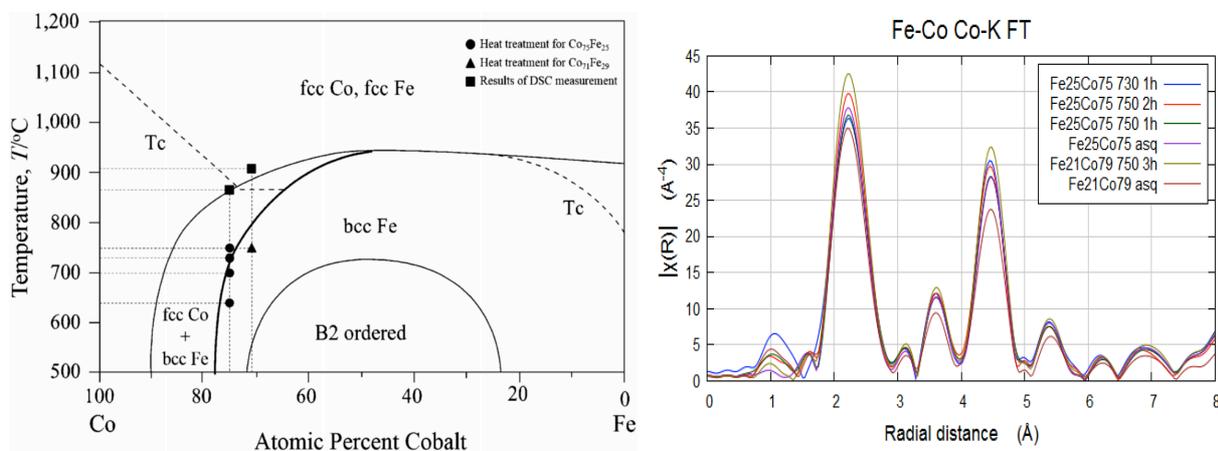


Co 過剰型 Fe-Co 磁歪合金のXAFSによる構造解析 Structural analysis of Co-rich Fe-Co magnetostrictive alloys by XAFS

○佐野世樹¹, 秋山彩華¹, 久保田健², 木村奈津子², 宮永崇史¹
¹ 弘前大理工, ² 北日本新エネルギー研究所

磁歪材料は検知(センサ)と駆動(アクチュエータ)のどちらにも利用できる機能性を持ち、エネルギーハーベスト技術(環境中のエネルギーを無駄にせずに利用する技術)への適用も期待されている。室温での Co の結晶構造は hcp 構造であるが、FeCo 合金は XRD の結果から bcc 構造であり、Co 含有率が過剰な組成域では fcc 構造を析出し始める。Fe₂₅Co₇₅ (at%) は室温で bcc 構造であるが 730~750 度を超える温度でアニールすると fcc 構造が出てくる(Fig.1)。この fcc 構造がわずかに析出した混相状態で磁歪が高くなることが報告されており[1]、最大磁歪は bcc-Fe 相と(fcc-Co+bcc-Fe)混相の境界(モルフォトピック相境界)温度付近でアニールしたときに発現している。Fe-Co 合金中の Fe と Co の局所構造を知るために XAFS を解析した。XAFS の結果から Fe-Co 合金中の Fe 及び Co は bcc 構造を形成していることが分かる。Fig.2 は Fe₂₅Co₇₅ および Fe₂₁Co₇₉ 合金を種々の温度でアニールした試料における Co-K 端のフーリエ変換(FT)結果である。Fe-Co 合金中の FT のピーク強度には組成、アニール条件によって違いがみられ、bcc 単相では FT ピークが強く、相境界ではピークが弱くなっている。この原因は相境界で Debye-Waller 因子が大きくなっていることが考えられる。FT ピーク強度の違いと磁歪にどのような関係があるかに興味を持たれるため、今後の更なる解析と検討が必要である。



マイクロ波加熱を用いた貴金属ナノ粒子の合成と構造解析 Microwave-assisted synthesis and structural analysis of noble metal nanoparticles

原田雅史、中山彩也香、池上梨沙
奈良女子大生活環境

【緒言】 マイクロ波加熱は従来の加熱法と比べ、急速かつ均一な加熱が可能であることから、粒径や形状を制御しやすく、粒径分布が小さいナノ粒子を合成する方法として利用されている。本研究では、マイクロ波加熱によって、エチレングリコール(EG)、グリセリン等の溶媒中で様々な貴金属イオン(Pt, Pd, Rh, Ru)を還元して、ポリビニル-2-ピロリドン(PVP)に保護されたモノメタルあるいはバイメタルナノ粒子を合成し、その粒子内部のミクロ構造の解析を行った。

【実験】 マイクロ波を照射することで貴金属イオンの還元を行い、PVP に保護された Pt, Pd, Rh, Ru, Pt/Pd, Pt/Rh, Pt/Ru 合金ナノ粒子を合成した。EG とグリセリンを溶媒として用いた場合の反応温度はそれぞれ 471 K, 523 K(溶媒の沸点に対応する)とした。マイクロ波照射は、出力 700W のマルチモードの合成装置または出力 275W のシングルモードの合成装置を用いた。得られた貴金属ナノ粒子の粒径や分散性に及ぼす反応温度の影響を詳細に調べるために、UV 測定、TEM 観察ならびに EXAFS 測定を行った。EXAFS 測定は、高エネ研 PF の BL-9C, NW10A にて室温、透過法で行った。

【結果と考察】 モノメタルナノ粒子では、溶媒の沸騰条件下、10 min のマイクロ波照射により金属イオンは全て還元され、金属-金属結合のみを有するナノ粒子が形成された。得られたナノ粒子のサイズや分散性は、EG とグリセリン溶媒を用いた場合では大きく異なる傾向が見られた。また、Pt/Rh(1/1)合金ナノ粒子の場合は、TEM 観察から、バッチ合成と比べフロー合成では粒径が小さく、狭い粒径分布が得られた(Fig. 1)。Pt-L₃とRh-K EXAFSの結果から粒子内部に Pt-Rh 結合が存在し、合金化していることが示唆された。

Table 1. Structural parameters from EXAFS analysis for the metal nanoparticles prepared in batch-type reactor by means of the single-mode MW irradiation.

Sample	Edge	Bond	C.N.	$r / \text{\AA}$
Rh_EG ([Rh]=5mM)	Rh-K	Rh-Rh	10.2	2.68
Rh_EG ([Rh]=10mM)	Rh-K	Rh-Rh	10.7	2.68
Rh_gly. ([Rh]=5mM)	Rh-K	Rh-Rh	8.9	2.68
Rh_gly. ([Rh]=10mM)	Rh-K	Rh-Rh	9.4	2.68
Pt_EG ([Pt]=5mM)	Pt-L ₃	Pt-Pt	9.8	2.76
Pt_EG ([Pt]=10mM)	Pt-L ₃	Pt-Pt	10.3	2.76

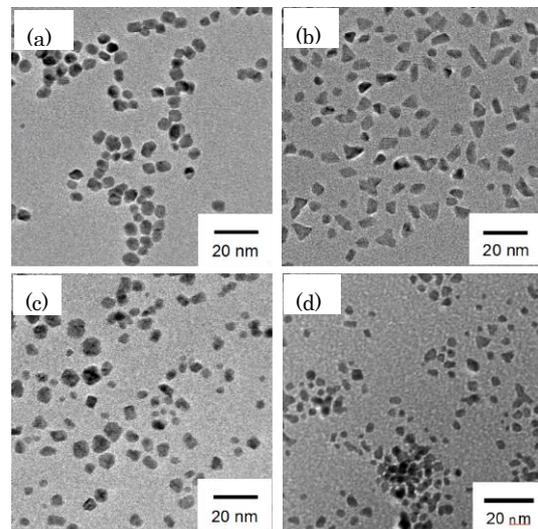


Fig.1. TEM images of (a) Pt, (b) Rh, and the corresponding Pt/Rh(1/1) bimetallic nanoparticles produced by (c) batch synthesis and (d) flow synthesis using the single-mode MW irradiation.

銀形ゼオライトの発光機構 The luminescence mechanism of Ag-type Zeolite

中村暦、太田裕人、成田翔、鈴木裕史、宮永崇史
弘前大理工

ゼオライトは約 400 nm 又は 360 nm の光で励起することによって微弱なフォトルミネッセンス(PL)が観測されるが、銀をカチオンとし加熱後冷却することによりその強度は数十～数百倍に増強される。この PL 強度は雰囲気と加熱条件に影響される事が確認されているが、発光機構については未だ解明されていない。銀形ゼオライトを加熱することで Ag クラスタが形成され、この Ag クラスタが PL 機構に関与していると一般的に考えられている。これまでの実験から、銀形ゼオライト A に関して Ag-K 端 XAFS 測定を行った結果、加熱後冷却処理することで PL が増大している状態では Ag クラスタの崩壊が示唆された[1]。図1は銀形ゼオライト A,X,Y 型の大気中加熱後冷却処理をした際の PL 強度を規格化したスペクトルである。銀形ゼオライト X,Y 型についても増強された PL が観測された。そこで、銀形ゼオライト X,Y 型について Ag クラスタの形成と崩壊の有無を調べるために Ag-K 端 XAFS 測定を行った。図 2 は

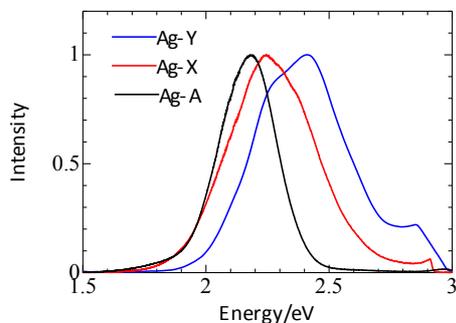


図1 加熱冷却処理後の PL スペクトル(A,X; 405nm, Y; 365nm)

未加熱、加熱時、冷却後の $\chi(k)$ スペクトルを示す。いずれも、加熱により局所構造の変化が見られたがこれは Ag クラスタの形成を示し、冷却処理を行うことで未加熱のサンプルのスペクトルへと近づきクラスタの崩壊が示唆された。これは銀形ゼオライト A 同様の結果である。銀形ゼオライト A,X,Y 型で PL ピークエネルギーが異なることに関しては現在検討中である。

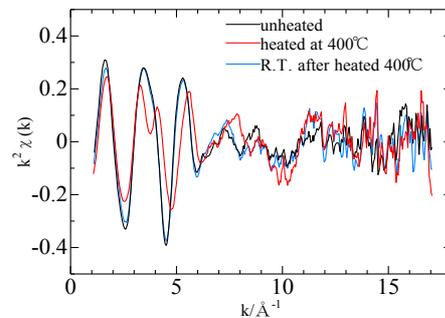
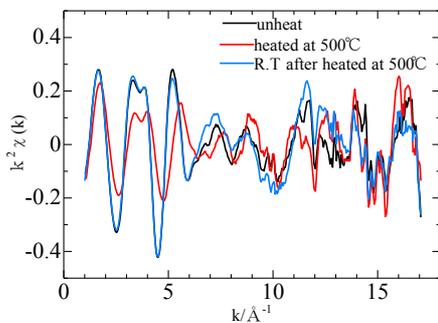


図2 銀形ゼオライト X 型(左図)と銀形ゼオライト Y 型(右図)の $k^2\chi(k)$ スペクトル

[1] A. Nakamura et al., J. Phys. Conf. Ser, **502**, 012033 (2014)

SDD 検出器を用いたポンプ-プローブ XAFS 実験への 取り組み

Application of a SDD detector for pump-probe XAFS experiments

上村 洋平¹、脇坂 祐輝^{1,2,3}、城戸 大貴³、深谷 亮⁴、一柳 光平⁴、
野澤 俊介⁴、足立 伸一⁴、朝倉 清高³、横山 利彦¹
(1 分子研、2 名大、3 北大、4 KEK)

光応答を示す金属錯体や光触媒の励起状態の電子状態や構造解析に、レーザーと放射光を組み合わせたポンプ-プローブ XAFS 法が適用され、光励起による物質中の局所構造の変化が明らかにされてきた。従来のポンプ-プローブ XAFS 法では、1 kHz 程度のレーザーを使用して、放射光をレーザーに同期させる方法が取られてきた。放射光 X 線の周波数は、このレーザー周波数の 1000 倍程度あることから、放射光 X 線を間引いて測定を行っていた。そのため、計測が非効率であり、またレーザーとの同期を図るために、検出器には高速応答する検出器を用いる必要があった。近年、高繰返し・高出力レーザーが市販されたことにより、100 kHz 以上の周波数で、レーザーと放射光 X 線を組み合わせることが出来るようになり、高繰返しレーザーを採用したポンプ-プローブ XAFS システムが APS や SLS などで確立されている。

しかしながら、高繰返しレーザーを用いたシステムでも、依然検出器には高速応答を示すアバランシェフォトダイオードなどを用いている。これらの検出器はエネルギー分解能に乏しいため、光触媒の助触媒や半導体のドーパントといった極微量ながらも材料の機能に影響する要素への適用が難しい。このような極微量な元素の測定には SDD 検出器の適用が望ましい。そこで本研究では、PF-AR NW14A で運用されている高繰返しレーザーを用いて、SDD 検出器を用いたポンプ-プローブ XAFS 実験の実施を試みた。ポンプ-プローブ XAFS 実験では、レーザーに同期した X 線と同期していないものを選別してデータ取得を行う必要があるが、本実験ではテクノエーピー社の DSP システムを採用することで、レーザーと同期した X 線とそうでない X 線とを選別でき、励起状態の XAFS スペクトルを得ることに成功した。

リチウムイオン電池の LiFePO_4 正極と LiMn_2O_4 正極に関する VDXAFS 法を用いた動的解析 Dynamic Analysis for LiFePO_4 and LiMn_2O_4 Cathodes by means of VDXAFS Technique

宮原良太、山岸弘奈、片山真祥、稲田康宏
立命館大学大学院生命科学研究所

緒言: 電気自動車での利用を目指し、大型で高速充放電が可能な高性能リチウムイオン電池の開発が進められている。リチウムイオン電池正極は、活物質や導電材を混合した合材電極として作製され、その複雑な構造は反応の空間分布を生み出す要因となる。本研究では、時空間分解可能な VDXAFS 法を電位ジャンプ後の充電過程動的解析に用い、 LiFePO_4 正極と LiMn_2O_4 正極での動的な反応分布を明らかにした。

実験: Ar 雰囲気下のグローブボックス内で LiFePO_4 合材電極と LiMn_2O_4 合材電極を正極に用いたリチウムイオン二次電池を組み立てた。これらの電池に充電反応が進行する電位ジャンプをかけ、その充電過程を VDXAFS 法を用いて追跡した。得られた位置ごとの XAFS スペクトルを解析し、吸収端エネルギーから吸収原子の化学状態を見積もった。

結果: 定電圧充電時における位置ごとの化学種の時間変化を Fig.1 に示す。VDXAFS 測定により LiFePO_4 正極と LiMn_2O_4 正極を用いたリチウムイオン二次電池ともに不均一な反応分布が観測された。 LiFePO_4 正極を用いた電池では、二次元イメージング XAFS 法の結果と同様に反応の起点が存在し、その起点から反応が周囲に広がる変化が観測された。 LiMn_2O_4 正極を用いた電池では、二次元イメージング XAFS 法を用いて正極面内で均一な反応が観測されているが、VDXAFS 法による動的解析では反応が優先的に進む場所と遅れて進む場所が存在する不均一な反応分布が明らかとなった。VDXAFS による反応分布の違いについて詳細に議論する。

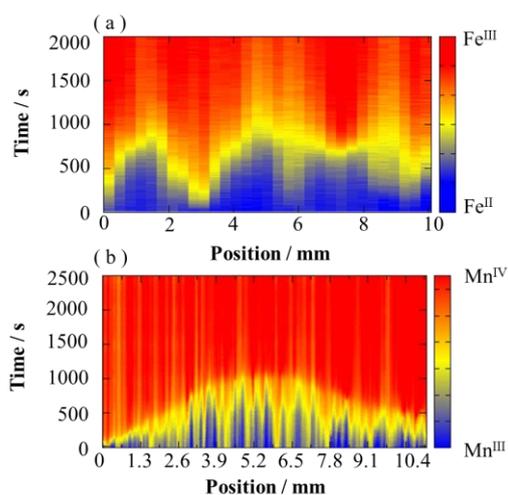


Fig.1 定電圧充電過程における位置ごとの化学種の時間変化 (a) LiFePO_4 、(b) LiMn_2O_4

軟 X 線共鳴光電子分光を用いた Li 過剰ニッケルマンガン層状酸化物における酸化還元メカニズムの解析

Analysis of redox mechanism in Li-rich nickel manganese layered oxide by resonant soft x-ray photoemission spectroscopy

¹豊田智史、¹大石昌嗣、¹境田真志、²堀場弘司、²組頭広志、
³太田俊明、¹内本喜晴、¹市坪哲、¹松原英一郎
¹京都大学、²KEK-PF、³立命館 SR センター

リチウムイオン電池用正極活物質において、遷移金属元素よりも原子量の小さい酸素、すなわち酸化物イオンの電荷を酸化還元反応に利用できれば蓄電池の軽量化へ向けた材料設計指針が得られる。現状では、Li 過剰遷移金属層状酸化物はその応用に期待される材料候補の 1 つであり、遷移金属 3d 軌道電子と酸素 2p 軌道電子の混成状態を如何にして理解し、制御するかが重要な課題である。本研究では、Li 過剰ニッケルマンガン $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ を用いた合剤電極材料を充放電(1st Discharged)、再充電(2nd Charged)反応させた後、軟 X 線共鳴光電子分光実験を行い、電子状態変化から酸化還元メカニズムを解析した。充放電試験により、1st Discharged 状態における Li 組成は 1.0 程度、2nd Charged 状態における Li 組成は 0.6 程度であった。図 1 に、(a) Mn L_{III} 吸収端と (b) Ni L_{III} 吸収端 X 線吸収(XAS)スペクトル、(c) Mn L_{III} 端および (d) Ni L_{III} 端にて価数状態に特徴的な光エネルギーを用いて計測した共鳴価電子帯(RVB)光電子分光スペクトルを示す。充放電試験や XAFS 測定などから酸化反応によるニッケルの価数変化は $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ であると推測していたが、XAS スペクトルからはほとんどが Ni^{2+} で、若干 Ni^{3+} が含まれる程度であった。また、1st Discharged \rightarrow 2nd Charged において、RVB 価電子帯上端が低エネルギー側へシフトした。この振る舞いは、単純な価数変化 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ などから説明できない。可能性の候補として、Mn 3d 軌道電子あるいは Ni 3d 軌道電子と酸素 2p 軌道電子の混成状態変化による、酸素 2p 軌道電子状態への正孔生成に起因するフェルミレベルのシフト、あるいは酸化物イオン半径の縮小に起因する遷移金属 3d 軌道電子の反発相互作用増大などが示唆される。

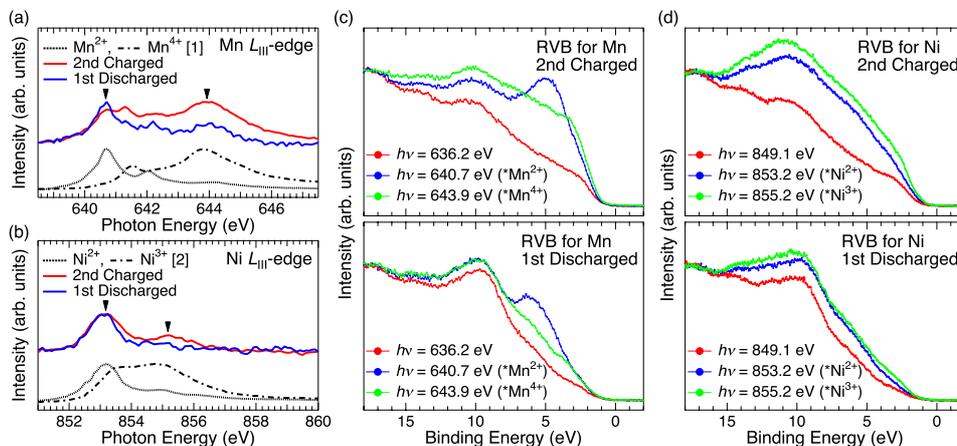


図 1. Li 過剰ニッケルマンガン層状酸化物合材電極の充放電過程における (a) Mn L_{III} 端および (b) Ni L_{III} 端 X 線吸収スペクトル。 (c) Mn の価数 (* Mn^{2+} , * Mn^{4+}) 状態および (d) Ni の価数 (* Ni^{2+} , * Ni^{3+}) 状態を選択的励起できる光エネルギーにて計測した軟 X 線 RVB スペクトル。 [1] A. N. Vasiliev *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 104442 (2008). [2] M. Medarde *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 14975 (1992).

Mg₈₅Y₉Zn₆ 合金のLPSO形成過程その場観察 Formation of Long-Period Stacking ordered structures in Mg₈₅Y₉Zn₆ amorphous ribbons examined by in-situ SWAXS

京大工 奥田浩司 院 田中浩登 熊本大MRC 山崎倫昭 河村能人

Mg₈₅Y₉Zn₆ の組成を持つMg合金は長周期積層秩序構造(LPSO)と呼ばれる構造のうち、18R構造の単相組成であると報告されている。LPSOはMg母相のc軸方向18原子層で1周期となる、周期的な積層欠陥を含む複雑な構造であるが、その形成過程についてはその場観察による解明が困難であった。これは状態図的に18Rが液相と直接接しているために溶体化処理によって強制固溶体を作れず、そのためにLPSO形成にかかわる熱力学的な安定性の起源がSpinodal(拡散相変態)、Displasive(積層欠陥による変位型)いずれが支配的なものであるかという計算熱力学の側からの議論に対して現実に起こる相変態過程を示すことができなかつたためである。

われわれは液体急冷により、18R組成のアモルファス強制固溶リボンを作成することにより、その結晶化の際に強い強制固溶体形成される過程を利用して強制固溶体からLPSOが形成される過程を実時間で観察することに成功した。

LPSOの秩序構造をあらわすc軸方向の組成変調(6原子層ごと)と偏析層内の2次元秩序(2√3超構造)は小角回折を与え、また高角の同時測定により積層欠陥の導入を調べることができることから、これらの順序について10°C/分の等速昇温で調べた結果、最初にクラスタリングが起こり(相分離が最初の過程)、それが成長するにつれてクラスタの配列秩序を作りつつ積層欠陥がはいるといふ2段階の相転移であることが明らかとなった。

参考文献:H.Okuda et al., Sci.Reports,5(2015)14186.

Al K吸収端における異常小角散乱の試み Anomalous SAXS measurements at K absorption edge of Al

京大工 奥田浩司 学生 浴畑嶺 PF 北島義典 SP8 為則雄祐

アルミニウム合金の強化機構として析出強化が実用上重要であり、組織制御による特性制御には、析出物のサイズ、分布状態を定量的に把握することが重要である。ところが一部の実用上重要なアルミニウム合金の中にはX線でコントラストがほとんどつかないものがある。代表的な例がAl-Mg-Si合金やAl-Mg合金であるが、Al-Mg-Si合金ではAl母相中にMgSiの析出物が形成されるため、小角散乱のコントラストが得られない。さらにMg:Siの比が組成や熱処理条件により変化するため、組織の定量的な把握は中性子を利用して簡単ではない。そこでAlやMgの吸収端を利用するAl合金の異常小角散乱測定を実現することを目指し、手法開発を進めている。

まず手始めにPhotoDiodeを利用した回折計を作成し、これにより散乱強度の強いアルミナナノパウダーについては小角散乱プロファイルの取得とともに異常分散効果が観察されることを確認できた。しかし測定効率や測定の安定性の観点から回折計での実用合金測定は困難であるため、新たにCCDを利用した小角散乱カメラを作成し、測定を進めている。現状で $0.2 \sim 4 \text{ nm}^{-1}$ の領域の2次元散乱強度測定が可能であることが確認できており、定量化のための装置改良などの作業を進めつつ、Al合金の散乱パターン取得を試みている。現段階での結果と課題について報告する。

1480 °C における α -SrGa₂O₄ の結晶構造の決定 Determination of the crystal structure of α -SrGa₂O₄ at 1480 °C

齋藤圭汰, 藤井孝太郎, 丹羽栄貴, 八島正知
東工大院理工

[序論] SrGa₂O₄ は、1440°C で β 相から α 相に相転移することが報告されている^[1]。本研究では、高温放射光 X 線粉末回折実験により α -SrGa₂O₄ の結晶構造を初めて明らかにしたので報告する。

[実験] β -SrGa₂O₄ は、SrCO₃ と Ga₂O₃ を出発原料として固相反応法により 1250 °C で 12 時間焼成することで合成した。高温 X 線粉末回折データの測定は、高エネルギー加速器研究機構 PF BL-4B₂ にて独自開発した電気炉^[2]を用いて実施した。 β -SrGa₂O₄ を空气中 1480 °C に加熱し α -SrGa₂O₄ に転移させたあと、そのまま回折測定を実施した ($\lambda = 1.247005(8)$ Å)。得られた回折データを用いて DICVOL06 で指数付けを行い、RIETAN-FP を使って Le Bail 法および Rietveld 法により解析した。

[結果・考察] 指数付けおよび Le Bail 解析の結果、1480 °C で α -SrGa₂O₄ は六方晶系空間群 $P6_322$ で、 $a = 5.31174(1)$ Å、 $c = 8.69041(1)$ Å であることが分かった。Rietveld 解析の結果 (Fig.1 参照)、 α -SrGa₂O₄ は、GaO₄ 四面体がつくる Tridymite (鱗珪石) 類似の骨格を持ち、その隙間を Sr が充填する構造を持つことが分かった。 α 相の GaO₄ 四面体の方向配列は、UDUDUD (六員環平面に対して上を向いているものが Up(U)、下を向いているものが Down(D)) であり、 β 相の方向配列^[3]とも伊藤らの報告^[4]で推定された α 相の方向配列とも異なることが分かった。

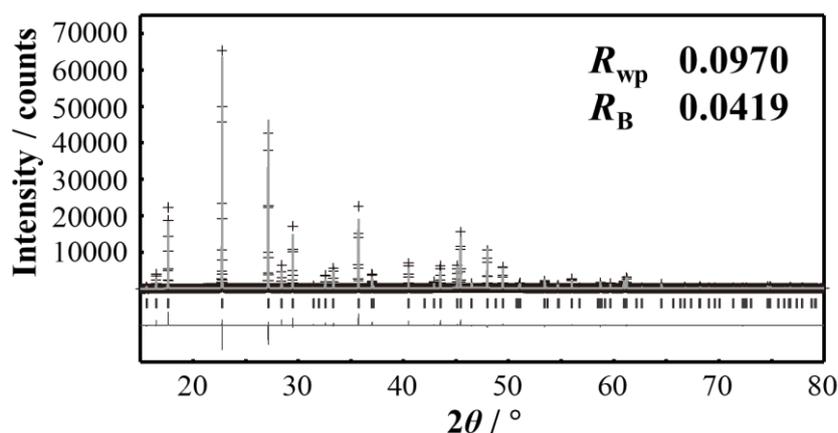


Fig.1 1480°C での α -SrGa₂O₄ の Rietveld 解析図形

[参考文献]

- [1] V. P. Kobzareva, et al., *Russ. J. Inorg. Chem.* **21**, 903 (1976).
- [2] M. Yashima, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1395 (2006).
- [3] V. Kahlenberg, et al., *J. Solid State Chem.* **153**, 294 (2000).
- [4] 伊藤ら, *日本化学会誌* **10**, 1534 (1981).

シンチレーション結晶 $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ での Eu 価数と局所構造の 解明

Local structures and valence problem of scintillation crystal $\text{CaF}_2:\text{Eu}$

大山研司¹、仁谷浩明²、林 好一³、八方直久⁴、細川伸也⁶、原田正英⁶、
稲村泰弘⁶

1 茨城大院理工、2KEK-物構研、3名工大工、4 広島市大情報、5 熊本大自然、
6J-PARC センター

半導体はじめ機能性材料は、多かれ少なかれ微量元素ドーピングによりその機能を制御している。したがってドーパント周りの構造が機能性の理解の鍵となるのは容易に想像できる。今回我々は、代表的シンチレーション結晶である Eu ドープ CaF_2 単結晶での Eu まわりの局所構造と Eu の価数を決定するため、KEK-PF の BL-12C で X 線吸収微細構造 (XAFS) 実験を行った。

Eu は二価の安定状態ももつ元素なので、 CaF_2 にドーピングした場合、 Eu^{2+} として Ca サイトに入ると考えるのが常識的であろう。しかしながら、我々が J-PARC で行った中性子ホログラフィー実験では、Eu を 1% ドープした CaF_2 単結晶では、Eu は Ca サイトに確かに入っているものの、Eu のまわりに過剰な F が存在している可能性を示唆する結果が得られた。これが事実であれば Eu の価数に疑問が生じる。そこで、Eu の価数を決定し、過剰 F の存在を確認するため、XAFS 測定実験を行った。試料は中性子ホログラフィー実験に用いた試料と同じロッドから取り出した単結晶を粉末化している。図 1 は ATHENA を用いて規格化したスペクトルで、比較のため三価の参照物質 EuCl_3 のスペクトルも示す。図 1 のように、エッジ付近での両者はよく一致しており、 CaF_2 中の Eu が三価であることがわかる。したがって電気的中性を維持するため、過剰 F が集まっていると考えれば、中性子ホログラフィーの結果と矛盾しない。現在、Eu まわりの F 位置を特定するため、解析を進めている。その結果についても当日議論したい。

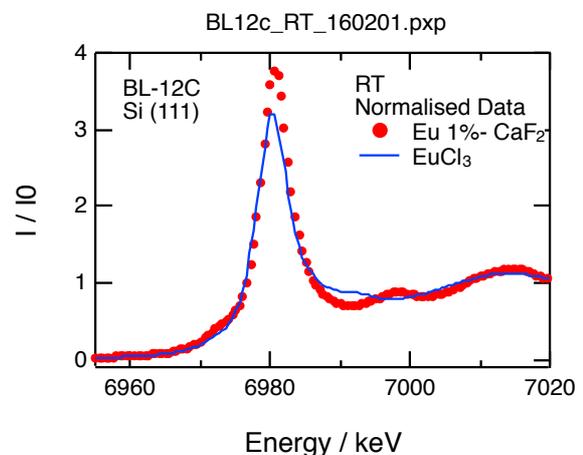


図 1 PF の BL12c で測定した Eu1%ドープ CaF_2 (赤点) と三価の参照物質 EuCl_3 (青線) での規格化 XAFS スペクトル。Eu の

蛍石型 $\text{DyTa}(\text{O},\text{N})_{4-\delta}$ の結晶構造と光学特性 Crystal structure and optical property of fluorite-type $\text{DyTa}(\text{O},\text{N})_{4-\delta}$

島田 和歩, 日比野 圭佑, 藤井 孝太郎, 丹羽 栄貴,
前田 和彦, 大島 崇義, 石谷 治, 八島 正知
東京工業大学大学院理工学研究科

金属酸窒化物半導体は一般に酸化物に比べ可視光の吸収が大きいことから、太陽光による水分解の光触媒としての利用が期待されている。パイロクロア型の希土類タンタル酸窒化物固溶体は可視光に対し、水分解光触媒活性を示すことが知られている。光触媒の電子構造は光学特性に大きく関係しているため重要である。本研究では、 $\text{DyTa}(\text{O},\text{N})_{4-\delta}$ を合成し、高分解能放射光 X 線回折データに基づく結晶構造解析と、その結果に基づく密度汎関数理論 (DFT) による計算を行い、光学特性について研究した。

DyTaO_4 を前駆体として、粉碎混合と焼成を繰り返しながらアンモニア気流中(0.3L/min)1173K にて 55 時間焼成することにより黄色の $\text{DyTa}(\text{O},\text{N})_{4-\delta}$ 粉末を得た。放射光 X 線回折測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)、フオンファクトリー(PF)の BL4B₂ にて波長 1.246781 Å の X 線を用いて実施した。得られたデータに基づき、構造精密化をリートベルト法により行った。得られた構造は DFT 計算を実施した。

UV-vis 拡散反射スペクトルから酸化物前駆体 DyTaO_4 および酸窒化物 $\text{DyTa}(\text{O},\text{N})_{4-\delta}$ のバンドギャップはそれぞれ 5.23eV, 2.64eV と見積もられ、窒化によりバンドギャップが狭くなっていることがわかった。放射光 X 線回折データを立方晶系空間群 $Fm\bar{3}m$ の立方晶系蛍石型構造を用いてリートベルト法により解析し、 $a = 5.16529(7)$ Å, $R_{wp} = 6.972$ %, $R_B = 5.804$ %, $R_F = 7.677$ % という結果を得た。DFT 計算を行ったところ、価電子帯の上端は主として O, N の 2p 軌道、伝導帯の下端は Ta の 5d 軌道から成ることがわかった。価電子帯の上端を O 原子からより高い軌道を持つ N 原子になることでバンドギャップが狭まったと考えられる。

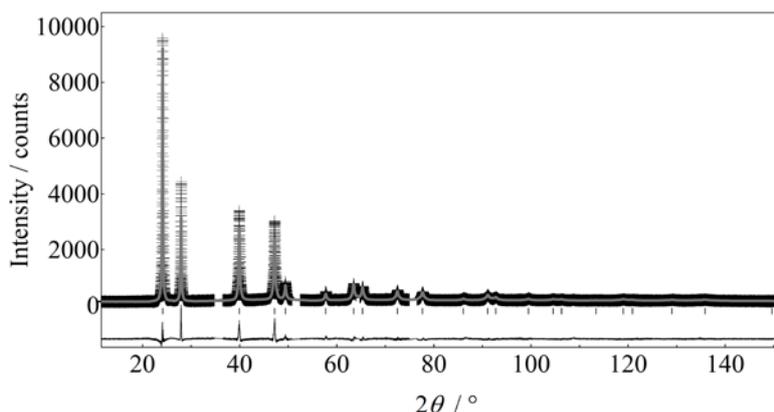


図 1: $\text{DyTa}(\text{O},\text{N})_{4-\delta}$ のリートベルト回折図形

温度をパラメータとした高圧 SrGeO₃ ペロブスカイト単結晶 の結晶構造変化

Structural variation of SrGeO₃ high-pressure perovskite single-crystal as a function of temperature

中塚晃彦¹、有馬寛²、大高理³、藤原恵子¹、吉朝朗⁴

¹山口大・院理工、²東北大・金研、³大阪大・院理、⁴熊本大・院自然

The strontium germanate SrGeO₃ undergoes a sequence of phase transitions at high pressures and high temperatures of pyroxenoid (pseudowollastonite) type → walstromite type → perovskite type. In a recent study [1], it was reported that the high-pressure perovskite-type phase of SrGeO₃ (space group $Pm\bar{3}m$) is a promising transparent electronic conductor. A detailed structural study of this perovskite-type phase is important to elucidate the origin of the conduction mechanism. Despite such importance, the high-pressure perovskite-type phase has been studied so far only on the basis of polycrystalline samples. We recently succeeded in the growth of SrGeO₃ perovskite-type single crystals at high pressure and high temperature. We here report the single-crystal X-ray diffraction study of the perovskite-type SrGeO₃ in the temperature range of 100 to 323 K.

The degrees of covalencies included in the ^{XII}Sr–O and the ^{VI}Ge–O bonds calculated from bond valences are 20.4% and 48.9%, respectively. Thus, the sixfold-coordinated ^{VI}Ge–O bond in the SrGeO₃ perovskite has the strong covalency comparable to the fourfold-coordinated ^{IV}Si–O bonds in silicates with about 50% covalency. The thermal vibrations of O atoms are remarkably suppressed in the directions of ^{VI}Ge–O bonds. This anisotropy ranks among the largest observed in stoichiometric cubic perovskites, which can be due to the strong covalency of the ^{VI}Ge–O bond. The effect of this strong covalency leads to the result that the thermal vibration of O atom in the direction of the ^{VI}Ge–O bond is almost independent of temperature, in contrast to that in the direction perpendicular to the ^{VI}Ge–O bond.

References:

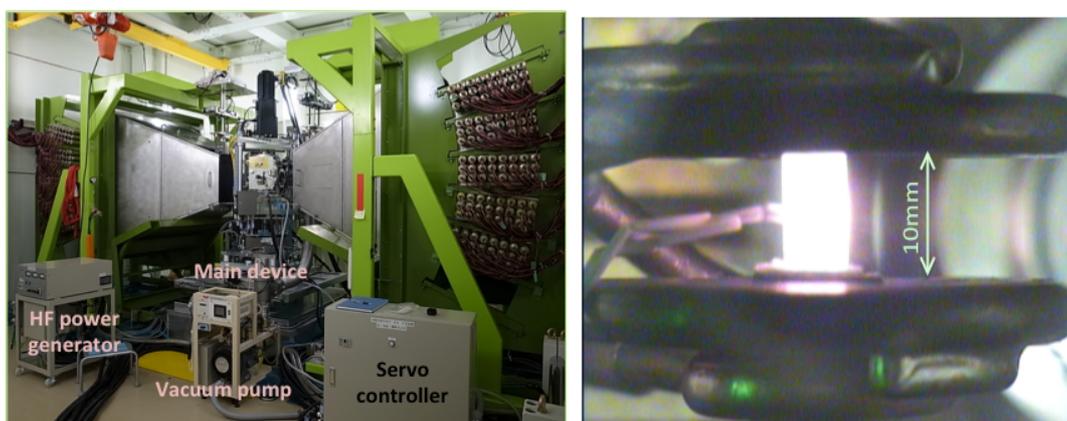
- [1] H. Mizoguchi, T. Kamiya, S. Matsuishi, & H. Hosono (2011), *Nature Comm.*, 2, 470, doi: 10.1038/ncomms1484.

First Trial of In Situ Neutron Diffraction Experiment with Thermo-Mechanical Simulator at J-PARC

Harjo S., Kawasaki T., Aizawa K. / JAEA

Shibata A., Park N., Yamazaki S., Lin S., Katsuno T., Tsuji N. / Kyoto Univ.

TAKUMI is a high intensity and high resolution neutron diffractometer dedicated for engineering sciences in Materials and Life Science Facility of J-PARC. A new sample environmental device for simulating thermo-mechanical processes of materials (thermec-mastor) has been installed in a collaboration between a research group in Kyoto University and TAKUMI, within a scheme of Elements Strategy Initiative for Structural Materials supported by Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan. This new device is designed to heat the specimens by induction heating and cool them by gas injection. The highest rates for heating and cooling are about $30\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$. It can also apply compressive deformation with the highest rate of 100 mm s^{-1} . The basic design and the commissioning progress of the thermec-mastor will be briefly introduced together with the first neutron diffraction data on steels. From the experiments performed at 300 kW accelerator operation in 2014, diffraction patterns sliced with the interval time of about 1 s could be used to determine the occurrence of phase transformation during thermo-mechanical processes. The accelerator operation will be 1 MW in near future, so that shorter time resolution would be achievable. Hence, the in situ neutron diffraction experiment using this new device is believed to simulate current industrial steel processing (thermo-mechanically controlled processing).



Appearance of the thermec-mastor sitting on the sample table of TAKUMI (left), and a steel specimen heated to about $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (right).