

## 高温での XAFS/XRD 同視野計測

君島堅一、渡邊稔樹、武市泰男、丹羽尉博、木村正雄  
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所

材料の特性評価において、複数手法の組み合わせで得られる相補的な情報の利用は欠かすことが出来ない。XAFS 測定によって得られる化学状態や短周期構造に関する情報と、回折測定によって得られる長周期構造はその一例である。一方、反応は通常空間的に不均一に進行するので、バルク測定だけ得られる平均化した情報では反応の本質を示さないことがある。これらを考慮して、KEK-IMSS-PF では、顕微分光分析手法の整備・利用公開を進めている。さらに、材料が実際に使用される環境での観察も重要であり、実際の利用環境に近い高温・ガス雰囲気下で、温度によって誘起される化学状態や構造の変化を測定する *in situ* 測定技術が不可欠である。以上を踏まえて、「環境制御」(高温)、「複数手法での同視野観察」をキーワードに、測定技術の開発を進めているので報告する。[1][2]

XAFS/XRD 同時測定用セルは、試料の熱伝導率などの特性を考慮した加熱条件の最適化をしやすい集光型赤外線炉(ゴールドイメージ炉)をベースに開発した。セルの均熱域は試料位置で約  $10 \times 10 \text{ mm}$  であり、X 線ビーム照射領域に比べて十分に大きい。XAFS は試料からの蛍光を X 線光軸に対して  $90^\circ$  の方向から SSD もしくは Lytle 検出器を用いて、XRD は 2 次元検出器(PILATUS 100k)を用いて測定した。昇温過程での測定例として、 $\text{TiO}_2$  の測定結果を示す。KEK PF BL-12C にて、Ti K 吸収端(4964 eV)の XAFS および回折( $\lambda = 0.1034 \text{ nm}$ )測定を行なった。図に、温度を変化させながら測定した(a) XAFS スペクトルおよび(b) XRD パターンを示す。室温で、anatase であったものが昇温に伴い rutile に変化している様子が明瞭に観察された。一方、XRD では 1187 K と 1295 K の間で相転移が観察されているが、XAFS スペクトルでは 1187 K 以下でも pre edge 領域での変化が観察されており、異なる情報が得られることを示している。現在、開発した高温 XRD/XAFS セルをベースに、(1)酸化物半導体膜、(2)熔融塩など種々の材料系への展開を進めている。

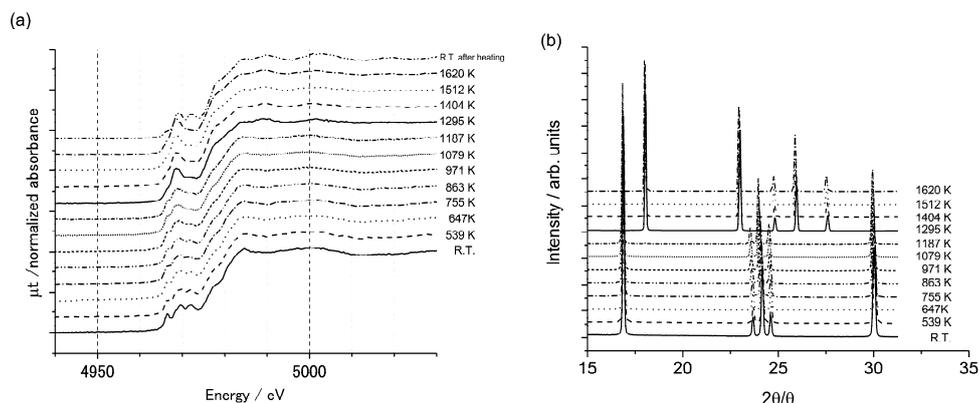


図 高温(R.T. ~ 1620 K)で測定した  $\text{TiO}_2$  の(a) XAFS スペクトル(XANES) (Ti K 端)および、(b) 回折パターン。

### 参考文献

- [1] 特願2017-219102, “X線解析用セル、及びX線回折装置” .
- [2] K. Kimijima, et al., *Radiat. Phys. Chem.*, in press.