

高傾斜 3 軸トモグラフィー試料ホルダーの開発

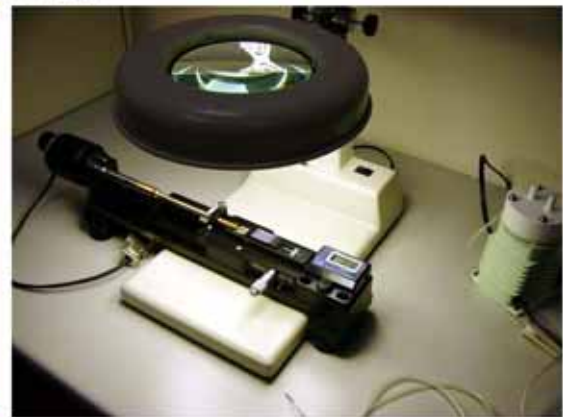
波多聰、光原昌寿、池田賢一、中島英治（九州大学・総理工）
田中將己、東田賢二（九州大学・工）
宮崎裕也（メルビル）

電子線トモグラフィーの普及と技術開発に伴い、さまざまな結晶材料組織の 3D 解析の試みが始まっている。従来は困難とされてきた回折コントラストによる規則格子ドメイン構造や転位のトモグラフィー観察、電子回折トモグラフィーなどがその例である。これらの 3D 観察では、回折条件の精密な調整が重要である。しかし、 $\pm 60^\circ$ 以上の高角度傾斜を要するトモグラフィー用の試料ホルダーは、1 軸傾斜もしくはそれに試料ステージ回転機能が加わったものである。この場合、回折条件の調整範囲は著しく限定され、3D 観察の成否は薄膜試料の結晶方位に強く依存することになる。

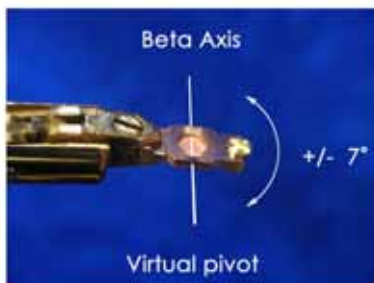
我々は、結晶材料組織の 3D 観察に利用可能な高傾斜 3 軸試料ホルダーを開発した。試料ホルダーの長軸に平行な X 軸において、汎用型 TEM (FEI TECNAI G2 Super Twin) で $\pm 80^\circ$ の試料傾斜を確保しつつ、試料中心位置で X 軸と直行する水平軸 Y と垂直軸 Z でそれぞれ $\pm 7^\circ$ 傾斜と $\pm 5^\circ$ 回転を実現した。これにより、通常の 2 軸ホルダーのごとく回折条件の精密調整が可能となり、転位組織等を広い傾斜角度範囲で明瞭に観察することが可能となった。

The HATA Holder system

HATA = High Angle Triple Axis



Allows multiple control of Alpha tilt axis and Beta tilt axis plus azimuth rotation axis.
Makes it possible to have correct specimen orientation during acquisition of high angle 3D tilt series.



General Specification and notes of HATA Holder System

- Set of HATA- Holder with Index Dock System
- Item Name : HATA-Holder System Item number : 911.0624.5001

- ◆ Model name: HATA-8075-ST (High Angle Triple Axis Holder)
 - Applicable instrument: FEI Tecnal Super Twin series and Titan.
 - CFS (Compartments to Fasten Specimen) - Attachable cartridges.
 - Maximum Alpha tilt range +/-80 Degrees.
(Limited by the max stage tilt, for gap such as Super Twin pole piece.)
 - Note: Beam might be shadowed by specimen grid and CFS itself.
 - Maximum Alpha tilt might be limited by Gonio Stage condition.
 - Maximum Beta tilt range +/- 7.00 Degrees.
(Fully Motorized control.)
 - Maximum Azimuth rotation range +/-5.00 degrees.
(Controlled by off-line Index Dock System.)
- ◆ Index Dock System. (Set of HATA- Holder System)
 - Model name: HATA-IDS005
 - Maximum rotation (azimuth) ranges +/-5.00 Degrees .
 - Minimum step control of angle is 1/100 Degree by micrometer.
 - The rotation angle is displayed with a digital meter.
 - Optic transmission lighting for Specimen is behind side and adjustable brightness control there.
 - Index Dock System is bridge fame structure, therefore comfortable pass to the Binocular stand base.
 - Bridge fame height clearance is adjustable by four independent stands.



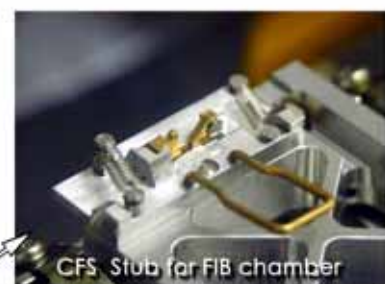
Index Dock System (IDS)

High precision control of azimuth rotation of specimen.

- The design of the IDS is the solution for a controlled Azimuth rotation of the specimen with CFS.
- The Azimuth rotation is limited to +/- 5 Degrees.
- With the Index Dock System, the rotation is a well-controlled process with a 1/100-Degree precision.
- digitally displayed indication of the rotation angle.

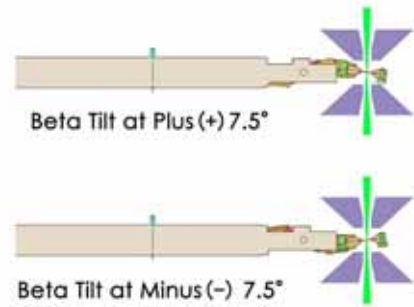
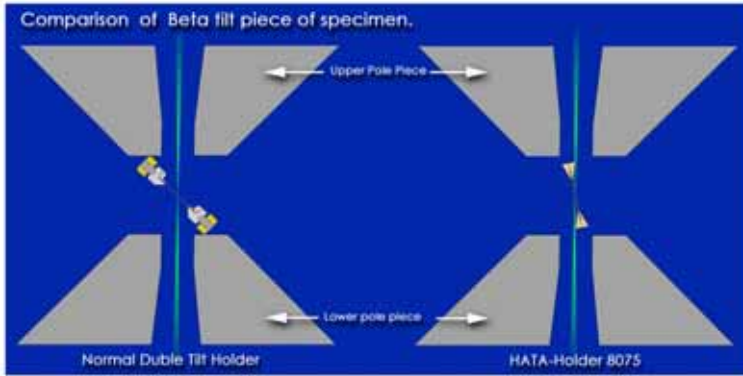
Compartments to Fasten Specimen (CFS): Attachable cartridges.

- CFS is a flexible cartridge system for various purposes.
- After setting the specimen rotation angle, simply fix the cartridge back on the holder.
- Allows easy transfer to other environment such as FIB chamber.
- With this solution a number of cartridges can be processed and re-processed inside FIB chamber without physically touching the sample itself.
- Possibility to have as many cartridges as you wish for only one HATA-Holder means you can store your precious sample inside a cartridge for years and the just fit it to the holder rod for another observation with the exact same orientation and position.
- We can also offer specially designed low background cartridges for EDS analysis as well as bulk specimen cartridges.



- Specially designed CFS for transport between FIB and the HATA holder available as option.
- Bulk specimen CFS for FIB transport available as option.
- Applicable instrument: FEI Tecnal (G2), Titan Super Twin series.

Introduction of the advantages with the Virtual Pivot System!



The virtual pivot concept image.

- Patent protected Beta axis tilt mechanism with a virtual Beta angle Pivot.
- Virtual pivot, our solution that grants advantage no other holder can offer.
- Allows crystal orientation compensation with Beta Tilt at High Alpha angles with a decided rotation.
- We utilize the limited pole piece gap in a way that has never been utilized before.
- The concept increases the efficiency of X-Ray detection.

The system is developed by Kyushu university and Mel-Build in cooperation.

Joytilt : New Version released in 2009!

Includes: Beam tilt control by Joystick and possibility to store in 5 separate memory slots!

Joytilt-108 : For convenient control for your specimen.
the Stage tilt and image shift plus 3D acquisition functions.

Item Name: Joytilt-108 (Model name: JTC-0108)

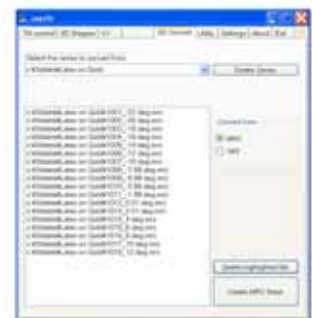
Item number: 911 0108 5001

- The easy way to control specimen orientation!
High precision for crystal orientation, and simple control with joystick.
Adjust joystick direction in 45 degrees steps to match your Kikuchi pattern.
- Manual 3D series function, easy output of MRC (most common 3D file format) files.
Currently most cost effective way to get 3D data.
- Smooth and ergonomic control with image shift coils for high mag applications.
High precision and avoids mechanical drift.
- Compact design and truly ease of use!
Robust and smooth feeling of buttons and the joystick.
- Applicable Instrument: FEI Tecnai and Titan series.
- One Joystick and eight function knobs.
- Purpose designed software is included in the Joytilt-108 package.
Following functions available.
Stigmator with possibility to store your settings!
Stage : ALPHA + BETA + Z. All with Joytilt unit.
Image shift with the joystick, great for high mag!
Diffraction shift, beam shift available.
Beam tilt control by Joystick and possibility to store in 5 separate memory slots!
- Stage Z control with 3 preset functions.
Go near eucentric focus in one click!
3 memories for users with several specimen holders
- Each function knob got a red illumination light for use in the dark TEM room.



General Description

- Simple hardware USB connection and setup
 - USB Extension cable included (PC may be 3m away from your tabletop).
 - Operator able to restart the microscope PC will be able to install this unit.
 - On-site installation by our engineer is not necessary.
 - Free support by e-mail for installation.
 - See the online installation manual on how to do in detail.
- System requirements
 - Will function on any Titan or Tecnai (G2) running on Windows 2000 or XP.
 - Will not function on systems running on Windows NT.
 - One free USB port on the microscope controller PC.
 - 300Mb free space on microscope controller C: drive.
 - Microscope Scripting option must be enabled. (supplied by FEI Company)



Make sure to always get detailed and latest information.
Please visit our website! <http://www.melbuild.com/>

Yours sincerely
Mel-Build

Note: Product design or product specification are subject to change without prior notice.
A part of this product is protected with a Patent pending.
FEI, FEI Company, FEI (stylized logo) and Tecnai, Titan are either registered trademarks or trademarks of FEI Company.
These products are produced by Mel-Build Research Institute.

The present at 28 January 2009



九州大学 超高压電子顕微鏡室の紹介

九州大学 超高压電子顕微鏡室 大尾岳史, 松村晶, 安田和弘, 田中鉄士

九州大学の超高压電子顕微鏡室は、伊都キャンパスに 2004 年度に新しく超高压電子顕微鏡を設置し間もなく 5 年を迎えます。

5 年計画で実施されてきた付帯設備は、オメガ型電子分光装置、テレプレゼンス遠隔操作装置、レーザービーム照射装置、そして最後に元素分析、3D トモグラフィ装置が付加されることにより、「3 次元ナノ超構造多元解析超高压電子顕微鏡」として完成しました。

一方、箱崎キャンパスの各種電子顕微鏡の移設から 2 年ほど経過し、伊都キャンパスの超高压電子顕微鏡室は世界に誇れる電子顕微鏡共同利用施設となりました。

当超高压電顕室は、最先端顕微装置・技術を学内の学生・教職員に提供し、電子顕微鏡による物質のナノ構造評価に従事できる技術者・研究者の育成に資するだけでなく研究産官学の連携・協力による社会貢献を中期目標として掲げています。

これらの目的を達するため以下のような枠組みにも参加しております。

(1) 2007 年度からスタートした文科省の「先端研究施設共用イノベーション創出事業」で委託された九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワークの中心機関としての活動する。

(2) 超高压電子顕微鏡連携ステーションを立ち上げ、阪大、北大、名大、九大、生理学研究所に設置されている計 5 機の HVEM 装置を全国のユーザーに共同利用装置として開放する。

(3) 超顕微リサーチコア（代表者桑野範之教授）の元、電子顕微鏡技術の開発・確立に関する検討を行う。

九州大学 超高压電子顕微鏡室の紹介

九州大学 超高压電子顕微鏡室 大尾岳史, 松村晶, 安田和弘, 田中鉄士

2004年度に新しく導入された 超高压電子顕微鏡 JEM-1300NEF

レーザー照射装置



- ・レーザー光は3波長(紫外・可視・赤外)対応
- ・照射装置の機能はほとんどをオペレーターのデスクから操作可能
- ・試料への照射情報もカメラで確認ができる。

EDS



- ・透過能力が高いため、試料中のビームの広がりが少なく、より精度の高い分析が可能である

オメガフィルター



- ・もともと厚い試料が観察可能な超高压電顕において、非弾性散乱をカットしてよりクリアな像が得られる
- ・世界で初めて超高压に実装された実用的オメガフィルターで分析のニーズにも応える
- ・軽元素マッピングにおいて、厚い領域での観察が期待できる



超高压電子顕微鏡

- ・透過能料が高く、非弾性散乱の影響が少ないため厚い試料の観察が可能になる(アルミ2-3um厚)
- ・短波長化と高い電圧安定度で高分解能を実現(点分解能1.2nm安定度-8乗オーダー)
- ・電子線照射による効果を実験可能
- ・生物系サンプルへの低ダメージ
- ・ゆとりある試料周辺空間を生かした その場観察

テレプレゼンス



- ・各種TEM操作機能を一般的なPCキーボードに割り当てることで、クライアント側では特別な専用操作卓を用いることなく、100Base-T程度のLAN回線、Windows XPベースのPCおよび操作ソフトさえ揃えば、世界中どこでも遠隔操作サーバにアクセスしてTEM観察の遠隔操作が可能となる。
- ・テレビ会議システムと併用して複数遠隔地からの同時協調的な観察が可能

3次元トモグラフィ



- ・超高压の高い透過能力を生かし、より厚い試料で試料のより生に近い3次元情報を取得可能

その場観察



- ・さまざまな条件での観察と動画記録が可能
- ・加熱ホルダー(1000度まで)
- ・加熱引っ張りホルダー(800度まで)
- ・窒素冷却ホルダー(-165度まで)
- ・ヘリウム冷却ホルダー(-263度まで)

3次元観察電子分光型電顕

JEM-3200FSK (2003)

- ・EDS、Omega filterを搭載 トモグラフィホルダーを有し多様な分析手法と3次元観察が可能なモデル
- ・電子銃・除極：熱電界放射型(ショットキー方式)
- ・最高加速電圧:300 kV
- ・像分解能0.26 nm(粒子像),0.14 nm(格子縞)
- ・最小プローブ直径:7~30 nm(TEM),4~20 nm(EDS)
- ・STEM機能:走査像観察装置ASID
- ・オメガ型Ω電子エネルギー損失分光(EELS)装置
- ・エネルギー分解能0.9 eV
- ・エネルギー分散型X線分析(EDS)装置
- ・高傾斜ホルダー(X:±70度) 回転ホルダーなど

原子直視型電顕

JEM-4000EX (1987)

- ・試料ホルダーにトップエントリー型を採用し容易に高分解能像観察が可能なモデル
- ・最高加速電圧:400 kV
- ・像分解能0.14 nm(格子縞)0.18 nm(粒子像)
- ・最高ビーム収束角度7 mrad
- ・CBE可能
- ・電子エネルギー損失分光EELS装置:扇型:ASEA40
- ・エネルギー分解能:2 eV以下
- ・試料ホルダーの種類:トップエントリー型

この他に汎用電子顕微鏡6台 FIB1台 各種試料作成装置によって様々な教育・研究をサポートしております。

超高压電子顕微鏡室の活動

- (1) 学内共同利用施設としての教育・研究支援
- (2) 電子顕微鏡技術に関する研究・開発(超顕微リサーチコア)
- (3) 研究会開催(年に数回、公開)
- (4) 技術研修(入門、初級、中級コース)学外にも開放
- (5) 研究報告書発行

産官学連携(学外への装置の開放、技術相談、技術研修など)

- (1) 文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業 ナノテクノロジー・ネットワークプロジェクト(2007-2011)
「九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク」:超顕微解析支援を実施中(<http://nanoscience.cstm.kyushu-u.ac.jp/>)

- (2) 関連企業と包括連携を締結:日本電子データム株式会社と包括連携を結び、技術研修や研究会を共催している

- (3) (財)九州大学学術研究都市推進機構(OPACK)の下に超高压電子顕微鏡フォーラムを設置し、会員への電子顕微鏡に関する情報サービス、コンサルティング、教育・研修支援、研究・技術支援を行っている(<http://www.opack.jp/>)



九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク 超顕微解析支援

九州大学 超高压電子顕微鏡室

文部科学省では、平成 19 年度より先端研究施設供用イノベーション創出事業を開始した。それを受けて、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター、佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター、北九州産業学術推進機構ならびに九州大学（分子・物質合成解析支援および超顕微解析支援）が連携し九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワークを形成した。本事業では、ナノテクノロジー研究にかかわる産官学界の研究者に各機関に設置された装置群の利用開放を行っている。

超高压電子顕微鏡室では、透過型電子顕微鏡を始めとして、試料作製やデータの取得および解析用の装置を開放し超顕微解析支援を実施している。さらに、本事業の専任スタッフ、学内の研究者ならびに技術者から構成されるメンバーが、実験計画の策定から各装置の利用方法、取得データの解析評価に至る支援を行っている。

当機関では、透過電子顕微鏡法の基本的手法に加えて、高分解能像観察、エネルギー分散型 X 線分光分析（EDS）、電子エネルギー損失分光法（EELS）、収束電子線回折法（CBED）、3 次元トモグラフィー、その場観察実験の支援の他、集束イオンビーム試料加工装置や超高压電子顕微鏡を利用した研究支援も精力的に行っている。

九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク 超顕微解析支援

＜九州大学 超高压電子顕微鏡室＞
業務主任者 九州大学工学研究院教授 松村 晶

九州大学超高压電子顕微鏡室に設置されている主要装置

装置名称	加速電圧/分解能	機能	特徴
超高压電子顕微鏡 JEM-1000	1250kV 0.27nm	イオン照射、電子線照射、加熱/冷却 加熱引張り、その場観察	世界で最も安定した稼働率
電子分光型超高压電子顕微鏡 JEM-1300NEF	1300kV 0.12nm	電子エネルギー損失分光、レーザービーム照射 三次元トモグラフィー、遠隔操作	世界最新、唯一の機能
ナノプロープ電顕 JEM-2010FEF	200kV 0.23nm	エネルギー分散型 X 線分光 電子エネルギー損失分光、収束電子線回折	極微小領域の元素分析可能
三次元観察電子分光電顕 JEM-3200FSK	300kV 0.25nm	エネルギー分散型 X 線分光 電子エネルギー損失分光、三次元トモグラフィー	最新鋭の多機能電子顕微鏡
原子直視型電子顕微鏡 JEM-4000EX	400kV 0.18nm	高分解能像 トップエントリー型ホルダー	安定した高分解能像観察
ローレンツ電子顕微鏡 TECNAI-F20	200kV 0.23nm	エネルギー分散型 X 線分光 三次元トモグラフィー、収束電子線回折	ローレンツ電子顕微鏡法可能
デジタル電子顕微鏡 TECNAI-20	200kV 0.24nm	エネルギー分散型 X 線分光 三次元トモグラフィー	複合機能電子顕微鏡



超顕微解析支援では基本的な電顕法に加えて下記の様な手法がよく用いられています

エネルギー損失分光法
電子分光型電顕ではプリズムのように異なるエネルギーを持つ電子線に分けることができます。この機能を活かして右上図のように従来（左）より非常に鮮明な電子線回折図形（右）を得ることが可能です。また、元素分析（右下図）では含まれる元素だけでなく、その電子状態についての情報を得ることも可能です。

エネルギー分散型分光法
エネルギー分散型 X 線分光法（EDS）を用いると試料中の含有元素の分布をナノメートルオーダーで解析することができます。この技法を応用することで元素の分布状況を2次元的に可視化することも可能です。右図は鉄の粒界に分布する微小な析出物に含まれる元素を検出した例です。

高分解能電顕法
空間分解能の高い電子顕微鏡（たとえば原子直視型電顕、JEM-4000EX）を用いると容易に原子の配列を見ることが出来ます。右図では金の原子が周期的に配列している様子を示しています（原子間距離およそ0.2nm）。試料中の格子欠陥や粒界などでの原子の配列を詳細に観察することが可能です。

三次元トモグラフィー
透過型電顕では詳細な2次元のイメージが得られます。試料を連続的に傾斜させてこれらの画像を取得し、医療で用いられる X 線 CT と同様の原理を用いた計算処理により非常に微小な領域の三次元構造を得ることが出来ます。右図は通常の観察では球体に見えた粒子が、実際には入射方向に伸張した形状を持つことがわかった例です。

実施課題数

	企業	公設研究機関	教育機関
平成19年度	3	8	19
平成20年度	7	5	15

申込方法
利用申込書（Word ファイル）に必要事項を記入して、九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク事務局（nano_office@nanoscience.cstm.kyushu-u.ac.jp）までメールにてお送りください。
利用申込書は、下記のホームページよりダウンロードできます。

連絡先

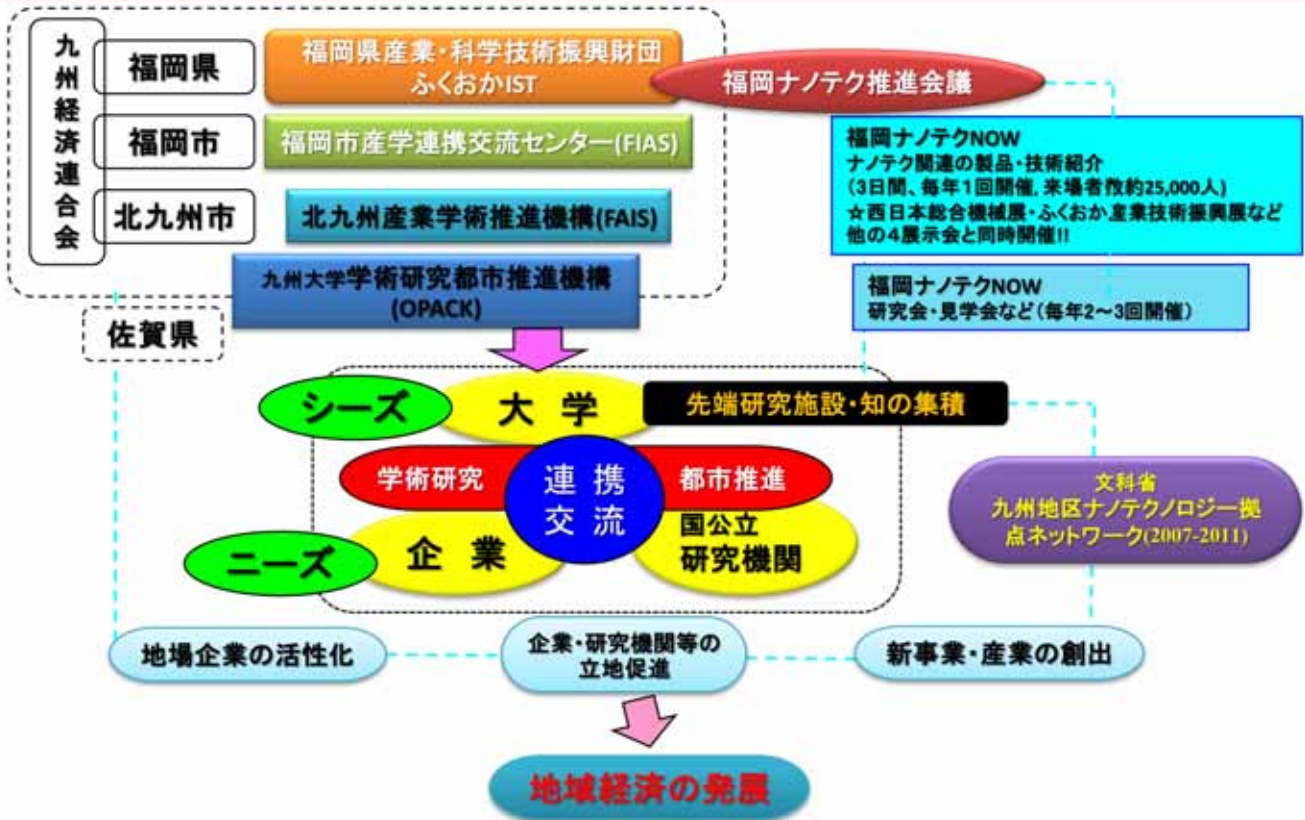
九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク事務局

nano_office@nanoscience.cstm.kyushu-u.ac.jp / Tel&Fax 092-802-2548

九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワークホームページ

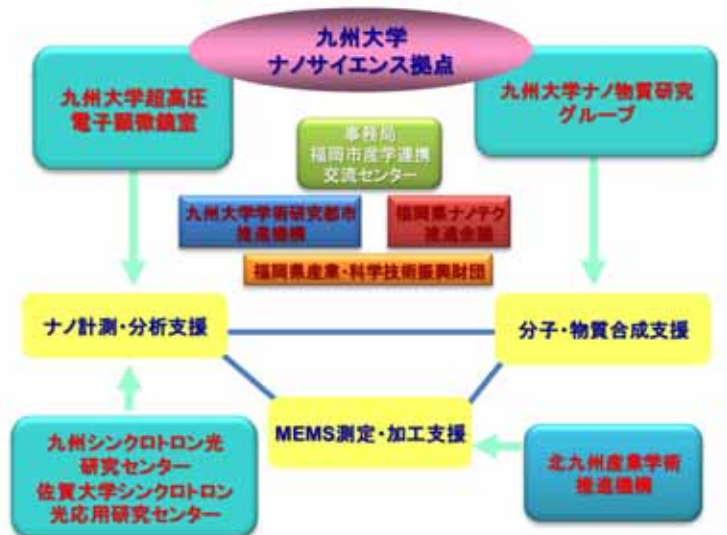
<http://nanoscience.cstm.kyushu-u.ac.jp/>

九州地区の産官学連携・交流の体制



超高圧電子顕微鏡フォーラムの概略

文科省支援事業(2007-2011)終了後の取り組み



お問い合わせ先

福岡市産学連携交流センター : <http://sangaku-center.city.fukuoka.lg.jp/> 福岡県産業・科学技術振興財団 : <http://www.ist.or.jp/index.php>
 九州大学学術研究都市推進機構 : <http://www.opack.jp/> 九州大学超高圧電子顕微鏡室 : <http://zaiko0.zaiko.kyushu-u.ac.jp/hvem/>
 福岡ナノテク推進会議 : <http://www.nano-fukuoka.jp/> 九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク : <http://nanoscience.cstm.kyushu-u.ac.jp/>

(財)九州大学学術研究都市推進機構の活動



九州大学の知的資源を活かし、九州大学学術研究都市における産学官の連携や企業・研究機関等の立地を促進し地域経済の活性化を図る

まちづくりの3つの基本方針

研究ステータスのあるまち
リーディング企業・研究所等の誘致

新しい芽が育つまち
新規地場企業・ベンチャー企業の進出促進

研究開発に便利なまち
魅力ある研究開発環境の整備

活動の4つの柱

1. 企画・広報

セミナー開催や展示会出展等出展により、九大学研都市・研究情報を提供

2. 研究支援

ナノテクノロジー、水素エネルギーITなど、新産業・新技術の研究をサポート

3. 立地支援

企業訪問、現地説明会、各種調査等を通じて企業研究所の進出をお手伝い

4. 交流支援

交流会や超高压電子顕微鏡フォーラムを通じて企業と九州大学や自治体の橋渡し

超高压電子顕微鏡室との共同事業

超高压電子顕微鏡フォーラムの運営

- (1) 情報サービス
電子顕微鏡関連ニュース、技術・製品紹介、研究報告
- (2) コンサルティング
電子顕微鏡関連技術相談、研究者・技術者の紹介、他
- (3) 教育・研修支援
電子顕微鏡関連研修、e-ラーニング・遠隔研修用教材、シミュレータ、解析ソフト、他
- (4) 研究・技術支援
電子顕微鏡・各種機器利用開放・指導



超高压電子顕微鏡フォーラム

The Forum for High Voltage Electron Microscopy

The Forum for High Voltage Electron Microscopy



財団法人九州大学学術研究都市推進機構

会員募集

財団法人九州大学学術研究都市推進機構

地元産学官の強力な推進体制の下、平成16年10月に設立されました。

九州大学学術研究都市

研究ステータスのあるまちづくり

リーディング企業・研究所等の誘致

新しい芽が育つまちづくり

新規地場企業・ベンチャー企業の進出促進

研究開発に便利なまちづくり

魅力ある研究開発環境の整備

世界的レベルにある九州大学の知的資源をベースとして福岡都市圏西部に統合移転を開始した「九州大学新キャンパス（伊都キャンパス）」を核とする**知の拠点**を形成します。

企業・研究所誘致に向けた活動を実施しています。

企業が求める情報を提供中

- 九大学研都市の交通・住環境情報
- 企業立地用地・開発計画情報
- 伊都キャンパス情報 などを提供します。

URL:<http://www.opack.jp/>

新産業・新技術の創出をサポート

- 水素エネルギー・燃料電池
- ナノテクノロジー
- バイオテクノロジー
- システムLSI

研究支援

企画広報

活動の4つの柱

交流支援

立地支援

企業の進出をお手伝い

- 企業立地の適地をご紹介します。
- 自治体の優遇措置をご紹介します。
- 企業のニーズをお聞かせ下さい。

企業を訪問中です。

企業と九大・自治体の橋渡し

- 九大設備の開放利用
- 九大知的財産本部・研究者への橋渡し
- セミナー・交流会 などをを行います。

超高圧電子顕微鏡利用の会員を募集中です。



お問い合わせ

財団法人 九州大学学術研究都市推進機構

〒819-0375 福岡市西区大字徳永105番地1 MJR九州大学研都市駅前1階

TEL:092-805-3677 FAX:092-805-3678

URL:<http://www.opack.jp> E-mail:info@opack.jp

何でも
ご相談下さい

九州大学伊都キャンパス



九州大学伊都 キャンパス 移転事業	2005年 (平成17年)	2012年 (平成24年)	2019年 (平成31年)	2025年 (平成37年)
	H17 H21 H26 H29 H31			
キャンパス人口	約2,200人	約2,200人	約2,200人	約2,200人
九州大学 学術研究部所属	初期	中期	成熟期	



ナノ福岡21プロジェクト

目的 Purpose

福岡県が有するナノテクノロジーに関する大学等の「知の集積」と、金属・化学等の材料、半導体・自動車関連等の多様な「ものづくり産業の集積」を基に、世界をリードするナノテク産業の創出を目指します。

目的達成の方向 Direction of accomplishing objective



推進体制 System of promotion

中核推進組織

福岡ナノテク推進会議 (2002年7月設立)

- ・会長/重淵雅敏 (TOTO株式会社 会長)
- ・副会長/國武豊喜 (財団法人北九州産業学術振興機構 副理事長)
- ・会員数/363企業・機関 (平成20年12月現在)
- ・事務局/福岡県商工部新産業・技術振興課
福岡県工業技術センター
(財)福岡県産業・科学技術振興財団



福岡ナノテク推進会議

シンクロトロン光分析を用いた有田焼の発色メカニズムの解明

佐賀県窯業技術センター 白石敦則 吉田秀治 寺崎信 勝木宏昭

有田焼をはじめとする佐賀県陶磁器の発色技術は、江戸時代初期から中期に経験則として高度に確立された。しかし、これらの発色技術は職人の試行錯誤による製造技術を基にしたものであり、発色メカニズムに関しては、高度な分析機器による科学的な検証はほとんどなされてなく、不明な点が多い。本研究では、シンクロトロン光を利用して陶磁器の発色メカニズムの解明を目的として行なった。

陶磁器の代表的な発色材である鉄は釉薬や下絵付け、上絵付けの発色材として広く用いられ、加熱条件やガス雰囲気などにより赤、黄、緑、青、黒等の様々な色を示す。

今回は、青色から緑色まで変化する青磁釉の発色材である鉄の状態をシンクロトロン光(XAFS)によって分析し、発色変化と鉄の状態(鉄イオンの状態等)の関連性を調べ、青磁の発色メカニズムの基礎的解明を試みた。

シンクロトン光分析を用いた 有田焼の発色メカニズムの解明

白石敦則・吉田秀治・寺崎 信・勝木宏昭
佐賀県窯業技術センター



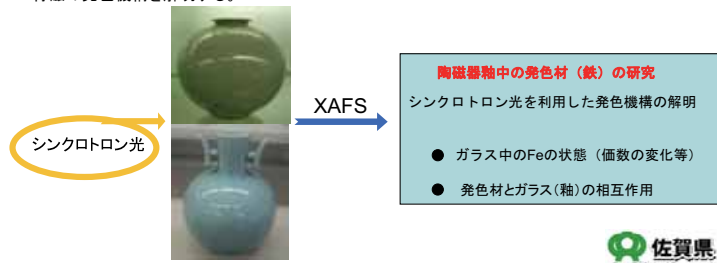
背景・目的

陶磁器の発色技術は、職人の試行錯誤による製造技術を基にしたものであり、高度な分析機器による科学的な検証はあまりなされていない。

陶磁器の発色メカニズムを科学的に解明する事を旨す

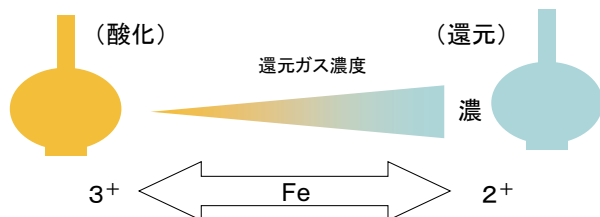
陶磁器の発色を安定して再現することが可能となる。
さらに、新規発色性陶磁器の開発につなげる。

青磁の発色源であるFeの状態変化をシンクロトン光で分析する事によって、青磁の発色機構を解明する。



研究内容①

青磁は、焼成時の還元ガス濃度の違いによって、発色が変化する。



釉中の発色成分であるFeの一部が、還元焼成によって3価から2価に変化することで、黄色から青(緑)色に変化するといわれている。

焼成時の還元濃度の変化によるFeの状態変化(価数)をXAFS測定によって調べる



研究内容②

青磁は、基礎釉の組成の違いによって、発色が変化する。



Feの価数変化？
d軌道の遷移のエネルギー変化？

釉組成のアルカリ土類金属の変化によって、Feの価数変化や、3d軌道の電子の遷移エネルギーの変化で、発色が黄緑色から青色に変化する？

基礎釉の組成の違いによるFeの状態変化(価数)をXAFS測定によって調べる



実験方法

試験用基礎釉

【MG】	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.4CaO 0.3MgO	0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂
【CA】	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.7CaO	0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂
【BA】	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.7BaO	0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂

※各釉薬にはFe₂O₃をそれぞれ2wt%添加。
アルカリ土類金属を変化させている。(他の化学組成は同じ)
Fe₂O₃を添加しない釉は、いずれも無色透明なガラス。

3種類の釉薬を素焼き陶板にそれぞれ施釉し、これらを還元ガス濃度を変化させ1300℃で焼成し、評価用試料を作製した。

今回は、青磁の発色メカニズムを解明するために、

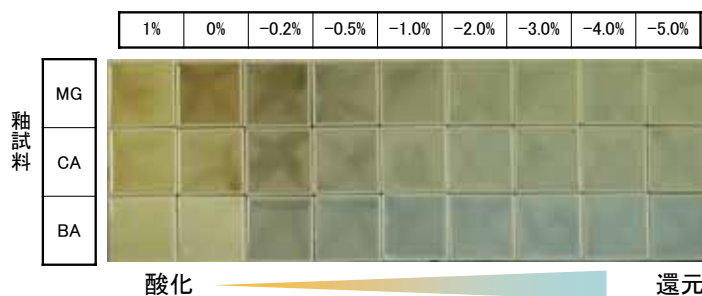
◎焼成条件や釉組成の異なる各種青磁釉試料の色差測定

◎発色源である青磁釉中の鉄の状態変化(価数等)をXAFS分析によって解析



焼成条件及び釉組成の違いによる発色の変化

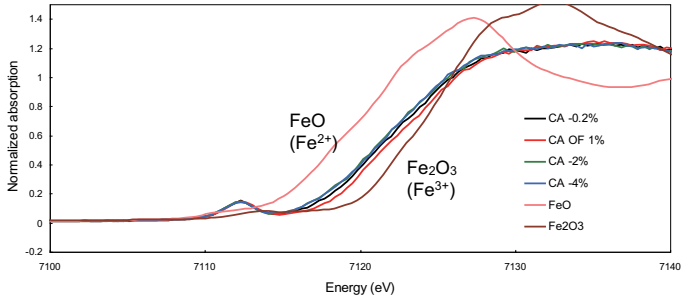
酸素濃度計指示値



還元ガス濃度が高くなることで黄色→青色に変化。
還元ガス濃度が高いほど色の彩度が高くなる。
Mg、Ca、Baと原子が大きくなるほど、黄緑→青に変化。



XAFS測定結果(1) 還元ガス濃度の影響



- ・焼成時の還元ガス濃度が高い試料が、FeのXANES(X線吸収端構造)の立ち上がりが低エネルギー側にわずかにシフトしている。
- ・他の2試料(Mg系,Ba系)でも同じ傾向であった。

焼成時の還元ガス濃度が高い試料(より青い釉)が、Feの2価の状態に近づいている。

↓
釉中のFeは還元焼成によって、価数に変化していると思われる。



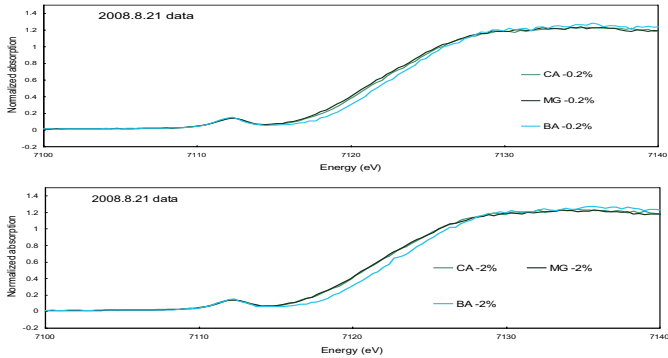
XAFS測定結果(1)

	2008.8.21	N	R	dE	DW
CA OF 1%		2.9 ± 0.5	1.88 ± 0.02	7.3 ± 2.7	0.07 ± 0.03
CA -0.2%		2.6 ± 0.3	1.90 ± 0.01	7.8 ± 1.9	0.07 ± 0.02
CA -2%		2.5 ± 0.4	1.90 ± 0.01	8.3 ± 2.3	0.07 ± 0.02
CA -4%		2.3 ± 0.3	1.89 ± 0.01	8.3 ± 2.4	0.05 ± 0.03

EXAFSの解析結果でも、焼成時の還元ガス濃度が高い試料の方が、隣接原子数(酸素と仮定した場合)が減少する傾向がでた。(Fe₂O₃→FeO)



XAFS測定結果(2)



より青色が強い試料(BA釉)が、FeのXANESの立ち上がりが高エネルギー側にシフトしている。

より青色が強い試料の方がFeの価数が3価に近づいている。→予想と逆の結果。



まとめ

同一の釉組成の場合

青磁釉は、焼成時の還元ガス濃度が大きくなる事によって、発色が黄色→青(緑)色に変化する。XAFS測定の結果から、青磁釉中のFeは、焼成時の還元ガス濃度が大きくなる事によって価数が2価から3価に変化していると思われる。

これが、青磁釉発色の変化要因と思われる。

青磁釉(基礎釉)のアルカリ土類金属を変化させた場合

原子量が大きくなるに従い、発色が黄緑色→青緑色に変化する。

XAFS測定の結果から、

青磁釉の発色は発色源であるFeのただ単なる価数変化のみが発色を支配しているのではなく、Feの電子配置の、どの軌道の電子が移動(遷移)したか等の状態を含めた複合的な要素によって変化していると思われる。

今後の計画

現段階では、青磁釉の色変化とFeの状態変化の関連性を見いだしてはいない。

今後、焼成時の雰囲気条件を変化させて作製した試料のXAFS測定(軟XのXAFS測定等)を繰り返し行い、釉中の鉄の価数、電子状態等変化と釉の色変化の関連性を解明していく。また、鉄釉に限らず銅釉等の他色釉の発色機構を解明していく。

謝辞

今回の研究を進めるにあたり、九州シンクロトン光研究センターの副所長の平井氏、グループ長の岡島氏、研究員の石地氏、隅谷氏をはじめ九州シンクロトン光センターの職員の方々には、多大なご指導、ご協力を頂きました。



Ni induced crystallographic stability of Cu_6Sn_5 for Pb-free solder

K. Nogita¹, S. D. McDonald¹, S. Suenaga², T. Nishimura²,
R. Ohtani³ and K. Sumitani³

The University of Queensland¹, Nihon Superior Co. Ltd.², SAGA Light Source³

Cu_6Sn_5 is a promising intermetallic compound in structural and functional lead-free solder joints. Cu_6Sn_5 has been reported to exist in two crystal structures with an allotropic transformation from monoclinic η' - Cu_6Sn_5 at temperatures lower than 186°C to hexagonal η - Cu_6Sn_5 at higher temperatures. We recently discovered that the hexagonal structure of Cu_6Sn_5 in the presence of trace Ni additions forms $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ which is stable down to room temperature[1]. This report further confirms the phase stabilising effect of Ni on Cu_6Sn_5 and the mechanisms of this discovery by synchrotron base powder X-ray diffraction with Rietveld refinement analysis using $\text{Cu}_{6-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_5$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$ and 2) samples with three different thermal annealing conditions.

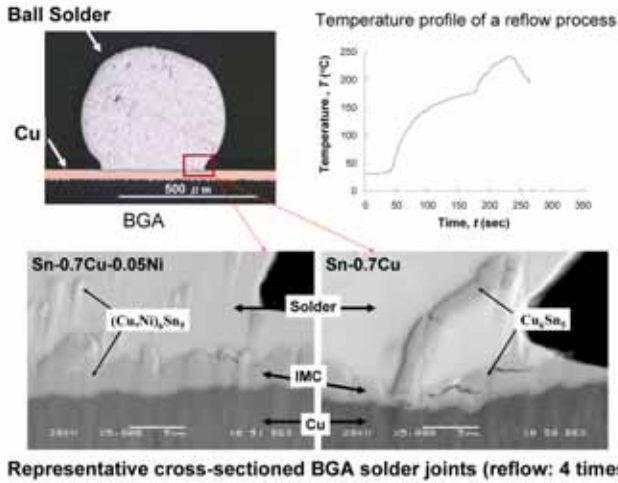
[1] K. Nogita and T. Nishimura, Scripta Materialia 59 (2008) 191-194.

Ni induced crystallographic stability of Cu_6Sn_5 for Pb-free solder

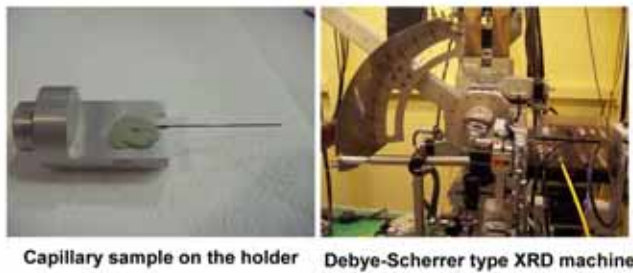
K. Nogita¹, S. D. McDonald¹, S. Suenaga², T. Nishimura², R. Ohtani³ and K. Sumitani³

¹The University of Queensland, ²Nihon Superior Co. Ltd., ³SAGA-LS

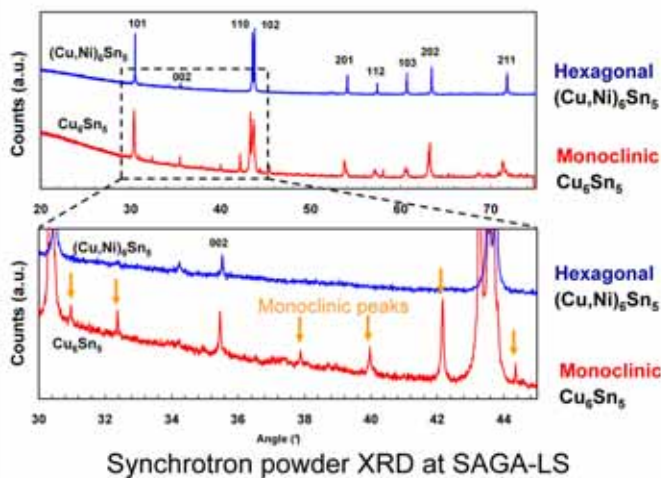
Inhibition of cracking in Cu_6Sn_5



BL15 Powder XRD

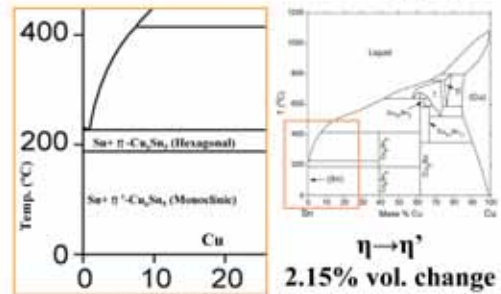


Stabilisation of hexagonal Cu_6Sn_5 by Ni

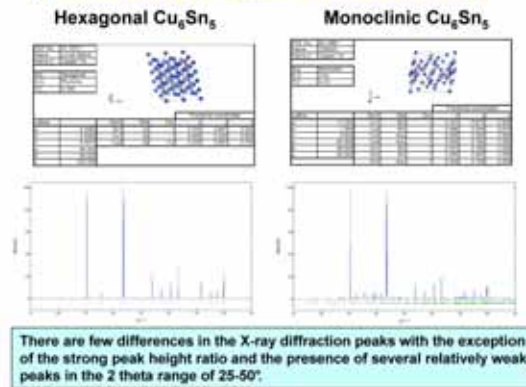


Cu_6Sn_5 exists in two crystal structures with an allotropic transformation at 186°C

Phase diagram of Sn rich Sn-Cu₆Sn₅

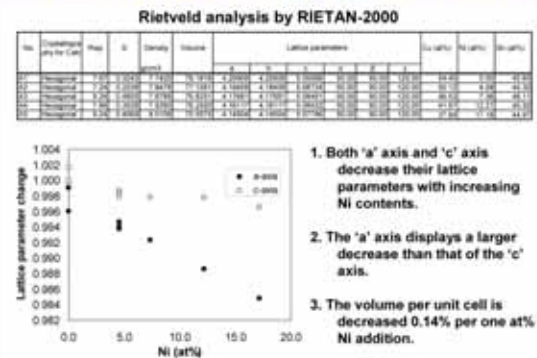


Simulation of Cu_6Sn_5 by RIETAN-2000 & VESTA



Strong synchrotron X-ray is required to distinguish between the two.

Lattice parameter changes of $\text{Cu}_{6-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_5$ (x=0, 0.5, 1, 1.5 and 2)



Acknowledgment

This research had been conducted under an international cooperative research program between the University of Queensland, Australia and Nihon Superior Company, Japan. XRD experiments were performed at the BL15 in the Kyushu synchrotron SAGA Light Source (SAGA-LS) under the Nanotechnology Support Project of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan (Project ID: 080625N)

Ag-Cu 共イオン交換法におけるホウケイ酸ガラスの着色機構

福岡県工業技術センター・阪本尚孝, (株) クライミング・濱地信

光機能性ガラスの設計を目的として、イオン交換法を用いガラス構造中に二つの異なる金属イオンを同時に導入し、それぞれの相互作用による形態変化について検討した。本研究ではホウケイ酸ガラス(Pyrex7740)基板を対象とし、Ag、Cu、およびその混合材を用いてペースト塗布→熱処理による種々のイオン交換を行い試料を調製した。これについて、吸光度測定、シンクロトロン光による XANES 測定、TEM 観察を行った。

その結果、熱処理条件による影響はあるものの、Ag 単独導入した場合、プラズモン吸収により金属コロイド生成が確認されるのに対し、Cu 単独では主に 1 価のイオン吸収が検出され、Cu⁺イオンとして存在していることがわかった。また、Ag と Cu が混在した共イオン交換を行うと、金属 Ag によるプラズモン吸収量が著しく増大した。このときのガラス中の Cu は、図に示すように 2 価イオンが主体であり、Ag が導入されることで Redox が起こっていることが明らかとなった。すなわち、Ag-Cu 共イオン交換を行うと、ガラス中の Cu イオンは酸化されて 2 価になるとともに、Ag イオンの還元が進むため、Ag コロイド量が増大するものと考えられる。

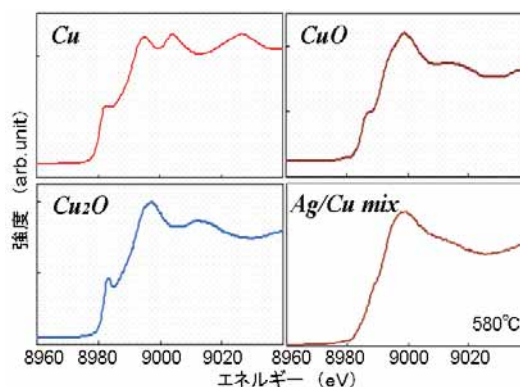


図 Cu の XANES スペクトル
(Cu, Cu₂O, CuO は標準試薬)

Ag-Cu共イオン交換法における ホウケイ酸ガラスの着色機構

福岡県工業技術センター・阪本尚孝, (株)クライミング・濱地 信

Introduction

- 現在、熱的・化学的に安定な硬質ガラスに光学的機能を付与するための2次加工方法としてイオン交換法が用いられている。この方法はガラス内部に金属ナノコロイド粒子を生成できるもので、その粒子の表面プラズモンを利用して光吸収特性や非線形光学特性を有するガラス材料の設計が可能となる。
- 本研究では、光機能性ガラスの設計を目的として、イオン交換法を用いガラス構造中に単成分の金属ナノコロイドおよび二成分以上からなる合金ナノコロイドを生成させるとともにその組成、形状等、ナノコロイド粒子の状態がマクロな光学特性に及ぼす影響を調査した。

「イオン交換法」とは？
ガラスに含まれるアルカリなど金属イオンを着色剤となる貴族金属イオンと相互拡散させることで入れ替える方法。

Experimental Procedure

- 対象材料**
ガラス基板：ホウケイ酸ガラス(Pyrex7740)基板, 50×50×t2
イオン交換用インク：Agステインインク, Cuステインインク
Ag-Cu混合インク (いずれも奥野製薬工業製)
- 試料調製**
スクリーン印刷法により所定量のインクをガラス基板状に塗布
110℃乾燥後、所定の温度で加熱処理 (90min)
冷却後、水洗して余分なインクを除去
- 評価方法**
吸光度測定：日立製作所 分光光度計U-3500
XANES測定：放射光光源(九州シンクロtron光研究センター)
TEM観察：JEM-3200FSK(九州大学超高压電子顕微鏡室)



Results; Double Components

- Ag-Cu共イオン交換では、金属Agのコロイド量が著しく増加する。(図中、一線で示されるAg単成分系の吸光度は前出(図1)と同じもの)
-
- 図4 共イオン交換による吸光度の変化

- Ag-Cu共イオン交換では、ガラス中のCuは2価イオンになる傾向が強く、1価のCuはほとんどない。
-
- 図5 共イオン交換試料のXAFSプロファイル

- TEM観察により、ガラス内部に数10 μmサイズのコロイド粒子が確認できる。この粒子はAg濃度だけが強く、Agコロイドと判断される。一方、Cuはガラス中に均質に分布しており、凝集傾向は認められない。



Results; Single Component

- 単成分系のイオン交換では、焼成温度によって着色量が増加する。また、Agでは410nm付近に金属コロイドによる吸収が確認される。
-
- 図1 単成分系イオン交換試料の吸光度

- Ag単成分系のイオン交換では、ガラス表面から100 μm程度の深さまで多量のAgイオンが導入可能であるが、吸光度測定結果と合わせ見ると金属コロイドの生成量は比較的小さいことがわかる。
-
- 図2 Ag単成分系イオン交換試料の濃度分布

- Cu単成分系のイオン交換では、ほとんどのCuが1価のイオンとして存在する。
-
- 図3 Cu単成分系イオン交換試料のXAFSプロファイル

Discussion

- ガラス中に導入されたAgイオンは、一部が還元されて金属コロイド化するものの、ほとんどは1価のイオン状態で拡散していく。このときの還元要素はステインインクに含まれる有機物などの分解によるものと考えられる。
- しかし、ガラス中にAgイオンとCuイオン(1価)が共存すると、次の酸化還元反応が進み、金属Agコロイドが生成される。



そのため、Ag-Cu共イオン交換を施したガラスには、金属Agコロイドの表面プラズモン吸収、およびCu²⁺イオン吸収が混在し複雑な光学特性を呈すと考えられる。

Summary

- 低アルカリの硬質ガラスに光学特性を付与することを目的として、イオン交換法による金属イオン導入、とりわけ2成分同時交換した場合のそれぞれのイオンの挙動について検討を行った。その結果、AgイオンとCuイオンが共存すると相互作用により、ガラス中に多量の金属コロイドを生成することを明らかにするとともに、表面プラズモン吸収を活用した光学ガラス設計を行う上で、共イオン交換の有用性を示唆することができた。

軟 X 線分光スペクトル測定装置用生体試料測定システムの開発と結果

迫川 泰幸、松尾 修司、栗崎 敏、脇田 久伸（福岡大理）

【序論】我々は、これまでに大気圧下でも測定可能な生体試料測定システム（以下、溶液セルシステム）の開発を行ってきた。本研究の目的は、新たに開発した生体試料のイメージング測定にも対応可能な溶液セルシステムによる測定を行い、得られた結果をもとに本装置の性能評価及び塩化ナトリウム水溶液中のナトリウムイオン周りの水和構造について DV-X α 分子軌道計算法を用いて解析を行うことである。

【実験】測定施設：SAGA-LS BL-12 (測定可能領域：約 40 ~ 1500 eV) ・測定装置：生体試料測定システム ・測定試料：NaCl 粉末・水溶液(5.0~1.0mol/l) (Na K-edge)、MgCl₂ 粉末・水溶液 (5.0~0.5mol/l) (Mg K-edge)、ハイドロキシアパタイト Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂、ウサギの骨(Ca L_{II,III}-edge)

【結果と考察】NaCl、MgCl₂ について固体粉末と約 5.0~1.0mol/l 水溶液の Na-K、Mg-K XANES スペクトル測定を行った結果、それぞれの試料の固体と水溶液から得られる XANES スペクトルの間に顕著な違いを確認した。その結果、新規の溶液セルシステムにおいて、溶液試料中の軽元素の XANES スペクトル測定が十分可能であることが確認された。

軟X線分光スペクトル測定装置用生体試料測定システムの開発と結果

○迫川 泰幸、松尾 修司、栗崎 敏、脇田 久伸 (福岡大・理)

【序論】

生体試料に含まれる種々の軽金属の電子構造を明らかにすることは、試料の機能解明やその結果を応用した機能性材料開発を行う上で非常に重要である。しかしながら、通常生体試料は溶液状態で存在し、生体試料中の軽元素のXANESスペクトルを測定することは非常に困難であり、その報告例はあまり存在しない。

溶液試料の測定には大気圧下で行うことが望まれるため、我々は高気圧下で測定可能な溶液セルシステムの開発を行ってきた。開発した溶液セルシステムを用いて水溶液中の軽元素化合物のXANESスペクトル測定をALSにおいて行い、その電子構造解析を行ってきた。

しかし、この溶液セルシステムは生体試料のイメージングなどの測定を行うことが困難である。そこで、我々は新たに試料セル周りに7軸の稼働部位を有し、生体試料のイメージング測定にも対応可能な新規溶液セルシステムの開発を行った。

本研究の目的は、この新規に開発した生体試料用溶液セルシステムの性能評価を行い、応用を図ることである。

【実験】

測定施設：佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) BL-12

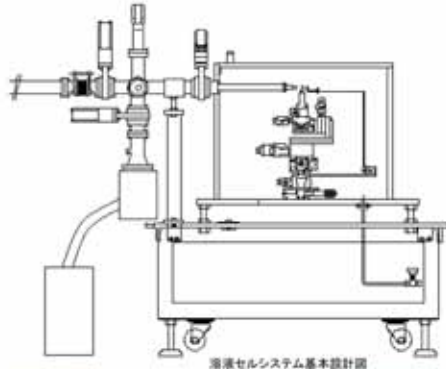
測定装置：生体試料用溶液セルシステム

測定試料：NaCl 粉末 NaCl 水溶液 (5M~1M)
MgCl₂ 粉末, $\mu\text{m} \sim \text{nm}$ MgCl₂ 水溶液 (5M~0.5M)
ハイドロキシアパタイト ウツギの骨

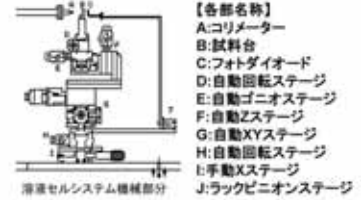
測定対象：Na K 吸収端 (1070.8 eV)
Mg K 吸収端 (1303.0 eV)
Ca L_{2,3} 吸収端 (346.2, 349.7 eV)

測定条件：1atm He雰囲気下

測定方法：全フォトン計数法 (試料蛍光X線をSiフォトダイオードで検出)



溶液セルシステム基本設計図



【各部名称】

- A: コリメーター
- B: 試料台
- C: フォトダイオード
- D: 自動回転ステージ
- E: 自動ゴニオステージ
- F: 自動Zステージ
- G: 自動XYステージ
- H: 自動回転ステージ
- I: 手動Xステージ
- J: ラックビニオンステージ



コリメータと酸化ケイ素薄膜

本装置はSAGA-LSにある軟X線利用分析ビームラインBL12に設置されたXPS-XAFS装置より下流に取り付けた (左図中●部分)



【本装置の優位性】

大気圧下での測定であるため、圧力や温度変化などの物理的変因による試料の変性は起こらないため、生体試料などの現状での測定が重要な試料に対して非常に有利である。試料台はD-IIに示される7つの軸により、かなりの自由度をもつ生体試料など任意部分を測定する際に非常に有利である。

【測定の際して】

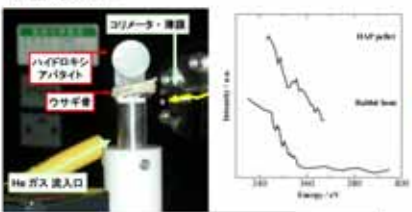
溶液セルシステムのケース内にHeガスを流入する。また外部からのノイズを除去するために暗幕でケースを覆うことにより測定室内を暗闇に保っている。

【真空と大気の隔て方】

真空部分の先端にはステンレス製のコリメータにSi₃N₄膜を有したケイ素基板 (Fabrication Service & Technology Ltd.) を Torr Seal で接着し、これにより真空と大気を隔てている。Si基板のサイズは5.0*5.0 (mm²)、内部方形サイズは1.5*1.5 (mm²)、Si₃N₄薄膜の厚さは150 (nm)で、衝撃に弱く取り扱いに注意が必要である。

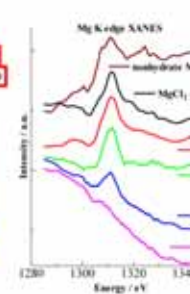
【結果と考察】

Ca L_{2,3} edge XANES

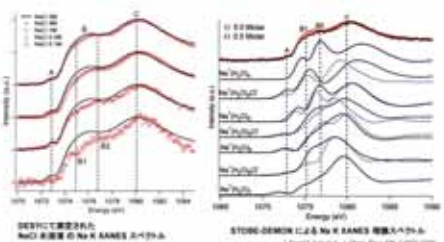
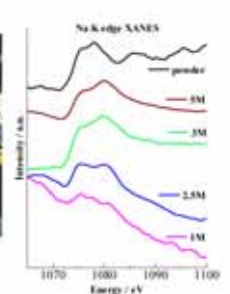
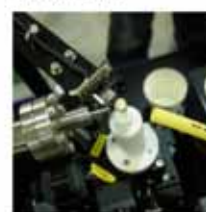


有意な結果は得られなかった
・エネルギー領域が狭く、He 雰囲気下でも透過しにくいことによる入射強度不足
・装置内 He 置換のミスによる入射・受光X線の強度不足
・課題として検討し、今後、比較的低いエネルギー領域での測定を行う

Mg K-edge XANES

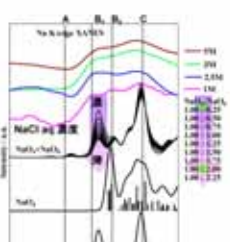
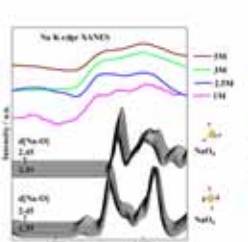
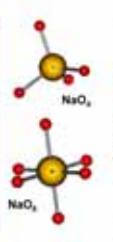


Na K-edge XANES



水溶液中のNa⁺の水和数として可能性の高い[NaO₄]⁻(NaO₄)²⁻の2モデルについて計算を行った

計算条件
Na: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d
O: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d
電荷: マーケティングシステムを使用
Na: +1.0000
O: 0.0000
Na-O 距離: r(Na-O)
2.38 - 2.43 Å
ガウス曲線の半高幅
0.5 eV



【まとめ】

濃度変化によるNa⁺水和数の化学平衡

濃度変化に応じて

NaVO₄ ⇌ NaVO₃

水和数が変化する

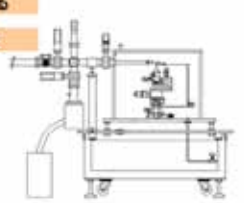
DV-Xα 分子軌道計算

NaCl 水溶液 Na K XANES スペクトルを再現した

低濃度試料においてNa⁺の水和数は6に平衡が傾く

高濃度試料においてNa⁺の水和数は4に平衡が傾く

- NaCl 水溶液 Na K XANES 5~1 M の測定に成功した
- MgCl₂ 水溶液 Mg K XANES 5~1 M の測定に成功した
- 低濃度測定限界は現段階は おおよそ 1 M である
- 測定試料の蒸発による結晶析出に注意が必要



放射光 XAFS 測定による BaTiO₃ ナノ粒子の室温結晶化挙動解析

(福岡県工技セ) ○藤吉国孝・牧野晃久・有村雅司・山下洋子
(九工大工) 下岡弘和 (九州シンクロトロン光研セ) 岡島敏浩

BaTiO₃ は代表的な誘電体材料であるが、近年微粒化が求められている。これに対し我々は、Ba と Ti のアルコキシド混合溶液に低温で水を添加した後、30°C程度の温度で熟成処理する、高濃度ゾルゲル法と呼ばれる方法で BaTiO₃ ナノ粒子を含むゲル状物を合成している¹⁾。この BaTiO₃ 低温結晶化挙動について検討するため、結晶化前 (aging 0h) のゲル、結晶化後 (aging 120h) のゲルと、市販 BaTiO₃ 粉末 (堺化学工業(株)製の BT-02) について、Ti K 端の XANES と Ba L_{III} 端の EXAFS 測定を実施しスペクトルを比較した。いずれの測定も、SAGA-LS15 ビームラインを使用し透過法で行った。Ti K 端の XANES スペクトルにおいて、エージング 0h のスペクトルには、4968eV 付近にプリエッジピークと、4975~5010eV にブロードなピークが見られた。エージング時間の延長に伴い、4985eV 付近に鋭いピークが現れ、エージング 120h では全体的なスペクトルの形状が市販 BaTiO₃ 粉末のものと類似したものとなった。Ba L_{III} 端の EXAFS スペクトルもエージング時間の延長に伴い、市販品 BaTiO₃ 粉のスペクトル形状に近づく事が確認され、高濃度ゾルゲル法で合成した BaTiO₃ が市販品と同様のスペクトル形状を示すことが判った。

【謝辞】本研究の一部は NEDO 技術開発機構平成 19 年度産業技術研究助成事業の助成を受けて実施したものです。

【参考文献】1) 桑原誠, 倉田奈津子, 緒方道子, 山下洋子, 有村雅司 セラミックス, 36[6], 412-416(2001)



放射光XAFS測定による 高濃度ゾルゲル法でのBaTiO₃低温結晶化挙動解析

(福岡県工業技術センター)○藤吉 国孝・牧野 晃久・有村 雅司・山下 洋子
(九州工業大学工)下岡 弘和 (九州シンクロトン光研セ) 岡島 敏浩

■ 背景 チタン酸バリウム粒子の微粒化

■ コンデンサの小型・高容量化

静電容量 = 比誘電率 × 面積 / 厚さ

図1 コンデンササイズの確保

■ 例えば...

・ 膜厚3μmの場合
BaTiO₃粒子 (~300nm)

・ 膜厚1μmの場合
BaTiO₃ナノ粒子 (~100nm)

BaTiO₃の微粒化が求められている

■ BaTiO₃微粒子の合成法

・ 固相法
TiO₂ + BaCO₃ → BaTiO₃ + CO₂

・ シュウ酸法
BaCO₃ + 2HCl + TiCl₄ + 2H₂O → BaTiO₃ + 4HCl + 2H₂O

・ 水熱法
Ba(OH)₂ + TiO₂ → BaTiO₃ + H₂O

・ ゾルゲル法
Ba(OH)₂ + TiOR₄ + 6H₂O → BaTiO₃ + 6ROH

様々なBaTiO₃微粒子合成法が検討されている

■ 本研究の目的

■ BaTiO₃微粒子合成技術

高濃度ゾルゲル法⁽¹⁾

- 10%程度で結晶化したBaTiO₃ナノ粒子が得られる
- 分散剤無しで容易に単分散液が得られる

図3 高濃度ゾルゲル法で合成したBaTiO₃粒子のTEM像

■ 目的: 低温結晶化機構について検討する

- 低温結晶化機構について検討した報告⁽²⁾
- XAFS測定を駆使した
- 乾燥による試料の変質の可能性 → シンクロトン光を利用したXAFS測定
- ゲル試料でも測定可能
- LiAlF₄の結晶で長時間の測定を実施した
- 長時間測定による試料の変質の可能性 → 短時間で高解像度の測定が可能

■ 本発表では、
放射光XAFS測定により、高濃度ゾルゲル法でのBaTiO₃低温結晶化挙動について検討する

■ 実験方法1

■ 測定試料合成

MeOH + EGME, Dry H₂, Ba(OH)₂, TiO-C₂H₅

図4 試料合成のフローチャート

図5 試料合成のXRDパターン

■ 測定試料作製手順

図6 試料合成のXRDパターン

図7 測定試料作製手順

図8 測定試料の外観写真

図9 測定試料の外観写真

■ 実験方法2

■ 測定方法

表1 XAFS測定条件

ビームライン	SAGA-LS BL15
測定試料	ゲルまたはペレット
測定対象	Ti K, Ba L _{2,3} 端
測定法	透過法
EXAFS解析ソフト	HEX2000 (J-Gate)

■ EXAFS解析方法

スペクトル → バックグラウンド除却 → EXAFS解析データの抽出 → kの範囲付与 → フーリエ変換 (動径構造関数の抽出) → 第一近接ピークを抽出 → フィットting (最小二乗法) → 構造因子を算出

図9 EXAFS解析手順

■ 結果及び考察

■ Ti K 端の XANES スペクトル

図10 BaTiO₃のTi K 端XANESスペクトル (ペレット試料)

図11 BaTiO₃のTi K 端XANESスペクトル (ゲル試料)

■ エージングに伴い、4985eVにピークが出現

■ Ba L_{2,3} 端の EXAFS 解析

■ Ba L_{2,3} 端のk重み付けEXAFSスペクトル

図12 Ba L_{2,3} 端のk重み付けEXAFSスペクトル

■ エージングに伴い、高波数側の振幅が増大

■ 動径構造関数

図13 EXAFSスペクトルのフーリエ変換から抽出した動径構造関数

■ エージングに伴い、第一近接ピークが長距離側にシフト

■ カーブフィッティング

図14 第一近接原子に対するフィッティング結果 (■: 実測値, ○: フィッティング)

■ 構造因子

表2 Ba L_{2,3} 端の EXAFS から求めた構造因子

Aging 条件	配位数 ^(a)	隣接原子間距離 (Å)	デバイワラー因子 (10 ⁻⁴ Å ²)
Aging 0h (ペレット)	8.4 (固定)	2.78	14
Aging 0h (ゲル)	8.4 (固定)	2.78	13
Aging 120h (ペレット)	12 (固定)	2.90	10
Aging 120h (ゲル)	12 (固定)	2.90	8.7
市販 BaTiO ₃ (ペレット)	12 (固定)	2.91	7.2

■ 考察

- ゲル試料とペレット試料の違い
- Ti K 端の XANES スペクトル
- Ba L_{2,3} 端の EXAFS スペクトル

図15 試料合成経路中の構造モデル

■ まとめ

- 高濃度ゾルゲル法合成BaTiO₃ナノ粒子は、市販品と同様のXAFSスペクトル形状を示した
- 高濃度ゾルゲル法では、室温付近でのエージングに伴い、加水分解・重合反応が進行し、Ba原子配置が固定化することで結晶化が起こると考えられる

■ 謝辞: 本研究は、NEDO技術開発機構産業技術研究助成事業の助成を受けて実施したものです

B ドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン膜の創製とその太陽電池への応用

大曲新矢¹, 吉武剛¹, 永野彰¹, 原武嗣², 大谷亮太³, 瀬戸山寛之³, 小林英一³, 永山邦仁⁴

¹九州大総理工, ²有明高専, ³九州シンクロトロン光研究センター, ⁴九州大院工

はじめに：超ナノ微結晶ダイヤモンド(UNCD)/水素化アモルファスカーボン(a-C:H)混相膜は、粒径10nm以下のダイヤモンドナノ微結晶を水素化アモルファスカーボンが取り囲む構造をもつ新規材料である。UNCD/a-C:Hはアモルファスカーボンと多結晶ダイヤモンドの良い点を併せ持つ特徴を有しており、硬質皮膜のみならず半導体としても興味深い[1]。我々は今回、報告例が数少ないUNCD/a-C:Hのp型化をボロン添加により試み、膜構造を詳細に評価し、太陽電池への応用を検討した。

実験方法と結果考察：膜作製にはレーザーアブレーション法を用いた。基板にはCz-Si(100)基板、石英基板を使用し、水素圧53.3 Pa、基板温度550℃で成膜した。ターゲットにはボロンがドーピングされたグラファイトを使用した。作製した膜の構造評価をX線吸収微細構造(NEXAFS)、光電子分光測定(XPS)、膜中の電気伝導特性はVan der Pauw法によって評価し、伝導型は熱起電力によって判別した。図1にボロンドーピング量の異なるUNCD/a-C:H膜の電気伝導度の温度依存性を示す。ドーピング量に応じて伝導度が増し、キャリア濃度制御が可能であることが確認できた。伝導度が $(1/T)^{1/4}$ に比例することから、キャリア伝導にはホッピング伝導が支配的と考えられる。その他詳細は発表当日報告する。

[1] T. Yoshitake, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L936 (2007).

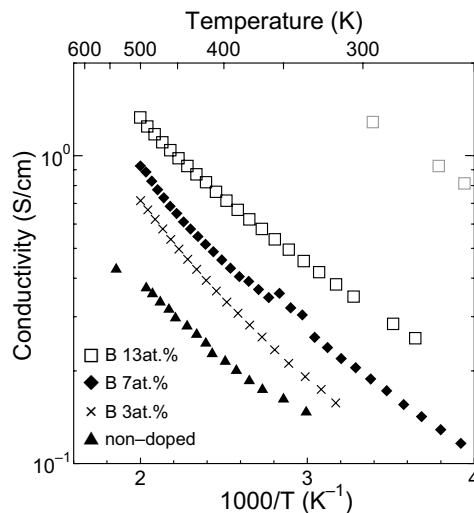


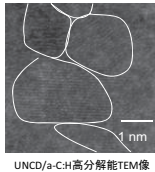
Fig. 1 Change in the electrical conductivity of UNCD/a-C:H films for the Boron content in the film.

1. INTRODUCTION

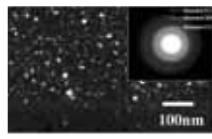
超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相膜 (UNCD/a-C:H)

水素化アモルファスカーボンが粒径10nm以下のダイヤモンド微結晶を取り囲む新材料

	ダイヤモンド 炭素 D/C (a-C:H)	超ナノ微結晶 ダイヤモンド UNCD	多結晶 ダイヤモンド	単結晶 ダイヤモンド
初期	非晶質	ナノ微結晶	多結晶	単結晶
異種相への成長	◎容易	○可能	△困難	×極めて困難
温度安定性	x	○	◎	◎
バンドギャップ	< 5.5 eV	5.5 eV?	5.5 eV	5.5 eV
絶縁性	○	○	◎	◎
膜の平滑性	◎	◎	x	◎
熱伝導度	x	◎	◎	◎
透過性	○	○	◎	◎



UNCD/a-C:H高分解能TEM像



電子線回折パターンとダイヤモンド111リングの一部の回折光を用いた暗視野TEM像

T. Hara et al Diamond Relat. Mater. 15(2006)649

アモルファスカーボン	UNCD/a-C:H	NCD	多結晶・単結晶ダイヤ
<ul style="list-style-type: none"> 成膜が容易 Bドーピング型化 Nドーピング型化 variable Eg 膜表面が極めて滑らか 	<ul style="list-style-type: none"> 成膜が容易 極めて大きな吸収係数 膜表面が極めて滑らか Nドーピング型化 & キャリア濃度制御 	<ul style="list-style-type: none"> Bドーピング型化 & キャリア濃度制御 Nドーピング型化 & キャリア濃度制御 ファセット & 粒界 吸収係数が小さい 	<ul style="list-style-type: none"> 究極のフィードバック半導体 Bドーピング型化 & キャリア濃度制御 ヘテロ成長が困難 N型化が困難
<ul style="list-style-type: none"> キャリア濃度の制御ができない(絶縁性) 低い温度安定性 	<p>未知の物性</p>		

伝導型制御 & キャリア濃度制御ができれば、大きな吸収係数を有する新規アモルファス系半導体材料として興味深い。

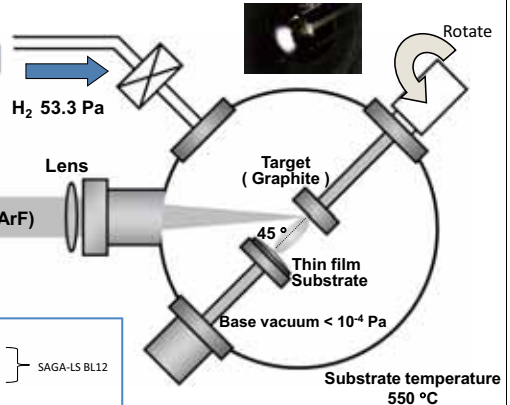
目的
UNCD/a-C:HのBドーピングによるp型化と太陽電池応用への可能性を探る

2. Experimental

レーザーアブレーション(PLD)法

Wavelength : 193nm
Energy: 100mJ
Irradiation area: 2mm²
Repetition Rate: 50Hz

Excimer Laser (ArF)



構造評価

- X線吸収微細構造(NEXAFS)
- 光電子分光測定(XPS)
- レーザーラマン分光光度計
- フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)

電気伝導特性

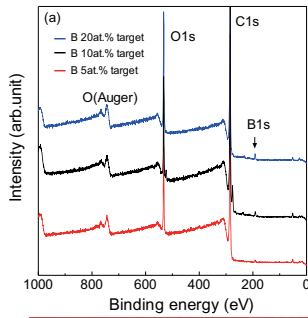
Van der Pauw法

伝導型判別

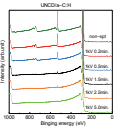
熱起電力法

Target	Substrate
Graphite	Quartz
Boron-doped Graphite	n-Si(100)

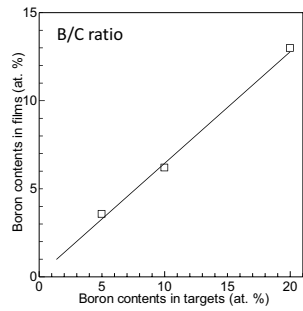
3. X-ray photoemission spectroscopy



膜中へのBドーピング量が顕著に増加



O1sはAr+スパッタで消滅
O1sは膜表面の不純物

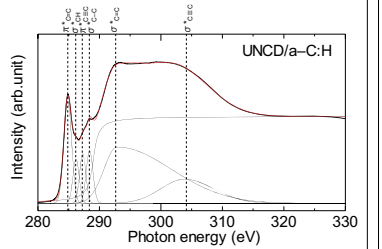
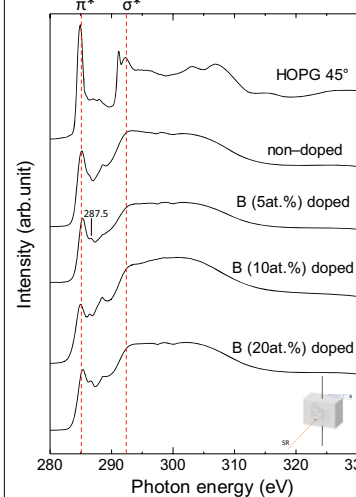


$$B/C = \frac{B_{area}/B_p}{B_{area}/B_p + C_{area}/C_p}$$

B_{area}, C_{area} : Total area of Boron and Carbon
 B_p, C_p : Photoionization energy (MgK α line)

ターゲット-膜間で約30%ロス

4. Near-edge X-ray absorption Fine Structure



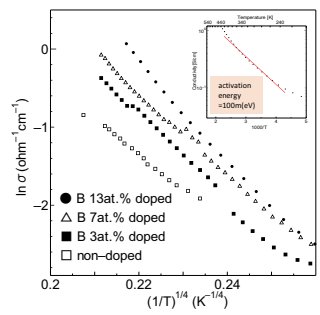
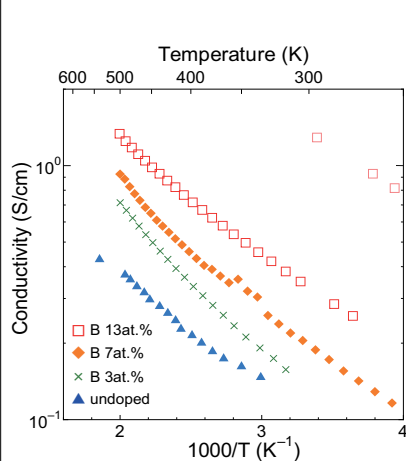
[S. Ohmagari, T. Yoshitake, A. Nagano, S. Al-Riyami, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, and K. Nagayama, Journal of Nanomaterials, article in press]

UNCD/a-C:Hの特徴

σ^*C-C が σ^*C-H , $\pi^*C=C$ と比べて大きい
BドーピングUNCD/a-C:H

Bに起因するピークが287.5eV付近に出現
 $\pi^*C=C$ がnon-dope UNCDに比べて小さい
 $\pi^*C=C$ の一部が σ^*C-B に置換? \rightarrow 調査中

5. Conductivity measurement



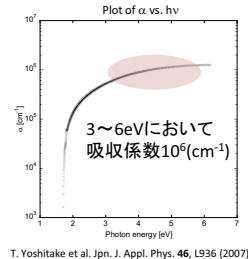
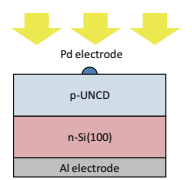
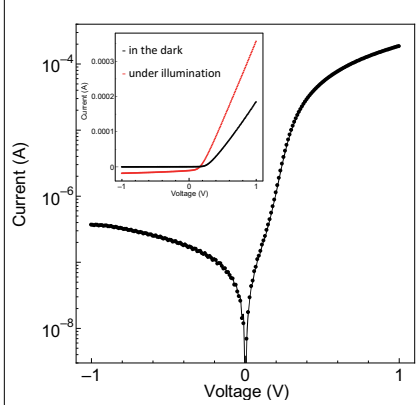
ボロドーピングを上昇
 \downarrow
膜中の電気伝導度が上昇

キャリア濃度制御が可能

キャリア伝導にはホッピング伝導が支配的

6. Hetero Junction

n-Si(100)基板上にヘテロ成長したp-UNCD膜のI-V特性



T. Yoshitake et al. Jpn. J. Appl. Phys. 46, L936 (2007)

UNCD薄膜は太陽電池の短波長側の吸収層として有望

同軸型アークプラズマガンによる超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン膜の創製とその形成機構

花田賢志¹, 中川 優¹, 西山貴史², 吉田智博¹, 吉武 剛¹, 大谷亮太³, 隅谷和嗣³, 岡島敏浩³,
瀬戸山寛之³, 小林英一³, 永山邦仁²

¹九大院総理工, ²九大院工, ³九州シンクロトン光研究センター

同軸型アークプラズマガンを用いたアークプラズマ法により超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン (UNCD/a-C) 膜の創製を試みた。また、その形成機構に関して考察を行った。作製した膜の構造評価は、シンクロトン光 (九州シンクロトン光研究センターBL12, 15) を用いた粉末 X 線回折 (XRD), 光電子分光 (XPS) により行った。作製した膜の X 線回折パターンを Figure 1 に示す。Diamond-111, 220 回折リングが観測され、作製した膜中に UNCD 結晶が生成していることが分かる。回折ピークの半値幅から UNCD 結晶の粒径は約 2 nm と見積もられた。また、製膜中に発生するプラズマブルームを観測し、UNCD 形成機構に関して考察を行った。その他の結果と考察は発表当日に報告する。

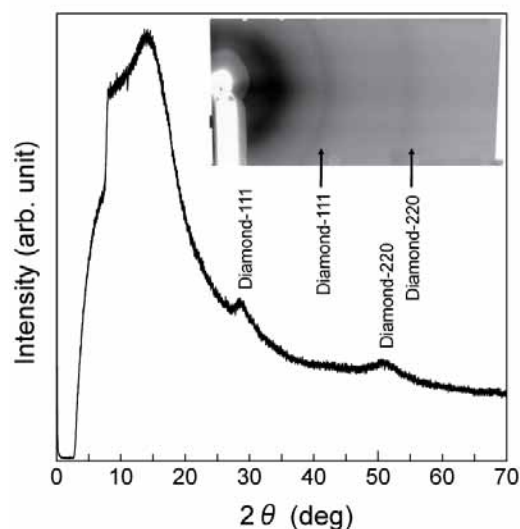


Figure 1 : X-ray diffraction pattern of the deposited film, which was measured with 12-keV synchrotron radiation. The inset shows Debye-Scherrer rings taken with an imaging plate.

Fabrication of Ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films by a coaxial arc plasma gun, and consideration of deposition process of the film

Kenji Hanada¹, You Nakagawa¹, Takashi Nishiyama¹, Tomohiro Yoshida¹, Tsuyoshi Yoshitake¹, Ryota Ohtani², Kazushi Sumitani², Toshihiro Okajima², Hiroyuki Setoyama², Eiichi Kobayashi², and Kunihito Nagayama¹

Kyushu University¹, SAGA Light Source²



Growth of ultrananocrystalline diamond (UNCD)/amorphous carbon (a-C) composite thin films were realized by the coaxial arc plasma gun at a substrate temperature of 550 °C in ambient hydrogen. X-ray diffraction (XRD) measurement with high intensity X-ray from synchrotron radiation (SR) indicated the presence of diamond crystallites with diameters of less than 5 nm. It became clear that the resultant films have excellent properties. A root-mean-square roughness was 0.2 nm. The $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ was estimated to be 64 % from the X-ray photoemission spectroscopy (XPS) with SR. In order to investigate the film deposition process, time-resolved photographs of arc plasma in the film growth were taken using a high-speed ICCD camera equipped with narrow-bandpass filters. C⁺ ion, C atom and C₂ dimer emissions arrived at the substrate surface, and C⁺ emission was the strongest. C⁺ ion, C atom and C₂ dimer might have some roles on the UNCD growth. C⁺ ion might be the most supersaturated and have the most important role among those carbon species. We believe the keys to the UNCD growth are the supply of high energetic carbon species with a high density to the substrate and atomic hydrogen existence during the growth.

Comparison of DLC and UNCD/a-C:H^{*1}

	DLC(a-C:H)	Non-hydrogenated DLC(a-C)	UNCD/a-C:H
Method	CVD	Sputtering, AIP	CVD, PLD, a coaxial arc gun (this study)
Structure	amorphous	amorphous	nanocrystalline/amorphous
Hetero-growth	easy	easy	easy
Thermal stability	300°C	400°C	800°C (at least)
Hardness (GPa)	10-25	12-70	23
Modulus (GPa)	100-200	100-500	194
Smoothness	excellent	excellent	excellent

*1 UNCD/a-C:H: UNCD crystallites with diameters less than 10 nm are surrounded by a a-C:H matrix.

Study state of UNCD

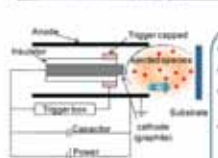
	CVD	PVD
Research on UNCD	very active	few
Growth rate	2.5 nm/min	400 nm/min
Substrate temperature	700 - 1100 °C	550 °C

In our previous study, we succeeded in growing UNCD/a-C:H by pulsed laser deposition (PLD).

1. Han, T., Yoshitake, T., Fukuyama, H., Kato, M., Nakura, M., Kawano, K., Nagayama, K. Diamond Report Mater. 10 (2005) 943

In this study, we employed a coaxial arc plasma gun for growing UNCD/a-C:H films. We suggest the coaxial arc plasma gun or a new condition for growing UNCD/a-C:H films.

A coaxial arc gun



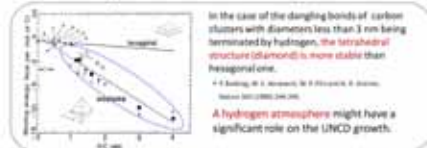
Operation image



Specifics

- Few droplets.
- The ejected species are mainly ions.
- The crystallinity is enhanced due to highly energetic ion species.
- The supersaturated condition with highly energetic species can be realized in pulsed process.
- The growth rate reaches 400 nm/min. (in this study)

Theoretical prediction of UNCDs growth



The nucleation of diamond crystallites in the a-C matrix can be obtained by direct pure carbon ion bombardment with 1000 eV.

The highly energetic ion species might be important for growing UNCDs.

Aim: We attempt to grow UNCD/a-C:H films in a hydrogen atmosphere by a coaxial arc plasma gun using a graphite target, and consider the UNCD growth by the observation of the film deposition.

Experiment

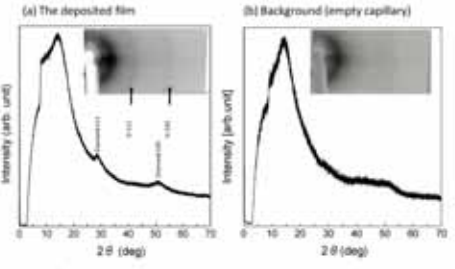
Condition

- Target: Graphite
- Substrate: Si
- Temperature: 550 °C
- Repetition rate: 5 Hz
- Number of pulse: 300 pulse
- Depo. speed: 1.46 nm / pulse
- Capacitance: 720 μF
- Voltage: 100 V

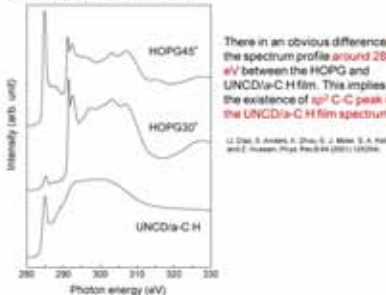
Analysis techniques

- XRD (SAGA-LS, BL15)
- AFM
- Nano Indenter
- FTIR
- NEXAFS (SAGA-LS, BL12)
- Photoemission spectroscopy (SAGA-LS, BL12)

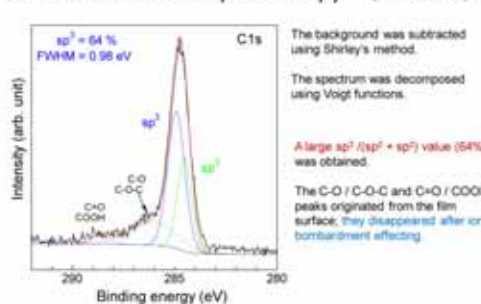
XRD



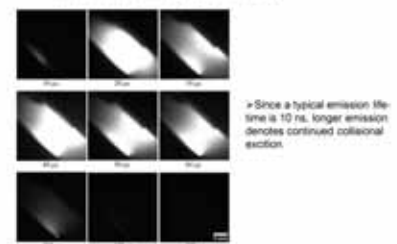
NEXAFS (SAGA-LS, BL12)



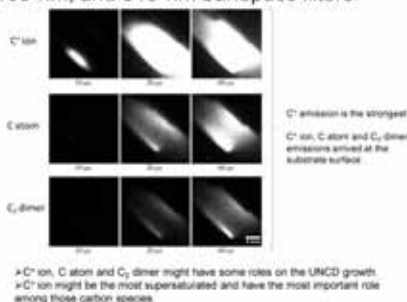
SR - Photoemission spectroscopy (SAGA-LS, BL12)



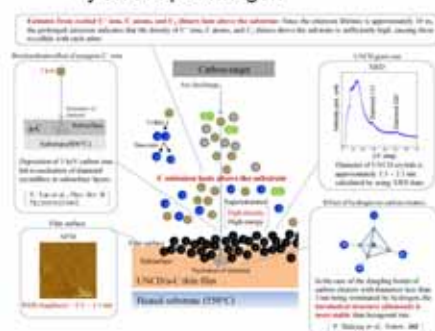
Time-resolved photographs without bandpass filters



Time-resolved photographs with 394-nm, 468-nm, and 515-nm bandpass filters



Consideration of UNCD growth by an arc plasma gun



Conclusion

- We succeeded in growing UNCD/a-C composite films by the coaxial arc gun.
 - A large $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ value (64 %) was obtained. → This might be attributed to the existence of UNCD crystallites in the film.
 - Based on previous reports and this experimental results, the UNCD growth mechanism for PLD was considered.
 - UNCD crystallites are generated at the subsurface rather than film surface.
 - The RMS roughness was 0.2 nm, extremely smooth.
 - Energetic species bombardment effect (subsurface growth).
 - Dangling bonds termination with hydrogen atoms for small-size carbon clusters → Tetrahedral structure is energetically stable.
- We believe that the keys to growing UNCDs are moderate hydrogenation, the highly energetic carbon species with the supersaturated condition provided by the coaxial arc gun.

Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure and X-ray Photoemission Spectroscopies of Nitrogen-doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Films

S. Al-Riyami, S. Ohmagari, T. Yoshitake, R. Ohtani¹, H. Setoyama¹, E. Kobayashi¹, and K. Nagayama
Kyushu University, ¹SAGA-LS

Nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond (UNCD)/hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) composite films were deposited on Si substrates at a substrate temperature of 550 °C by pulsed laser deposition using a graphite target. The ambient pressure was fixed to be 53.3 Pa and the nitrogenation of the films was controlled by the inflow ratio between the hydrogen and nitrogen gases. The chemical bonding structure was studied by near-edge X-ray absorption fine-structure (NEXAFS) and X-ray photoemission spectroscopy (XPS). The $sp^3/(sp^3+sp^2)$ ratio of the 9.7 at.% nitrogen-doped films was estimated to be 59 % from the peak decomposition of the XPS spectrum as shown in Fig. 1. The full-width at half-maximum of the sp^3 peak was 0.9 eV. This small value is specific to UNCD/a-C:H films.⁽¹⁾ The NEXAFS spectra showed that the π^* peaks shift toward higher energies with the increase in the nitrogen content. Further details will be shown in the presentation.

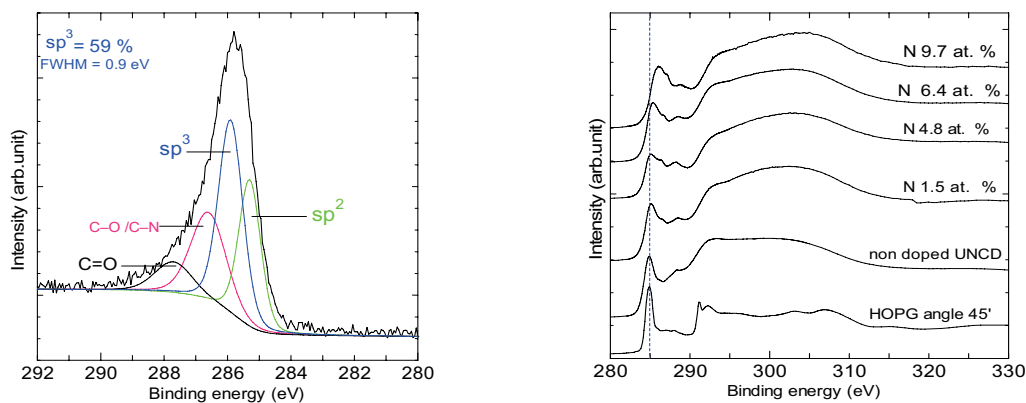


Fig. 1 Typical XPS Spectrum of nitrogen-doped films. Fig. 2 NEXAFS spectra of nitrogen-doped UNCD/a-C:H films

(1) T. Yoshitake, A. Nagano, S. Ohmagari, M. Itakura, N. Kuwano, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, and K. Nagayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 020222.

Background and Aim

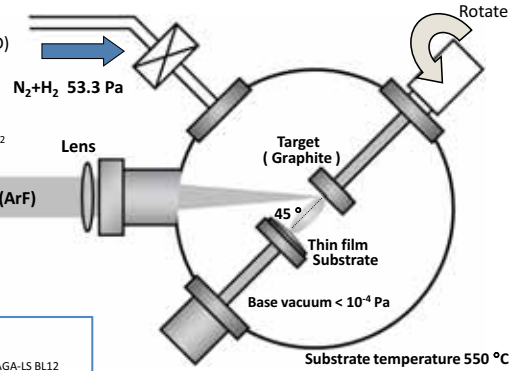
It has been known that nitrogen-doping for diamond is ineffective for realizing *n*-type conduction because nitrogen in diamond forms a deep donor level. For amorphous carbon, the electrical conductivity is difficult to be controlled although the *n*-type conduction is realized, by the nitrogen-doping. On the other hand, it has recently been reported that nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond (UNCD)/hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) composite films possess *n*-type conduction with high electrical conductivities [1]. The nitrogen-doping effects on UNCD/a-C:H, which are apparently different from those on diamond and amorphous carbon, are of interest from physical viewpoint. In this study, the chemical bonding structures of nitrogen-doped UNCD/a-C:H films were investigated by near-edge X-ray absorption fine-structure (NEXAFS) and X-ray photoemission spectroscopy (XPS).

Experimental

Pulsed Laser Deposition (PLD)

Wavelength : 193nm
Energy: 100mJ
Irradiation area: 2mm²
Repetition Rate: 50Hz

Excimer Laser (ArF)



Structural evaluation

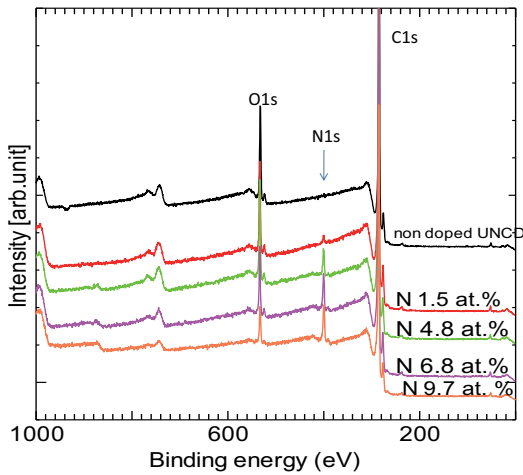
NEXAFS
XPS and SR-PES
Raman spectroscopy
FTIR

Electrical conductivity
Van der Pauw method

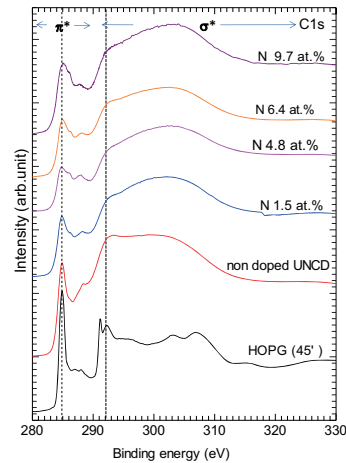
Target
Graphite

Substrate
Quartz
n-Si(100)

XPS C1s survey spectrum of non doped UNCD and nitrogen -doped UNCD



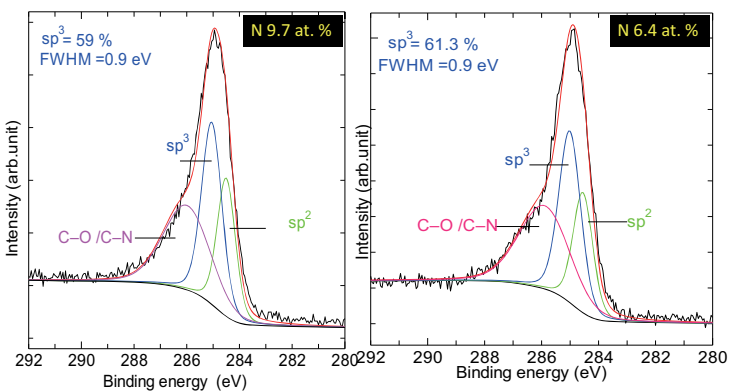
NEXAFS spectra of nitrogen-doped UNCD/a-C:H films



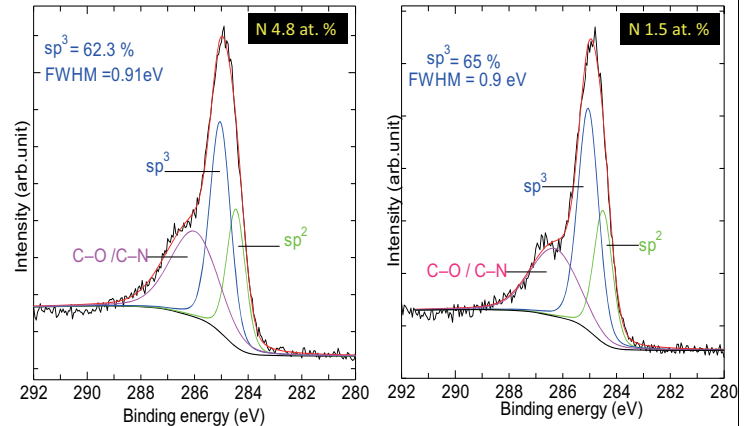
NEXAFS spectrum :

- The π^* peak was broadened with the nitrogen content.
- The σ^* C-C peak was broadened with the nitrogen content. This might be due to the overlapping of σ^* C-N peak whose position is extremely close to that of σ^* C-C peak.

Typical XPS C1s Spectrum of nitrogen-doped films



Typical XPS C1s Spectrum of nitrogen-doped films



Estimation of sp^2 and sp^3 value by NEXAFS or XPS

The sample	sp^2 %		sp^3 %
	NEXAFS	XPS	XPS
9.7	53	41	59
6.4	51.3	38.7	61.3
4.8	51	37.7	62.3
1.5	46	35	65
0	58	32	68



sp^2 values were increased with increasing nitrogen contents

Summary :

1. From the decomposition of the XPS spectrum:

- The $sp^3 / (sp^3 + sp^2)$ value of the non-doped films was estimated to be 68 % [2].
- It gradually decreased with the nitrogen content in the films.
- The full-width at half-maximum of the sp^3 peak was 0.9 eV. The small value is specific to UNCD/a-C:H films [3].

2. From the NEXAFS spectrum :

- The π^* peak was broadened with the nitrogen content.
- The σ^*C-C peak was broadened with the nitrogen content. This might be due to the overlapping of σ^*C-N peak whose position is extremely close to that of σ^*C-C peak.

References:

- [1] S. Bhattacharyya, O. Auciello, J. Birrell, J. A. Carlisle, L. A. Curtiss, A. N. Goyette, D. M. Gruen, A. R. Krauss, J. Schlueter, A. Sumant, and P. Zapol, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1441 (2001).
- [2] T. Yoshitake, A. Nagano, M. Itakura, N. Kuwano, T. Hara, and K. Nagayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) L936.
- [3] T. Yoshitake, A. Nagano, S. Ohmagari, M. Itakura, N. Kuwano, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, and K. Nagayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 020222.

地球表層物質のナノレベル現象

宇都宮 聡 (九大院・理・化学)

地球表層は比較的に低温であるために、ナノサイズの天然鉱物が安定に存在すると考えられている。これらのナノ結晶は、表層環境条件下で生成、溶解、吸着、凝集、拡散、などの現象をナノスケールでおこし、環境問題となる有害元素の挙動を支配することが多い。本報告では、これまでに透過型電子顕微鏡を用いて行った、地球表層物質の観察から明らかになった様々なナノスケール現象を紹介する。

(1) 金鉱床の鉄硫化物中に存在する微量金属の固溶とナノ結晶の関係をEMPA、SIMS、TEM (Zコントラスト法) を用いて解析し、金の場合、pyrite中の溶解限界線がAsの濃度に比例して存在し、その限界線より高濃度では金がナノ結晶で存在することを明らかにした。また、これらナノ粒子の熱挙動をTEMその場観察から、Oswald ripening現象が見られ、その粗粒化曲線は金の溶解曲線よりも低温側にシフトし、この現象の強いマトリックス依存性が明らかになった。

(2) 地下水帯中のナノサイズ粒子は有害金属と結合して安定なコロイドとして遠隔まで拡散される。Mayak, RussiaとNevada Test Site (NTS) の地下水帯の系統的分析から、Mayak遠隔に拡散されたPuが非晶質球状の(水)酸化鉄ナノ粒子上にUと同じ分布で存在することが分かった。また、NTSではCs uranate、Co-Cr-Fe-Ni-Mo金属集合体、ウラニル鉱物

(Na-boltwoodite、oxide hydrates) がナノサイズで存在し、異種の放射性核種に対して、異なる相のコロイドが拡散プロセスを支配していることが示唆された。

他に(3) 電子・イオンビームを用いた鉱物の放射線損傷プロセスその場観察、(4) 鉄酸化物ナノ結晶の有害金属取り込み機構、に関して発表を行う。

原子・ナノレベル現象が支配する表層環境

無機反応化学 稲木 圭 宇都宮 聡

E-mail: utu@chem.rc.kyushu-u.ac.jp

INTRODUCTION

ナノスケールの物質は地球表層(大気圏、水圏、地圏表層部)に普遍的に存在する。その存在形態、また原子・ナノスケールで起こっている現象は、地球表層における反応を支配し、環境へ影響を与える一つの重要な要因となっている。特に有害元素の挙動、反応プロセス、ナノスケールの物質との相互作用を精度よく理解することは、表層で起きている環境問題に対して適切に対応するために非常に重要な基礎である。そのため、我々は、現在の環境問題に密接に関係している現象、地球初期の表層環境、などを原子・ナノレベルで実験や分析によるアプローチから調べて、マクロな、かつ一般論へ拡張することを目指している。

<グループの特色>

その① 多角的分析アプローチ(ICP XRF, XPS, XRD, SEM, EMPA, NanoSIMS等)。とくに原子・ナノレベルでの直接観察・分析(高分解能TEM, STEM)を特長としている。

その② 全世界にまたがる共同研究ネットワーク。

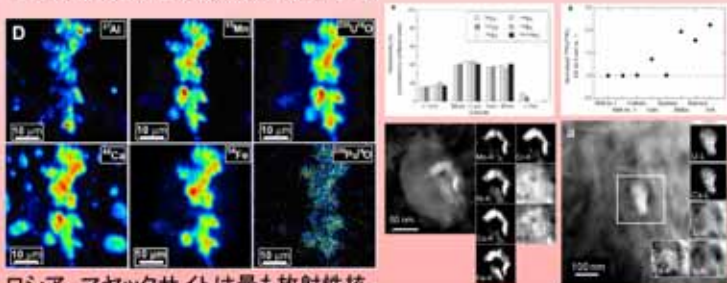
過去5年間の共著者研究機関

Univ. Paris VI, CEA France, CAMECA, U of Manitoba, U of Michigan, Washington State Univ, Moscow State Univ, Oak Ridge National Lab., Argonne National Lab., Univ. Copenhagen, Univ. Cataluna Spain, Univ. Chile, Univ. Wisconsin, Univ. Puerto Rico, Curtin Inst. of Technol., Univ. Sci. Technol. of China, Lawrence Livermore Natl. Lab., Univ. of Tokyo, U of Nantes, Russian Academy of Science, Natl. Inst. Occup. Health Denmark, Pacific Northwest National Lab., FZ Juelich, Inst. Radiochem. Germany

地下水帯中のナノ粒子 ~コロイド~

天然の地下水帯中に存在する無機・有機のナノ粒子はコロイドとよばれ、①その高い比表面積、②バルクとは異なる熱力学的特性、③間隙水中での安定性とその移動という性質から、吸着した有害元素を遠隔地に拡散させる最も重要な原因のひとつである。

これまでの研究では、天然の系で遠隔に運搬されたコロイドに対しては、分級した後にバルク化学分析をするのが通常であったが、我々は、Far-fieldに存在するコロイド粒子を詳細に分析して、アクチナイド、フィッシュンプロダクト、有害元素の存在形態を明らかにした。



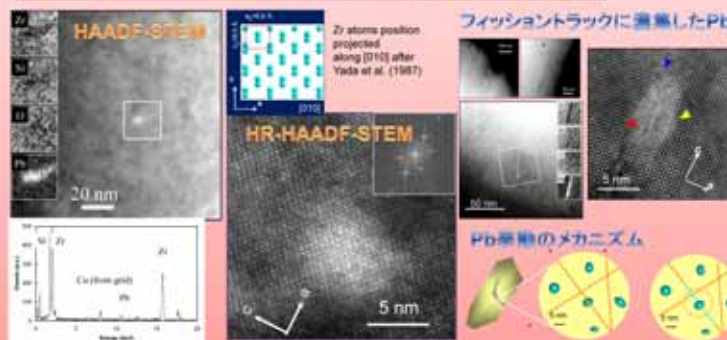
ロシア、マヤックサイトは最も放射性核種に汚染された場所である。プルトニウムは非晶質鉄のコロイドに吸着された状態で、地下水帯を遠隔まで到達する。

アメリカ、ネバダにある核実験場の地下水に存在するコロイド。潜在的なフィッシュンプロダクトは別々の相のコロイドで存在していた。

Zircon, ジルコン中の鉛存在状態

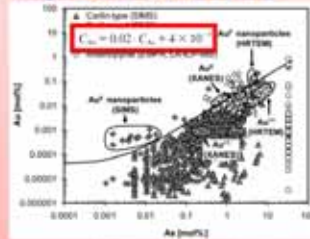
- 地質年代決定
- 高レベル放射性廃棄物固化セラミックスとして期待

目的: ジルコン中の微量元素Pbの存在状態、挙動を知る

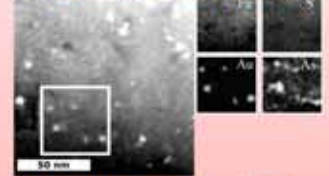


金属鉱床硫化物中のナノ粒子とその熱安定性

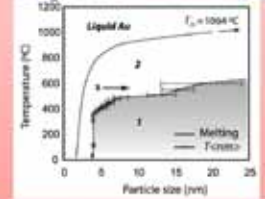
FeS₂中のAsとAuの相関関係



FeS₂中のAuNPとAs分布の関係



FeS₂中AuNPコースニング曲線



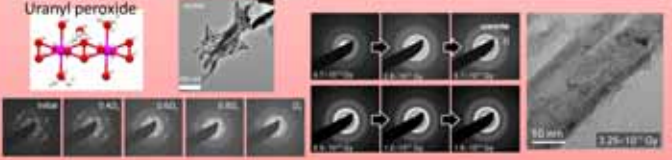
FeS₂中有害重金属ナノ粒子



量子ビームと地球表層物質の相互作用

放射性廃棄物中に必ず残存する、長半減期をもつ放射性元素は、地質学的なタイムスケールでα線、β線、γ線放射を起こすため、結晶質固体として地層処分を検討した際、我々の未来の地球表層環境に重大な影響を与える。そのため、結晶質固体またその近傍の結晶がどの程度放射線に耐えられるか?という知見が必要になる。電子ビーム、イオンビームなどの量子線を発生させる装置は、線量率を変化させて、数千万年かかる反応を数分、数時間でシミュレーションすることができる。われわれは電子顕微鏡の中で量子線と結晶の相互作用を原子、格子レベルで、その場観察、分析を行った。

ウラン6価鉱物中の非晶質化、ナノ結晶化プロセス

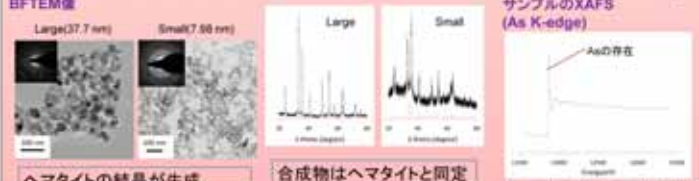


鉄ナノ粒子-有害重金属反応機構~サイズ依存性~

鉄酸化物は地球表層に普遍的に存在し、有害重金属との高い親和性を示し、その挙動を支配する。また、ナノ粒子として存在する傾向があり、その特性のサイズ依存性を解明する必要がある。本研究ではヘマタイト(α-Fe₂O₃)ナノ粒子の物理化学的特性及び取り込み機構のサイズ依存性を明らかにする。

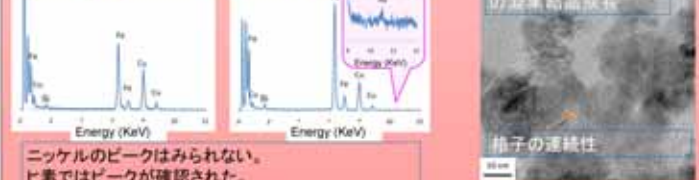
ヘマタイトは重金属を含む系で合成をおこなっても自形の結晶が得られることが明らかになった。また、それらの共沈サンプルでEDSの測定からヒ素の取り込みは確認されたが、ニッケルにおいては確認されなかった。また、XAFSの結果よりヒ素は+3価の状態に取り込まれている。

サイズの異なるヘマタイトナノ粒子のヘマタイトのXRDパターン



ヘマタイトの結晶が生成 合成物はヘマタイトと同定

ニッケル及びヒ素共沈サンプルのEDS



ニッケルのピークはみられない。ヒ素ではピークが確認された。

アパタイトと水溶性鉛の相互作用によるナノスケール現象

上石 瑛伍・宇都宮 聡 (九大院・理・化学)

ハイドロキシアパタイト($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, HAP)は骨や歯の構成成分であり重要な生体鉱物である。また、アパタイトはPbなどの有害金属を固定する性質を持つ。これは、アパタイト内のCaイオンと金属イオンの置換や、アパタイトの溶解によって供給されるリン酸によって金属イオンが難溶解性の層へと取り込まれるため起こる。本研究ではアパタイト-Pb間相互作用による反応界面近傍のナノスケール現象を解明するため、 $\text{pH} = 5.0$ 、室温、硝酸鉛溶液中 (2 mM) で合成粉末HAPと単結晶の天然フルオロアパタイト

(($\text{Ca}_{4.915}\text{Na}_{0.014}$)($\text{P}_{3.029}\text{Si}_{0.010}$) $\text{O}_{12}(\text{F}_{0.930}\text{Cl}_{0.098}$), FAP)の溶解実験を行った。

断面透過電顕法から、FAP表面でCaが選択的に溶脱すること、Pbは二次鉱物として固定されることが明らかになった。また、その層においてCa-Pbイオン交換機構が起こっていなかった。また、HAP表面においてはb軸方向にエピタキシャルに成長しているPb二次鉱物の生成がみられた。このPb二次鉱物は粉末X線回折の結果からハイドロキシピロモファイト($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, HPY)であると同定された。このHPYには異なる2つの生成メカニズムがみられた。一つは、HAPの溶解によって反応溶液全体がHPYに対して飽和状態になったためHAP上にHPYが生成するメカニズム、もう一つは、HAPの表面でHAPの溶解の後即座にHPYが生成するメカニズムである。また、生成したHPYは30日間の反応においても安定に存在し徐々に成長する様子が見られた。

これらの結果により、パイロモファイトの生成メカニズムのアパタイトの結晶面に対する依存性や生成したパイロモファイトの成長といったアパタイトによる鉛固定のメカニズムが明らかになった。

Apatiteと水溶性鉛の相互作用によるナノスケール現象

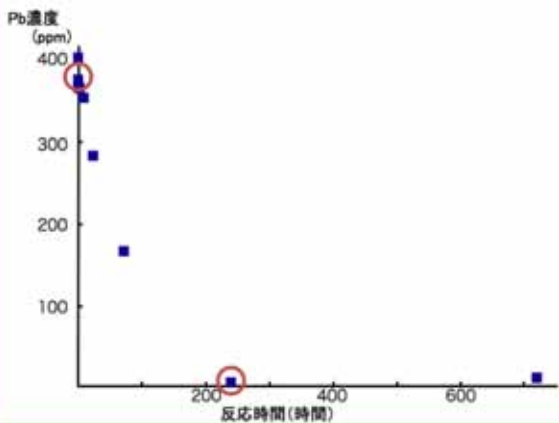
九州大学理学部化学科

上石 瑛伍・宇都宮 聡

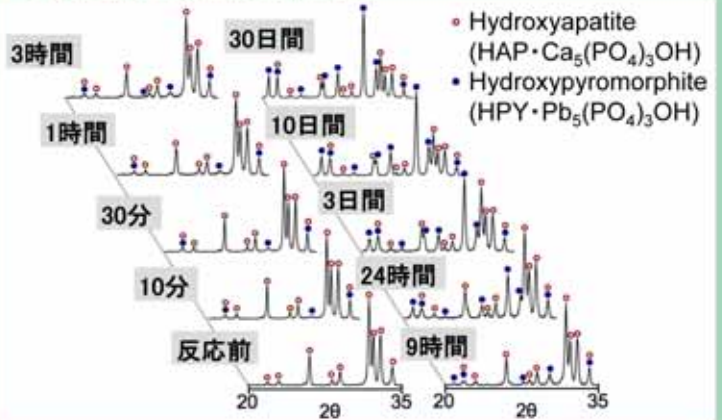
Introduction

Apatite($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F,Cl,OH}$)は鉛などの有害金属イオンの固定する性質があり、環境浄化への利用のために研究が行われてきた。また、hydroxyapatiteは骨や歯の構成成分であるため重要な生体鉱物の一種である。したがって、生体内に鉛が吸収されると骨中のapatiteによって鉛が骨に貯蔵され長期間にわたり人体に影響を受ける。このように、apatiteと鉛の相互作用を理解することは環境浄化への利用のため、また生体内での鉛イオンの挙動を知るために重要である。今回、apatiteと水溶性鉛の固-液界面におけるナノスケール現象を理解するため硝酸鉛水溶液中でのapatiteの溶解実験を行い、透過型電子顕微鏡、X線回折、原子吸光法で分析を行った。

原子吸光法による鉛イオンの定量

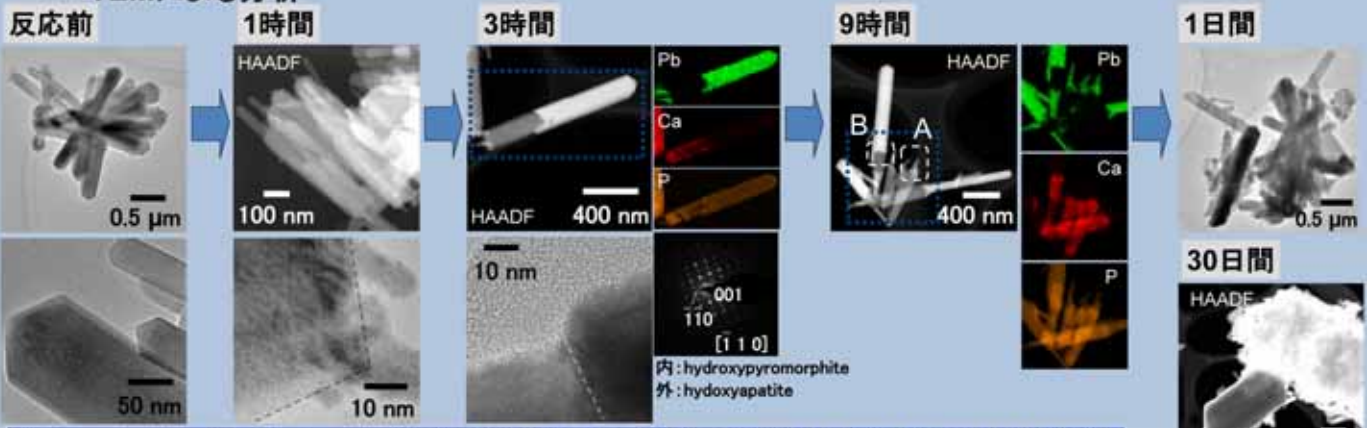


XRDによる時間分解同定



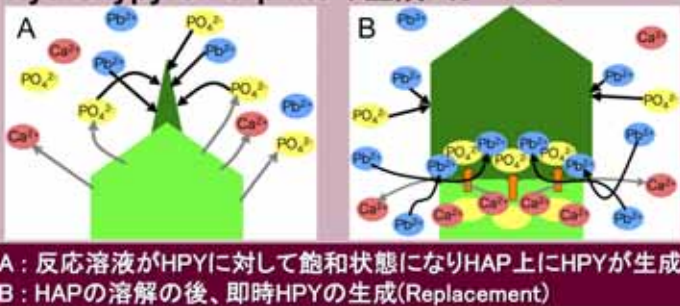
溶液中の Pb^{2+} はhydroxypyromorphiteの生成によって固定
 固定化反応は即座に(10分)開始し10日間ですべての Pb^{2+} が固定された

TEMによる分析



Hydroxypyromorphiteはhydroxyapatiteのb軸方向のみにエピタキシャルに生成(結晶面に対する選択性)
 Hydroxypyromorphiteの2つの生成メカニズム

Hydroxypyromorphiteの生成メカニズム

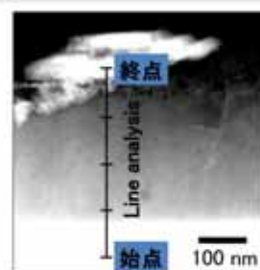


Summary

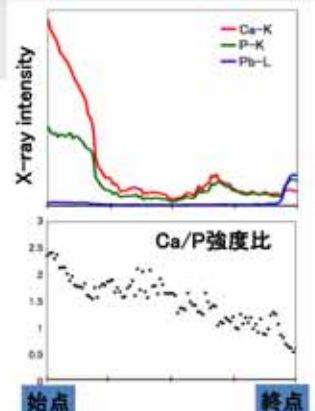
- HAPはPb溶液中で即座にHPYを生成する。
- HPYの生成には2つの生成メカニズムがある。
- HAPによるPbの固定はHPYの成長(微小結晶の溶解)によって進行する。
- HAPの長期間の反応(30日間)においてもHPY以外の生成物はなく、固定化されたPbは安定に存在する。
- FAP表面でCaの選択的溶脱が起こる。
- Pyromorphiteのエピタキシャルな生成はHAPのb軸方向のみにみられ、apatiteの結晶面に対する選択性がある。

単結晶fluorapatiteの

断面TEM法分析



Caの選択的溶脱の可能性



Conclusions

生体内のapatiteは本実験で使用したようなナノ結晶で存在しており、そこでpyromorphiteが生成するとその形状の不調和性から特異な反応性や性質を発現する可能性がある。

Pyromorphiteのエピタキシャルな生成はapatiteの結晶面に対する選択性を持ち、これを利用してより効率的なPbの回収に応用可能である。

一度pyromorphiteとして固定化されたPbは安定に存在する。