

# 全散乱データを使った原子スケールの構造解析

吉元 政嗣\*

これまで全散乱データは、2体分布関数(PDF)を算出するためのデータという位置づけであった。しかし、全散乱データを使うことで、材料の物性値や特徴量を抽出できることが分かってきた。本稿では、全散乱データを使った2つの新しい取り組みについて紹介する。1つ目は、全散乱データを使った原子スケールの材料の密度推定法である。ここで提案した方法で得られたSiO<sub>2</sub>ガラスやその他の材料のミクロな原子数密度は文献で報告されている値と誤差5%未満で一致する結果となった。2つ目は、結晶性材料の全散乱データに基づいた局所構造の推定について、Reverse Monte-Carlo(RMC)法を適用し、その際、測定データに現れる回折ピークの計算に、装置関数などのパラメーターを一切必要としない方法を考案した。その方法を適用して推定したマンガン酸リチウムの構造モデルから、MnO<sub>6</sub>八面体に特徴的な構造歪みが再現された。

## 1. はじめに

局所構造解析と聞いてイメージするのは2体分布関数(pair distribution function PDF)解析ではないだろうか。古くから液体やガラスといった非晶質の構造を理解するために使われてきた解析手法である。近年では周期構造の中の乱れを解析する手法(結晶PDF解析)として広く認識されるようになってきた。結晶PDF解析は、PDFパターンと結晶構造情報が必要であるため、粉末構造解析(Rietveld解析)と組み合わせる事により電池材料<sup>(1),(2)</sup>、触媒<sup>(3)</sup>や強誘電体<sup>(4)</sup>など多岐にわたる材料の構造解析に応用されている。また、Smart-Labなどの実験室装置でも広い散乱ベクトル( $Q$ )範囲のデータを高精度で取得できるようになったことも、PDF解析が広く普及してきた理由となっている<sup>(5)</sup>。2体分布関数 $G(r)$ (詳細な定義は参考文献(5)または(6)を参照)は、全散乱データをフーリエ変換することにより直接得られる。 $G(r)$ が持つ構造情報は、ピーク位置から平均原子間距離、ピーク幅から隣接原子の分布、およびピーク面積から配位数である。しかしながら、例えば $G(r)$ から配位数を求めるためには、系の原子数密度の値が必要であるが、多孔体や微粒子などの系においては、ミクロなスケールの原子数密度を求めることは容易ではない。また、結晶材料にPDF解析を適用した場合、全散乱データが持つ回折線的位置(格子定数)や空間群などの結晶としての基本情報は、 $S(Q)$ から $G(r)$ へのフーリエ変換の過程で大部分が失われてしまう。

そこで本稿では、全散乱データに含まれている材料の情報を有効に活用するための2つの新しい方法を紹介する。初めに、物質の組成と全散乱データのみからミクロなスケールの密度を推定する方法であり、原子数密度や配位数を決めることが可能になる。次に、結晶性材料の局所構造推定法について紹介する。従来のRMC法を使った結晶性材料の局所構造推定法では回折ピークの計算を必要としている。しかし、本稿では実測した全散乱強度を局所構造と周期構造の散乱強度に分離し、局所構造の散乱強度は計算ボックス内の原子配置から計算し、周期構造の散乱強度は分離した実測値を使うことにより回折ピークの計算を必要としないRMC法を紹介する。

## 2. 全散乱データを使った材料の密度推定法

### 2.1. 緒言

物質の密度は基本的な物性値であり、バルク材料の密度はアルキメデスの原理を使って質量と体積から計測される。完全な結晶性材料の密度は、結晶構造と格子定数から計算できる。例えば、NIST 640fの格子定数(空間群:  $Fd\bar{3}m$ ,  $a=5.431144$  Å)<sup>(7)</sup>と単位格子中に存在するSiの個数(8個)を使って結晶Siの密度を推定すると、Siの原子数密度は $\rho_0=0.049936$  atoms·Å<sup>-3</sup> (2.32 g/cm<sup>3</sup>)となりバルク密度と一致する。しかし、実在の材料の多くは粉体であり、格子欠陥、粒子間空隙、細孔や粒子表面の粗さなどといったミクロからメゾスケールの構造の欠陥や細孔が含まれている。そのため、計測可能な材料の体積はプローブ分子がアクセスできる表面や細孔によって制限され、構造に含まれる欠陥や閉じた空隙は計測された体積の誤差となる。

\*株式会社リガク X線研究所

故に、材料の物性を正しく評価・解析するためには、試料状態や形態に依存しない原子スケールの密度計測法が必要とされている。

全散乱強度や構造因子が、最隣接距離や密度(または原子の充填率)と関係していることは広く知られており、J. K. Percus と G. J. Yevick らは、単原子系の場合、構造因子や2体分布関数は原子の直径と充填率のみによって計算できることを報告している<sup>(8)</sup>。また、J. Krogh-Moe と N. Norman らは、原子散乱因子に規格化された全散乱強度は密度と関係していることを報告している<sup>(9),(10)</sup>。ただし、Krogh-Moe-Norman 法では、X線/中性子線が照射されている体積と照射体積内の原子の個数から密度を計算するため、材料に含まれる空隙は考慮されず、原子スケールの正しい密度は得られない。

一方、PDF 解析において、最隣接原子間距離未満における2体分布関数  $G(r)$  の傾きは、原子スケールの密度に関係していることが知られている<sup>(11),(12)</sup>。しかし、最隣接原子間距離未満における  $G(r)$  のプロファイルには実測値に含まれる誤差などによる非物理的な振動が現れる。このような非物理的な振動が含まれる短距離側の  $G(r)$  の傾きを使って計算した密度の値には大きな不確かさが含まれる。このような問題に対し、我々は、非物理的な振動を抑制し、高精度に密度を計算できる手法を開発した。以下にその方法について説明する。

## 2.2. 密度推定法の概要

実測した散乱強度から得られる構造因子  $S_{\text{obs}}(Q)$  は、干渉性散乱強度  $I_{\text{coh}}(Q)$  を使うと式(1)で表現される。

$$S_{\text{obs}}(Q) = \frac{I_{\text{coh}}(Q) - \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} \quad (1)$$

ここで、 $Q (= 4\pi \sin(2\theta/2)/\lambda)$  は散乱ベクトル、 $2\theta$  は散乱角、 $\lambda$  は量子ビーム(X線もしくは中性子線)の波長である。式(1)の右辺の  $\langle f \rangle$ 、 $\langle f^2 \rangle$  は次のようになる。

$$\langle f \rangle = \sum_i c_i f_i, \quad (2.1)$$

$$\langle f^2 \rangle = \sum_i c_i f_i^2, \quad (2.2)$$

ここで、 $c_i$  と  $f_i$  はそれぞれ  $i$  番目の原子の濃度と原子散乱因子(中性子線の場合は散乱長  $b_i$ ) である。 $S_{\text{obs}}(Q)$  をフーリエ変換することで実測の2体分布関数  $G_{\text{obs}}(r)$  が得られる

$$G_{\text{obs}}(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q \{S_{\text{obs}}(Q) - 1\} \sin Qr dQ. \quad (3)$$

$G_{\text{obs}}(r)$  を局所的な原子密度  $\rho(r)$  と系内の平均密度  $\rho_0$  を使って表現すると、

$$G_{\text{obs}}(r) = 4\pi r (\rho(r) - \rho_0) \quad (4)$$

となる。最隣接原子間距離未満( $r \leq r_{\text{min}}$ )には原子が存在しないため  $\rho(r) = 0$  である。これを理想状態とすると、最隣接原子間距離未満の理想状態の2体分布関数  $G_I(r)$  は以下ようになる<sup>(11),(12)</sup>、

$$G_I(r \leq r_{\text{min}}) = -4\pi r \rho_0. \quad (5)$$

一般的に、 $S_{\text{obs}}(Q)$  には、測定した  $Q$  全範囲に非物理的な振動が重畳されている。それゆえ、 $G_{\text{obs}}(r)$  は式(5)の条件を満たしていない。そこで、 $G_{\text{obs}}(r)$  が式(5)を満たすように、 $r \leq r_{\text{min}}$  の範囲で  $G_{\text{obs}}(r)$  を  $G_I(r)$  に置換して  $S_{\text{obs}}(Q)$  を補正することを考える。

$$S_{\text{cor}}(Q) - 1 = \int_0^\infty G_{\text{obs}}(r) \frac{\sin Qr}{Q} dr - \int_0^{r_{\text{min}}} G_{\text{obs}}(r) \frac{\sin Qr}{Q} dr + \int_0^{r_{\text{min}}} G_I(r) \frac{\sin Qr}{Q} dr. \quad (6)$$

ここで、 $\alpha(Q)$  と  $\beta(Q)$  を次のように新たに定義する。

$$\alpha(Q) = \int_0^{r_{\text{min}}} -4\pi r \frac{\sin Qr}{Q} dr, \quad (7.1)$$

$$\beta(Q) = \int_0^{r_{\text{min}}} G_{\text{obs}}(r) \frac{\sin Qr}{Q} dr, \quad (7.2)$$

式(6)は式(7.1)と(7.2)を使うと、式(8)のように書き換えられる。

$$S_{\text{cor}}(Q) = S_{\text{obs}}(Q) - \beta(Q) + \rho_0 \alpha(Q) \quad (8)$$

式(8)において、平均密度  $\rho_0$  は  $\alpha(Q)$  のスケール因子として取り扱われている。言い換えると、 $\rho_0$  は  $\alpha(Q)$  と  $\beta(Q)$  の残差を最小になるような値であるため、最小二乗法を適用すると式(9)で表現される

$$\rho_0 = \frac{\sum_i (\alpha(Q_i) \beta(Q_i))}{\sum_i (\alpha(Q_i)^2)}. \quad (9)$$

1度の計算では平均密度  $\rho_0$  が妥当かどうか判断できないため、実測値の補正と密度の計算を繰り返す(式(8)、(9)を繰り返す)ことで試料の密度を推定する。

密度推定の終了判定には以下の式(10)を使う

$$R_j(\%) = \sqrt{\frac{(\rho_0(j-1) - \rho_0(j))^2}{\rho_0(j)^2}} \times 100. \quad (10)$$

式(10)の値が十分に小さくなったとき対象試料の密度が決まる。密度推定のフローチャートを図1に示す。

### 2.3 実験方法

提案した密度推定法の妥当性を検証するために、SiO<sub>2</sub> ガラスロッド ((株)中原光電子研究所) を使用した。SiO<sub>2</sub> ガラスロッドと空気散乱は、全自動多目的X線回折装置 SmartLab (検出器集光多層膜ミラー CBO-E, 高エネルギー対応高速1次元検出器 D/teX Ultra-250HE) を使って測定した。X線源には Ag K $\alpha$  線 ( $\lambda = 0.5609$  Å,  $E_{\text{Ag K}\alpha} = 22.11$  keV) を使用した。測定範囲は  $2\theta$  で  $2.4^\circ$ – $157.0^\circ$  である ( $Q$  換算で  $0.47$  Å<sup>-1</sup>– $21.958$  Å<sup>-1</sup>)。取得したデータには一般的な PDF 解析の補正を行った<sup>(5)</sup>。

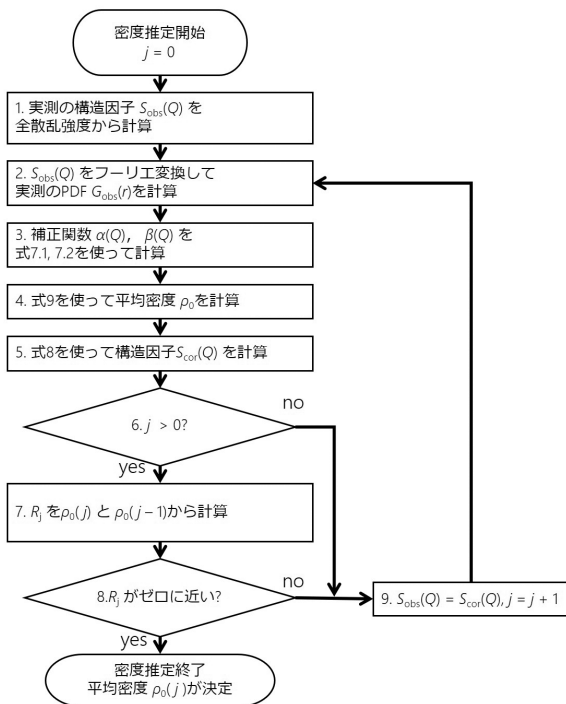


図1. 密度推定法のフローチャート。

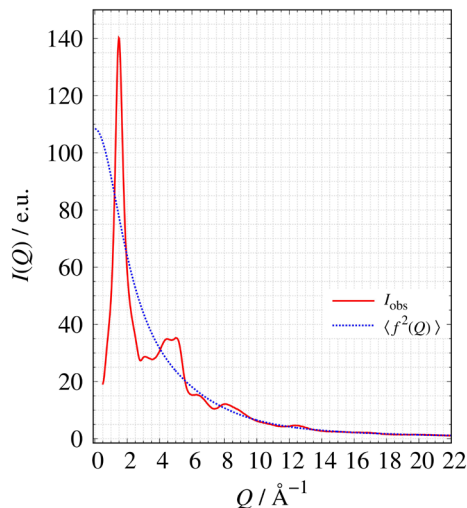


図2. SiO<sub>2</sub> ガラスの干渉性散乱強度と SiO<sub>2</sub> の原子散乱因子。

### 2.4. 結果と考察

図2に示す SiO<sub>2</sub> ガラスの干渉性散乱強度と原子散乱因子は、測定された散乱ベクトル  $Q$  の全範囲で一致しており、全散乱データから抽出した SiO<sub>2</sub> の干渉性散乱強度は PDF 解析をするための十分な質のデータであることを示している。

密度推定前後の構造因子の変化と関連する  $G_{\text{obs}}(r)$  の変化を図3a, 3bに示す。先に述べたように、PDF 解析に十分な質のデータであったとしても、 $S_{\text{obs}}(Q)$  と  $G_{\text{obs}}(r)$  には僅かに非物理的な振動が重畳されてしまう。特に、図3bに示すように  $G_{\text{obs}}(r)$  における  $r \leq r_{\text{min}}$  の領域では式(5)を満たさず、傾きから密度を算出することが困難である。一方で、補正後の  $G_{\text{obs}}(r)$  はこの領域においてほぼ直線的となり、傾きからの密度推定が可能である。このような非物理的な振動の原因は、コンプトン散乱強度の見積り、バックグラウンドの差し引き等が原因であると言われている<sup>(12)</sup>。

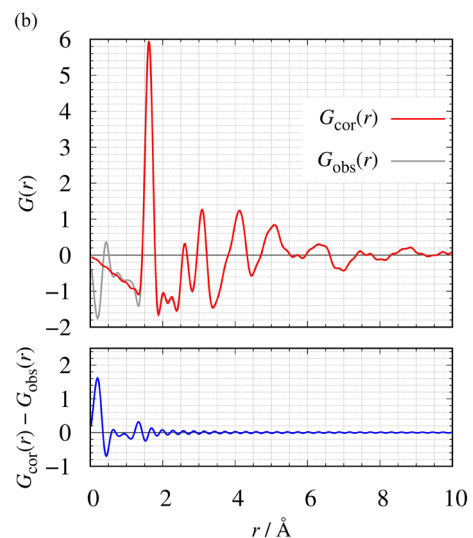
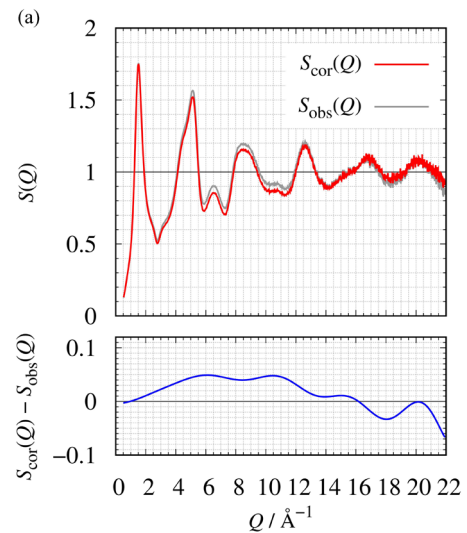


図3. (a) 提案法を使って補正した構造因子と未補正の構造因子の比較, (b) 関連する2体分布関数の比較。

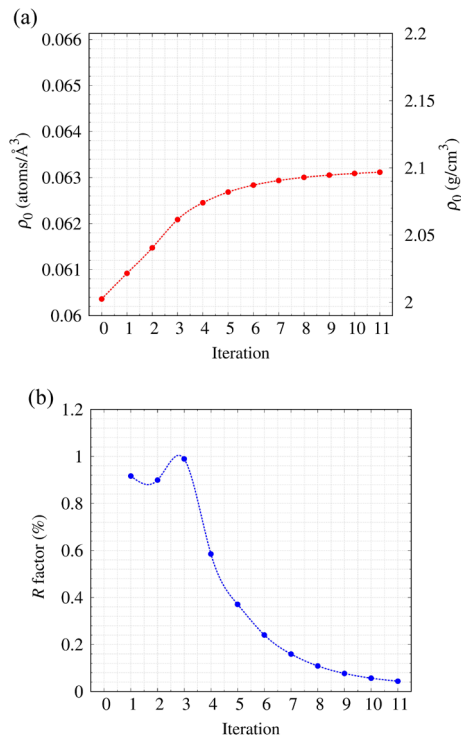


図4. (a) 各イテレーションの密度推定値, (b) 一致度  $R$  の変化.

密度推定過程における推定密度 $\rho_0$ と推定密度との一致度 $R$ の変化を図4a, 4bに示す. 構造因子を繰り返し補正することにより推定密度が一定値に近づき残差は次第に小さくなる. 最終的に得られた密度の値は $\rho_0 = 0.06311 \text{ atoms} \cdot \text{\AA}^{-3}$ となり, 報告されているSiO<sub>2</sub>ガラスの密度<sup>(13), (14)</sup> ( $\rho_{\text{bulk}} = 0.06613 \text{ atoms} \cdot \text{\AA}^{-3}$ )と比較すると5%未満で一致する.

次に, 密度推定の $Q$ 範囲の依存性を検討した. Mo K $\alpha$ 線( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ,  $E_{\text{Mo K}\alpha} = 17.45 \text{ keV}$ )で測定した全散乱強度から計算したSiO<sub>2</sub>のガラスの密度は,  $\rho_0 = 0.06969 \text{ atoms} \cdot \text{\AA}^{-3}$ であり, Ag K $\alpha$ 線で測定した値と近い値となる. 紹介した密度推定法は, Ag K $\alpha$ 線やMo K $\alpha$ 線のような短い波長のX線を使って測定した全散乱強度に対し有効ではあるが, Cu K $\alpha$ 線( $\lambda = 1.5423 \text{ \AA}$ ,  $E_{\text{Cu K}\alpha} = 8.04 \text{ keV}$ )のような比較的長いX線を使って測定した全散乱強度には適していない. その理由は,  $G_{\text{obs}}(r)$ に必ず $Q_{\text{max}}$ の打ち切り誤差の影響が畳み込まれているからである.  $Q_{\text{max}}$ の打ち切り誤差は $G_{\text{obs}}(r)$ のピーク幅に影響を与え,  $Q_{\text{max}}$ の値が減少すると $G_{\text{obs}}(r)$ のピーク幅が増大していくことが知られている. 一般的に全散乱測定で使われる波長より長いX線を使うと,  $G_{\text{obs}}(r)$ の $r \leq r_{\text{min}}$ の領域で $Q_{\text{max}}$ の打ち切り誤差の影響が無視できなくなるため, 算出した密度は大きな不確かさが残る.

## 2.5. まとめ

本節でご紹介した密度推定法は, 最隣接距離の情報のみが必要で, 他の非物理的な仮定を必要としない. 図2に示すように, 対象試料からの妥当な干渉性散乱

強度が得られれば最隣接距離は $G_{\text{obs}}(r)$ から推定が可能である. 言い換えると, 本手法を使った材料の密度計測には信頼できる全散乱データ(および組成)のみ必要であると結論できる. 本密度推定法は, 従来は, 原子スケールの密度計測が困難であった結晶欠陥や細孔などを含む結晶性材料や非結晶性材料など, 現在の材料開発で注目されている幅広い材料に適用可能で, 有効性が高いものと考えられる. 密度推定法の詳しい内容は参考文献(15)を参考にいただきたい.

## 3. 結晶性材料の局所構造評価の新展開

### 3.1. 緒言

Reverse Monte Carlo (RMC) 法は, 材料の局所構造情報を推定する有用な方法として提案され<sup>(16)</sup>, 多くの研究がなされている. R. L. McGreevyとL. Pusztaiによる最初のRMC法の適用例は液体アルゴンの構造モデリングであり, 実測した $g_{\text{obs}}(r)$ と $S_{\text{obs}}(Q)$ それぞれを使って実測値を再現する局所構造モデルを推定可能だと報告している<sup>(16)</sup>. 非晶質や液体の構造は短距離の原子または分子の配列によって特徴づけられ, X線や中性子線による回折実験では短距離秩序性を反映したブロードな散乱強度が観測される. 一般的に, 非晶質や液体の構造の乱れは測定可能な散乱ベクトルの最大値 $Q_{\text{max}}$ の打ち切り誤差の影響よりも大きいいため, 実測した2体分布関数 $G_{\text{obs}}(r)$ や構造因子 $S_{\text{obs}}(Q)$ と原子配置からRMC法で計算される2体分布関数 $G_{\text{RMC}}(r)$ や構造因子 $S_{\text{RMC}}(Q)$ を直接比較できる. 一方, 結晶性材料の局所構造の場合,  $G_{\text{obs}}(r)$ と $S_{\text{obs}}(Q)$ を使った局所構造の推定はそれぞれ異なった問題に直面する.  $G_{\text{obs}}(r)$ を使った局所構造の推定の場合, 結晶性材料の局所構造の乱れは測定可能な散乱ベクトルの最大値 $Q_{\text{max}}$ の打ち切り誤差の影響よりも小さいことが多く,  $G_{\text{obs}}(r)$ とシミュレーションによって得られた原子配置から計算された $G_{\text{RMC}}(r)$ (実空間情報)を直接比較すると, 推定した局所構造は本来含まれていない構造を推定してしまう. そのため,  $G_{\text{obs}}(r)$ を使って局所構造を推定するには,  $G_{\text{RMC}}(r)$ (実空間情報)に対して $Q_{\text{max}}$ の打ち切り誤差の影響を畳み込んだ $G'_{\text{RMC}}(r)$ を使って局所構造を推定する必要があることが指摘されている<sup>(17)</sup>. 一方,  $S_{\text{obs}}(Q)$ を使って局所構造を推定する場合, RMC法で取り扱える計算ボックスのサイズが原子~10,000個程度を配置できる大きさであり, 周期構造を反映したシャープな回折ピークを再現できるほどの大きさを持っていない. 例えば, V. M. Nieldらによって報告された計算ボックスサイズの影響を実測した $S_{\text{obs}}(Q)$ に畳み込む方法は, 結晶性材料の局所構造を推定できる利点はあるが実測値のデータ自体を大きく変えてしまうという欠点がある<sup>(18)</sup>. RMC法による構造推定時, 原子配置から結晶性材料のシャープな回折ピークの計算法がい

くつか提案されている。1つは、A. MellergårdとR. L. McGreevyらによって開発されたRMCPOW法である<sup>(19),(20)</sup>。RMCPOW法は逆格子空間を使って回折ピークを計算するため、計算ボックス内の局所構造を反映した全散乱強度を計算できるが、計算コストが高く広い散乱ベクトル( $Q$ )範囲のデータを取り扱うには適していない。さらに、回折ピークの計算には $Q$ の分解能関数が必要であり、適切な分解能関数を使わなければならない。例えば、S. Hiroiらは $Q$ の分解能関数の成分を光学系由来と試料由来の成分に分解して回折ピークを計算する方法を提案している<sup>(21)</sup>。他には、M. G. Tuckerらによって開発されたRMCProfileに実装された方法がある<sup>(22),(23)</sup>。M. G. Tuckerらは、回折ピークはRietveld解析などで使われるプロファイル関数を使って計算することを提案している。以上述べた方法では、装置の分解能関数やプロファイル関数など回折ピークの計算に必要なパラメーターの選択はユーザーに任されており、RMC法での構造推定の計算の前に回折ピークの計算のパラメーターを設定する必要がある。本稿では、回折ピークの計算にユーザーがパラメーターを設定する必要がない結晶性材料の局所構造推定法について説明する。

最近の材料の性能は周期構造だけでなく局所構造の乱れなどによって発揮されるものも多く、周期構造の中の局所構造乱れの解析法は広い分野で必要とされている。例えば、リチウムの脱離量に依存した金属酸化物<sup>(24)</sup>の構造の変化や固体中のリチウムの拡散<sup>(25)–(27)</sup>、チタン酸バリウムの誘電率のサイズ効果<sup>(4),(28),(29)</sup>などが挙げられる。特にリチウムイオン電池の分野では、正極材、負極材や固体電解質といった材料に対してPDF解析がよく使われている。負極材や固体電解質の構造は非晶質やガラスセラミックスがほとんどである。一方で、正極材は結晶性材料であり、その多くはリチウム金属酸化物である。正極材の構造の特徴によって層状構造、スピネル型構造、オリビン型構造の3つに分類される。それぞれの構造の代表的な材料は、層状構造はコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ , LCO)や3元系のニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム( $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})_{0.333}\text{O}_2$  NCM)、スピネル型構造はマンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , LMO)、オリビン型構造はリン酸鉄リチウム( $\text{LiFePO}_4$  LFP)である。

スピネル型のLMOは、X線回折と示差走査熱量測定DSCの測定結果から構造相転移<sup>(30),(31)</sup>、昇温過程と降温過程でヒステリシスを生じることが知られている<sup>(32),(33)</sup>。昇温過程では298 Kで立方晶への構造相転移が始まり315 Kで完全に立方晶へと相転移する。降温過程では、295 Kで立方晶への構造相転移が始まり287 Kで完全に立方晶へと相転移する。高温相は立方晶で構造内に単一の $\text{MnO}_6$ 八面体構造が存在し、中心

Mnサイトの価数は+3.5である。低温相は直方晶で立方晶の $a$ 軸と $b$ 軸方向に3倍に拡張したものと報告されており<sup>(30)</sup>、 $\text{MnO}_6$ 八面体構造は5つのMnサイトがすべて異なる構造であると報告されている<sup>(34)</sup>。直方晶の $\text{MnO}_6$ の中心のMnの価数は、 $\text{Mn}^{3+}$ と $\text{Mn}^{4+}$ が存在しており、Jahn–Teller効果によって $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ 八面体構造が $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ 八面体構造に比べ歪んでいることが知られている<sup>(30)</sup>。

次節では、RMC法の概要を説明し、粉末Niの全散乱データを例に推定した結晶性材料の局所構造から得られる情報について説明する。次に、スピネル型のLMOの全散乱データを使った局所構造を推定し、価数別 $\text{MnO}_6$ 八面体構造の違いについて議論していく。

### 3.2. 結晶性材料の局所構造の推定方法の概要

本節では、実測した構造因子 $S_{\text{obs}}(Q)$ から計算ボックスのサイズに対応した局所構造と周期構造の相関の分離方法、およびRMC法での構造推定方法の概要について述べる。また本文中において、局所構造(Local Structure)は計算ボックス内の原子配置から計算される相関であり、周期構造(Periodic Structure)は結晶格子の周期性に由来する計算ボックスの外側における遠距離相関である。具体的には、前者は散乱パターンにおけるブロードなピークに、後者はシャープな回折ピークに対応する。実測した全相関構造因子( $F_{\text{obs}}(Q) = S_{\text{obs}}(Q) - 1$ )<sup>(6)</sup>は、全相関2体分布関数 $g_{\text{obs}}(r)$ を使うと、次の式(11)のように表現できる

$$F_{\text{obs}}(Q) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 (g_{\text{obs}}(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dr. \quad (11)$$

次に、RMC法の計算で使用する最大の計算距離 $r_{\text{max}}$ を使って、実測の $F_{\text{obs}}(Q)$ から $r \leq r_{\text{max}}$ までの局所構造の $F_{\text{obs}}^{\text{L}}(Q)$ と、 $r_{\text{max}} < r \leq \infty$ までの周期構造の $F_{\text{obs}}^{\text{P}}(Q)$ に分離すると式(12)のようになる

$$\begin{aligned} F_{\text{obs}}(Q) &= F_{\text{obs}}^{\text{L}}(Q) + F_{\text{obs}}^{\text{P}}(Q) \\ &= \int_0^{r_{\text{max}}} 4\pi r^2 \rho_0 (g_{\text{obs}}(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \\ &\quad + \int_{r_{\text{max}}}^\infty 4\pi r^2 \rho_0 (g_{\text{obs}}(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dr. \end{aligned} \quad (12)$$

式(12)の第1項のみを使った結晶性材料の局所構造の推定法は、V. M. Nieldらによって報告されている<sup>(18)</sup>。式(12)を使って、 $F_{\text{obs}}(Q)$ を局所構造の $F_{\text{obs}}^{\text{L}}(Q)$ と周期構造の $F_{\text{obs}}^{\text{P}}(Q)$ に分離する時、 $F(Q)$ から $G(r)$ へのフーリエ変換が必要であり、分離した局所構造の $F_{\text{obs}}^{\text{L}}(Q)$ と周期構造の $F_{\text{obs}}^{\text{P}}(Q)$ は $Q_{\text{min}}$ の打ち切り誤差の影響を無視できなくなる。打ち切り誤差の影響を受けた範囲を局所構造の推定に使うと、本来含まれていない構造情報 $F_{\text{obs}}^{\text{L}}(Q)$ に対して $F_{\text{RMC}}^{\text{L}}(Q)$ を精密化することになるため、推定した局所構造は本来存在しない構造(アーチ

ファクト)を推定する可能性が高い。RMC法で評価する最小の $Q'_1$ の値は、 $Q_{\min}$ の打ち切り誤差の影響を受ける範囲をボックスサイズから計算される $Q$ の分解能 $\Delta Q_0$ を使うと、式(13)のようになる

$$\begin{aligned} Q'_1 &= Q_0 + \Delta Q_0 \\ &= Q_0 + \frac{\pi}{r_{\max}}. \end{aligned} \quad (13)$$

$Q_0$ は $F_{\text{obs}}(Q)$ の最初の点、 $Q'_1$ は計算ボックスサイズ $r_{\max}$ から推定したRMCで使えるデータの開始点である。 $\Delta Q_0$ は定数である為、 $Q'_1$ の値を小さくするために低 $Q$ 側の散乱強度まで高精度で測定するべきである。すなわち、RMC法を使って局所構造を推定する場合は低 $Q$ 側から高 $Q$ 側まで高S/Nのデータであることが望ましい。

$F_{\text{RMC}}(Q)$ も同様に局所構造と周期構造の散乱強度に分離すると次の式のようにになる

$$F_{\text{RMC}}(Q) = F_{\text{RMC}}^{\text{L}}(Q) + F_{\text{RMC}}^{\text{P}}(Q). \quad (14)$$

式(14)中の局所構造の $F_{\text{obs}}^{\text{L}}(Q)$ は式(15)を使って計算できる

$$F_{\text{obs}}^{\text{L}}(Q) = \int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 \rho_0 (g_{\text{RMC}}(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dr. \quad (15)$$

一方、周期構造の $F_{\text{RMC}}^{\text{P}}(Q)$ は、計算ボックス内の原子配置の座標からは計算できない。なぜなら、計算ボックスのサイズが周期構造の散乱強度を計算できるほどの大きさを持っていないからである。そこで、我々はRMC法によって得られた局所構造を実測データと直接比較するため、式(14)における周期構造の $F_{\text{RMC}}^{\text{P}}(Q)$ を、実測の周期構造の $F_{\text{obs}}^{\text{P}}(Q)$ に置換

$$F_{\text{RMC}}^{\text{P}}(Q) \equiv F_{\text{obs}}^{\text{P}}(Q) \quad (16)$$

することによりRMC法の最適化を試みる。実測値と計算値の一致度 $R_p$ は式(17)を使って計算する

$$R_p = \sqrt{\frac{\sum_i^n (S_{\text{obs}}(Q_i) - S_{\text{RMC}}(Q_i))^2}{\sum_i^n S_{\text{obs}}(Q_i)^2}}. \quad (17)$$

図5に式(12),(13)を使って実測のNiの粉末結晶に対する測定データ $F_{\text{obs}}(Q)$ から局所構造の $F_{\text{obs}}^{\text{L}}(Q)$ と周期構造の $F_{\text{obs}}^{\text{P}}(Q)$ に分離した例を示す。低波数領域において、局所構造の $F_{\text{obs}}^{\text{L}}(Q)$ および周期構造の $F_{\text{obs}}^{\text{P}}(Q)$ それぞれに、積分を $r_{\max}$ で切断したことによる逆位相のフリッジが生じていることが分かる(両者を足せば、フリッジは完全に消滅する)。ここまで概要の説明には $F(Q)$ を使ってきたが、実際RMCでの構造評価は $S(Q) (=F(Q)+1)$ を用いる。

Niの単位格子(空間群： $Fd\bar{3}m$ ，格子定数： $a=$

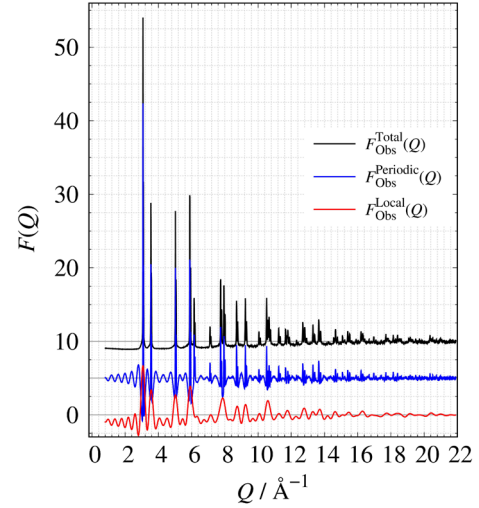


図5. 実測の $S_{\text{obs}}(Q)$ から局所構造 $F_{\text{obs}}^{\text{L}}(Q)$ と周期構造 $F_{\text{obs}}^{\text{P}}(Q)$ に分離した例。  
式(12)中の局所構造と周期構造の分離した距離は $r_{\max} = 20.0 \text{ \AA}$ とした。

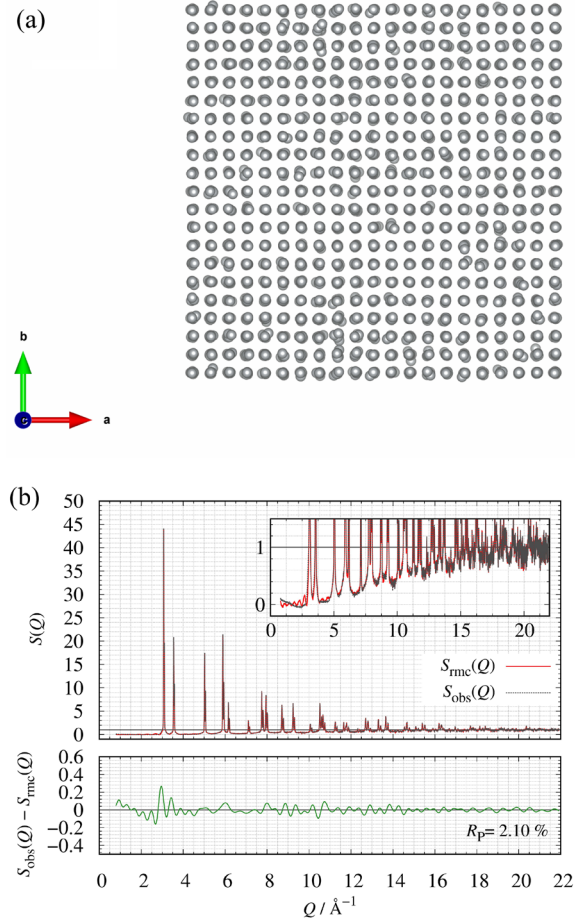


図6. RMC法で精密化した(a) Niの原子配置と(b) 構造因子。  
赤実線：RMCから計算した構造因子，灰破線：実測した構造因子，緑実線：実測値と計算値の残差。

3.52503 Å)の各軸を $10 \times 10 \times 10$ に拡張した原子配置( $r_{\max} = 17.63 \text{ \AA}$ )を初期配置として、式(12)～(16)を適用したRMC法を使ってNi結晶の局所構造を推定した。図6に推定後の構造モデル図と実測と計算の構造

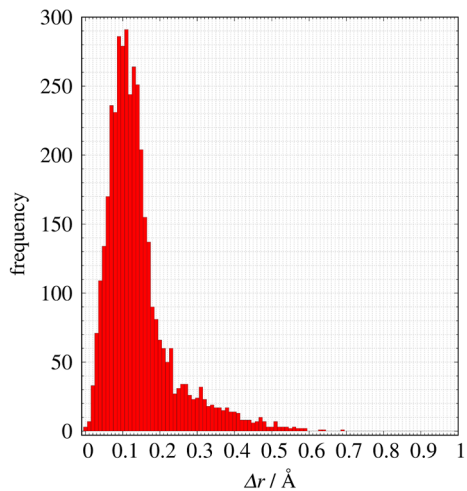


図7. 精密化前後のNiの原子配置から計算した変位量ヒストグラム.

因子とその差分プロファイルを示す. 3次元の構造モデルの描画は, 可視化プログラムVESTAを使用した<sup>(35)</sup>.  $S_{\text{obs}}(Q)$ と $S_{\text{RMC}}(Q)$ の一致度は $R_p=2.10\%$ であり, バックグラウンド等のパラメーターを一切導入することなく, 極めて高い精度で実測値を再現したNiの局所構造モデルを得ることができる. 推定したNiの原子座標を単位格子のサイズに戻し, 単位格子内のNiの座標と推定後のNiの座標の差から変位量のヒストグラムを算出した(図7). 変位の2乗平均平方根(RMS)は $\sigma=0.0920 \text{ \AA}$ であった. この値はRietveld解析で得られたNiの原子変位パラメーター $B(=8\pi^2\sigma^2)$ , 温度因子)から計算した $\sigma=0.0756 \text{ \AA}$ と同程度である. Niのように局所構造に乱れない系では, 結晶性材料の局所的な構造の乱れは有限温度における原子の格子点からの変位であることが分かる. 以上から, ここで提案した方法を使って結晶性材料の局所的な構造変化を推定できることになる.

### 3.3. 実験条件

#### 3.3.1. 全散乱測定

LMOの全散乱測定は, 全自動多目的X線回折装置SmartLab(検出器集光多層膜ミラーCBO-E, 高エネルギー対応高速1次元検出器D/teX Ultra250HE)を使って実施した. X線源はAg K $\alpha$ 線( $\lambda=0.5609 \text{ \AA}$ ,  $E_{\text{Ag K}\alpha}=22.11 \text{ keV}$ )を使用した. 測定範囲は $2\theta$ で $2.0^\circ$ – $157.0^\circ$ である(散乱ベクトル $Q$ 換算で $0.391 \text{ \AA}^{-1}$ – $21.958 \text{ \AA}^{-1}$ ). LMO粉末はキャピラリーに封入し, バックグラウンドデータは空のキャピラリーとした. 取得したデータには一般的なPDF解析の補正を行った<sup>(5)</sup>.

#### 3.3.2. RMC法の計算条件

RMC法を使って $\text{MnO}_6$ 八面体の歪み構造を抽出するために, スピネル型の立方晶のLMOの構造を初期配置とした(空間群:  $Fd\bar{3}m$ , origin choice 2, 格子定数:  $a=8.24352 \text{ \AA}$ ). スピネル型の立方晶のLMO結晶構造

表1.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4(Fd\bar{3}m, \text{Origin Choice 2}, a=8.24352 \text{ \AA})$ の原子座標.

| 原子 | x      | y    | z    | サイト | 占有率 |
|----|--------|------|------|-----|-----|
| Li | 1/8    | 1/8  | 1/8  | 8a  | 1.0 |
| Mn | 1/2    | 1/2  | 1/2  | 16d | 1.0 |
| O  | 0.2626 | 0.26 | 0.26 | 32e | 1.0 |

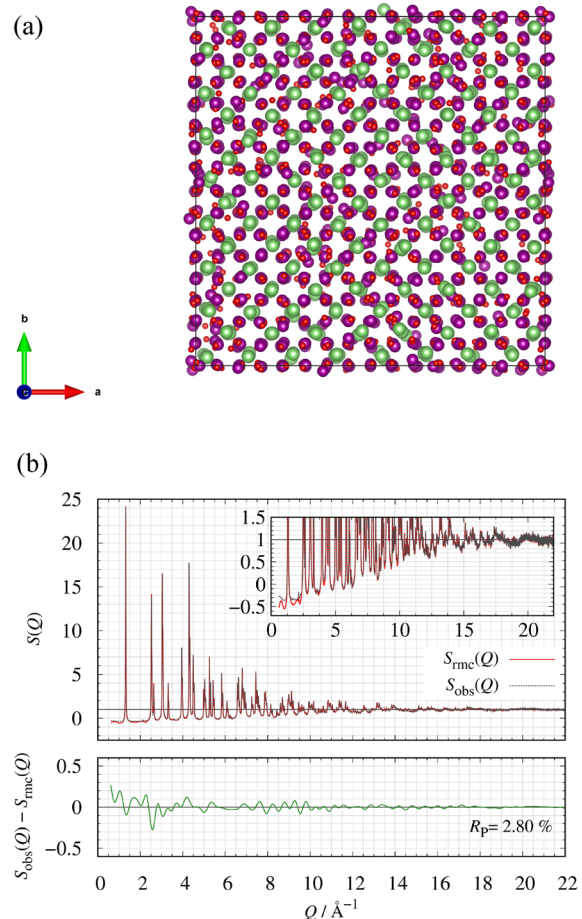


図8. RMC法で精密化した(a)LMOの原子配置(紫: Mn, 赤: O, 薄緑: Li), (b)LMOの構造因子. 赤実線: RMCから計算した構造因子, 灰破線: 実測した構造因子, 緑実線: 実測値と計算値の残差.

の原子座標を表1に示す. LMOの立方晶の各軸を $4\times 4\times 4$ に拡張した原子配置を生成し, 構造因子 $S_{\text{RMC}}(Q)$ を $S_{\text{obs}}(Q)$ に基づいて最適化するRMC法を使ってLMOの局所構造を推定した. 構造推定時に使用した試行は原子の移動のみである. 3次元の構造モデルの描画は, 可視化プログラムVESTAを使用した<sup>(35)</sup>.

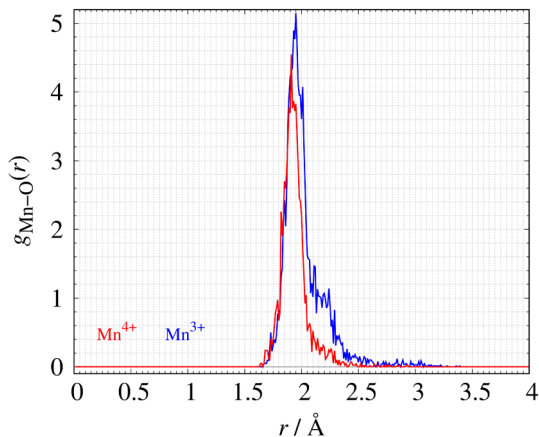
### 3.4. 結果と考察

図8a, 8bにRMC法によって推定されたLMOの構造モデル図と実測した構造因子 $S_{\text{obs}}(Q)$ と計算された構造因子 $S_{\text{RMC}}(Q)$ を示す.  $S_{\text{obs}}(Q)$ と $S_{\text{RMC}}(Q)$ の一致度は $R_p=2.80\%$ であり, RMC法によって結晶ピークも含め $S_{\text{obs}}(Q)$ を非常に良く再現した構造モデルを推定することができる.

得られた構造モデルを詳しく解析する目的で,  $\text{MnO}_6$

表2. 結合原子価法で分類したLMO内のMnの価数, 割合と歪みパラメーター.

| 価数               | 存在率(%) | 歪みパラメーター, $\bar{\Delta}_{\text{val}} (\times 10^{-4})$ |
|------------------|--------|--------------------------------------------------------|
| Mn <sup>2+</sup> | 5.56   | 228.76                                                 |
| Mn <sup>3+</sup> | 58.30  | 107.15                                                 |
| Mn <sup>4+</sup> | 35.74  | 46.13                                                  |
| Mn <sup>5+</sup> | 0.4    | 24.38                                                  |

図9. 価数別のMn<sup>n+</sup>O<sub>6</sub>八面体のMn-O<sub>2</sub>体分布関数 $g_{\text{Mn-O}}^{n+}(r)$ . 青: Mn<sup>3+</sup>, 赤: Mn<sup>4+</sup>.

八面体の特徴を結合原子価の総和(Bond Valence Sum, BVS)を使ってMnを価数別に分類した. 使用した結合原子価パラメーターは,  $r_0=1.753 \text{ \AA}$ ,  $R=0.37 \text{ \AA}$ である<sup>(36)</sup>. 表2に分類した価数とその割合を示す. LMOのMnサイトの多くは, Mn<sup>3+</sup>とMn<sup>4+</sup>に分類された. RMC法で推定した構造モデルの平均のMnの価数は+3.30であり, Rietveld解析結果から計算されたLMOの平均のMnの価数+3.50と近い値を示す<sup>(32)</sup>. 分類したMnの価数にMn<sup>2+</sup>とMn<sup>5+</sup>が存在しているが, その割合はMn<sup>3+</sup>とMn<sup>4+</sup>の割合に比べてMn<sup>2+</sup>: 5.56%, Mn<sup>5+</sup>: 0.40%と小さく今回の議論では取り扱わない.

Mn<sup>n+</sup>-Oの2体分布関数を図9に示す. Mn<sup>3+</sup>とMn<sup>4+</sup>どちらの2体分布関数も,  $r=1.6 \text{ \AA}$ から立ち上がり始めている. 一方Mn<sup>3+</sup>-OとMn<sup>4+</sup>-Oの2体分布関数の長距離側は, それぞれ $r=3.4 \text{ \AA}$ と $r=2.9 \text{ \AA}$ まで存在している. この結果はMn<sup>3+</sup>-Oの結合距離の分布がMn<sup>4+</sup>-Oの結合距離と比較して広いことを示しており, 直方体のLMOの結晶構造から計算されたMn-Oの分布の傾向と一致する<sup>(37)</sup>. O-Mn<sup>n+</sup>-Oの結合角度ヒストグラムを図10に示す. Mn<sup>3+</sup>の結合角度ヒストグラムは,  $\theta=90^\circ$ よりも低角側にピークを持つ分布となり, Mn<sup>4+</sup>は $\theta=90^\circ$ を中心に対称的な分布となっている. Mn<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>八面体構造はMn<sup>4+</sup>O<sub>6</sub>八面体と比較して歪んだ構造となっていることが示唆される.

MnO<sub>6</sub>八面体構造の歪みの程度を調べるために, 八面体の歪みパラメーターを計算した<sup>(30)</sup>

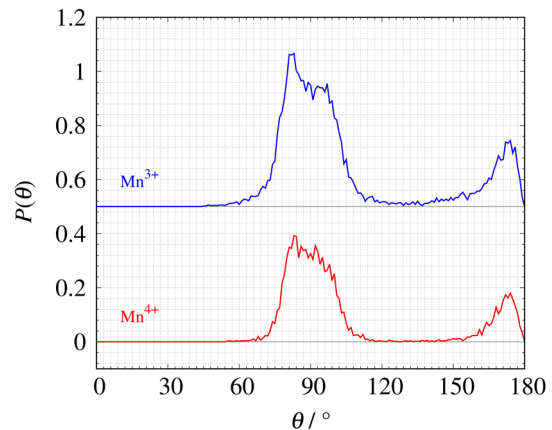
図10. 価数別のMn<sup>n+</sup>O<sub>6</sub>八面体のO-Mn-O結合角ヒストグラム. 青: Mn<sup>3+</sup>, 赤: Mn<sup>4+</sup>.

表3. 3×3×3の計算ボックスで計算したLMO内のMnの価数, 割合と歪みパラメーター.

| 価数               | 存在率(%) | 歪みパラメーター, $\bar{\Delta}_{\text{val}} (\times 10^{-4})$ |
|------------------|--------|--------------------------------------------------------|
| Mn <sup>2+</sup> | 4.63   | 183.2                                                  |
| Mn <sup>3+</sup> | 60.41  | 83.0                                                   |
| Mn <sup>4+</sup> | 34.7   | 36.7                                                   |
| Mn <sup>5+</sup> | 0.23   | 35.6                                                   |

$$\Delta = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left( \frac{(d_i - \langle d \rangle)}{\langle d \rangle} \right)^2, \quad (18)$$

$d_i$ はMn-Oの結合距離,  $\langle d \rangle$ は1つのMnO<sub>6</sub>八面体構造のMn-Oの平均結合距離である. さらに, Mnの価数別の平均の歪み $\bar{\Delta}_{\text{val}}$ を式(19)で定義する

$$\bar{\Delta}_{\text{val}} = \frac{1}{n_{\text{val}}} \sum_{i=1}^n \Delta_i. \quad (19)$$

ここで,  $n_{\text{val}}$ はRMCシミュレーションしたモデルに含まれる価数valを持つMn原子数である. 平均歪み $\bar{\Delta}_{\text{val}}$ の値が大きいくほど, 八面体構造が歪んでいることを示している. 式(19)から計算したMnの価数別のMnO<sub>6</sub>八面体構造の平均歪みを表2に示す. Mn<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>の歪み( $\bar{\Delta}_3=107.15 \times 10^{-4}$ )は, Mn<sup>4+</sup>O<sub>6</sub>の歪み( $\bar{\Delta}_4=46.13 \times 10^{-4}$ )と比べると約2.3倍大きくなり, Mn<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>八面体構造が歪んでいることを示している. この結果は, 直方体モデルを使ったRietveld解析<sup>(31)</sup>や $G_{\text{obs}}(r)$ の解析<sup>(38)</sup>の結果と一致する. 最後に計算ボックスの大きさによって得られるLMOの局所構造に違いが現れるかを調べるために, LMOの立方晶の各軸を3×3×3に拡張した原子配置を初期値としてRMC法を使ってLMOの局所構造を推定した. 推定されたLMOの構造モデル( $R_p=3.07\%$ )を使って価数別の解析を実施した. 表3にLMOの立方晶の各軸を3×3×3に拡張したLMOの構造モデルの価数別の割合と歪みパラメーターを示す. BVS法を使って分類した各価数の割合はほとんど同程

度の値である。各価数の歪みパラメーターは僅かに異なるが、 $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ の歪みパラメーター( $\overline{\Delta}_3=83.0\times 10^{-4}$ )と $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ の歪みパラメーター( $\overline{\Delta}_4=36.7\times 10^{-4}$ )との比は約2.3となり、表2の結果と一致する。これらの結果より推定したLMOの $\text{MnO}_6$ 八面体の局所構造には、計算ボックスのサイズ依存性は顕著ではないといえる。

提案したRMC法によってLMOの局所構造を推定すると、 $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ と $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ の八面体構造の違いを区別できることが分かる。 $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ 八面体の歪んだ構造はJahn-Teller効果によって引き起こされたものであり、この結果は常温のLMOの $\text{MnO}_6$ 八面体構造もJahn-Teller効果の影響を受けるという先行研究の結果とも一致する<sup>(32),(33),(37)</sup>。

### 3.5. まとめ

結晶における周期構造を考慮したRMC法を使ってLMO中の価数別の $\text{MnO}_6$ 八面体構造の局所構造の違いを区別することが可能であることを示した。 $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ と $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ の八面体構造の歪みパラメーターの違いは、Jahn-Teller効果がある $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ とJahn-Teller効果が現れない $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ の傾向と一致する。

RMC法を使って正確な局所構造情報を抽出するためには、初期値にはRietveld解析を使用して格子パラメーターを精密化した周期構造モデルを使うことが好ましい。なぜなら、RMC法の計算は、計算する系の大きさ(計算ボックスのサイズ)と粒子数(計算ボックス中の原子の個数)が一定であるという条件下で実行されることがほとんどだからである。これはRMC法がX線や中性子線散乱データから得られる $S_{\text{obs}}(Q)$ や $G_{\text{obs}}(r)$ を再現する構造推定を目的としたシミュレーションであり、材料の数密度や組成などの情報は他の方法で計測されていることを前提としているからである。

結晶材料に対してもRMC法を使うことにより、Rietveld解析結果では説明できない局所構造情報を解析することが可能である。しかし、設定するパラメーターが複雑であるなどの理由から、従来、多くの一般ユーザーからは敬遠されていた。それに対し、本稿で提案した方法を適用することにより、結晶性材料に対しても、全散乱データが持つ周期構造と局所構造の情報を最大限引き出すことが、測定装置の分解能関数等を一切用いることなく可能となる。このことにより、今まで一般ユーザーを悩ませたパラメーター設定等に左右されないRMC法の適用が可能となる。今後、ここで紹介したRMC法だけでなく、それによって得られた局所構造の特徴量の計算も可能となるよう、SmartLab Studio II PDFプラグインの機能を拡張していく計画である。

### 参考文献

- (1) J. M. Stratford, M. Mayo, P. K. Allan, O. Pecher, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, K. W. Chapman, C. J. Pickard, A. J. Morris and C. P. Grey: *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017), 7273–7286.
- (2) K. Ohara, A. Mitsui, M. Mori, Y. Onodera, S. Shio-tani, Y. Koyama, Y. Orikasa, M. Murakami, K. Shimoda, K. Mori, T. Fukunaga, H. Arai, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: *Sci. Rep.*, **6** (2016), 21302.
- (3) M. Harada, R. Ikegami, L. S. R. Kumara, S. Kohara and O. Sakata: *RSC Adv.*, **9** (2019), 29511–29521.
- (4) M. B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L. E. Brus and M. L. Steigerwald: *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008), 6955–6963.
- (5) 白又勇士, 吉元政嗣: リガクジャーナル, **50**, No. 1, (2019), 1–8.
- (6) D. A. Keen: *J. Appl. Crystallogr.*, **34** (2001), 172–177.
- (7) [https://www-s.nist.gov/srmors/view\\_cert.cfm?srm=640f](https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=640f)
- (8) J. K. Percus and G. J. Yevick: *Phys. Rev.*, **110** (1958), 1–13.
- (9) J. Krogh-Moe: *Acta Crystallogr.*, **9** (1956), 951–953.
- (10) N. Norman: *Acta Crystallogr.*, **10** (1957), 370–373.
- (11) P. F. Peterson, D. Olds, M. T. McDonnell, K. Page: *J. Appl. Crystallogr.*, **54** (2021), 317–332.
- (12) P. F. Peterson, E. S. Božin, T. Proffen and S. J. L. Billinge: *J. Appl. Crystallogr.*, **36** (2003), 53–64.
- (13) P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino and I. Ebbsjö: *Phys. Rev. B*, **41** (1990), 12197–12209.
- (14) Y. Onodera, S. Kohara, P. S. Salmon, A. Hirata, N. Nishiyama, S. Kitani, A. Zeidler, M. Shiga, A. Masuno, H. Inoue, S. Tahara, A. Polidori, H. E. Fischer, T. Mori, S. Kojima, H. Kawaji, A. I. Kolesnikov, M. B. Stone, M. G. Tucker, M. T. McDonnell, A. C. Hannon, Y. Hiraoka, I. Obayashi, T. Nakamura, J. Akola, Y. Fujii, K. Ohara, T. Taniguchi and O. Sakata: *NPG Asia Mater.*, **12** (2020), 85.
- (15) M. Yoshimoto and K. Omote: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **91** (2022), 104602 (7pp).
- (16) R. L. McGreevy and L. Pusztai: *Mol. Sim.*, **1** (1988), 359–367.
- (17) Th. Proffen and S. J. L. Billinge: *J. Appl. Crystallogr.*, **32** (1999), 572–575.
- (18) V. M. Nield, D. A. Keen, W. Hayes and R. L. McGreevy: *J. Phys.: Condens. Matter.*, **4** (1992) 6703–6714.
- (19) A. Møllergård and R. L. McGreevy: *Acta Crystallogr. A Found. Crystallogr.*, **55** (1999), 783–789.
- (20) A. Møllergård and R. L. McGreevy: *Chem. Phys.*, **261** (2000), 267–274.
- (21) S. Hiroi, K. Ohara, S. Ohuchi, Y. Umetani, T. Koza-ki, E. Igaki, and O. Sakata: *J. Appl. Crystallogr.*, **53** (2020), 671–678.
- (22) M. G. Tucker, M. T. Dove and D. A. Keen: *J. Appl. Crystallogr.*, **34** (2001), 630–638.
- (23) M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove, A. L. Goodwin and Q. Hui: *J. Phys.: Condens. Matter.*, **19** (2007), 335218.
- (24) K. Ishidzu, Y. Oka and T. Nakamura: *Solid State*

- Ionics*, **288** (2016), 176–179.
- (25) I.-H. Chu, H. Nguyen, S. Hy, Y.-C. Lin, Z. Wang, Z. Xu, Z. Deng, Y. S. Meng and S. P. Ong: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016), 7843–7853.
- (26) T. Baba and Y. Kawamura: *Front. Energy Res.*, **4** (2016), <https://doi.org/10.3389/fenrg.2016.00022>
- (27) I. Umegaki, S. Kawauchi, H. Sawada, H. Nozaki, Y. Higuchi, K. Miwa, Y. Kondo, M. Månsson, M. Telling, F. C. Coomer, S. P. Cottrell, T. Sasaki, T. Kobayashi and J. Sugiyama: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2017), 19058–19066.
- (28) J.-H. Park, D. H. Yoo, C. S. Kim, H.-S. Yang, B. K. Moon, G.-J. Jung, E. D. Jeon and K. S. Hong, Synthesis: *J. Korean Phys. Soc.*, **49** (2006) 680–683.
- (29) Y. Sakabe, N. Wada, and Y. Hamaji: *J. Korean Phys. Soc.*, **32** (1998) 260–264.
- (30) J. Rodríguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquelier and M. Hervieu: *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998), 4660–4663.
- (31) A. S. Wills, N. P. Raju and J. E. Greedan: *Chem. Mater.*, **11** (1999), 1510–1518.
- (32) G. Rousse: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2** (1999) 6–8.
- (33) G. Rousse, C. Masquelier, J. Rodríguez-Carvajal, E. Elkaim, J.-P. Lauriat and J. L. Martínez: *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3629–3635.
- (34) K. Tateishi, K. Suda, D. du Boulay, N. Ishizawa and S. Oishi: *Acta Crystallogr. E*, **60** (2004), i18–i21.
- (35) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.*, **44** (2011) 1272–1276.
- (36) I. D. Brown and D. Altermatt: *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.*, **41** (1985), 244–247.
- (37) N. Ishizawa and K. Tateishi: *J. Ceram. Soc. Japan*, **117** (2009), 6–14.
- (38) K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, K. Ikeda, H. Oshita, N. Kaneko, T. Otomo and K. Suzuya: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82** (2013), 094601.