

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月15日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04078

研究課題名(和文) 広方位粉末X線回折による応力歪み解析が拓く超高压実験の新たな地平

研究課題名(英文) Radial XRD methods with stress-strain analysis opening new horizons for high-pressure experiments

研究代表者

遊佐 斉 (YUSA, HITOSHI)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主席研究員

研究者番号：10343865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：最大主応力軸に対角する方向を含む、様々な角度からのX線回折実験をおこなう広方位ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を開発した。また、従来のDAC用X線多軸揺動装置に、角度量の高精度化をおこない角度エンコーダを付与したものを広方位DAC用に再設計し制御系とともに新規に製作、SPring-8(BL04B2)にて稼働させた。非静水圧下圧縮実験において、ラジアルX線回折をおこなった結果、差応力が測定された他、減圧時の残留応力の観測に成功した。立ち上げた実験装置は、高压下の応力解析のみならず、高配向性二次元物質の高压挙動の研究にも有用であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来から、固体圧力は液体における等方的な圧力と同様ではないと考えられてきたが、その差異を解析するための実験的アプローチは、散発的であり、体系的な取り組みに欠けていたといえる。この原因の一つは、専用のダイヤモンドアンビルセルと回折計が放射光施設に整備されていなかったことによると考えられる。本研究により、構築された広方位粉末回折計により、物質の固体圧力下の応力歪み状態の理解が深まり、地球内部のみならず、巨大歪み下での広範な物質創製研究が大きく進展することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：The diamond anvil cells (DAC) with laterally wide aperture were developed for high-pressure x-ray diffraction experiments from various angular incident x-ray beam including a radial x-ray diffraction geometry. For analysis under uniaxial stress using the DAC, we installed a newly designed goniometer by remodeling a conventional multi-axis DAC oscillation system at SPring-8 (BL04B2). Analysis of the radial x-ray diffraction profiles under uniaxial compression derives a differential stress of the sample. After the decompression at ambient pressure, a residual stress was also observed. The constructed system can be useful not only for stress analysis of non-hydrostatic pressurized materials but also high-pressure structural analysis for highly oriented two dimensional materials such as molybdenum sulfides.

研究分野：鈹物物理、超高压物質科学、X線回折装置開発、比較結晶化学

キーワード：高压X線回折 ダイヤモンドアンビルセル 応力歪み解析 放射光X線

1. 研究開始当初の背景

高圧下での結晶の面間隔、格子定数、原子座標を把握する有力な手段として、その場観察による X 線回折実験がある。高圧試料は微量であるため、高輝度放射光 X 線を使つての実験が数多くおこなわれている。大型高圧プレスやダイヤモンドアンビルセル (DAC) で圧力を発生のもと、装置内部の試料に X 線を照射し、回折パターンを得るが、その際、試料ならびに検出器が固定された状態での実験が主流である。高圧試料の応力状態を正確に把握するためには、少なくとも (対角化した) 2 つの独立な方向での回折線を観測することが必要となる。さらに、試料の配向状態を知るには、任意のあらゆる方向の回折パターンを得ることがもっとも望ましいといえる。KEK-PF, APS, SPring-8 といった、国内外の放射光施設において、大型プレスを使ったエネルギー分散型 X 線回折により、比較的大きな高圧試料 (ミリサイズ) を対象に応力 - 歪み解析が 2000 年前後からおこなわれてきた。しかしながら、大型プレスはそれ自身を入射 X 線方向に対し自在に方位を変えることは極めて困難であり、加えて、回折 X 線の取り出し方向も限られる。それゆえ、主応力軸方向の回折データを正確に見積もることができず、解析上の誤差に繋がっている。しかも、加圧機構が複雑な場合も多く、圧力媒体を含めた変形の程度を正確に把握することができないという欠点を有している。そこで、我々は、小型で自由な機械的な動作が可能で DAC を用いた広方位高圧下応力解析装置の開発に取り組む必要があった。

2. 研究の目的

地球内部を含め、超高压力下での現象を解き明かすためには、高压力下での物性の解析が不可欠である。高压装置の技術開発とともに、到達可能な圧力範囲は年々上昇し、地球中心圧力さえも再現でき、その現象は隅々まで手に取るように理解されているかのようである。しかしながら、我々は実験で再現できる高压条件が、多くの場合、必ずしも静水圧ではなく、固体圧であるということ再認識しなければならない。そこで、圧力媒体や加圧方法の改良でその問題点を緩和させる方法とらずに、試料の状態に直接“聞く”ことにより、非静水圧下における情報 (差応力、応力-歪み関係) を引き出すことを目的に、多方向開口型 DAC と広方位高压下応力解析装置の開発をおこなった。さらに、塑性変形領域における、選択配向の問題にも取り組んだ。その際、広方位からの回折リング情報をもってそれに挑めば、軸方向のみならず、任意の方向の選択配向情報が得られる。こうして求められる選択配向は、リートベルト解析等に還元され、今まで困難だった非静水圧下での精密構造解析を大きく前進させることになると考えた。

3. 研究の方法

はじめに、多方向開口型 DAC 本体の設計と試作をおこなった。通常の DAC は加圧軸方向にスリット型の窓を設けて、そこから顕微鏡下で光学観察すると共に、X 線の開口角として使う。しかしながら、本研究では、少なくとも独立した 2 方向の開口角を必要とするため、加圧軸と対角化したラジアル方向、すなわち DAC の側面から X 線を入射し回折するための X 線パスも必要とする。よって、加圧軸方向だけではなく、その水平方向にも十分な開口角を持つ DAC の製作を試みた。DAC 本体を、放射光照射ハッチ内でリモート制御できる XYZ 軸およびスイベル軸を有する広方位高压下応力解析装置を設計・試作した。ラジアル方向から得られたデバイリングの解析は IPAnalyzer 用いて、Singh et al. (1998) の方法によりおこなわれた。

4. 研究成果

図 1 に新規製作した二種類の広方位 DAC を示す。(a) は以前の基盤研究 B「超高压試料の精密揺動技術が拓くその場合粉末 X 線構造解析の新局面」で開発された従来の広開口 DAC に改良を加えたもので、(b) は新たに設計したものである。双方とも、ラジアル回折方向に 50° の開口を有しており、SPring-8 (BL04B2 : 38keV) で運用した場合、十分な d 値を観測することができる。

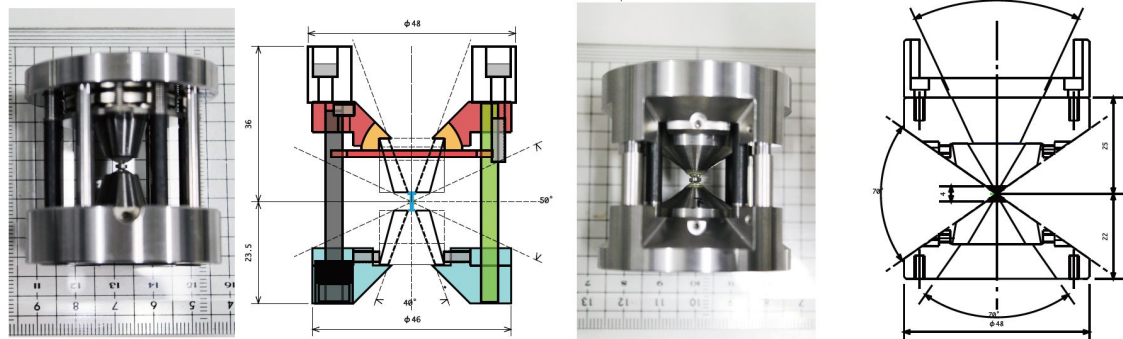
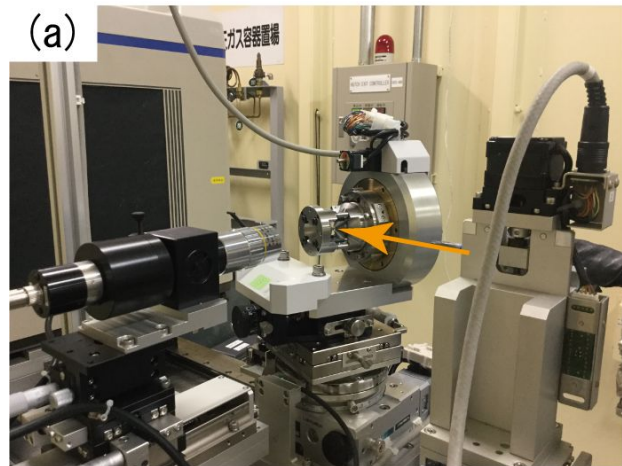


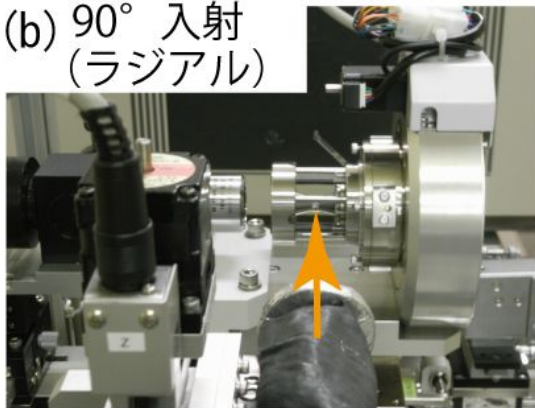
図 1 : 広方位回折実験用 DAC。左 : 広開口角 DAC 改良セル。右 : 新設計セル。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

これらの広方位DACを任意の角度で保持することで、様々な入射X線による回折実験を可能にする回折計を図2(a)に示す。試料の位置決めは、深さ方向に高分解の顕微鏡CCDを用いている。高倍率のため、試料位置までのワークは短いが、位置決め後に退避することにより、回転ステージとの干渉を避けるように配置した。こうすることで、(b)加圧軸対角方向のラジアルX線回折実験(90°入射)と(c)加圧軸平行方向のノーマルX線回折実験(0°入射)が高精度に可能となった。



(b) 90° 入射 (ラジアル)



(c) 0° 入射 (ノーマル)

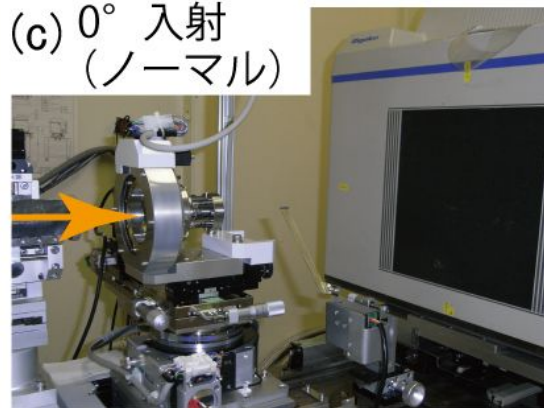


図2 : (a)広方位X線回折装置全体図。(b)最大主応力と対角での回折実験配置。(c)最大主応力と平行での回折実験配置。

例として、MgOの一軸圧縮下での差応力測定について図3に示す。デバイリングはラジアル回折により収集された。回折線を方位別に開いたものが図3(a)であり、加圧による差応力でのうねりを生じていることが確認される[図3(b)]。差応力を計算したところ、興味深いことに減圧後も残留応力として-0.55GPaが確認された。これらの結果について、国際会議2件で発表した。

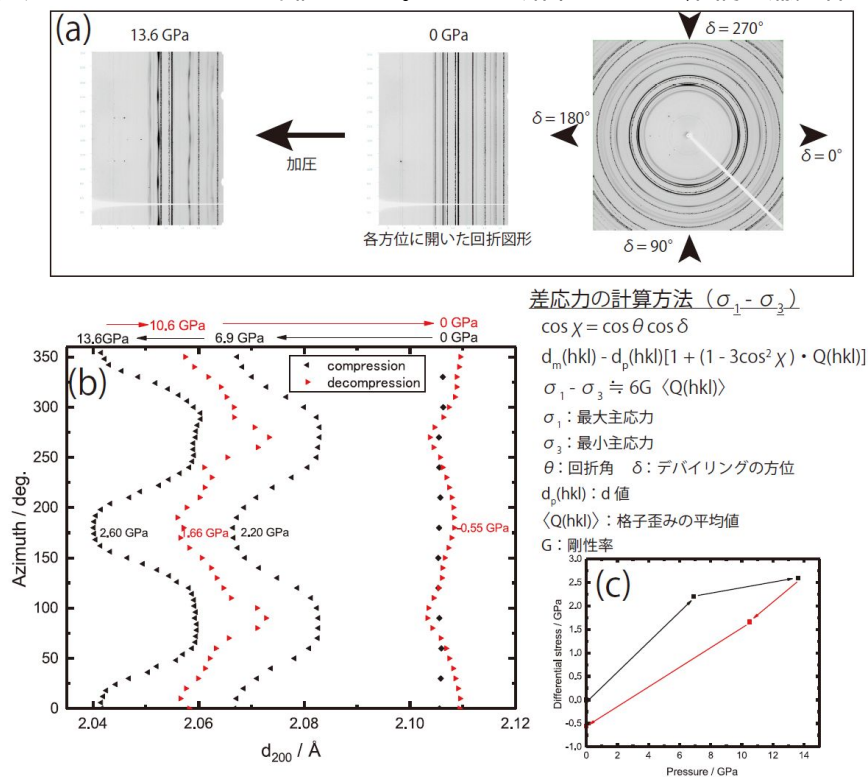


図3 : 差応力解析の例。(a)加圧前と加圧中のMgOのDACによる一軸圧縮下のデバイ回折図形。(b)200回折線のd値の方位角依存性。(c)解析された差応力の値。

本装置を用いたその他の成果として、類グラフェン層状物質として注目を集めている遷移金属カルコゲナイド二次元化合物 (MoS_2) の高圧挙動の追跡がある。加圧軸から 70° の位置 (図 2 (a)) からの X 線の入射により、配向の影響を避けるとともに、ガスケットの散乱も回避し、00 ℓ 面の情報を的確にとらえることが可能となり、計算強度とも良い一致を示した。このような高配向物質についての X 線回折実験にも効果を発揮することができることから、本装置の今後の様々な活用が期待される。昨今の、放射光実験課題数の増加に伴う、マシンタイムの減少は深刻なものがああり、本研究においても、切実な問題であった。そこで、実験機会拡大のため、エンコーダを装備しない簡易型類似装置を BL15XU にも製作・設置した。予備実験としては、十分なスペックを有しており、実際様々な物質 (特に硬質物質関連) の高圧挙動に関するデータを高精度で収集することが可能となった。今後は、これら双方の装置をフルに活用することで、地球内部関連鉱物のみならず、差応力下での広範な物質創製研究に取り組んでいくことを予定している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

遊佐 斉, ダイヤモンドアンビルセルによる高圧構造探索研究: 遷移金属二フッ化物の高圧下 X 線回折と発光測定, *Journal of the Society of Materials Science Japan*, 67 [5] 527-532, (2018), 査読有, DOI: 10.2472/jsms.67.527.

F. Kawamura, H. Yusa, T. Taniguchi, Synthesis of hexagonal phases of WN and $\text{W}_{2.25}\text{N}_3$ by high-pressure metathesis reaction, *Journal of the American Ceramic Society*, 101, 949-956 (2018), 査読有, DOI: 10.1111/jace.15235.

K. Ohta, Y. Nishihara, Y. Satoh, K. Hirose, T. Yagi, S. I. Kawaguchi, N. Hirao, Y. Ohishi, An experimental examination of thermal conductivity anisotropy in hcp iron, *Frontiers in Earth Science*, 6, id.176 (2018), 査読有, DOI:10.3389/feart.2018.00176.

N. Nishiyama, J. Langer, T. Sakai, Y. Kojima, A. Holzheid, N. Gaida, E. Kulik, N. Hirao, S. K. Imada, T. Irifune, Y. Ohishi, Phase relations in silicon and germanium nitrides up to 98 GPa and 2400 °C, *Journal of the American Ceramic Society*, 102, 2195-2202 (2018), 査読有, DOI: 10.1111/jace.16063.

T. Sakai, T. Yagi, K. Kadobayashi, N. Hirao, T. Kunimoto, H. Ohfuji, S. Kawaguchi, Y. Ohishi, T. Irifune, S. Tateno, K. Hirose, High Pressure Generation using Double-Stage Diamond Anvil Technique: Problems and Equations of State of Rhenium, *High Pressure Research*, 38, 107-119 (2018), 査読有, DOI: 10.1080/08957959.2018.1448082.

H. Ozawa, S. Tateno, L. Xie, Y. Nakajima, N. Sakamoto, S. I. Kawaguchi, A. Yoneda, N. Hirao, Boron-doped diamond as a new heating element for internal-resistive heated diamond-anvil cell, *High Pressure Research*, 38, 120-135 (2018), 査読有, DOI: 10.1080/08957959.2018.1441407 (2018).

H. Hiramoto, H. Yusa, R. Igarashi, Y. Ohishi, T. Kamiya, H. Hosono, An exceptionally narrow band-gap (~ 4 eV) silicate predicted in the cubic perovskite structure: BaSiO_3 , *Inorg. Chem.* 56, 10535-10542 (2017), 査読有, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01510.

M. Akaogi, K. Abe, H. Yusa, T. Ishii, T. Tajima, H. Kojitani, D. Mori, Y. Inaguma, High-pressure high-temperature phase relations in FeTiO_3 up to 35 GPa and 1600 °C., *Phys. Chem. Miner.*, 44, 63-73 (2017), 査読有, DOI: 10.1007/s00269-016-0836-3

T. Matsuoka, K. Kuno, K. Ohta, M. Sakata, Y. Nakamoto, N. Hirao, Y. Ohishi, K. Shimizu, T. Kume, S. Sasaki, Lithium polyhydrides synthesized under high pressure and high temperature, *Journal of Raman Spectroscopy*, DOI:10.1002/jrs.5183 (2017).

川村史朗, 遊佐 斉, 谷口尚, 高圧を用いた 5d 遷移金属窒化物合成と硬質材料開発, 粉体および粉末冶金, 63, 965-969 (2016), 査読有, DOI:10.2497/jjspm.63.965

F. Hong, B. Yue, N. Hirao, G. Ren, B. Chen, H. K. Mao, Pressure-induced Isostructural Transition in a Distorted Perovskite via Octahedron Reconfiguration, *Applied Physics Letters*, 109, 241904 (2016), 査読有, DOI: 10.1063/1.4972303.

Y. Akahama, D. Ishihara, H. Yamashita, H. Fujihisa, N. Hirao, Y. Ohishi, Phase stability and magnetic behavior of hexagonal phase of $\text{N}_2\text{-O}_2$ system with kagome lattice under high pressure and low temperature, *Phys. Rev. B* 94, 064104 (2016), 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.94.064104.

H. Fukui, N. Hiraoka, N. Hirao, K. Aoki, Y. Akahama, Suppression of X-ray-induced dissociation of H_2O molecules in dense ice under pressure, *Scientific Reports* 6, Article number: 26641 (2016), 査読有, DOI: 10.1038/srep26641.

X. Miao, S. Nishiyama, L. Zheng, H. Goto, R. Eguchi, H. Ota, T. Kambe, K. Terashima, T. Yokoya, H. T. L. Nguyen, T. Kagayama, N. Hirao, Y. Ohishi, H. Ishii, Y. F. Liao, Y. Kubozono, Emergence of superconductivity in $(\text{NH}_3)_y\text{M}_x\text{MoSe}_2$ (M: Li, Na and K), *Scientific Reports* 6, Article number: 29292 (2016), 査読有, DOI:10.1038/srep29292.

M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M. I. Erements, A. P. Drozdov, I. A.

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

Troyan, N. Hirao, Y. Ohishi, Crystal Structure of the Superconducting Phase of Sulfur Hydride, Nature Physics, 12, 835-838 (2016), 査読有, DOI:10.1038/nphys3760.

[学会発表](計21件)

遊佐 齋, 平松秀典, 宮川仁, 神谷利夫, 細野秀雄, 平尾直久, 大石泰生, 亀卦川卓美, BaGeO₃における構造対称化とバンドギャップ変化, 第59回高圧討論会, (2018).

平松秀典, 遊佐 齋, 五十嵐涼, 大石泰生, 神谷利夫, 細野秀雄, 立方晶ペロブスカイト酸化物群から見いだした特異なナローバンドギャップ(~4 eV)を有するシリケート: BaSiO₃, 応用物理学会, (2018).

H. Yusa, N. Hirao, Y. Mori, Y. Seto, Y. Ohishi, A multi-axis diamond anvil cell oscillation system for powder X-ray diffraction to improve statistics and analyze deviatoric stress, EHPRG2018, (2018).

遊佐 齋, 村田秀信, 亀卦川卓美, スピネル類似組成化合物の高圧相転移: 実験と計算による検証, 2017年度量子ビームサイエンスフェスタ, (2018).

遊佐 齋, 川村史朗, 谷口尚, 亀卦川卓美, 若林大祐, 超高压物質科学: 新規高密度相の探索から材料応用へ, 第3回TIA光・量子計測シンポジウム, (2018).

遊佐 齋, 広開口型DACによるAGeO₃ (A=Sr, Ba)の高圧下X線回折実験, 第7回名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンポジウム, (2018).

N. Hirao, Y. Ohishi, S. Kawaguchi, X-ray microfocusing for high-pressure powder x-ray diffraction at BL10XU of SPring-8, XXII Meeting of the International Mineralogical Association, (2018).

平尾直久, 河口沙織, 大石泰生, BL10XUにおける高エネルギーX線集光ビームを利用した高圧X線回折, 第59回高圧討論会, (2018).

遊佐 齋, 川村史朗, 谷口尚, 亀卦川卓美, 平尾直久, W-N系における超硬物質探索, 2016年度量子ビームサイエンスフェスタ, (2017).

H. Yusa, F. Kawamura, T. Taniguchi, High-pressure syntheses and compression measurements of 5d transition metal nitrides, ISNT2017 & ISSNOX5, (2017).

遊佐 齋, 森嘉久, 平尾直久, 大石泰生, 多方向広開口DAC粉末X線回折計の開発, (2017).

遊佐 齋, 村田秀信, 平尾直久, 大石泰生, 亀卦川卓美, III族元素を含むMg, Znスピネル高圧相転移の系統性: 実験と計算による検証, 第58回高圧討論会, (2017).

N. Hirao, Y. Ohishi, S. Kawaguchi, High pressure and low temperature micro-beam X-ray diffraction system in beamline BL10XU at SPring-8, The 26th international conference on high pressure science and technology (AIRAPT 26) joint with the 8th Asian conference on high pressure research (ACHPR 8) and the 19th China high pressure conference (CHPC 19), (2017).

平尾直久, 大石泰生, 河口沙織, 松岡岳洋, BL10XUにおけるX線マイクロビームを利用した低温高圧X線回折測定, 第58回高圧討論会, (2017).

遊佐 齋, 石井啓文, 平岡望, 平尾直久, 大石泰生, 遷移金属フッ化物の高圧下X線発光とX線回折実験, 第57回高圧討論会, (2016).

遊佐 齋, Znスピネル化合物に関する高圧構造相転移の系統的研究, 2015年度量子ビームサイエンスフェスタ, (2016).

榮永茉莉, 坂田雅文, 益田明宜, 清水克哉, 平尾直久, 河口沙織, 大石泰生, 硫化水素の高温超伝導相の生成過程, 日本物理学会第72回年次大会, (2017).

坂田雅文, 中尾敏臣, 榮永茉莉, 清水克哉, 河口沙織, 平尾直久, 大石泰生, 硫化水素高温超伝導体への化学ドーピング, 日本物理学会第72回年次大会, (2017).

大石泰生, 平尾直久, 肥後祐司, 丹下慶範, 今田沙織, SPring-8の高圧ビームラインの現状と将来展望, 第57回高圧討論会, (2016).

米田明, 福井宏之, 鎌田誠司, 謝龍剣, 平尾直久, 内山裕士, BARON Alfred.Q.R., 筒井智嗣, 金の結晶弾性の圧力位依存性測定: 低圧領域での体積弾性率異常と絶対圧カスケールの検討, 第57回高圧討論会, (2016).

- 21 N. Hirao, Y. Ohishi, S. Kawaguchi (2016) Current status of the high pressure research beamline BL10XU at SPring-8, 2016 International Union of Crystallography High Pressure workshop (IUCr-HP), (2016)

[図書](計1件)

I. Tanaka, H. Yusa 他 37名, "Structural relaxation of oxide compounds from the high-pressure phase". Nanoinformatics, Springer pp.298, (2018) 259-277, DOI: 10.1007/978-981-10-7617-6_12

[産業財産権]

出願状況(計2件)

名称: 窒化レニウムを含有する硬質材料、その製造方法およびそれを用いた切削工具

発明者: 遊佐 齋、川村史朗、谷口尚

権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類: 特許

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

番号：特願 2017-194126

出願年：2017 年 10 月 4 日

国内外の別：国内

名称：六方晶系 6 H 型バリウムゲルマニウム酸化物、および、その製造方法

発明者：遊佐 齋、宮川 仁

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2018-076475

出願年：2018 年 4 月 12 日

国内外の別：国内

取得状況 (計 5 件)

名称：X 線回析試料揺動装置、X 線回析装置及び X 線回析パターンの測定方法

発明者：遊佐 齋

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：第 5879567 号

取得年：2016 年

国内外の別：国内

名称：六方晶窒化タングステンの合成方法

発明者：川村 史朗、遊佐 齋、谷口 尚

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：第 6061338 号

取得年：2016 年

国内外の別：国内

名称：カーボンナノボール及びその製造方法

発明者：遊佐 齋

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：第 6074803 号

取得年：2017 年

国内外の別：国内

名称：高圧相 WC 型 T a N 焼結体の製造方法

発明者：遊佐 齋、川村 史朗、谷口 尚

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：第 6355252 号

取得年：2018 年

国内外の別：国内

名称：六方晶窒化タングステンの合成方法及び六方晶窒化タングステン

発明者：川村 史朗、遊佐 齋、谷口 尚

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：9624604

取得年：2017 年

国内外の別：国際 (米国)

6 . 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：平尾直久

ローマ字氏名：(HIRAO, Naohisa)

所属研究機関名：高輝度光科学研究センター

部局名：利用研究促進部門

職名：研究員

研究者番号 (8 桁)：70374915

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。