

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22340164

研究課題名（和文）超高压試料の精密揺動技術が拓くその場粉末X線構造解析の新局面

研究課題名（英文）A new aspect of in-situ powder x-ray diffraction technique by developing the high precision oscillating system for the sample under high pressure

研究代表者

遊佐 斉（YUSA HITOSHI）

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主幹研究員

研究者番号：10343865

研究成果の概要（和文）：

高压装置中の試料に対しガンドルフィーカメラ型多軸揺動を施し、粗粒の粒子からも均質な回折強度を得ることを試み、高压下 X 線回折実験に付随する、回折粒子統計の問題を解決することを試みた。そこで、ダイヤモンドアンビルセル（DAC）用多軸揺動装置を新規に考案・開発し、同時に新設計された高開口角 DAC とともに、装置を放射光実験施設（SPring-8）に導入して、データを取得し装置全体の評価をおこなった。

研究成果の概要（英文）：

A multi-axis oscillation system for a diamond anvil cell (DAC) is developed for the improvement of quality in X-ray powder diffraction profiles. The large opening conical DAC is also newly designed for the system. We installed and tested the system in the beam lines (BL04B2 and BL10XU) at SPring-8. The Gandolfi camera-like motion given for the sample in DAC contributes a drastic improvement for the statistics of the particles satisfying the Bragg condition.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2011 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2012 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学 岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：鉱物物理・X線回折技術・高压物質科学

1. 研究開始当初の背景

近年の、ダイヤモンドアンビルセル（DAC）を使った高压下での粉末 X 線回折実験における圧力領域の拡大はめざましいものがある。これは、放射光利用によるマイクロビーム X 線の進歩によるところが大きい。しかしながら、回折に寄与する粒子の統計について問題が生じていることも事実である。DAC におけ

る実験では、試料容積が格段に小さいうえに、その中の一部にのみ X 線が照射されるという極端に限定的な条件となるため、粒子統計はさらに劣悪なものとなる。特に、角度発散の少ない放射光 X 線においては、その影響は大きく、現在の SPring-8 の光源においては結晶子のサイズが充分小さい場合（100nm）でも各回折線に寄与する粒子は多重度の低い

指数の場合わずか1%程度であるという報告もされている。それゆえ、高圧下での粒子統計の改善を目指したX線回折技術の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

メガバールに達する超高压状態での粉末X線回折実験を主導しているのは、ダイヤモンドアンビルセルと放射光X線源を用いてのその場観察実験である。両者の技術における革新的進歩により、今や地球中心核条件での高温高压その場観察実験がターゲットに入りつつある。特に放射光における低エミッタンスビームの開発、レーザーによるDAC高温発生技術の進歩によるところが大きく、高压結晶化学の分野においてもはや不可欠である。しかしながら、ここに来て新たな問題が浮上してきた。それは、粉末X線回折による構造解析において構造因子を議論する上で要求される回折条件を満たす粒子統計の問題である。つまり、高压下で相転移のカイネティックバリアを超えるために与えた高温状態が、結晶粒子の成長を促進してしまい、著しくスポット状の回折斑点を検出器に記録されてしまうことである。たとえ、幾何学的にデバイリングの全周を積分したとしても、状況はそれほど変わらない。さらに、放射光X線のフラックス強度をあげ積分時間を延ばすほど、検出器の閾値を越える回折点が記録されてしまい、最悪の場合は検出器にダメージすら与えてしまう。このことは、極微量試料からのシグナルを得るためにとってきた、高強度X線と高感度検出器の組み合わせによる、従来の方法の限界を示しているといえる。そこで我々は、高压試料の回転中心に精密に保持したままガンドルフィーカメラ型揺動することにより、平均的回折X線強度データの取得を試みるための技術を開発し、各種酸化物における、高压下での電子密度分布決定のための研究に資することを目的とした。

3. 研究の方法

粉末微小試料のX線構造解析は一般に直径数百ミクロンのガラスキャピラリー中に1ミクロン程度に良く粉碎された試料を充填し、それをデバイ・シェラーカメラ中で回転させることによりおこなわれている。しかしながら、この方法は粉碎できるほど試料の量が十分に得られる場合に限られる。隕石や宇宙塵といった極少量で大きさの限られた試料に対して粉末X線回折を扱う際には、ガンドルフィーカメラを使用して、ガラスファイバー先端に固定した、試料の揺動がおこなわれている。この方法によれば、単結晶の試料を使ったとしても、試料が自転と公転の2つの回転軸をもつため（エバルト球の全周をス

キャンすることとなり）、原理的に粉末パターンを得ることができる。我々は、DAC中の極微小試料に対してもこの方法を応用することが有効であると考えた。

問題は、試料が高压装置（DAC）内部にあるということである。つまり、内部の試料位置をカメラ中心に調整後、それを維持しながら、DAC全体を揺動する機構が必要となる。DACのアンビルは、ある開口角を有した台座に固定されるため、X線のパスは、試料がアンビル内部に保持される関係上、入射側、回折側ともに、必ずブラックアウトする。そのため、全周にわたる回折線の収集は原理的に不可能である。そこで、本研究では以下の工夫をほどこす。まず、開口角の大きな台座を用意し、アンビル形状を最適化した。今回導入する形状は、Boehler-Almax型というアンビルと台座が一体化したものである。この形状は、アンビル下部をコーン状に加工し、その部分を超合金製の同形状の凹型コーンで支持することにより、大きな開口角を確保した。ただし、対向するアンビルは従来通り、半球上面の水平面で支持されるタイプを用いる。これは、広い開口角を持つ側のアンビル水平度が加工精度上劣るためであり、半球面の傾きによりアンビル間の水平度を精密に調整するためである。X線照射中は試料部を含め、DAC全体が揺動するが、想定するX線源は強力な放射光であるため、検出器のダメージや閾値を超えないようにするため、高速回転によりできるだけ、粒子が回折条件を満たす単位時間あたりの強度を軽減する必要があると考えられる。そのため考慮すべきことは、モーメントの軽減であり、DAC全体の小型化と対称化による重心の確保が欠かせない。それでいて剛性を失わないようにDACの設計・開発（図1、2）をおこなった。

広開口角対称型 DAC の開発

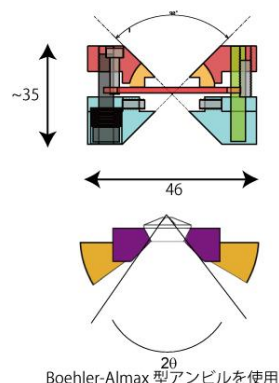
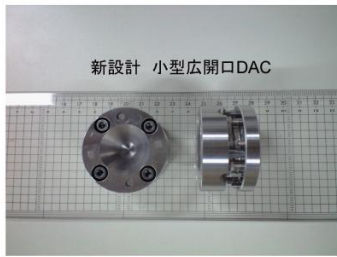


図1 新規開発された広開口角 DAC

85° の開口角を確保



小型
高剛性

両面レーザー
加熱に対応

図2 広開口角 DAC の写真

多軸揺動装置(図3)は、SPring-8のBL04B2もしくはBL10XUに設置され、水平方向の揺動軸(θ)、垂直方向のスイベル型揺動軸(ω)、X線に対して垂直な回転軸(ϕ)を有する(図4)。各々の軸は独立かつ同時に動作することが可能であり、ハッチ外からイーサネットを介してパルスモータにより制御する。回転中心の位置あわせは、 $\theta = -90$ 度の位置に準備された顕微鏡 CCD カメラでおこない、揺動時の位置再現性は ± 10 ミクロンである。X線回折実験は38keVの単色X線を用いておこない、試料から488mmもしくは338mmの位置でイメージングプレート(IP)により回折線を露光した。

DAC 多軸揺動装置の開発

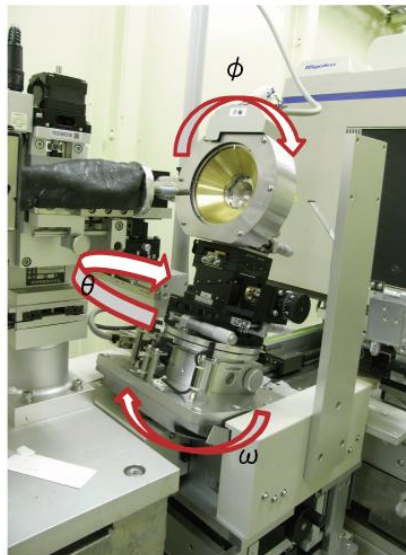


図3 開発した多軸揺動装置の写真

DACを垂直から傾けて回転
かつ2軸揺動

回転中心精度： ϕ ± 15 ミクロン
; θ ± 10 ミクロン
; ω $\pm 10\sim 15$ ミクロン

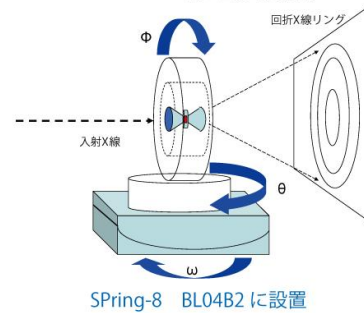


図4 揺動機構の模式図

4. 研究成果

乳鉢ですりつぶして1ミクロン以下に調整した α - Bi_2O_3 粉末のX線回折イメージについて、揺動の有無で比較したものを載せる(図5)。揺動条件は θ が ± 5 度の連続揺動、 ω が ± 5 度の固定、 ϕ は100秒/1回転の連続揺動である。図で明らかのように、揺動により、点状の回折点が消え、全体としてスムーズなデバイリングになっていることがわかる。得られたデバイリングを全周積分し、リートベルト解析をおこなった(図6)。R値は揺動無しの場合の16.3%から7.1%に劇的に改善しており、揺動が非常に効果的であることを示している。

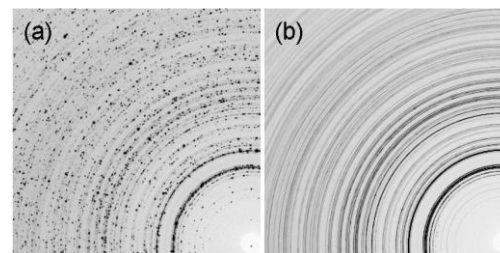


図5 得られたIP上の回折図形。(a)揺動なし(b)揺動有り。試料は α - Bi_2O_3 。

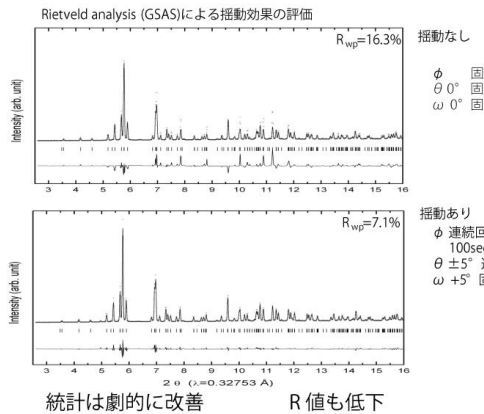


図 6 図 5 で得られた回折図積分値のリートベルト解析 (上: 揺動なし, 下: 揺動有り)

実際にどの程度原子座標の決定度が改善したかを検証するために、 MgF_2 の rutile 相 (空間群: $P4_2/mnm$) の独立なフッ素位置 $x(F)$ をリートベルト解析 (GSAS) により決定することを試みた。図 7 に各圧力における a 軸と $x(F)$ の相関を示した。比較のため Haines et al. (2001) による DFT による結果と DAC による X 線実験による値も示す。結果、今回の揺動による実験のほうが、DFT 計算の結果に近いことがわかる。また、0.5 GPa において、揺動の有無による比較をおこなったが (回折パターン図 8 参照)、揺動なしの場合は、座標は DFT 計算値から大きく外れることとなった。これは、やはり点状の回折パターンが多い場合は、統計的に強度を再現していないことに起因しているといえる。

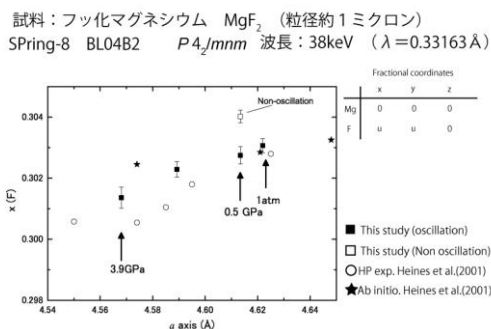


図 7 MgF_2 のリートベルト解析によるフッ素原子座標 (x) の圧力変化

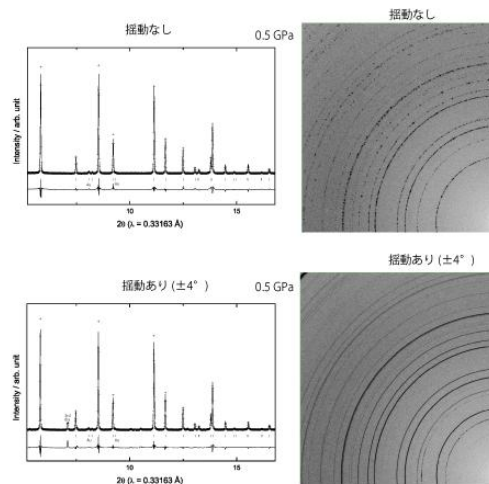


図 8 MgF_2 のリートベルト解析と回折図形

他にも、高配向新規レニウム窒化物の構造決定や圧縮率測定等にも威力を發揮した。このような数々の成功例の一方、液相から成長した氷 VI 相に対する構造解析については、回折粒子数が数粒という極端に限られた状態での実験となったため、困難が生じた。本年は、その問題を克服するために、アンビル回折点を避けながら、より広角度までの揺動を可能にする揺動同期シャッターシステムを導入した。現在、その同期プログラムを開発中であり、今後の展開も大きく期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① H. Yusa, Y. Shirako, M. Akaogi, H. Kojitani, N. Hirao, Y. Ohishi, T. Kikegawa, Perovskite to postperovskite transitions in $NaNiF_3$ and $NaCoF_3$ and disproportionation of $NaCoF_3$ postperovskite under high pressure and high temperature, *Inorganic Chemistry*, 51, 6659-6566 (2012), DOI:10.1021/ic300118d, 査読有
- ② F. Kawamura, H. Yusa, T. Taniguchi, Synthesis of rhenium nitride crystals with MoS_2 structure, *Applied Physics Letters*, 100, 252910 (2012), DOI: 10.1063/1.4729586, 査読有
- ③ 遊佐 査, 高圧実験と計算の協奏研究: セスキ酸化物の高密度高配位相探索、マテリアルインテグレーション、25, 40-45 (2012),

- http://www.tic-mi.com/publ/book.cgi?pg_1211, 査読有
- ④ M. Murakami, Y. Ohishi, N. Hirao, K. Hirose, A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data, *Nature*, 485, 90-94 (2012), DOI: 10.1038/nature11004, 査読有
- ⑤ T. Sugimoto, Y. Akahama, H. Fujihisa, Y. Ozawa, H. Fukui, N. Hirao, Y. Ohishi, Identification of superlattice structure cI16 of phosphorus P-VI phase at 340 GPa, *Physical Review B*, 86, 24109 (2012), DOI: 10.1103/PhysRevB.86.024109, 査読有
- ⑥ H. Ozawa, F. Takahashi, K. Hirose, Y. Ohishi, N. Hirao, Phase transition of FeO and stratification in Earth's outer core, *Science*, 334, 792-794 (2012), DOI: 10.1126/science.1208265, 査読有
- ⑦ A. A. Belik, T. Furubayashi, H. Yusa, E. Takayama-Muromachi, Perovskite, LiNbO_3 , corundum, and hexagonal polymorph of $(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)\text{MO}_3$, *Journal of the American Chemical Society*, 133, 9405 - 9412 (2011), DOI: 10.1021/ja2010362, 査読有
- ⑧ T. Matsuoka, N. Hirao, Y. Ohishi, K. Shimizu, A. Machida, K. Aoki, Structural and electrical transport properties of FeH_x under high-pressures and low-temperatures, *High Pressure Research*, 31, 64-67 (2011), DOI: 10.1080/08957959.2010.522447, 査読有
- ⑨ H. Yusa, T. Tsuchiya, N. Sata, Y. Ohishi, Dense yttria phase eclipsing the A-type sesquioxide structure: high-pressure experiments and ab initio calculations, *Inorganic Chemistry*, 49, 4478-4485 (2010), DOI: 10.1021/ic100042z, 査読有
- ⑩ K. Oka, M. Azuma, W. Chen, H. Yusa, A. A. Belik, E. Muromachi, J. Mizumaki, N. Ishimatsu, N. Hiraoka, M. Tsujimaoto, M. G. Tucker, Y. Shimakawa, Pressure-induced spin state transition in BiCoO_3 , *Journal of the American Chemical Society*, 132, 9438-9443 (2010) DOI: 10.1021/ja102987d, 査読有
- ⑪ H. Terasaki, S. Kamada, T. Sakai, E. Ohtani, N. Hirao, Y. Ohishi, Liquidus and solidus temperatures of a Fe-O-S alloy up to the pressures of the outer core: Implication for the thermal structure of the Earth's core, *Earth and Planetary Science Letters*, 304, 559-564 (2010), DOI: 10.1016/j.epsl.2011.02.041, 査読有
- ⑫ Y. Asahara, K. Hirose, Y. Ohishi, N. Hirao, Thermoelastic properties of ice VII and its high-pressure polymorphs: Implications for dynamics of cold slab subduction in the lower mantle, 299, 474-482 (2010), DOI: 10.1016/j.epsl.2010.09.037, 査読有
- [学会発表] (計 15 件)
- ① 遊佐 斎, 白子雄一、赤荻正樹、糺谷浩、平尾直久、大石泰生、亀掛川卓美、 $\text{NaMF}_3(\text{M}=\text{Co}, \text{Ni})$ のポストペロブスカイト転移、第 53 回高圧討論会、2012 年 11 月 9 日、大阪大学会館(大阪市)
- ② 遊佐 斎、平尾直久、大石泰生、森嘉久、瀬戸雄介、DAC 粉末 X 線回折における試料の多軸揺動効果、第 53 回高圧討論会、2012 年 11 月 8 日、大阪大学会館(大阪市)
- ③ 川村史朗、遊佐 斎、谷口尚、高圧下複分解反応における窒化タングステン結晶合成、第 53 回高圧討論会、2012 年 11 月 7 日、大阪大学会館(大阪市)
- ④ N. Hirao, Y. Ohishi, Recent progresses in high-pressure research with diamond-anvil cell at SPring-8, Joint 2012 COMPRES Annual Meeting & High-Pressure Mineral Physics Seminar 8 (HPMPS8), 2012 年 7 月 9 日, Lake Tahoe, CA (USA)
- ⑤ 遊佐 斎、平尾直久、大石泰生、森嘉久、DAC 多軸揺動 X 線回折装置の開発、日本地球惑星連合 2012 年大会、2012 年 5 月 20 日、幕張メッセ国際会議場(千葉市)
- ⑥ 遊佐 斎、平尾直久、大石泰生、森嘉久、高圧下 X 線回折用ガンドルフィカメラ型揺動装置の開発、平成 23 年度日本結晶学会年会、2011 年 11 月 24 日、北海道大学(札幌市)
- ⑦ 遊佐 斎、土屋卓久、平尾直久、大石泰生、亀掛川卓美、重希土類セスキ酸化物における高圧下逐次相転移の再考、第 52 回高圧討論会、2011 年 11 月 11 日、沖縄キリスト教学院(那覇市)
- ⑧ 平尾直久、大石泰生、三井隆也、松岡岳洋、増田亮、境毅、大谷栄治、高圧 X 線回折・エネルギードメイン放射光 57 鉄メスbauer 分光同時測定システムの開発、第 52 回高圧討論会、2011 年 11 月 11 日、沖縄キリスト教学院(那覇市)
- ⑨ 岡研吾、東正樹、陳威廷、辻本将彦、島川祐一、遊佐 斎、Alexei Belik, 水牧仁一朗、石松直樹、平岡望、Matthew Tucker, Paul Attfield, 巨大な体積変化を伴う BiCo_3 の構造相転移、2011 年 11 月 11 日、沖縄キリスト教学院(那覇市)

- ⑩ 遊佐 斉、平尾直久、大石泰生、森嘉久、粉末X線回折用DAC多軸揺動装置の開発、第52回高压討論会、2011年11月9日、沖縄キリスト教学院（那覇市）
- ⑪ 川村史朗、遊佐 斉、谷口尚、高压下複分解反応による新規5d遷移金属窒化物合成、第52回高压討論会、2011年11月9日、沖縄キリスト教学院（那覇市）
- ⑫ 遊佐 斉、亀掛川卓美、土屋卓久、希土類セスキ酸化物の高压相転移、第28回PFシンポジウム、2011年7月13日、つくば国際会議場（つくば市）
- ⑬ H. Yusa, T. Ohgaki, N. Ohashi, I. Sakaguchi, H. Haneda, High-Pressure Raman Study of $Al^{14}N$ and $Al^{15}N$ Epitaxial Thin Films on Sapphire Substrates, ICC3 3rd International Congress on Ceramics, 2010年11月16日, International Convention Center (Osaka)
- ⑭ 遊佐 斉、土屋卓久、佐多永吉、大石泰生、イトトリア (Y_2O_3) の新高密度高压相、第51回高压討論会、2010年10月21日、戦災復興記念館（仙台市）
- ⑮ H. Yusa, A. A. Belik, E. Muromachi, N. Hirao, Y. Ohishi, High-pressure phase transitions in Bi-based perovskites, 48th EHPRG Conference 2010, 2010年7月27日, Uppsala (Sweden)

〔産業財産権〕

○出願状況（計5件）

- ① 名称：X線回折試料揺動装置、X線回折装置及びX線回折パターンの測定方法
 発明者：遊佐 斉
 権利者：物質・材料研究機構
 種類：特許
 番号：特願 2011-225394
 出願年月日：2011年10月13日
 国内外の別：国内
- ② 名称：高窒素含有遷移金属窒化物の製造方法及び高窒素含有遷移金属窒化物
 発明者：川村史朗、谷口尚、遊佐 斉、櫻井裕也
 権利者：物質・材料研究機構
 種類：特許
 番号：特願 2011-155185
 出願年月日：2011年7月13日
 国内外の別：国内
- ③ 名称：硫化ガドリニウム型酸化イトトリアウム及びその製造法
 発明者：遊佐 斉
 権利者：物質・材料研究機構
 種類：特許

番号：特願 2010-089993
 出願年月日：2010年4月9日
 国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遊佐 斉 (YUSA HITOSHI)
 独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主幹研究員
 研究者番号：10343865

(2) 研究分担者

平尾 直久 (HIRAO NAOHISA)
 (公財) 高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員
 研究者番号：70374915

(3) 連携研究者

大石 泰生 (OHISHI YASUO)
 (公財) 高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主幹研究員
 研究者番号：20344400