

## BL14B1

## 原研 材料科学

## 1. はじめに

BL14B1（材料科学ビームライン）は偏向電磁石を光源とし、X線回折実験およびX線吸収実験により、高温高压下における物質の構造、表面界面の結晶構造、ランダム系物質の構造などの研究を行なうことを目的として建設された。

BL14B1には光学ハッチと2つの実験ハッチがある。光学ハッチ内にはSPring-8の標準仕様である可変傾斜型二結晶分光器を設置し、5～90Vの広いエネルギー範囲の単色光を利用することができる。分光器の上下流には精密研磨したシリコン単結晶表面にRhを蒸着した全反射ミラーを配置し、高調波除去、コリメーションおよび垂直方向の集光を可能にしている。また第二分光結晶のベンド機構により水平方向の集光を行い、試料上で1桁以上のX線強度の増大を実現しており、特にガラスなどの実験に有効である。

実験ハッチ1には白色光（5～150keV）または単色光を導入することができる。ハッチ内には高温高压の極限環境下での物質構造を研究するために、超高压発生装置が設置されている。単色光を導入する実験ハッチ2には、表面界面、ランダム系など様々なカテゴリーの物質の構造物性を研究するための多軸回折計が設置されている。

（西畑保雄）

## 2. 高压ステーションにおける利用研究

## 2.1 装置の概要

主力実験装置であるキュービックアンビル型高温高压発生装置（SMAP2）は、ソフト、ハード両面ともにさらなる充実が図られた。自動温度制御システム、ラジオグラフィによる実像観察のためのCCDカメラなどを新たに設置するとともに、受光コリメータ部の改良により、バックグラウンドの減少ならびに光軸調整時間の大幅な短縮などの改善がなされた。先端サイズの異なった超硬アンビル（3.6, 8, 10mm）が整備され、実験温度圧力に適したサイズのものを選んで使用している。最大発生圧力は13GPa、最大到達温度は2000℃程度である。この装置を用いて、白色光によるエネルギー分散型X線回折、単色光によるXAFS測定が行われ、高温高压下における各種物質の構造変化を明らかにする研究が推進されている<sup>[1]</sup>。

## 2.2 ランダム系物質の高温高压下での構造変化

高压下での液体やガラスの構造を明らかにする研究を継続し、液体リンにおいて、低压液体相がほとんど相関のないP<sub>4</sub>分子で構成されること、高压液体相の構造は同族元素である砒素の常圧のそれとよく似ていることなど、その

液体構造の詳細が明らかにされた<sup>[2,3]</sup>。また、液体イオウのX線回折実験も約10GPaの圧力まで行われ、常圧で見られていた構造因子の微細構造が低い圧力で消失すること、圧力を加えても最近接原子の配位数は2配位のままだが、鎖間の相関が強くなる結果、第2近接原子の配位数が増加し、同族元素であるセレンの常圧における構造因子に良く似たものになること、などが明らかにされた。さらに石英ガラスにおいて、その中距離構造が圧縮によって大きな変化を起こすことや、高温状態においた時に一種の構造緩和が発生し、その振る舞いに顕著な温度および圧力依存性があることなどが初めて見出されるとともに、その結晶化温度の圧力依存性の傾向が、安定結晶相の相境界に対応する圧力付近において大きく変化することを示す新しい実験データが得られている。

## 2.3 地球深部関連物質

ダイヤモンド生成プロセスを放射光その場観察する研究が大きく進展している。ダイヤモンドの高压合成においては、各種金属、水、炭酸塩などを触媒として、黒鉛を高温高压下でダイヤモンドに変換させるのが一般的であるが、この黒鉛-ダイヤモンド変換の時間変化を時分割X線回折によってリアルタイムで捉えることに成功した（図1）。これによって、これまで困難であったダイヤモンド核形成ならびに結晶成長についての反応速度論的研究が展開されようとしている<sup>[4]</sup>。また、水酸化マグネシウムの高温高压下での分解挙動のその場観察による実験が精力的になされ、従来考えられていたような水と固相MgOへの単純な2相分解反応ではなく、圧力の増加とともにMgO成分の水へ

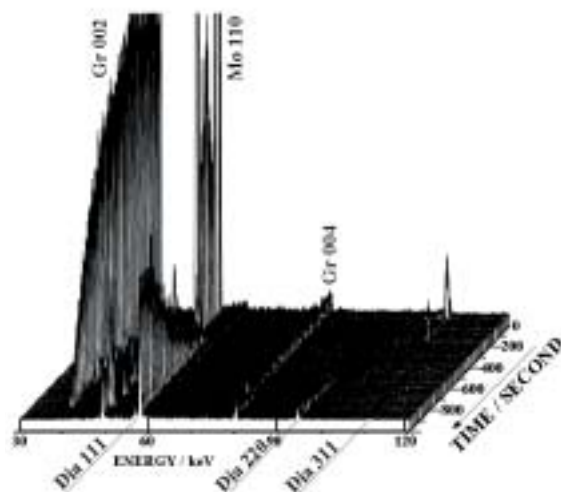


図1 水を触媒とした黒鉛からダイヤモンドへの変換過程におけるX線回折プロファイルの時間変化

の溶解度が徐々に上昇し、5 GPa 以上では MgO 成分を完全に溶解した流体として存在することを示唆する実験データを得た。この結果は、地球内部マントル層構造の形成シナリオに大きな影響を与える可能性がある。

#### 2.4 外部研究機関との共同研究

JASRI20% 共同利用枠や原研の各種協力研究プログラムを利用して、原研外部研究機関との共同研究も多く行われ、充実した成果が上がっている。2000年度に引き続き、京都大学化学研究所との研究では、 $\text{CaFeO}_3$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  などをはじめとする種々の酸化物の構造相転移、融解、融剤との反応などを高圧下で直接観察し、この情報を試料合成実験にフィードバックすることで、高圧相の効率的な単結晶育成につなげている<sup>[5]</sup>。また、愛媛大学理学部らのグループと共同で、ヨウ化スズの低圧相の融点を 3 GPa までの領域で精密に測定し、同融解曲線の理論的予想に対する明確な実験的回答を得たほか、大阪大学理学部との共同実験では、高温高圧下( 9 GPa, 1000 )における  $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  メルトの Ge K 吸収端近傍の EXAFS スペクトルを測定することに初めて成功した<sup>[6]</sup>。国際協力も盛んであり、上記ダイヤモンド研究の一部をウクライナ超硬材料研究所との共同で行った<sup>[7]</sup>ほか、バルク金属ガラスの高温高圧下での結晶化挙動についての研究を、デンマーク工科大学ならびに中国科学アカデミー物理学研究所との共同で行い、結晶化温度の圧力依存性や液相、ガラス相の構造についての実験データを得ている。(内海 渉)

### 3. 多軸回折計を用いた利用研究

#### 3.1 装置の概要

構造物性研究における多様な実験配置に対応するために、型の多軸回折計が設置されている。ここでは試料の冷却のために、ヘリウムガス循環型の冷凍機( 10K まで冷却可能)または窒素ガス吹き付け型の冷凍機が利用可能である。また1000K まで昇温可能な電気炉も備えられている。検出系としてはシンチレーションカウンター( NaI )の他、アナライザー結晶や SSD 等も選択できる。第三世代の放射光源は高輝度であるため、回折計の各軸には高い交差精度が要求される。この回折計では、上記のオプション機器を取り付けても全ての軸の交差精度が約60 $\mu\text{m}$ 以内に抑えられている。また角度送りの精度と高速駆動を両立するために DC サーボモーターを採用している。

#### 3.2 表面 X 線回折法による電気化学系固液界面の構造解析

電気化学的アンダーポテンシャル析出現象を利用して異種原子層を交互に積層した 2 元系化合物を作成する、電気化学的原子層エピタキシー( ECALE )と呼ばれる手法が提案され、実際に Au( 111 ) 電極上に太陽電池材料である CdTe 膜を作成する試みが行われている。表面 X 線回折法

により、Cd 層と硫酸アニオンの吸着構造を詳細に調べた。異なった硫酸濃度で Au 電極上に Cd 層を成長させた試料の X 線反射率を示す( 図 2 )。運動学的回折理論に基づいて検討した結果、いずれの場合も再配列構造に類似した Au 電極上に Cd 層と  $\text{SO}_4$  層が存在しており、それらの被覆率が電解液中の硫酸の濃度に応じて変化していることが初めて明らかになった<sup>[8,9]</sup>。この研究は ECALE を実際に原子レベルで理解することが大変重要であることを示した。

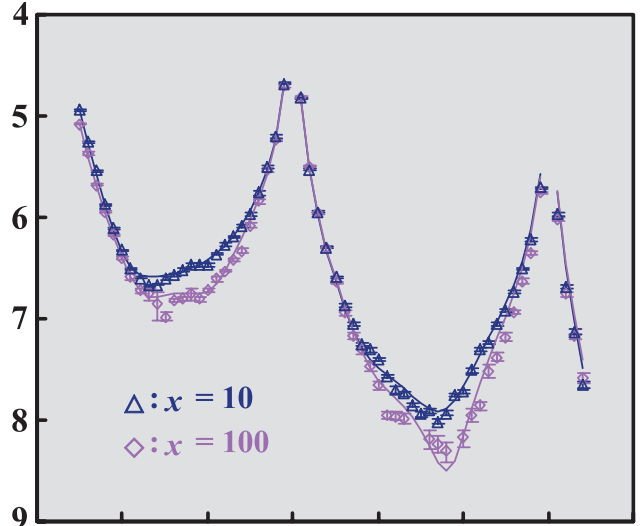


図2 Au( 111 )電極上に ECALE 法で Cd を成長させた試料の X 線反射率。硫酸濃度( 1mM  $\text{CdSO}_4$  + x mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) による反射率の違いは、被覆率の違いを反映している。

#### 3.3 単色高エネルギー X 線回折による酸化物ガラスの短範囲・中距離構造の解析

ランダム系物質の特異な物性の多くは、短距離秩序を超えた中距離秩序と密接な関係があると言われており、原子間距離や結合角の分布、クラスターサイズの分布、短距離構造ユニットが形成するリングサイズの分布などの統計的な情報を知ることが重要である。ランダム系の構造を記述するのに最も適しているのは 2 体分布関数であるが、より詳細な議論のためには高エネルギー X 線を利用して、できるだけ高波数領域まで反射強度を測定することが望ましい。また高エネルギー X 線の高い透過能と、第二分光結晶のバンド機構による集光は高精度の回折データを得るのに大変有効である。酸化ホウ素ガラスはシリカガラスとともに最も基本的かつ代表的な酸化物ガラスで、ボロクソールリング(  $\text{B}_3\text{O}_6$  )と呼ばれる平面的な正六角形の中距離構造が 3 次元的に繋がっているネットワーク構造を形成していると考えられている。高エネルギー X 線回折およびパルス中性子回折のデータを参照し、4000個の原子を考慮した逆モンテカルロ( RMC )シミュレーションを併用することにより、信頼性の高い中距離構造モデルを構築することに成功した<sup>[10,11]</sup>。

### 3 4 メッキ鋼板の Fe-Zn 金属間化合物生成過程のその場観察

メッキ鋼板の皮膜の形態 (表面の凸凹) 安定性を理解するために、メッキ皮膜の生成過程を研究している。溶融亜鉛メッキ鋼板のメッキ皮膜内部では Fe と Zn の反応により Fe-Zn 金属間化合物が形成される。Fe の含有量の少ないものから  $\text{FeZn}_{13}$  (相)、 $\text{FeZn}_{10}$  (1相)、 $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  (相) などである。特に合金化処理後のメッキ皮膜の大半を占める 1相の生成挙動の把握は重要である。しかしながら光学顕微鏡や電子顕微鏡によるメッキ皮膜断面の観察は反応速度論的な観点からは困難なものであった。そこで溶融亜鉛中での Fe-Zn 金属間化合物の生成過程を「その場観察」するために、20~30 $\mu\text{m}$  程度のメッキ皮膜を透過可能な高エネルギー X 線 (40keV) を用いて回折実験を行った。極低炭素鋼上に純亜鉛をメッキした試料を赤外線で 500 °C まで加熱し、1相の X 線反射強度の時間変化を観察した。その結果、亜鉛溶融直後の拡散に律速された緩やかな成長に引き続き、急激な成長が起るといふ、2 段階の成長過程のあることが分かった。今後は 1相の成長にともなう結晶構造変化の詳細を追求する。

### 3 5 自動車触媒の自己再生機構の解明

ペロブスカイト型酸化物  $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$  は自動車の排気ガス浄化触媒として注目されている。今日のガソリンエンジンはコンピューター制御により理想的空燃比を維持しようとするために、自然に 3% 程度の酸化還元雰囲気の変動を起こしている。そのような環境下で触媒作用をもたらす貴金属の高分散性を保つ技術が必要とされている。貴金属 Pd の存在状態を明らかにするために、酸化、還元、再酸化処理を行った試料を準備し、X 線異常散乱および XAFS 実験を行った。粉末試料の  $(100)$  および  $(110)$  反射強度のエネルギー依存性は、Pd K 吸収端 (24.35keV) において、それぞれ増加、減少を示した。このことより Pd がペロブスカイト構造の B サイトを占有していることを明らかに示した。Pd K 吸収端の位置は酸化 (再酸化) 処理された試料では原子価が +2 より大きく、還元処理された試料では金属状態であることを示した。また Pd 原子の周りの局所構造は酸化 (再酸化) 試料では酸素八面体の中心を占有しており、還元試料は Co と合金を形成しているとして説明されることが分かった。この実験結果は、酸化雰囲気では Pd はペロブスカイト構造に固溶し、還元雰囲気では金属粒子として析出することを意味している。しかもその変化は雰囲気変動に対して可逆的に起っており、結果として貴金属の粒成長が抑制されていることが分かった<sup>[12]</sup>。この自己再生機能を応用すれば、大量の貴金属資源の節約をしながら、劣化が極めて少ない触媒の実現が期待される。

### 3 6 外部研究機関との共同研究

原研外部との共同研究は盛んに行われており、着実に成果が上がっている。前述のメッキ鋼板皮膜の生成過程に関する研究は住友金属工業㈱との共同研究であり、自動車触媒の研究はダイハツ工業㈱との共同研究である。また京セラ㈱と共同で、セラミックコンデンサーの誘電特性や絶縁特性の劣化機構の研究を行なっている。北海道大学理学部との共同研究では、これまでに引き続いて表面 X 線回折の手法で電極表面の反応について調べている。さらに姫路工業大学、東北大学とは、X 線異常散乱と XAFS を用いて鋼表面の錆の生成機構について共同研究を行なっている。また京都大学化学研究所との共同研究では、 $\text{CaFeO}_3$  薄膜の Fe の電荷不均化状態を調べ、Fe イオンの電子状態に関して考察を行った。(西畑保雄)

日本原子力研究所 関西研究所  
構造物性研究グループ  
西畑 保雄  
極限環境物性研究グループ  
内海 渉

### 参考文献

- [1] W .Utsumi et al .: Journal of Physics : Condensed Matter ( in press ).
- [2] 片山芳則 : 固体物理36 ( 2001 ) 217 .
- [3] 片山芳則 : 放射光14 ( 2001 ) 10 .
- [4] T .Okada et al .: Phys . Chem . Minerals29 ( 2002 ) 439 .
- [5] M .Azuma et al .: Journal of Physics : Condensed Matter ( in press ).
- [6] O Ohtaka et al .: J . Synchrotron Radiation 8(2001) 791 .
- [7] V .Turkevich et al .: Diamond and Related Materials 11 ( 2002 ) 1769 .
- [8] H Kawamura et al .: J .Electrochem .Soc .149 ( 2002 ) C83 .
- [9] H .Kawamura , M .Takahasi and J .Mizuki : J . Electrochem . Soc . ( in press ).
- [10] 小原真司、鈴谷賢太郎 : 放射光 14 ( 2001 ) 365 .
- [11] 鈴谷賢太郎、小原真司 : までりあ 41 ( 2002 ) 206 .
- [12] Y .Nishihata et al .: Nature 418 ( 2002 ) 164 .