

二体分布関数を用いたバルク，ナノ，薄膜材料の局所構造解析

Kim Hyunjeong¹，榊浩司¹，浅野耕太¹，中村優美子¹，
前島尚行²，町田晃彦³，綿貫徹³

¹産業技術総合研究所 〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1

²立教大学 〒171-8501 東京都豊島区西池袋3丁目34-1

³量子科学技術研究開発機構 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

要旨

全散乱実験データを使った二体分布関数 (PDF) 解析は、バルク結晶の原子配列にみられる長周期規則性を必要としない短距離から中距離範囲の構造解析技術である。そのため、PDF 解析は長周期規則性が欠如した液体やアモルファスの構造解析手段として長年利用されてきた。近年開発されている技術的に重要な材料の一部では、原子配列の規則性がナノスケールの領域に限定され、その局所的な構造が魅力的な材料特性に重要な役割を果たしている。この材料物性発現メカニズムを解明するために PDF 解析による構造解析が行われる機会が増えている。本稿では、強くひずんだバルク材料、メソポーラス材料中に埋め込まれたナノ材料、非混合性元素の組み合わせで製膜した薄膜に対して、放射光 X 線全散乱データを使った PDF 解析の適用事例を紹介する。

1. はじめに

魅力的な材料特性が発現する起源を理解するために初めに行う実験は、材料物性と密接に関連する構造についての情報を取得することである。結晶状態の固体の原子配列を決定する実験科学である結晶学がこれまでの材料科学の目覚ましい進歩に対して重要な役割を果たしてきたことは言うまでもない。しかしながら、近年開発されている技術的に重要な材料は構造に不規則性やひずみを含んでいることが多く、またそれらの中には長周期の構造規則性が欠如しているものさえある。さらに、このような材料はナノメートルサイズの粒子で合成されたり、ナノメートルスケールでの構造的な特徴を示したりする場合もある。原子配列の長距離規則性を前提とした結晶学に基づいて、このような特徴的な構造の材料に対する構造情報を得ることは容易ではなく、長距離規則性に依存しない構造解析手法が必要といえる¹⁾。

長距離規則性に依存しない構造解析手法の一つとして、全散乱データから得られる二体分布関数 (PDF) 法がある²⁾。PDF は原子の結合距離の分布を示すものであり、参照原子から距離 r だけ離れた単位厚さの球殻内の原子の数の情報を得ることができる。簡単な例として、Fig. 1(a) には 1 種類の原子が 2 次元格子に配列した図を示す。図の中央の X マークが付いた原子に注目すると、Fig. 1(b) に示す PDF には X マークの原子と他の原子の原子間距離に相当する距離にピークが現れる。たとえば、この原子配列では最近接原子間距離は 2 \AA であるため、初めの PDF

ピークは 2 \AA に現れる。PDF の第 2, 第 3 ピーク位置はそれぞれ第二近接, 第三近接距離に相当する。この原子配列では第一近接, 第二近接, 第三近接距離にはそれぞれ原子が 4 個存在しているため、これらのピーク面積はすべ

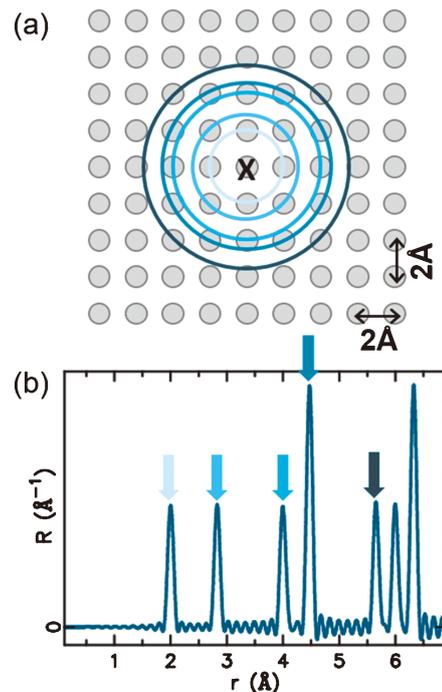


Fig. 1 (a) The arrangement of atoms in a square lattice with lattice constant 2 \AA and (b) the corresponding PDF.

て等しくなる。PDF のピーク面積は配位数と密接に関係があるため、原子数が 8 個である 4.47 \AA の第 4 近接に起因するピーク面積は第 1 ピークの 2 倍となる。もし格子欠陥や格子ひずみが導入されると、ピーク幅の広がり、ピーク分裂等が生じる。平均構造モデルから求めた PDF と実験から得られた PDF の違いから、局所的にどのような構造変化が生じたかを知ることができる。

PDF は X 線や中性子粉末回折データから得られる。従来の結晶学的手法との違いは、PDF ではブラッグピークだけでなくブラッグピークの裾の散漫散乱データも含めて利用することである。このことが全散乱法と呼ばれる理由である。平均構造解析ではブラッグピークだけを解析し、散漫散乱データは無視される。一方で、PDF 解析では、局所構造に関する価値ある情報を含んだ散漫散乱強度も併せて解析するため、平均構造からのずれや局所構造の評価が可能となる²⁾。さらに、PDF は長距離秩序を必要としないため、適用材料は結晶性材料に限定されない。実際、PDF は液体やガラスのような非結晶性材料の構造研究に長年使われてきた³⁾。最近では結晶性材料やナノ結晶材料の研究にも使われている⁴⁾。

PDF にはいくつかの定義があるが^{2,3)}、著者らが使う PDF は $G(r)$ と呼ばれるもので、式 (1) に示すように全散乱構造因子 $S(Q)$ の正弦フーリエ変換で得られる。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{\max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (1)$$

Q は散乱ベクトルの大きさ、 Q_{\max} はフーリエ変換に使われる最大の Q である。実空間の分解能は $\delta r \sim \pi/Q_{\max}$ となる²⁾。このことは大きな散乱ベクトル Q までの全散乱データを取得することで高い空間分解能のデータが得られることを意味する^{2,4,5)}。また、より大きな Q での高い統計数のデータを取得することで、良質な PDF データを得ることが可能となる。最近 PDF はナノサイズのドメイン構造の材料^{6,7)} やナノ粒子^{8,9)} の研究によく利用されている。このような材料の局所構造を評価するには、長い距離相関までの PDF を得る必要がある。そのためには、高い Q スペースでの良好な分解能を持った全散乱データを取得しなければならない。このような条件を満たすためには、高エネルギーで高い流束が得られる放射光 X 線や核破砕中性子源での全散乱実験を行うことが最適である。

結晶性材料やナノ結晶材料の PDF データの構造解析では様々な構造情報を抽出することができる。例えば、リートベルト解析から得られた平均構造モデルで近距離領域の PDF をフィッティングすることで局所構造に歪みがあるかを確認できる。結晶性材料でみられる局所構造の歪みは平均構造より低い対称性の構造モデルで説明できることが多い。回折パターンのリートベルト解析のように、パターンフィッティングプログラムの一つである PDFgui¹⁰⁾ を用

いることですべての距離相関の PDF に対して、フィッティングを行うことが可能である。このプログラムを使って解析することで格子定数、原子変位パラメータ、原子位置、占有率等の様々な構造パラメータを精密化することができる。別の方法としてリバースモンテカルロ (RMC) 法もある¹¹⁾。この方法では、構築した構造モデルに対して、占有率を変化させる、原子位置をランダムに置換する等によって、実験で得られた PDF とモデルから求められる PDF の残差を最小とすることで、実際の原子配列を評価する。代表的な RMC 解析プログラムとして、RMCProfile と呼ばれるプログラムが存在する¹²⁾。本稿では強くひずんだバルク材料、メソポーラス材料中に埋め込まれたナノ材料、非混合性元素の組み合わせで製膜した薄膜に対して、PDFgui プログラムを用いて局所構造解析を行った結果を紹介する。

2. 強くひずんだバルク材料： $V_{0.8}Ti_{0.2}H_2$

バナジウムは室温近傍でも繰り返し水素を吸蔵・放出でき、水素貯蔵密度も高いことから、水素貯蔵材料として期待されている。しかしながら、バナジウムは原材料コストが高いため、実用上は安価な材料との合金化が必要である。一方で、合金化すると繰り返し耐久性が悪くなることが知られている。Fig. 2(a) に一例として、Ti で置換した $V_{0.8}Ti_{0.2}$ の耐久性評価の結果を示すが、サイクル数の増加とともに有効水素貯蔵量が低下する。この原因を究明するために数多くの研究が行われ、耐久性の悪い体心立方 (BCC) 構造のバナジウム系合金では水素化により回折ピークに顕著なピーク幅の増大 (ブロードニング) を示すことが報告されている¹³⁾。それゆえ、ピークブロードニングの原因を特定することで、BCC 合金の耐久性改善に向けた知見が得られる。

そこで水素吸蔵・放出サイクル数の異なる 4 種類の完全に水素化した $V_{0.8}Ti_{0.2}H_2$ を作製し、PDF 解析のために放射光 X 線全散乱実験を SPring-8 の BL22XU ビームラインで実施した¹⁴⁾。Fig. 2(b) には得られた PDF を示す。観察された顕著な特徴は原子間距離 r の増加とともに PDF の強度が急速に減衰することである。また PDF の減衰挙動はサイクル数が増加するとより顕著になっている。このような PDF の強度の急速な減衰や、サイクル数による変化は良好な耐久性を示す純バナジウムの水素化物 (VH_2) では観られなかった¹⁴⁾。 $V_{0.8}Ti_{0.2}H_2$ の PDF を詳細に調べると、Fig. 2(c), (d) に示すように、距離の短いところ (近距離領域) では 15 サイクル後でもピークが比較的シャープであるのに対して、距離の長いところ (長距離領域) では 15 サイクル後のピークが明らかにブロードになっていることがわかった。つまり、距離に伴う見かけ上の強度の減衰は、ピーク強度そのものの減衰よりは、ピーク幅の増加 (距離依存性のピークブロードニング) に

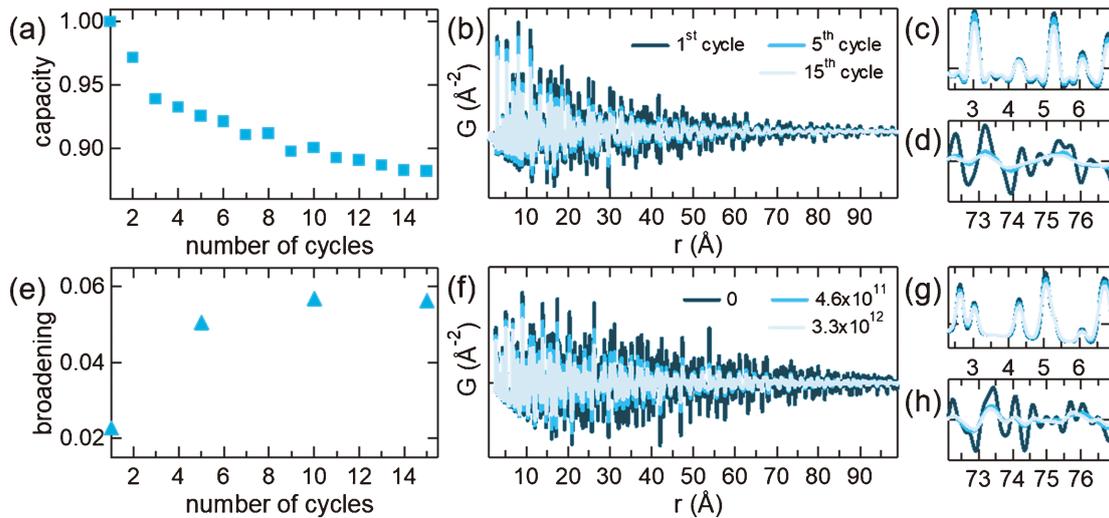


Fig. 2 (a) The reversible hydrogen storage capacity of $V_{0.8}Ti_{0.2}$ at 413 K as a function of cycle number. (b) The X-ray PDFs of $V_{0.8}Ti_{0.2}H_2$ samples after several hydrogen absorption and desorption cycles and their (c) low- and (d) high- r regions. (e) Q_{broad} values obtained from the PDF refinements of $V_{0.8}Ti_{0.2}H_2$ data. (f) The calculated X-ray PDFs using models with different dislocation densities (in cm^{-2}) and their (g) low- and (h) high- r regions. Modified from Ref. 14.

よるものといえる。PDFのピークのプロードニングは原子位置の規則性の低下を反映している。したがって、水素の吸蔵・放出を繰り返す際に、中距離～長距離の構造規則性を大きく乱すような格子欠陥や格子歪みが導入された可能性が高い。

バナジウム系 BCC 合金には空孔、積層欠陥、双晶、転位など様々な格子欠陥が水素吸蔵・放出時に導入されることが報告されている。そこで、今回観察された距離依存性のピークプロードニングによる PDF の急速な減衰を引き起こす欠陥の種類を特定したいと考え、1種類の格子欠陥を含む構造モデルをつくり、欠陥の形成が PDF の形状に及ぼす影響を調べた。ランダムに配列した原子空孔を含む場合、空孔濃度を高くしても PDF の急速な減衰は起こらなかった。積層欠陥を含むモデルでは、PDF の減衰傾向およびピークプロードニングは見られたものの、この場合は特定のピークはシャープなまま残ることから、実際に観察された PDF とは挙動が異なっていた¹⁴⁾。一方、転位を含むモデルは、非常に興味深い結果を示した。Fig. 2(f)に bcc 構造をもつ V の転位を導入した場合の PDF を示す。転位のある場合は、転位のない場合に比べて明らかに PDF の減衰が顕著になっている。さらに、近距離 (Fig. 2(g)) と長距離 (Fig. 2(h)) 領域を拡大して見ると、この減衰が距離依存性のピークプロードニングによるものであることがわかる。これは、Fig. 2(c) および (d) に示した実験結果と全く同じ傾向である。転位密度が高くなると減衰傾向も顕著になり、 $3.3 \times 10^{12} cm^{-2}$ では $V_{0.8}Ti_{0.2}H_2$ と同程度の距離依存性のピークのプロードニングが見られた。平均構造モデルを用いた PDF フィッティングによりこの距離依存性のピークプロードニングの評価を行った。

PDFgui プログラムでは Q_{broad} と呼ばれるパラメータにより距離依存性のピークプロードニングを再現できる¹⁵⁾。

Fig. 2(e)には PDF のフィッティングにより求めた Q_{broad} のサイクル数依存性を示す。Fig. 2(a)に示した $V_{0.8}Ti_{0.2}$ の第一サイクルの有効水素貯蔵量で規格化した有効水素貯蔵量の変化と比較すると、興味深いことに、 Q_{broad} と有効水素貯蔵量には相関性が見られた。5サイクル目まで Q_{broad} が急激に増加すると有効水素貯蔵量は顕著に減少した。その後のサイクルでは、 Q_{broad} と有効水素貯蔵量のどちらも変化が小さくなった。この Q_{broad} と有効水素貯蔵量の相関から、 $V_{0.8}Ti_{0.2}$ には水素吸蔵・放出時に転位が形成し、サイクルを重ねるとともに転位密度が増加し、それが水素貯蔵量の低下につながるという劣化メカニズムが強く示唆される。

3. メソポーラス材料中に埋め込まれたナノ材料： NH_3BH_3 -MCM-41

アンモニアボレイン (NH_3BH_3) は水素含有量が多いことから水素貯蔵用材料として注目されている。低温ではこの分子性結晶は斜方晶構造であるが、225 K 以上で斜方晶から正方晶に相変態し、343 K 以上で液相のような状態になる^{16,17)}。また、373 K 付近で水素放出が開始し、423 K では約15 wt%の水素がアンモニアボレインから放出される。これだけ多くの水素が放出されるにもかかわらず、燃料電池用途として使用するにはいくつかの課題を克服しなければならない。たとえば、水素放出温度の低温化、水素放出が開始するまでの時間(潜伏期)の短縮、燃料電池の劣化を引き起こすボラジンなどの副生成物の抑制などであ

る。これら課題を克服するための一つの有力な手段として、メソポーラスシリカの空隙へのアンモニアボレインの挿入によるナノコンポジット化がある¹⁸⁾。この手段で潜伏期の短縮と水素放出温度の低温化に成功するだけでなく、ボラジンの形成が飛躍的に抑制された。ナノコンポジット化によるアンモニアボレインの水素放出特性の改善は目覚ましいものであったが、特性向上のメカニズムは不明であった。メソポーラスシリカ内部のナノスケールのアンモニアボレインの構造情報の欠如がその理由の一つである。ナノスケールのアンモニアボレインの構造の長周期規則性の欠如やメソポーラスシリカに対してアンモニアボレインの散乱強度が非常に弱いことから、電子顕微鏡や回折法を使った結晶学的手法による構造決定は成功していない。

PDF法を使った目的はアンモニアボレイン分子がメソポーラスシリカ(MCM-41)の中でどのように配列しているのか、バルクに比べてナノサイズ化により結晶構造の熱的安定性がどのように変化するかを明らかにすることである。過分極したキセノンNMRからアンモニアボレインとMCM-41の比率の最適化を行い、これらの質量比が1:2のときすべてのアンモニアボレインがメソ孔に挿入されることを確認した¹⁹⁾。そこで、この最適化した質量比1:2のナノコンポジット材を用いて80 Kから300 Kまでの温度範囲で全散乱実験をアルゴン国立研究所のAPSの11-ID-Bビームラインで行い、構造情報の取得に挑戦した²⁰⁾。

Fig. 3(a)にはアンモニアボレインとMCM-41単体を質量比1:2で充填したナノコンポジット材のPDFを示す。どちらの試料でも短い距離相関領域でだけシャープなピークが現れた。また、PDFの形状には明瞭な差は見られなかった。このことはナノコンポジット試料のシグナルでもMCM-41からの寄与が大きいことを示している。ここから非常に弱いアンモニアボレインの構造情報を引き出すため、2種類のPDFの差分スペクトルを抽出した。このデータ抽出イメージを**Fig. 3(b)**に示す。ナノメートルサイズのアンモニアボレインの構造情報およびアンモニアボレインとMCM-41の構造相関はこの方法により抽出した差分スペクトルに現れる。**Fig. 3(c)**にはその例として240 Kと300 Kのデータに対する差分スペクトルを示す。240 KではMCM-41のメソ孔サイズである40 Å程度までピークが表れているが、300 Kでは25 Å程度以上の領域のピークが消滅した。このことは240 Kで存在する構造相関が300 Kで失われたことを示す。一連のPDFの差分スペクトルから得られたことは次のとおりである。バルクのアンモニアボレインは225 K以下で斜方晶構造を示し、225 K以上で正方晶へ相変態する。一方で、MCM-41に埋め込まれたアンモニアボレインは225 K以下でも斜方晶への相転移を示さず、高温相である正方晶が低温でも安定化された。高温域においてバルクのアンモニアボレインは343 Kで構造相関が消滅し液相のような相になるが、MCM-41

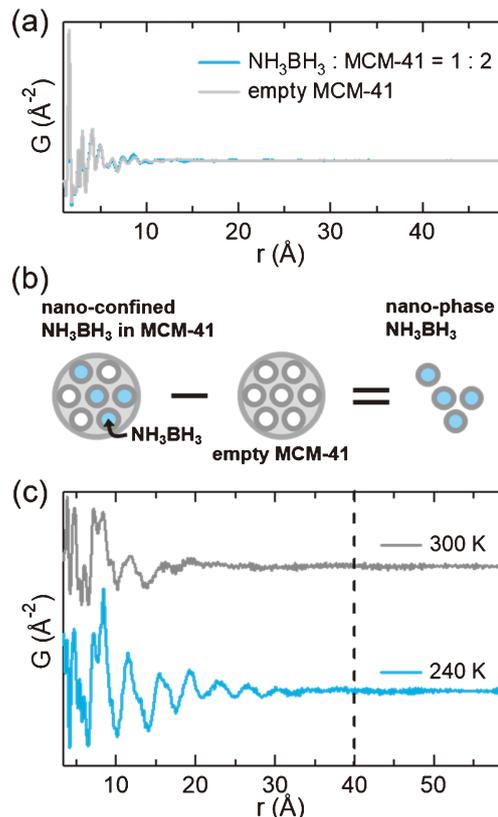


Fig. 3 (a) A comparison of the X-ray PDFs of NH₃BH₃-loaded MCM-41 with the weight ratio of NH₃BH₃:MCM-41 = 1:2 and empty MCM-41. (b) A scheme for obtaining structural features of NH₃BH₃ embedded in pores of MCM-41. (c) The selected PDFs of NH₃BH₃:MCM-41 = 1:2 after MCM-41 PDF is subtracted. Modified from Ref. 20.

に埋め込まれたアンモニアボレインでは270 Kで液相のような相となった。

今回のPDF実験により、MCM-41に埋め込まれたアンモニアボレインの温度に対する構造安定性がバルクとは明らかに異なることを示した。メソポーラスシリカを使用したナノコンポジット化により分子間相互作用が大きく変化し、低温で高温相である正方晶を安定化させ、アンモニアボレインの脱水素特性を変化させることを強く示した。

4. 非混合性元素の組み合わせで製膜した薄膜：Mg_{0.7}Ti_{0.3}薄膜

マグネトロンスパッタ法で作製したMg濃度が高いMg_xTi_{1-x}薄膜は、水素を吸収することで興味深い光学特性の変化を示す。水素を吸収する前のこの金属膜は高い反射率を示す一方で、水素を吸収すると熱放射率が低い強力な日射吸収体に変化する²¹⁾。このような薄膜は、ソーラーコレクター用の切り替え可能なスマートコーティングや水素センサー等への用途展開が期待されている。どのような構造に由来してこのような魅力的な特性が発現するの

かは興味深い。X線回折や制限視野回折法によると、この Mg_xTi_{1-x} 薄膜は六方晶（HCP）構造の全率固溶体であり、水素吸収により面心立方（FCC）構造の水素化物に相変化することが示されている²²⁾。しかしながら、2元系状態図によるとMgとTiは非混合性であり、さらに単純な全率固溶体モデルでは水素化した薄膜の光学特性や電気特性を説明することができない。特に高い光吸収はFig. 5 (g)に示すように誘電体である MgH_2 中に金属的性質を持つ TiH_2 が整合界面をもって存在していることを示唆している²²⁾。広域X線吸収微細構造（EXAFS）や陽電子消滅法でもMg濃度が高い Mg_xTi_{1-x} 薄膜中に TiH_2 のクラスターが存在することを示唆している。しかしながら、このような整合界面をもったクラスターの存在、クラスターサイズ等を示す直接的な構造情報は報告されていない。このことは薄膜が主に強い配向性を示す材料であることに起因している。

そこで、Mg濃度が高い Mg_xTi_{1-x} 薄膜の水素化に伴う局所構造変化および TiH_2 クラスターの構造情報を取得することを目指し、カプトン箔に400 nmの厚みの $Mg_{0.7}Ti_{0.3}$ を製膜し、Fig. 4 (a), (c)に示すような透過法により回折X線の計測を行った。テスト実験として薄膜に垂直方向から入射したFig. 4 (a)の実験条件でX線回折パターンを取得した。 Mg_xTi_{1-x} を蒸着していないカプトン箔のX線回折パターンとの差分を取ることで、カプトン箔の影響を取り除いた Mg_xTi_{1-x} 薄膜のみからの回折パターンをFig. 4 (b)に示す。金属MgやTiと同じHCP構造の(010), (-120)面に起因した回折ピークしか現れなかった。このことは薄膜が強く配向していることを示している。上述したように、一般的なPDF解析では粉末X線回折のように等法性の高い散乱データが必要である。そのため、Fig. 4 (b)のように強い配向性を示す回折データから正

確な構造情報を得ることができない。このような配向性由来した不正確性は配向性の強い材料のPDF解析に対する障壁となっている。配向性の強い材料に対して3次元PDF解析²³⁾は理想的な方法ではあるが、粉末試料のPDF解析と比較すると実験的にもデータ処理としても複雑である。そのため、 $Mg_{0.7}Ti_{0.3}$ 薄膜から粉末回折のような回折パターンを得る簡便な方法として、薄膜を小片に切断し、カプトンキャピラリーに充填し、回折パターンを取得した（Fig. 4 (c)参照）。Fig. 4 (d)に示すように小片を充填したことで、HCP構造由来した多くの回折ピークが得られた。

$Mg_{0.7}Ti_{0.3}$ 薄膜中のTiクラスターの構造情報を得るにあたり、HCP構造のTiクラスターがHCP構造のMg中に整合界面をもって存在する場合（Fig. 5 (c)）、 $Mg_{0.7}Ti_{0.3}$ 薄膜のPDFだけからTiクラスターの存在を示すことは難しいかもしれない。それはMgとTiの界面でのひずみに起因したピークのブロードニングにより、得られたPDFからTiクラスターと母相のMgに由来したピークに分離できない可能性があるためである。Tiクラスターの存在を明確に分離するために、過去の研究²²⁾で示された水素化実験を行った。TiとMgの水素化物の安定性を考慮すると、水素ガスを導入すると、初めにTiクラスターが水素を吸蔵しFCC構造の TiH_2 が形成される。さらに水素を導入すると、母相のMgも水素を吸蔵し MgH_2 に変態する。もし、この水素化反応プロセスの描像が正しければ、Fig. 5 (e)に示すようにTiクラスターのみを水素化させることで、母相のMgから TiH_2 クラスターの情報が得られるはずである。

Fig. 5 (a)には $Mg_{0.7}Ti_{0.3}$ 薄膜の水素吸蔵過程に取得した水素圧力下での全散乱データの拡大図を示す。放射光X線全散乱実験はSPring-8のBL22XUビームラインで実施した²⁴⁾。この範囲において、水素導入前はHCPの

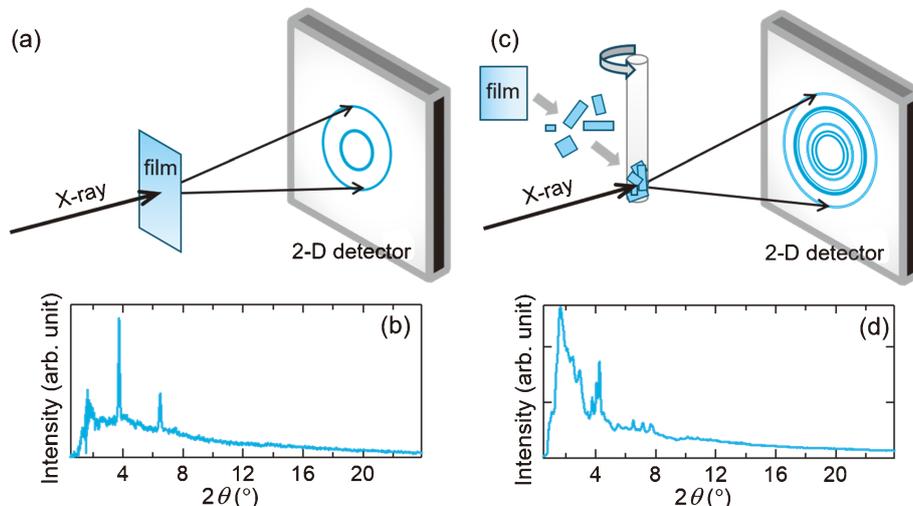


Fig. 4 (a) When a $Mg_{0.7}Ti_{0.3}$ thin film was measured in transmission geometry, (b) two Bragg peaks were observed. (c) When the film was cut into small pieces, packed in a Kapton capillary, and measured like a powder sample, (d) many Bragg peaks were observed. Modified from Ref. 24.

(010), (002), (011)面に起因した3本の回折ピークを確認できる。これらの回折ピークから求めた格子定数はバルクの金属Mgの格子定数に比べて小さく、Tiの格子定数より大きい。水素吸蔵反応が開始するとすぐに水素が格子間に侵入し、回折ピークの位置が僅かに低角度側にシフトした。さらに水素吸蔵反応が進展すると、これらの回折ピークの強度は徐々に低下し、 2θ が 3.8° および 4.37° の付近に新たなピークが現れた。これらの新しいピークはFCC構造の(111)および(002)面に相当する。HCPの回折ピークが消滅するまで、FCC構造の回折ピークの強度は徐々に増加した。バルクのMgとTiはHCP構造であるが、 MgH_2 と TiH_2 はそれぞれルチルタイプの正方晶と蛍石タイプのFCC構造である。Fig. 5(a)に示した回折パターンの変化(HCP \Rightarrow FCC)は、 $Mg_{0.7}Ti_{0.3}$ 薄膜の水素化反応がバルクのTiの水素化反応と類似であることを示す。そのため、回折データからTiクラスターの存在に関する明確な手がかりは見つからなかった。

Fig. 5(b), (d), (f)は $Mg_{0.7}Ti_{0.3}$ 薄膜の水素化反応中に得られたPDFの変化を示す。水素化前のPDFは $1.5 < r < 80 \text{ \AA}$ の幅広い相関距離に対してHCP単相モデルで解析することができた。ただし、このフィッティングで得られた等方性原子変位パラメータはかなり大きな値で、試料中に大きなひずみが存在することを示唆した²⁵⁾。上述した

ように1 MPaの水素ガスを導入すると、まず水素固溶体が形成された。その後、Fig. 5(d)に示すように、時間の経過とともに 30 \AA 以下の領域にHCPモデルでは説明できない新たなピークが出現し、徐々にそのピーク強度が大きくなった。一方で、 30 \AA 以上の領域ではPDFの形状にほとんど変化が見られなかった。PDF解析の結果、 30 \AA 以下の領域はHCP構造とナノサイズの蛍石型のFCC構造からなる2相モデルで説明可能であることがわかった。つまり、Fig. 5(e)に示すように、この段階での $Mg_{0.7}Ti_{0.3}$ 薄膜は水素化反応においてHCP構造からFCC構造に変態したTi濃度の高い平均サイズ 30 \AA 程度の領域(Tiクラスター)とHCP構造を持つMg濃度の高い 80 \AA 以上のサイズの領域から構成された組織であることが明らかとなった。この描像は参考文献22で提案されたものと一致する。

すべてのTiクラスターがFCC構造の TiH_2 に変態すると、蛍石型のFCC構造の特徴を有したピークが 30 \AA 以上の領域にも表れた。このことは母相のMgの水素化物への変態に起因している。この遷移過程において、金属相のMgと蛍石構造のFCC構造の水素化物に加えて面心正方晶(FCT構造)の水素化物が共存していることが明らかとなった。このFCT構造は蛍石型のFCC構造に近く、1軸の格子定数が他の軸の格子定数に比べてわずかに短くな

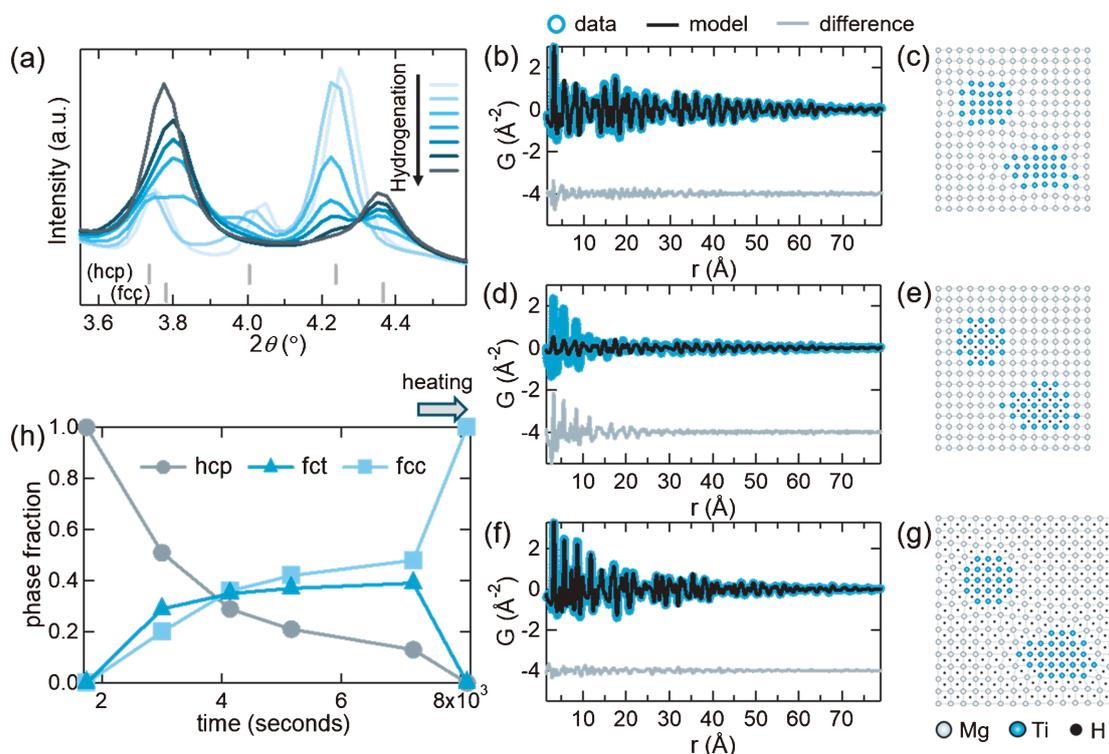


Fig. 5 (a) Low- 2θ part of X-ray total scattering data of the $Mg_{0.7}Ti_{0.3}$ thin film collected during the hydrogenation process. The X-ray PDFs obtained (b) before hydrogenation, (d) when only Ti-clusters were fully hydrogenated, and (f) when both Ti-clusters and the Mg-matrix were fully hydrogenated were fit with HCP, HCP, and FCC models, respectively. (c), (e), (g) Schematic drawings of these states suggested in Ref. 22. (h) Phase fraction of hcp Mg, fct MgH_2 , and fcc MgH_2 during hydrogenation of the Mg matrix as a function of reaction time. Modified from Ref. 24.

ったものである。Fig. 5(h)は母相のMgが水素を吸蔵する際のHCP構造のMg相、FCTのMgH₂相、FCCのMgH₂相の相分率の変化を示す。FCT相はFCC構造のMgH₂相の形成と同時に現れた。これら2種類の水素化物の相分率は相変態の間は同程度の値で変化し、反応の最終段階で金属HCP相とともにFCT相は消滅し、FCC相の単相となった。FCTのMgH₂相はFCCのMgH₂相とHCPのMg相が共存している間だけ存在していた。そのため、FCCのMgH₂相とHCPのMg相の間の格子のミスマッチにより生じるひずみエネルギーを軽減するため、FCT相がこれらの間の界面に形成されると考えられる²⁶⁾。一般的なバルク材料では水素吸蔵での体積変化が大きいため微粉化が発生するが、Mg_{0.7}Ti_{0.3}薄膜ではFCTのMgH₂相が界面に形成されるため微粉化が抑制され、繰り返しの水素吸蔵・放出を行っても薄膜の構造を維持できていると考えている。

Fig. 5(f)は完全に水素を吸蔵した状態でのPDFを示す。30 < r < 80 Åの相関距離のPDFは蛍石型のFCC構造の単相モデルでうまく再現できる。すなわち、母相のMgは完全に水素を吸蔵した。バルクのMgは正方晶の水素化物を形成するが、今回のMg_{0.7}Ti_{0.3}薄膜ではFCCの水素化物が形成されたことを改めて強調しておく。なぜ水素化でFCC構造の水素化物が形成されたのかは明らかになっていないが、ナノサイズのTiクラスターないしはTiH₂クラスターの存在がFCC構造の水素化物の形成に影響を与えていると推測している。

5. おわりに

高エネルギーで高い流束をもつ放射光X線や核破砕中性子源の開発により、PDF解析の適用範囲が結晶性のバルク材料に拡大してきた。その結果、様々な材料で平均構造からの局所的な構造のずれが報告されている。さらに、PDF解析は従来の結晶学だけでは評価・解析が困難であった不規則結晶やナノ結晶材料に対する構造情報を得るための有益な解析手法となっている。ここでは放射光X線全散乱データのPDF解析でどのように局所構造の情報を抽出・評価できるのかを3つの異なるタイプの材料を例として紹介した。また、現在では様々な他の材料系でも同様に局所構造解析の適用例は報告されている。最近開発されている技術的に重要な材料はますます構造が複雑になり、この複雑な構造を解析するには理論計算と組み合わせた様々な構造解析手法が必要である。統計精度の高い放射光X線によるPDFはこの解説記事でも示したように他の技術ではとらえることが困難なシグナルを抽出することができる。それゆえ、近年の複雑な構造を有する機能性材料の研究において、放射光X線PDF技術は今後も重要な役割を果たすと考えている。

謝辞

ここで紹介された実験はアルゴン国立研究所のAPSの11-ID-BビームラインおよびSPring-8のBL22XUビームラインで実施した。本研究の一部は文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題(課題番号: JPMXP09A12AE0038, JPMXP09A14AE0042, JPMXP09A15AE0017およびJPMXP09A16QS0015)としてJAEA微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施した。放射光実験は、高輝度光科学研究センターの承認(JASRI受付番号2011A3703, 2011B3784, 2013B3783, 2014B3703, 2014B3784, 2015A3703, 2015A3784, 2016A3753, 2016A3788)のもと、SPring-8のJAEAビームラインBL22XUでJAEAの装置を用いて行われた(QST課題番号2011B-E09, 2013B-E21, 2014B-E20, 2015A-E17, 2016A-E23)。また、本研究を遂行するにあたり、デルフト工科大学のHerman Schreuders, Bernard Dam, ロスアラモス国立研究所のThomas Proffen, パシフィックノースウェスト国立研究所のAbhi Karkamkar, Tom Autrey, アルゴン国立研究所のPeter Chupas, 産業技術総合研究所の小川浩氏, 日本重化学工業株式会社の中村仁氏, 九州大学の秋葉悦男氏に多大なる協力を得たことを深く感謝いたします。

参考文献

- 1) S. J. L. Billinge and I. Levin: *Science* **316**, 561 (2007).
- 2) T. Egami and S. J. L. Billinge: *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*, Pergamon Press Elsevier, Oxford, England (2003).
- 3) B. E. Warren: *X-ray diffraction*, Dover, New York (1990).
- 4) S. J. L. Billinge and M. G. Kanatzidis: *Chem. Commun.* **2004**, 749 (2004).
- 5) V. Petkov, I. K. Jeong, J. S. Chung, M. F. Thorpe, S. Kycia and S. J. L. Billinge: *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4089 (1999).
- 6) X. Y. Qiu, T. Proffen, J. F. Mitchell and S. J. L. Billinge: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 177203 (2005).
- 7) H. Lin, E. S. Bozin, S. J. L. Billinge, E. Quarez and M. G. Kanatzidis: *Phys. Rev. B* **72**, 174113 (2005).
- 8) B. Gilbert, F. Huang, H. Z. Zhang, G. A. Waychunas and J. F. Banfield: *Science* **305**, 651 (2004).
- 9) M. A. Newton, K. W. Chapman, D. Thompsett and P. J. Chupas: *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 5036 (2012).
- 10) C. L. Farrow, P. Juhás, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Bozin, J. Bloch, T. Proffen and S. J. L. Billinge: *J. Phys: Condens. Matter* **19**, 335219 (2007).
- 11) M. G. Tucker, M. T. Dove and D. A. Keen: *J. Appl. Cryst.* **34**, 630 (2001).
- 12) M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove, A. L. Goodwin and Q. Hui: *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 335218 (2007).
- 13) H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo, T. Kabutomori and K. Ohnishi: *J. Alloys Compd.* **404-406**, 417 (2005).
- 14) H. Kim, K. Sakaki, H. Ogawa, Y. Nakamura, J. Nakamura, E. Akiba, A. Machida, T. Watanuki and T. Proffen: *J. Phys. Chem. C* **117**, 26543 (2013).
- 15) C. L. Farrow, P. Juhás, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Bozin, J. Bloch, T. Proffen and S. J. L. Billinge: *PDFgui user guild* (2009).

-
- 16) C. F. Hoon and E. C. Reynhardt: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 6129 (1983).
 - 17) N. J. Hess, G. K. Schenter, M. R. Hartman, L. L. Daemen, T. Proffen, S. M. Kathmann, C. J. Mundy, M. Hartl, D. J. Heldebrant, A. C. Stowe and T. Autrey: *J. Phys. Chem. A* **113**, 5723 (2009).
 - 18) A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, C. M. Wang, X. S. Li, J. C. Linehan, R. S. Smith, B. D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, M. Gutowski and T. Autrey: *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 3578 (2005).
 - 19) L.-Q. Wang, A. Karkamkar, T. Autrey and G. J. Exarhos: *J. Phys. Chem. C* **113**, 6485 (2009).
 - 20) H. Kim, A. Karkamkar, T. Autrey, P. J. Chupas and T. Proffen: *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13749 (2009).
 - 21) R. A. H. Niessen and P. H. L. Notten: *Electro. Chem. Solid-State Lett.* **8**, A534 (2005).
 - 22) D. M. Borsa, R. Gremaud, A. Baldi, H. Schreuders, J. H. Rector, B. Kooi, P. Vermeulen, P. H. L. Notten, B. Dam and R. Griessen: *Phys. Rev. B* **75**, 205408 (2007).
 - 23) P. Schaub, T. Weber and W. Steurer: *J. Appl. Cryst.* **44**, 134 (2011).
 - 24) H. Kim, H. Schreuders, K. Sakaki, K. Asano, Y. Nakamura, N. Maejima, A. Machida, T. Watanuki and B. Dam: *Inorg. Chem.* **59**, 6800 (2020).
 - 25) V. Petkov, I.-K. Jeong, J. S. Chung, M. F. Thorpe, S. Kycia and S. J. L. Billinge: *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4089 (1999).
 - 26) O. Blaschko, G. Krexner, J. Pleschiutchnig, G. Ernst, C. Hitzenberger, H. P. Karthaler and A. Korner: *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2800 (1998).

著者紹介

**Kim Hyunjeong**産業技術総合研究所 エネルギープロセス
研究部門 主任研究員

E-mail: hj.kim@aist.go.jp

専門：固体物理学

【略歴】

She received her PhD in Physics from Michigan State University in 2007. She worked as a postdoctoral research associate at Los Alamos National Laboratory. Since 2011, she has been a staff member at National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

**前島尚行**

立教大学 理学部 化学科 助教

E-mail: maejima@rikkyo.ac.jp

専門：薄膜・表面界面物性

【略歴】

2014年 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科物質創成科学専攻博士課程修了, 博士(理学)。2014年 奈良先端科学技術大学院大学 博士研究員。2015年 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 博士研究員。2016年 量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学部門 博士研究員。2017年 名古屋大学 物質科学国際研究センター 博士研究員。2018年9月より, 現職。

**神浩司**産業技術総合研究所 エネルギープロセス
研究部門 研究グループ長

E-mail: kouji.sakaki@aist.go.jp

専門：水素吸蔵合金, 各種量子ビームを活用した研究

【略歴】

2004年3月大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻博士課程修了(博士(工学))。2004年4月産業技術総合研究所入所。

**町田晃彦**

量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学部門 関西光科学研究所 放射光科学研究センター 上席研究員

E-mail: machida.akihiko@qst.go.jp

専門：構造物性

【略歴】

2002年 名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻博士課程修了, 博士(工学)。2002-2005年 日本原子力研究所放射光科学研究センター 研究員。2005-2011年 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 研究員。2011-2015年 同研究副主幹。2015-2016年 同研究主幹。2016年4月より, 現職。

**浅野耕太**産業技術総合研究所 エネルギープロセス
研究部門 主任研究員

E-mail: k.asano@aist.go.jp

専門：水素貯蔵材料, 金属水素化物, 固体中の原子の拡散

【略歴】

2005年東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻博士課程修了, 博士(工学)。同年より産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門入所。2020年4月より現職。

**綿貫徹**

量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学部門 関西光科学研究所 放射光科学研究センター センター長

E-mail: watanuki.tetsu@qst.go.jp

専門：固体物理学

【略歴】

1997年 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了, 博士(理学)。日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業研究プロジェクト・博士研究員, 日本原子力研究所, 日本原子力研究開発機構勤務を経て, 2016年より量子科学技術研究開発機構勤務, 2021年4月より現職。

**中村優美子**産業技術総合研究所 エネルギープロセス
研究部門 副研究部門長

E-mail: yumiko.nakamura@aist.go.jp

専門：材料科学, X線・中性子を用いた構造解析

【略歴】

1992年京都大学理学研究科修士課程修了, 2002年博士(工学), 1998年通産省工業技術院物質工学工業技術研究所(現産総研)入所, 2020年より現職。

Local structural analysis of bulk, nano, and thin film materials using atomic pair distribution function

Hyunjeong KIM¹, Kouji SAKAKI¹, Kohta ASANO¹, Yumiko NAKAMURA¹,
Naoyuki MAEJIMA², Akihiko MACHIDA³, Tetsu WATANUKI³

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

²Department of Chemistry, Rikkyo University, 3-34-1 Nishiikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171-8501, Japan

³National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

Abstract The atomic pair distribution function (PDF) analysis of total scattering data is a short-to-medium range structural probing technique that does not require long-range structural order. Because of this reason, the PDF technique has been used for studying the structure of liquid and amorphous materials for a long time. Recently, it is often applied to emerging functional materials where atomic order limited to the nanoscale plays an important role for their fascinating properties. In this article, we introduce some of PDF studies using synchrotron X-ray total scattering data. These includes heavily disordered bulk crystals, species embedded in mesoporous materials, and thin films of immiscible elements.