

令和元年6月11日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17540

研究課題名(和文)分散型X線吸収分光による精密局所歪測定

研究課題名(英文) Precise observation of local distortion studied by dispersive X-ray absorption spectroscopy

研究代表者

松村 大樹 (Matsumura, Daiju)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：30425566

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：分散型光学系を持つX線吸収分光(XAFS)測定システムに対して光学系の安定化作業を行い、局所歪に敏感なDebye-Waller因子の精密測定を実施した。ペロブスカイト型構造を持つニオブ酸化物を対象として、大型放射光施設(SPring-8)において、Debye-Waller因子の温度依存性の精密測定を行った。結果、構造相転移点の近傍において、100 K以上の広い領域に亘ってDebye-Waller因子の値の変化を観測し、幅広い温度にて局所構造が徐々に変化していることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によってX線吸収分光測定システムの高度化がなされ、高い相対精度でX線吸収分光データを計測することが可能になった。特に、Debye-Waller因子の温度依存性を精密測定することが可能になったことで、各種機能性材料に対して、これまで検知することができなかった微細な構造歪を見出すことができる可能性を提供した。本システムは温度だけでなく、雰囲気、磁場等の外部要因との組み合わせを行うことが容易であり、多くの材料においてその場計測を始めとする高度構造解析への道筋を開いた。

研究成果の概要(英文)：Debye-Waller factor of X-ray absorption spectroscopy was precisely observed by using dispersive X-ray absorption spectroscopy system. Relative precision was improved by construction of stable optics. Temperature dependent Debye-Waller factor of niobium oxides was detected at SPring-8. Gradual change of Debye-Waller factor in the wide temperature range around structural transition temperature has been revealed. This result indicates local structure of niobium oxides show gradual structural transformation for the phase transition.

研究分野：X線吸収分光

キーワード：X線吸収分光 XAFS ニオブ酸化物 Debye-Waller因子

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

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究は、分散型光学系を持つ X 線吸収分光 (XAFS) 測定システムに対して光学系の安定化作業を行うことで、高い相対精度を持った XAFS スペクトルを連続的に取得し、特に温度変化に対しての XAFS オリジナルパラメータともいえる Debye-Waller 因子の精密測定を目指すものである。

(2) 通常の XAFS 法では、X 線の分光のため分光結晶の回転を行うが、分散型 XAFS システムでは湾曲分光結晶に直接白色 X 線を導入することで、必要なエネルギー幅の光を一度に取り出すことができる。この方法は、スペクトルを測定する際に分光器の物理的な駆動が一切無く、通常の方法と比べて高速化と安定化を図ることができる。放射光施設における分散型 XAFS システムは国内外合わせて 10 箇所程度稼動しており、多くは高速化が可能という観点に着目し、最高で ms オーダーの実時間分割測定を行っている。本研究では、分散型 XAFS 法のもう 1 つの特長である安定性に着目した。物理的に動くものが全く無いということは、通常の方法より格段に高い精度で、構造パラメータの相対変化量が測定できる可能性がある。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、分散型光学系の高度化を行う事で、遷移金属酸化物の金属 - 酸素結合に対する Debye-Waller 因子の温度依存性の精密測定を行う事を目的とした。

(2) Debye-Waller 因子は、原子間距離の平均自乗相対変位に相当するパラメータで、局所歪に敏感なパラメータである。回折法における Debye-Waller 因子が格子点からの変位量に対応する三次元的な構造パラメータである一方、XAFS 法におけるそれは原子間距離の分散であり、原子間結合に敏感な一次元的構造パラメータである。XAFS 法の Debye-Waller 因子は原子間結合に直接関連したものであることから、XAFS オリジナルとも呼ぶべき特異的な原子構造情報を与える。Debye-Waller 因子はフォノンなどによる動的構造や歪などによる静的構造の変化に対して敏感であり、全体の結晶系や格子定数を変えないが故に回折法による構造解析では検出困難な場合でも、局所構造変化を観察できる。強相関係という言葉で代表される多くの遷移金属酸化物に対して、Jahn-Teller 歪、ポーラロン形成、金属 - 絶縁体転移等に絡んだ Debye-Waller 因子の値変化が観測されており、本研究による光学系の高度化により Debye-Waller 因子検出の限界値が広がり、発展的な影響を与えることも目論んだ。加えて、強相関係はドーピングが多種にわたっており、XAFS 法の元素選択性という特徴は大きく発揮される。電場や磁場等の外場を加えることも本システムは容易であり、応用面での広がりも意識した。

3. 研究の方法

(1) 湾曲分光結晶と位置分解型検出器からなる分散型光学系による XAFS スペクトルの連続測定は、大型放射光施設 (SPring-8) のビームライン BL14B1 または BL28B2 にて実施した。図 1 に分散型 XAFS システムの概要を載せる。分散型 XAFS システムにおいては、白色 X 線が湾曲分光結晶に導入され、分光と横集光を同時に行う。試料位置で一旦集光した後、再び発散した光は位置分解型検出器に導入され、吸収スペクトルの観測が行われる。結晶湾曲器が集光と分光を同時に行うため、この安定化が重要である。

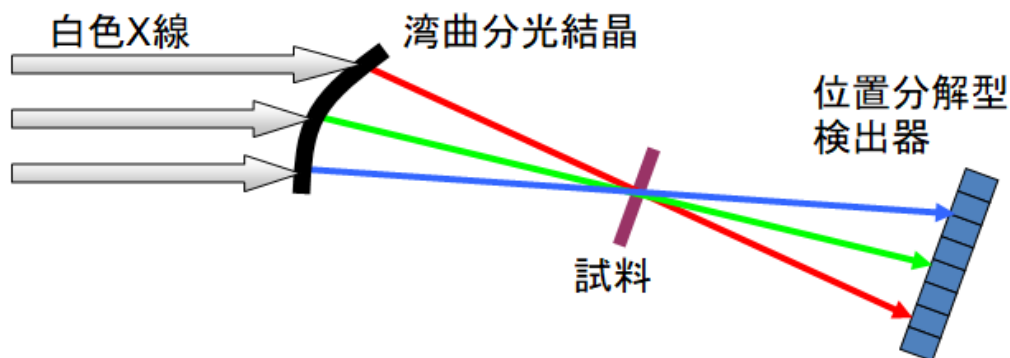


図 1. 分散型 XAFS 光学系の概要図 (上面図)。

(2) 湾曲分光結晶の安定性を高めるために、結晶湾曲器チェンバを改造して、真空引きができると共に複数の温度モニタを設置し、温度安定性を高めた。狙いとする相対精度の高い Debye-Waller 因子検出の実現のため、最も相対精度に効いてくると考えられる X 線の揺らぎを減らすため、結晶温度を 0.01 °C 以内に制御することができるよう、結晶チェンバ全体を改造して、真空断熱機構を取り入れたと共に、循環恒温槽として温度精度 0.01 °C のものを採用した。加えて、湾曲分光結晶には偏向電磁石からの白色 X 線が直接当たる配置になるため、耐放射線対策も実施し、また、冷却系の水配管の見直しも行い、より冷却水が安定して循環するよ

うなシステムを構築した。結果、湾曲分光結晶から発生する分散 X 線の時間安定性が向上し、1 時間の連続 X 線吸収分光測定において、最も安定性の高いエネルギー領域では、エネルギーシフトを 0.01 eV 以下に抑えることに成功した。

(3) 分散型 XAFS 光学系においては、異なるエネルギーの光が異なる光路を通るため、試料ムラ(厚みムラ、濃度ムラ)が存在すると、データの質が極端に悪くなる。試料ムラの軽減によるスペクトルの質向上のため、プレス式のペレット作製だけでなく、堆積式のペレット作製も試した。具体的には、液相ミリングした試料を、そのまま基板上に堆積乾固させて測定用試料を作製した。他に、光学素子及び試料の位置を正確に制御できるよう、位置制御システムの高度化を図った。

4. 研究成果

(1) 上記に示した分散型 XAFS スペクトル計測システムを用いて、複数のニオブ酸化物を対象として、ニオブ元素と酸素元素との結合における Debye-Waller 因子の温度依存性を精密測定した。

(2) 測定対象としたニオブ酸化物は、ペロブスカイト型構造を持ち、ニオブ原子がペロブスカイト型構造の B サイトを占有しているものを選択した。これらは、室温から 20 K までの間において、いくつかの相転移点を持っている。温度をゆっくり変化させながら Debye-Waller 因子の精密測定を行うことで、相転移温度近傍における局所歪の変化の様子を観測することを目標とした。具体的には、分散型光学系による X 線吸収分光の連続測定を 50 Hz 程度のフレームレートで行い、温度に対しては室温から 20 K まで 10 K/min の一定勾配で冷却して、温度依存 X 線吸収分光データを得た。

(3) 一連のデータに対して、独自に開発した連続 X 線吸収分光解析プログラムを用いて、ニオブ原子と最近接酸素原子との結合における Debye-Waller 因子を抽出し、その温度変化を評価した。その結果を図 2 に示す。試料として、LiNbO₃、KNbO₃、NaNbO₃ の 3 種類を用いた。Nb K 吸収端の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) スペクトルを $k = 10 \text{ \AA}^{-1}$ 程度まで観測し、 k^1 を乗じたフーリエ変換を施し、最近接のニオブ - 酸素結合に対して EXAFS 解析を行った。図においては 300 K における Debye-Waller 因子の値からの差分値をプロットしている。図における細かな揺らぎは X 線の揺らぎもしくは試料ムラの温度変化による位置移動によるものと考えているが、大きな変化は試料由来のものと思えることができる。これを見ると、特に NaNbO₃ に対して、100-200 K の幅広い温度領域で変化が起こっていることが観測されている。通常 Debye-Waller 因子は、動的歪(熱因子)と静的歪に分割して考えることができ、動的歪は零点振動の影響を無視することができる 100 K 以上では、温度に対して直線状に増加する。300 K から低温側に全ての試料において温度に対して正の勾配が見られることはその影響である。本研究で注目しているのは静的歪に由来する変化であり、これは温度に対して正の勾配をもたらす動的歪に加わる形で現れる。NaNbO₃ は 173 K 程度の温度に高温相の orthorhombic phase から低温相の rhombohedral phase への相転移点を持つ [1]。本結果が示している Debye-Waller 因子の変化は、相転移点より 80 K 程度も高い 250 K 付近から徐々に局所歪が増大していき、相転移点より 70 K 程度も低い 100 K 付近まで局所歪が増大していくことを示しており、相転移温度近傍の幅広い領域にわたって局所歪が変化していることを表している。ニオブ酸化物においては低温相の rhombohedral phase においても高温相である orthorhombic phase のナノ構造が存在していることが報告されている [2]、本実験結果は、orthorhombic phase のナノ構造形成が相転移点より相当高い温度から徐々に形成され、相転移点より相当低い温度において形成が完了することを示している。このように、Debye-Waller 因子の精密測定を行う事により、ニオブ酸化物の構造相転移に関する詳細な知見を得ることができた。

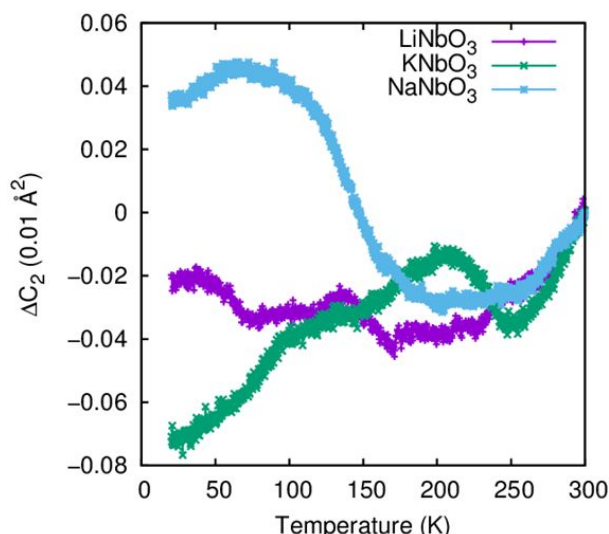


図 2. Nb K 吸収端 EXAFS 測定によって得られた各種ニオブ酸化物の Nb-O 結合に対する Debye-Waller 因子の差分値の温度依存性。

< 引用文献 >

[1] Y. Yoneda *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **502**, 022022 (2014).

[2] K. Tsuda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **102**, 051913 (2013).

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

D. Matsumura, M Taniguchi, H. Tanaka and Y. Nishihata, In situ X-ray absorption spectroscopy study on water formation reaction of palladium metal nanoparticle catalysts, Int. J. Hydrogen Energy **42**, 7749 (2017). doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.189 査読有

〔学会発表〕(計3件)

D. Matsumura, T. Tsuji, Y. Nishihata, M. Taniguchi and H. Tanaka, TPR-XAFS study for water formation reaction of precious metal nanoparticle catalysts, 17th International Symposium on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS2018), 2018.

松村大樹、榊浩司、Hyujeong Kim、XAFS 法による V-Ti-Cr 水素貯蔵合金の元素毎の局所構造解明、日本金属学会 2017 年秋期講演大会、2017 年

松村大樹、榊浩司、Kim Hyujeong、XAFS 法から見た V-Ti-Cr 系 BCC 合金の水素吸蔵放出に伴う局所構造変化、「水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会」第4回研究会、2017 年

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。