

蛍光 X 線ホログラフィーによる $\text{CaW}_{0.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_4$ 結晶中 W 原子周囲の局所格子構造解析

Local structure analysis of W atoms in $\text{CaW}_{0.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_4$ solid solution by x-ray fluorescence holography

太田美希¹, 北浦 守^{1,*}, 木村耕治², 八方直久³, 林 好一², 鎌田 圭⁴, 山根久典⁵, 伊奈稔哲⁶
渡邊真太⁷, 大西彰正¹

¹山形大学, ²名古屋工業大学, ³広島市立大学, ⁴東北大学 NICHe,
⁵東北大学多元研, ⁶JASRI/SPRing-8, ⁷名古屋大学

Miki Ota¹, Mamoru Kitaura^{1,*}, Koji Kimura², Naohisa Happo³, Kouichi Hayashi², Kei Kamada⁴,
Hisanori Yamane⁵, Toshiaki Ina⁶, Shinta Watanabe⁷, Akimasa Ohnishi¹

¹Yamagata University, ²Nagoya Institute of Technology, ³Hiroshima City University,
⁴Tohoku University NICHe, ⁵Tohoku University IMR, ⁶JASRI/SPRing-8, ⁷Nagoya University

1 はじめに

放射線を可視光に転換するシンチレータは、高エネルギー物理学、核医学、セキュリティ、資源探査といった幅広い分野において利用され、これらの分野における検出器の性能はシンチレータの性能によって左右されるといっても過言ではない。最近、多くの混晶化シンチレータにおいて発光量が増加することが報告された[1]。なぜ混晶化シンチレータにおいて発光量が増大するか、その原因は今もなお明らかではない。混晶化がシンチレータの性能向上と如何にして結びつくか、その手がかりを電子的側面と構造的側面から見出すことは混晶化シンチレータにおける発光増大現象を理解する上で必要不可欠である。構造的側面から混晶化シンチレータにおける特異性にアプローチしようとする研究はこれまでにない。

灰重石(CaWO_4)とパウエル石(CaMoO_4)は正方晶系(空間群 $I4_1/a$ (No. 88))に属する。一般に結晶や固溶体の格子構造は X 線回折によって調べられる。 CaWO_4 と CaMoO_4 の固溶体では W 原子と Mo 原子は同じ結晶学的位置を占めると予想される。しかし、X 線回折では結晶全体の平均化構造を捉えるため、W 原子と Mo 原子の局所構造を区別して調べることはできない。一方、広域 X 線吸収端微細構造 (EXAFS) は特定の原子周囲の局所格子構造を調べるのに有用な方法である。しかし、原子分布を示す動径構造関数が 1 次元情報に還元されるため、個々の原子位置近傍で起こる現象の細部を捉えることが難しい。

蛍光 X 線ホログラフィーは特定の原子近傍の局所格子構造を三次元で可視化できる優れた方法である[2]。この方法では、X 線回折や EXAFS では捉えられない遠方の格子配列や位置揺らぎを捉えることができる利点がある。数々の固溶体中において原子の位置揺らぎの解析に威力を発揮している。我々はこ

れまでに $\text{CaW}_{0.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_4$ 固溶体の蛍光 X 線ホログラフィーを SPRing8 の BL13XU で行い、同じ結晶学的位置を占める W 原子と Mo 原子の局所環境の違いを見出し、その違いが位置揺らぎの違いに由来することを解き明かしてきた[3]。先行研究の実験では Mo-K 吸収端近傍の X 線を使っていた。今回の実験では、W-L 吸収端近傍の X 線を使って、 $\text{CaW}_{0.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_4$ 固溶体中の W 原子周囲の局所格子構造を 100K と 300K で調べた。実際に位置揺らぎを導入したシミュレーションも行い、その結果と比較して W 原子周囲の位置揺らぎを見積もった。

2 実験

チョクラルスキー法で育成した $\text{CaW}_{0.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_4$ 固溶体を蛍光 X 線ホログラフィーに用いた。その結晶は SPRing8 での実験に用いたものと同じである。蛍光 X 線ホログラフィーは、高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー施設のビームライン BL-6C で行った。10.7 keV から 14.7 keV の入射 X 線を (001) 面に入射し、極角を 0° から 75° の範囲で変え方位角を 0° から 360° の範囲で変えて 8 つのホログラムを得た。これらホログラムをプログラム 3d-air-image [4] で解析して W 原子周囲の局所格子像を再生した。蛍光 X 線ホログラフィーの実験は 100K と 300K で行なった。位置揺らぎを変えてシミュレーションの行い、その結果を用いて W 原子周囲の局所的な位置揺らぎを 100K と 300K で見積もった。

3 結果および考察

100K と 300K のホログラムから得られた $\text{CaW}_{0.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_4$ 固溶体の W 原子周囲の再生原子像を Fig. 1(a) と 1(b) にそれぞれ示す。ここでは、 $\langle 001 \rangle$ 方向にならぶ W 原子を含む面の位置を $z=0 \text{ \AA}$ とした。縦軸と横軸はそれぞれ (010) 方向と (100) 方向に対応

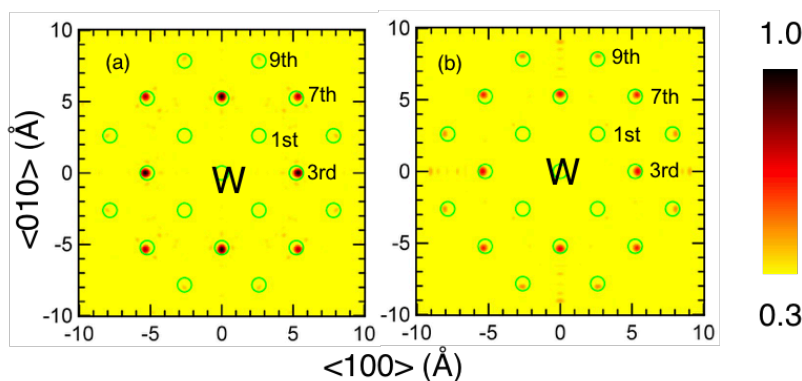


Fig. 1: (a)100K と(b)300K における $\text{CaW}_{0.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_4$ 固溶体中 W 原子周囲の局所格子構造。緑丸は単結晶 X 線回折の解析結果から計算した Ca 原子と W(Mo)原子の格子位置である。再生原子像は茶褐色で示した。

する。単結晶 X 線回折の結果からプログラム VESTA[5]を使って計算した $\text{CaW}_{0.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_4$ 固溶体の Ca 原子と W(Mo)原子の位置を緑丸で示した。図の中央には蛍光 X 線を発する W 原子が置かれている。濃い茶褐色で示した位置に原子が存在し、Fig. 1 では 100 K での最大強度で規格化した。W(Mo)原子の位置では濃い茶褐色で示されるように原子分布が見られる。一方、O 原子の位置では全く原子分布を見られなかった。一般に O 原子は W(Mo)原子よりも電子数が少ないため W(Mo)原子の強度で規格化するとそれらの原子像を見いだすのは困難である。

Fig. 1(a)において、第 1 配位圏には Ca 原子が位置する。しかし、その原子分布を確認することができない。これは Ca 原子が軽元素であることに加えて、その位置が W 原子から見ると比較的大きく揺らいでいることを示唆する。濃い褐色が現れるように第 3 配位圏と第 7 配位圏には W(Mo)原子がはっきりと存在する。第 9 配位圏には弱いながらも Ca 原子が分布する。Ca 原子の位置揺らぎは局所的であり遠方では緩和されることを示す。この特徴は希薄磁性体において報告されており[6]、固溶体に共通した特徴かもしれない。Fig. 1(b)において、第 3 配位圏と第 7 配位圏の像強度が弱められる。これは W(Mo)原子の熱振動が活性化されて位置揺らぎが大きくなったためと理解できる。一方、第 9 配位圏の像強度は一見すると強められたようにも見えるが、最大強度は確かに弱められていた。

実験結果を解析して得られた結果を、位置揺らぎを導入したシミュレーションの結果と比較して W(Mo)原子の位置揺らぎを見積もった。その結果、100K では 0.12\AA であり、300K では 0.16\AA であった。後者の値は先行研究[3]で見積もった位置揺らぎの値とよく一致した。今回見積もった W(Mo)原子の位置揺らぎはエミッタ W 原子からの距離に依存することなく一定であった。しかし、先行研究[3]では z に依存して位置揺らぎが異なっていた。先行研究との違

いに対する原因は現状ではよくわかっておらず、今後明らかにしなければならない。

4 まとめ

$\text{CaW}_{0.88}\text{Mo}_{0.12}\text{O}_4$ 固溶体において W 原子周囲の局所格子構造を蛍光 X 線ホログラフィーで調べた。W(Mo)原子位置には再生原子像が明瞭に観測された。W 原子近隣の Ca 原子位置には再生原子像が見られず大きな位置揺らぎが存在した。遠方の Ca 原子位置では位置揺らぎが弱められていた。Ca 原子には局所的な位置揺らぎが存在することが判明した。W(Mo)原子の強度分布を実験とシミュレーションの間で比較したところ、W(Mo)原子の格子位置が揺らいでいることを見出した。温度上昇とともに、W(Mo)原子の再生像強度が弱められ、その位置揺らぎは大きくなった。位置揺らぎを考慮してシミュレーションを行った結果、W(Mo)原子の位置揺らぎは 100 K において 0.12\AA であり、300K において 0.16\AA であった。後者の値は先行研究の結果とよく一致した。

参考文献

- [1] A. V. Gektin *et al.*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **6**, 262 (2014).
- [2] K. Hayashi *et al.*, J. Phys: Condens. Matter **24**, 093201 (2012).
- [3] M. Kitaura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 120602 (2019).
- [4] <https://ja.osdn.net/projects/tmcooca/releases/p14436>.
- [5] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
- [6] N. Happo *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 113601 (2014).

* kitaura@sci.kj.yamagata-u.ac.jp