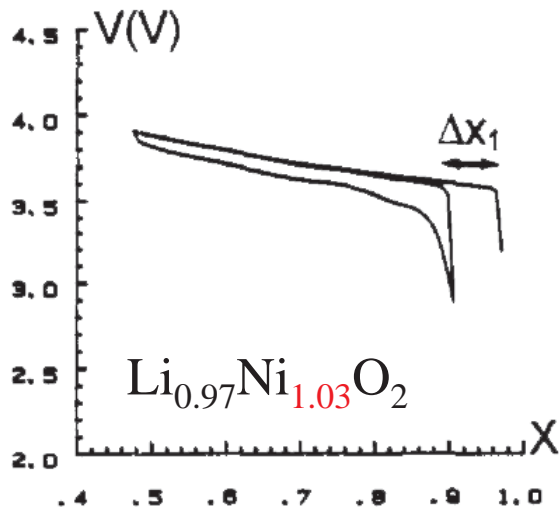
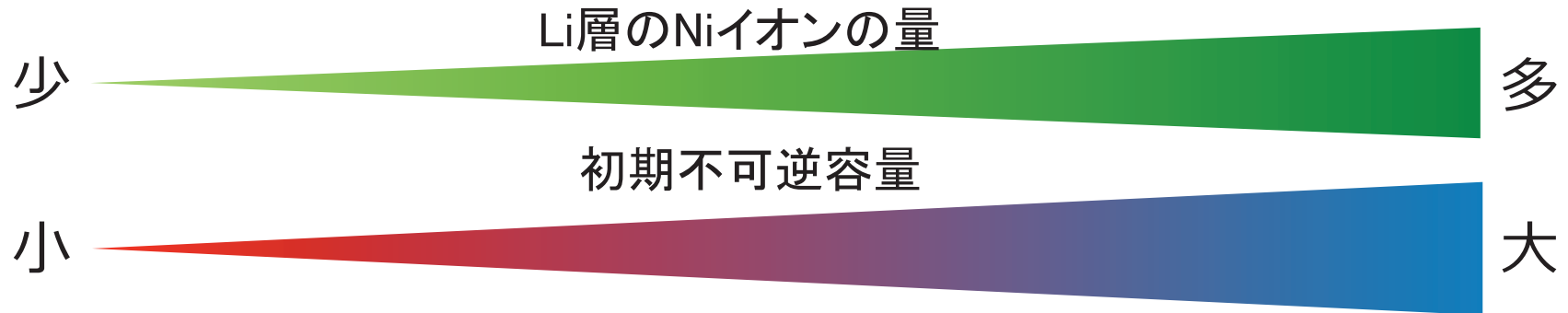
結晶対称性が異なる原子位置を占有するNiイオンの蓄電池反応性を評価したい

本来あるべき原子位置(Ni層)に存在するNiイオンとリチウムイオン層に入り込んだNiイオンは、蓄電池の反応に伴うLiイオンの挿入脱離において、どのように振る舞うのか？

層状岩塩構造:リチウムイオン蓄電池正極材料の代表的な結晶構造

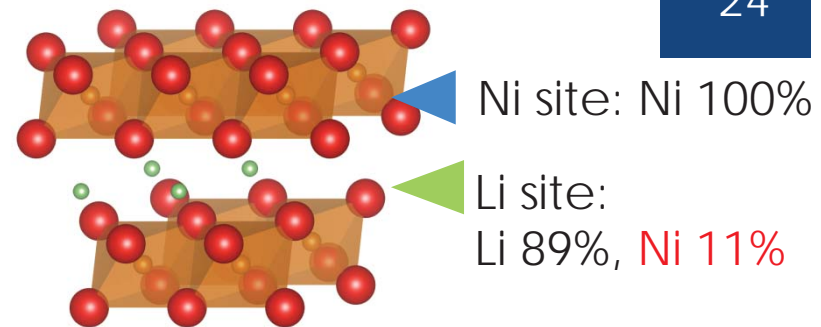


NiイオンのLi層への混入と電池性能の関係

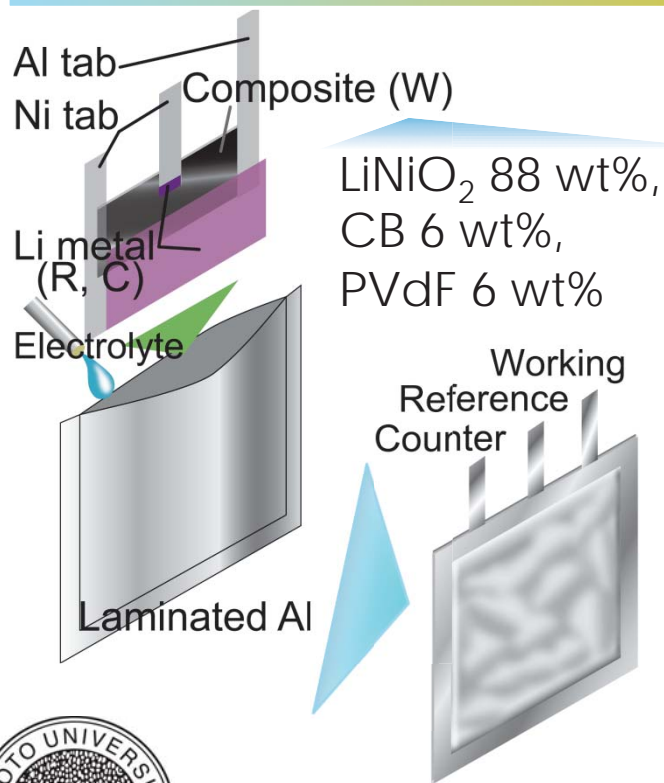


試料準備

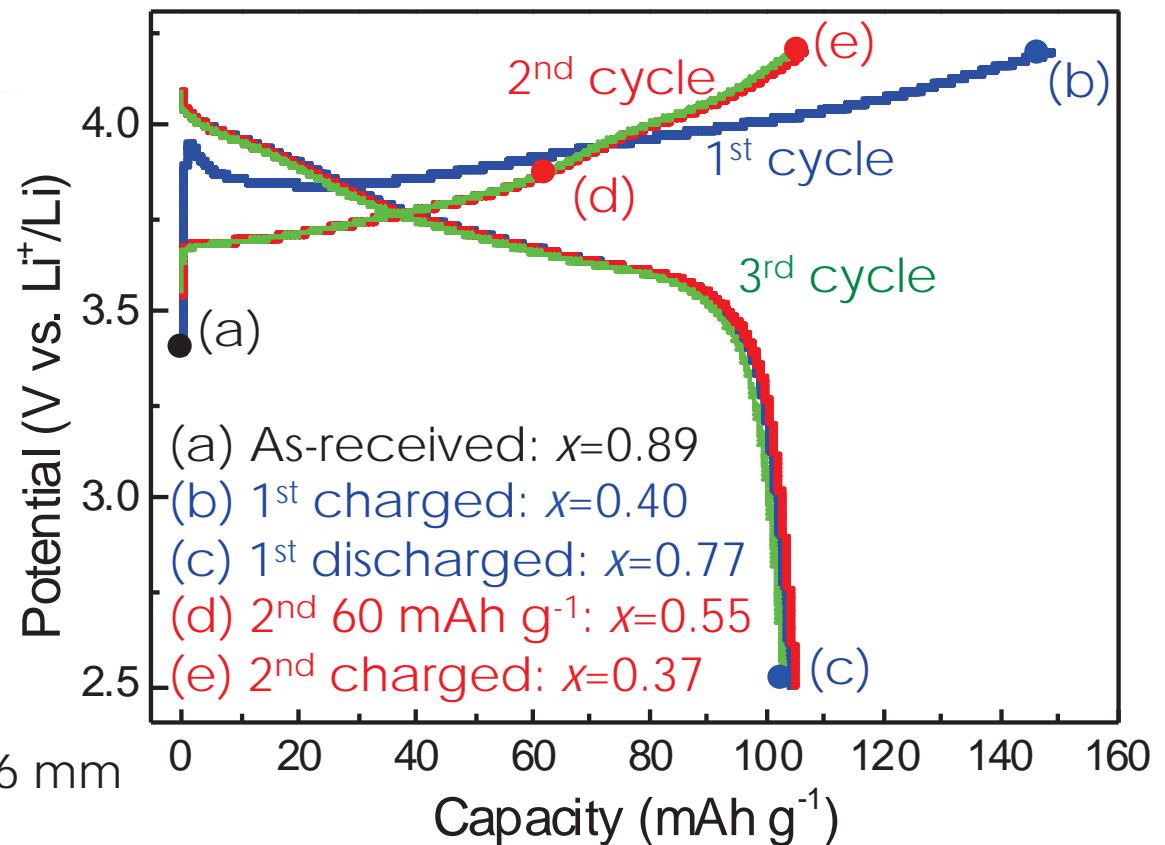
- 市販のLiNiO₂を使用
- リートベルト解析: $[\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}]_{3a}[\text{Ni}]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$



電気化学的Li挿入脱離 ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1.11}\text{O}_2$)

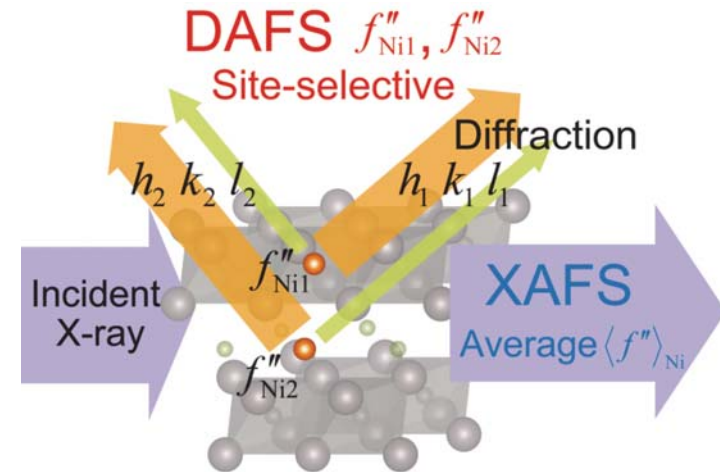
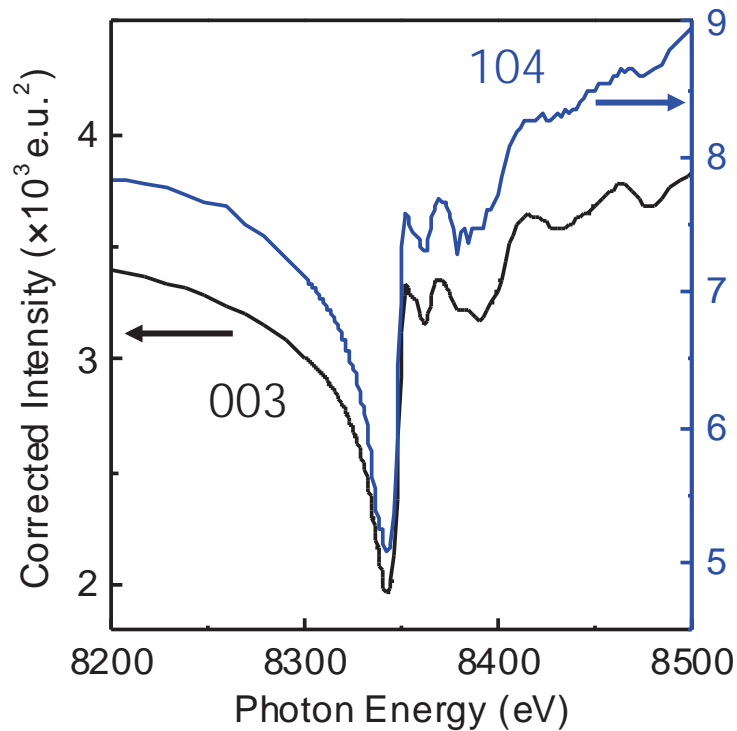


▶ BNで希釈後, 直径6 mm
ペレットに成形



リチウムイオン蓄電池の充放電反応を施した $\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{1.11}\text{O}_2$ 粉末試料を用いたDAFS測定

DAFS spectra



$$F''_{003} = 0.33 f''_{\text{Ni at Li site}} - 3 f''_{\text{Ni at Ni site}}$$

$$F''_{104} = 0.33 f''_{\text{Ni at Li site}} + 3 f''_{\text{Ni at Ni site}}$$

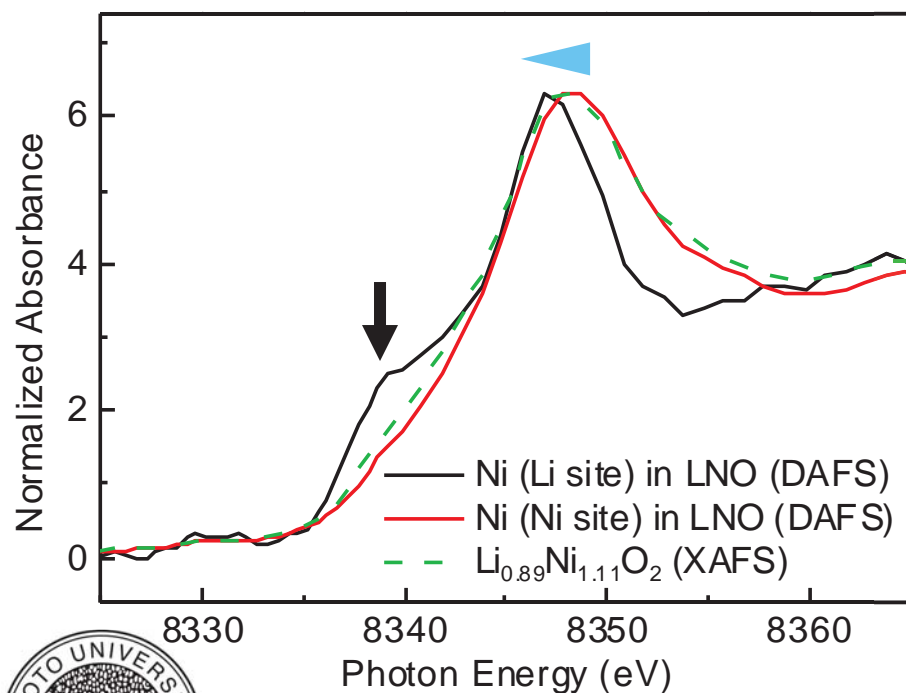
Li層とNi層のXAFS-likeスペクトル
($f''_{\text{Ni @ Li site}}, f''_{\text{Ni @ Ni site}}$)を抽出する



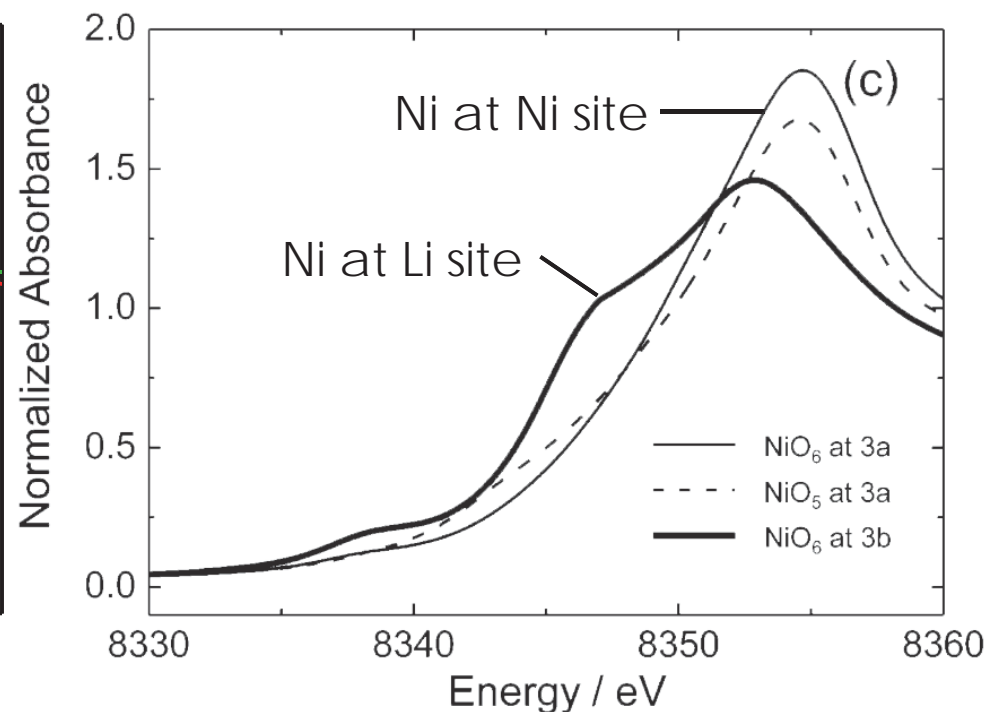
As-received試料の各サイトのXAFS-likeスペクトル

- NiサイトのNiはXAFSと良い一致
- LiサイトのNiは若干の還元傾向
- LiサイトのNiの特徴的なショルダーは最近接Ni-Oの結合距離の違いに起因

各サイトのXAFS-likeスペクトル



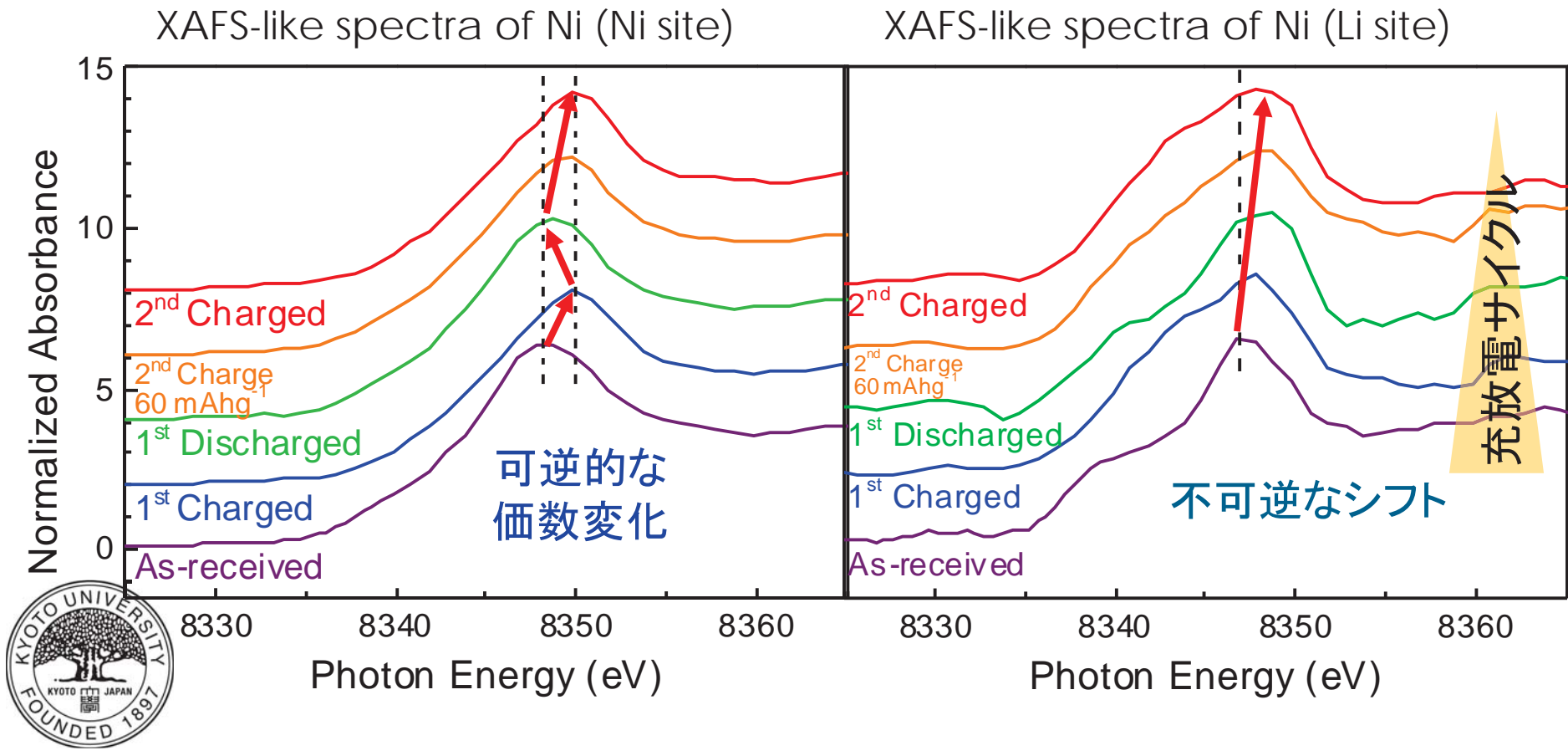
cf. 類縁物質のFEFF 計算結果¹



¹ N. Yabuuchi *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **133**, 4404 (2011).

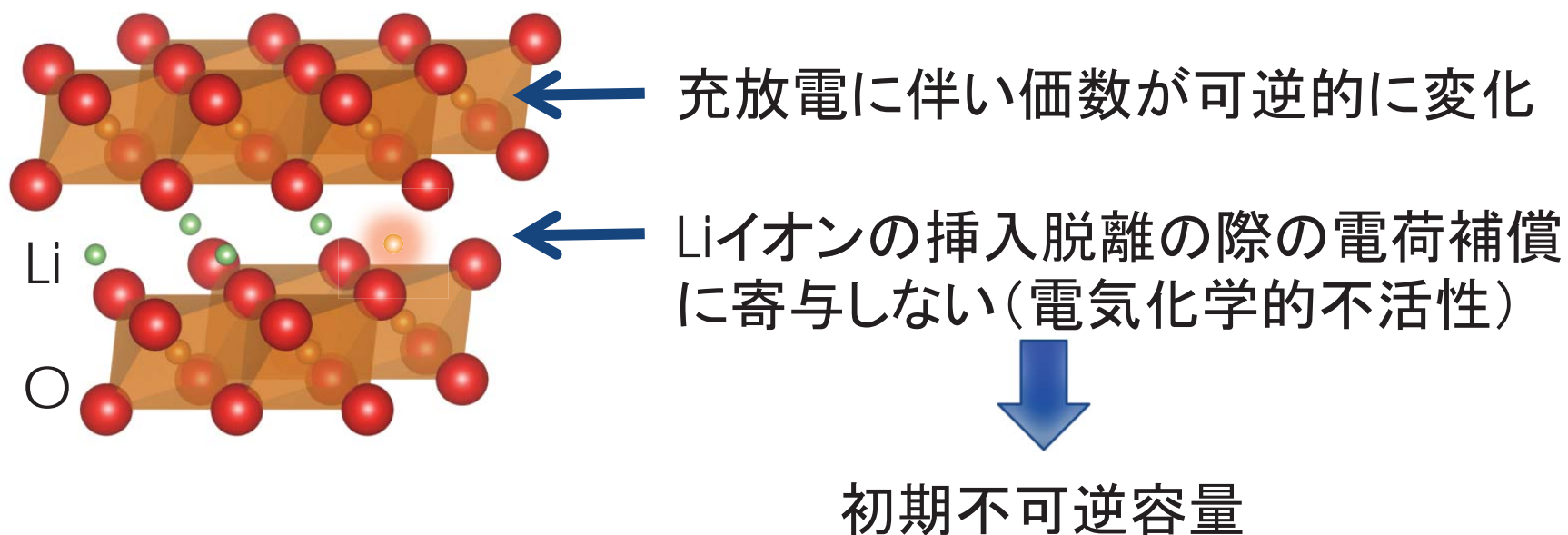
異なる2つの原子位置でのNiイオンのスペクトルの充放電時の変化

- NiサイトのNiは可逆的な酸化還元反応が見られる。
- LiサイトのNiのXANESのショルダー形状は充放電で可逆的に変化するが、不可逆的な酸化還元反応が見られる。



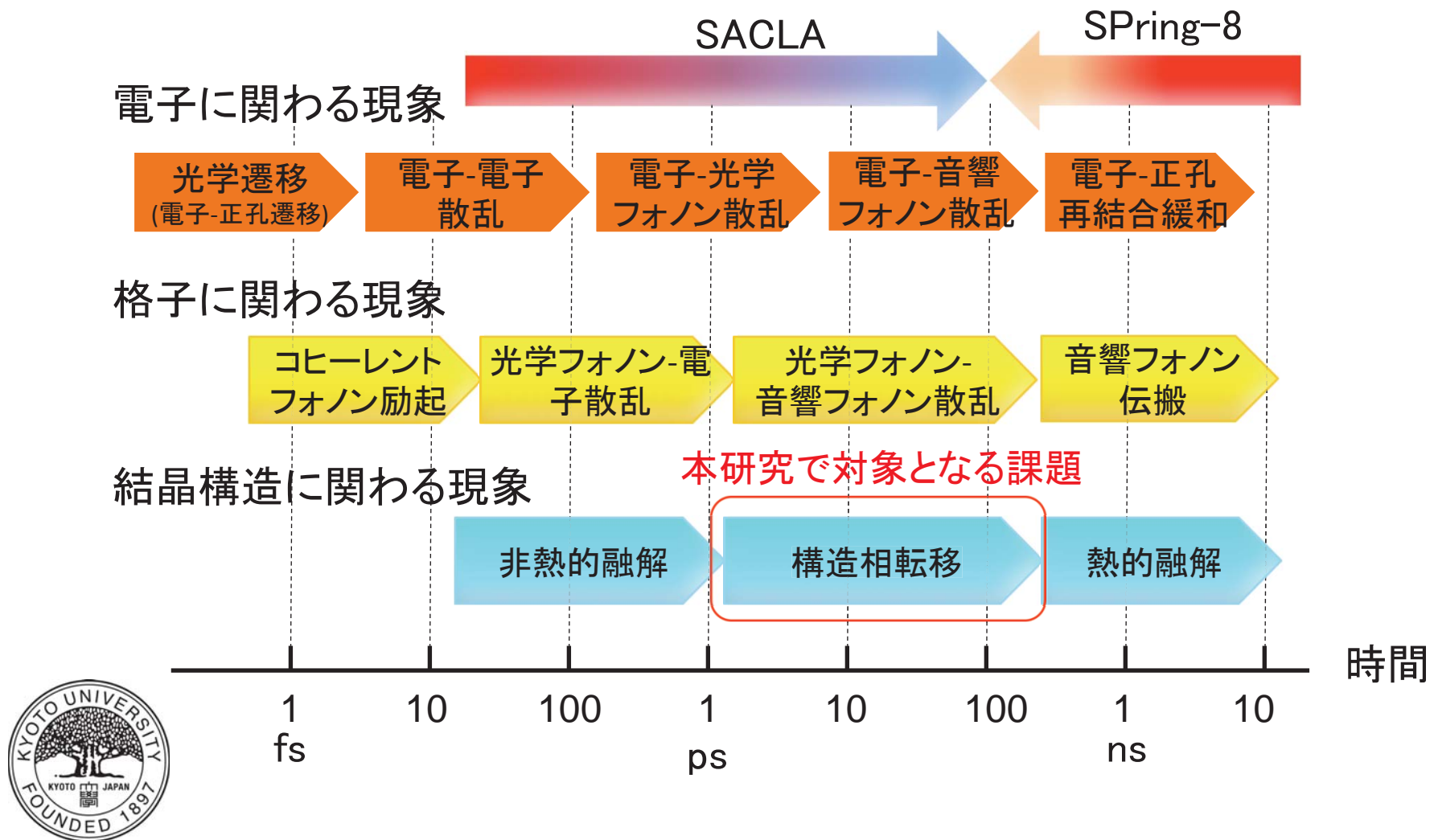
まとめ

層状岩塩構造 LiNiO_2 のNi層とLi層を占有するNiイオンの蓄電池反応性の評価



ピコ秒領域での構造相転移のダイナミクスの計測技術

一様な熱による励起とは異なる、光によって電子系のみを選択的に励起された構造の緩和過程の直接観察を行う。

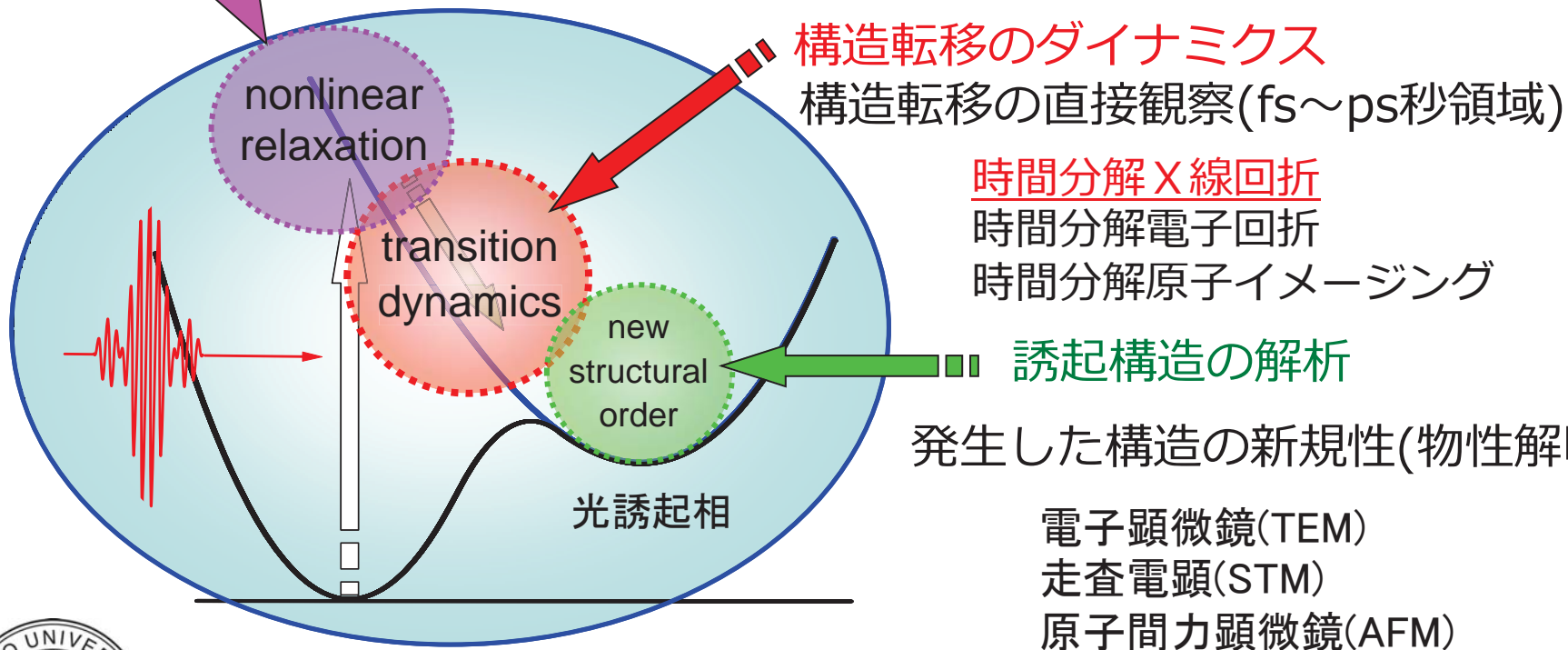


光誘起に伴う構造変化の実験的解析

励起電子の超高速緩和のダイナミクス

光で励起された電子状態の解析
構造不安定性を誘起する電子系変化の機構

時間分解分光 (可視、赤外、THz)
時間分解光電子分光 (より直接的な知見: 運動量、エネルギー)



X線回折

超短パルス硬X線

パルスX線光源の比較.^{15),16)} (Comparison of some characteristics of pulse X-ray sources.)

線源	パルス幅	フォトンエネルギー	繰返し数	X線強度
レーザープラズマ	約200 fs	ターゲット物質の特性X線 (例えば, CuK α , 8 keV)	1 kHz	$\sim 10^6$ cps
レーザーライス	約200 fs	1~10 keV	1 kHz	$\sim 10^7$ cps / 0.1% b.w.
シンクロトロン	約50 ps	1~100 keV	0.1~1 MHz	$\sim 10^{12}$ cps / 0.1% b.w.
XFEL	10~100 fs	1~15 keV	約100 Hz	10^{12} cps / 0.1% b.w.

*0.1% b.w.は, 0.1%エネルギーバンド幅の意味. 放射光の単色化に一般的に用いるSi 111モノクロメータのバンド幅に相当.

超短パルスの時間分解能で決まる構造の情報



連続した構造情報

構造転移のダイナミクス

構造転移の直接観察 (fs~ps秒領域)

外部励起: 超短パルス硬X線の時間分解能と同等以上の時間分解能



XFEL(超短パルスX線)を用いた粉末X線回折 光励起構造転移解明のためのピコ秒時分割構造解析 @ SACLA

XFELの高強度、数10フェムト秒の超短パルス性を用いて、フェムト秒可視光レーザーを照射した際に引き起こされる構造変化をフェムト秒時分割で測定できる**超短パルス粉末X線回折法**を開発。



X線自由電子レーザー
SACLA



なぜ、粉末X線回折なのか？

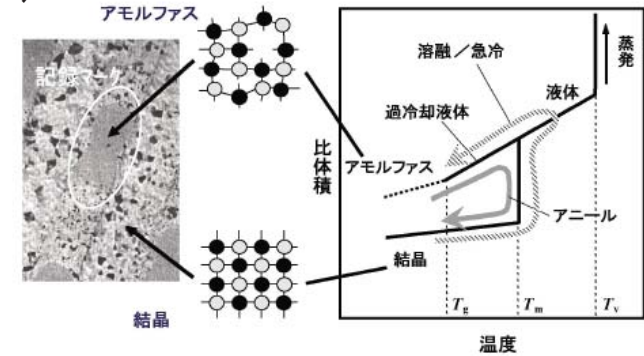
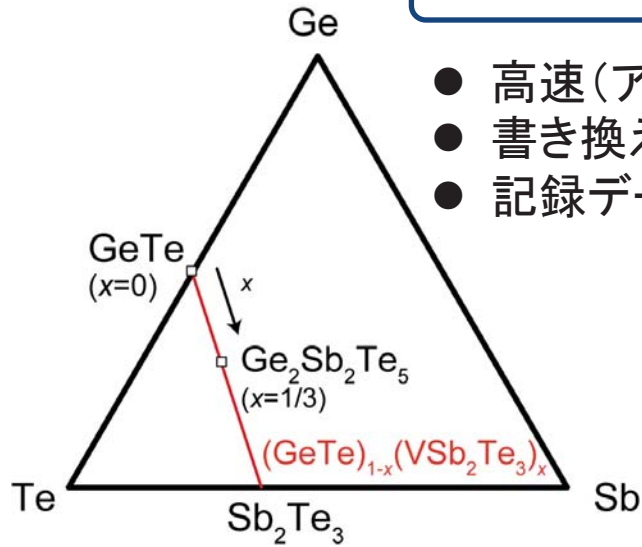
- 1) 測定試料として、**粉末や多結晶試料**はアクセスが容易である。
- 2) 粉末あるいは多結晶試料の場合、試料の状態に関わりなく回折条件を満足することから、光励起により**構造揺らぎが発現する励起発展過程**の検出に適している。
- 3) 試料の取り付け方位に関わりなく回折条件が満足されるため、**試料周りのホルダー等の設計が容易**である。
- 3) 光励起過程での**構造変化の異方性（もし存在する場合には）**を計測できる簡便な方法である。



カルコゲナイト系光励起構造相転移物質 (Ge-Sb-Te)

GeSbTe (GeTe-Sb₂Te₃擬二元系半導体)

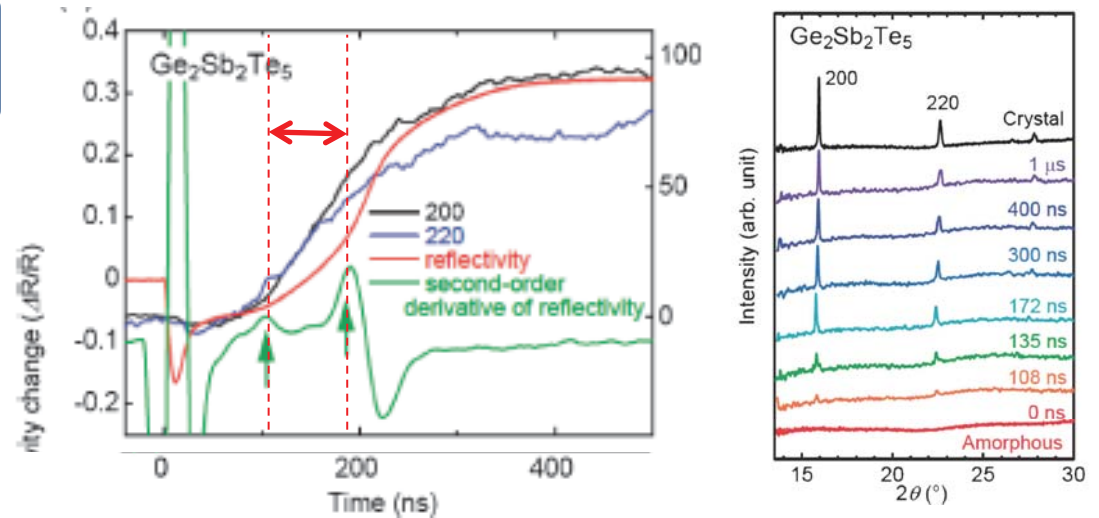
- 高速(アモルファス-結晶)相転移 (10 nsオーダー)
- 書き換え式光学記録媒体 (DVD、BD)
- 記録データの長期保存 (10-30年)



R.Kojima *et al.*, *SPring8 Information*, **16**, 2 (2011).

Ge₂Sb₂Te₅の時分割X線回折・可視光反射率同時測定

アモルファス相から結晶相への相転移の開始と終了時間が、**90 ns** と **273 ns**である。

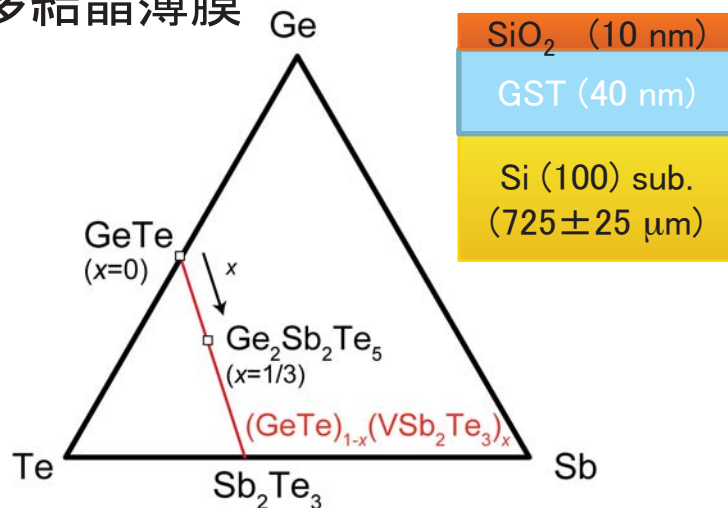


Y.Fukuyama *et al.*, *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 045001

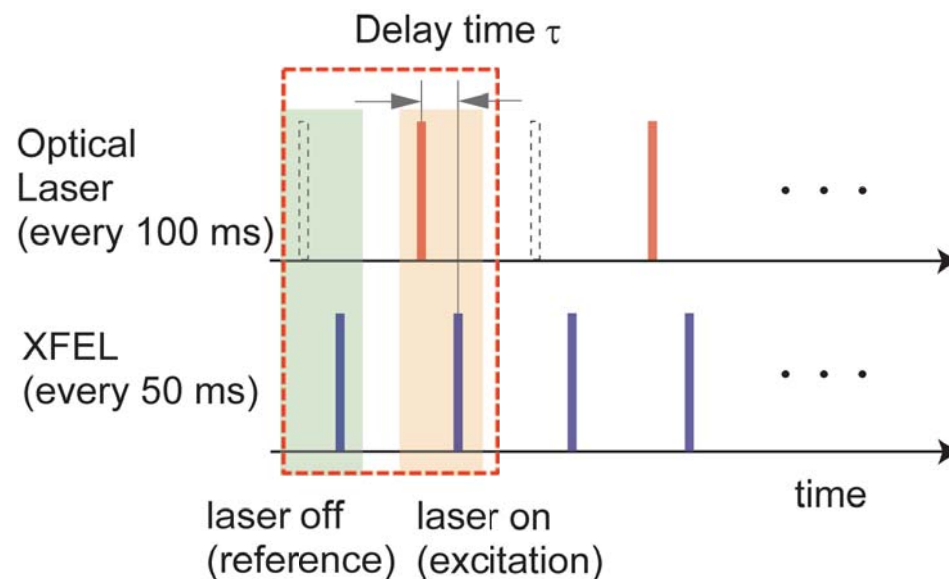


超短パルス X線回折実験方法

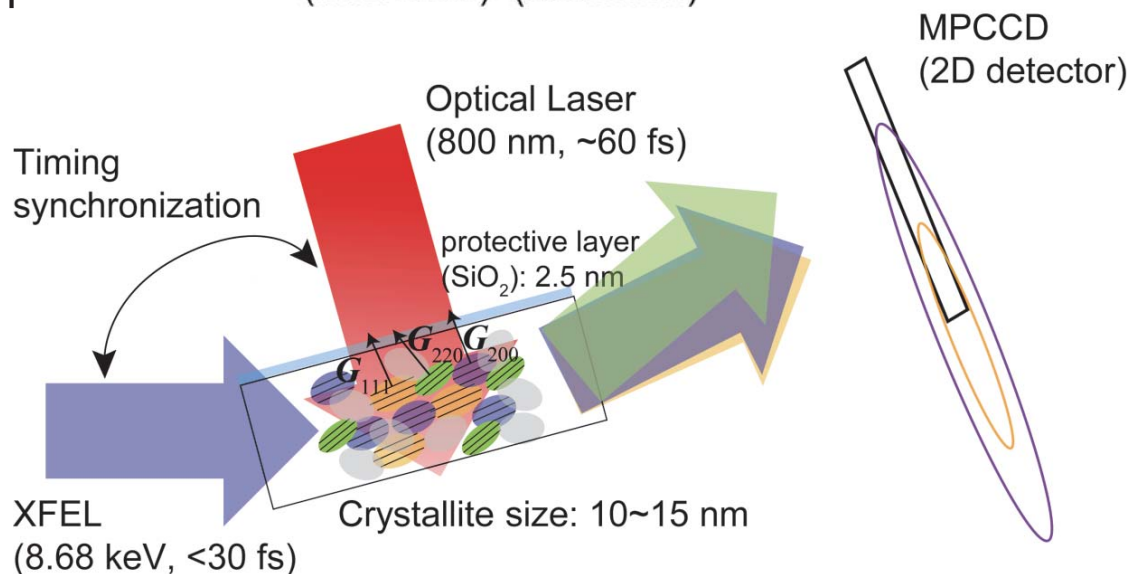
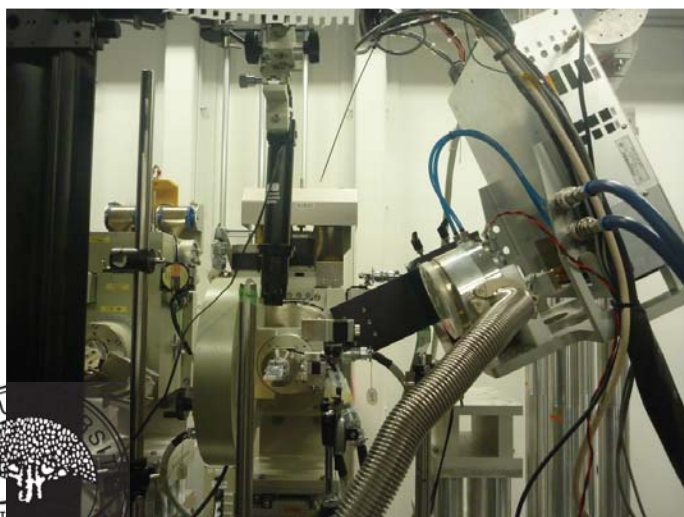
○試料: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)、GeTe
多結晶薄膜



○ポンププローブ測定の手順



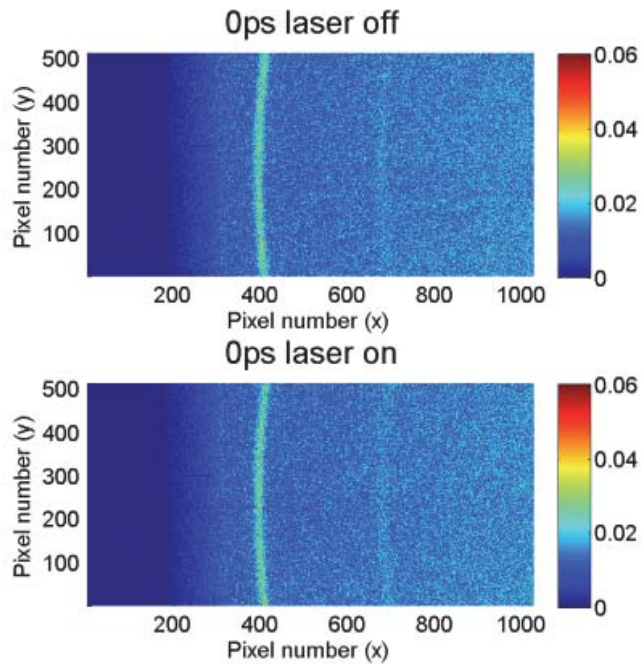
○光学配置: Bragg配置・粉末回折



電子系の選択的励起による非熱的構造変化の直接観察

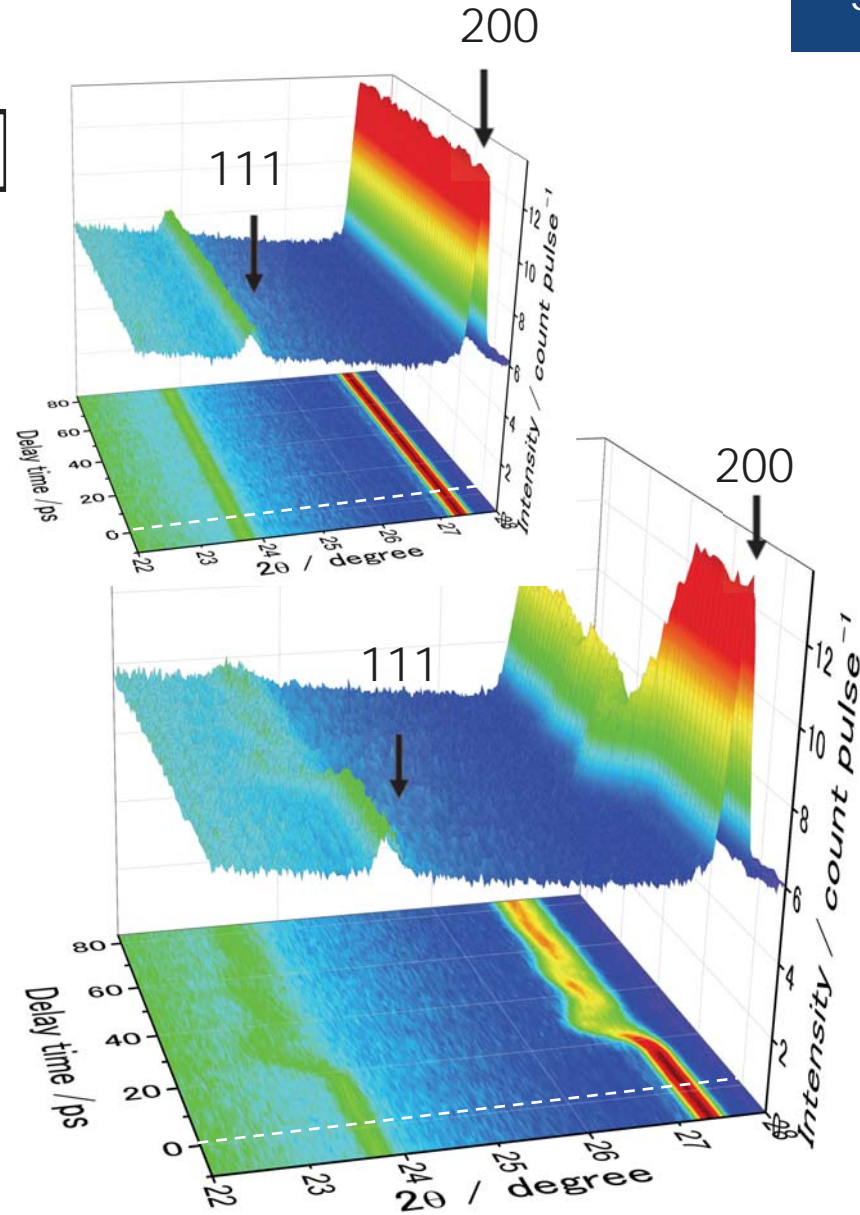
Ge₂Sb₂Te₅多結晶薄膜

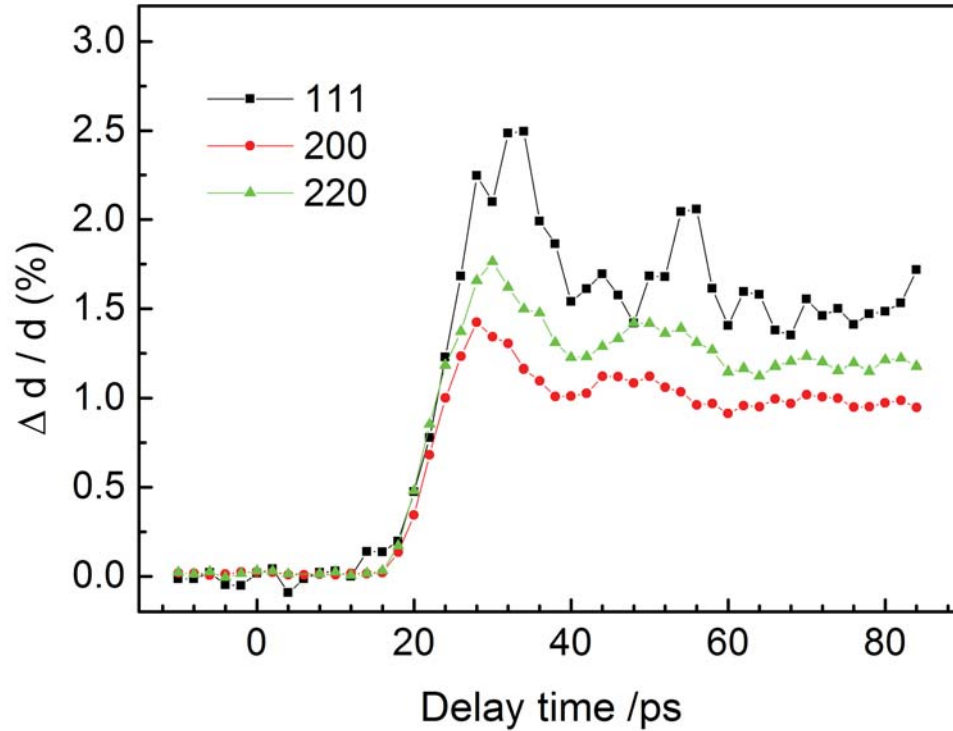
レーザー照射前



レーザー照射後

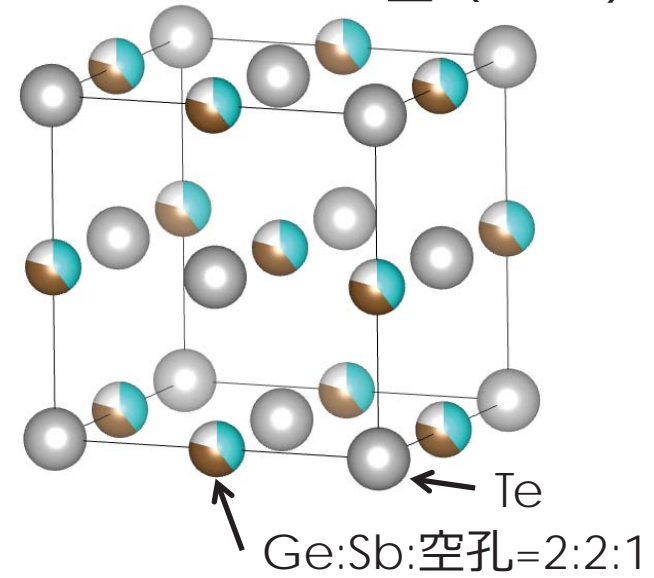
Average of 500 shots





$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (準安定相)

NaCl型 ($Fm\bar{3}m$)



T.Matsunaga et al., Acta Crystallogr. B, B60, 685 (2004)

立方晶系の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ⇔ 格子面による膨張率の異方性



まとめ

1. XAFSと粉末X線回折との組合せた粉末DAFS法を簡便に行えるようにすることで、我々は回折で選別した特定元素の化学結合状態や環境構造に関する新たな知見を得ることができるようになった。この評価技術は、複数の異なる対象位置を含む複雑な結晶構造や複数の相を含む電極活物質や磁性酸化物などの解析に適していると考ええる。
2. XFEL(超短パルスX線)を用いた粉末X線回折の確立は、我々がこれまで化学変化後の構造として観察してきたナノ秒代での構造変化を、それに至るピコ秒の前駆現象として観察できるようにした。計算科学で予想される構造変化を実験結果で実証できるようになりつつある。

