

# ベリリウム金属間化合物の化学状態分析の解析にはじめて成功

向井 啓祐\*<sup>1</sup> 笠田 竜太\*<sup>2</sup> 藪内 聖皓\*<sup>1</sup> 小西 哲之\*<sup>1</sup> 金 宰煥\*<sup>3</sup>  
*Mukai Keisuke Kasada Ryuta Yabuuchi Kiyohiro Konishi Satoshi Kim Jae-Hwan*

中道 勝\*<sup>3</sup>  
*Nakamichi Masaru*

## 1. はじめに

ベリリウム (Beryllium: Be) は原子番号 4 の非常に軽い金属で、高融点、高剛性、高熱伝導率等優れた性能をもつことが知られています。現在、航空宇宙産業における構造材や携帯電話等の電子部品、医療用機器における X 線透過窓等、幅広い産業分野で Be やその金属間化合物 (2 種類以上の元素で構成され、元の単体元素とは異なる結晶構造を持つ化合物) が利用されています。また、非常に低い中性子吸収率を持つことから、新しいエネルギー源として期待される核融合炉では、プラズマに対向するアーマー材や (n, 2n) 反応によって炉内中性子を増やす中性子増倍材としての利用が検討されています。一方、Be の粉塵やヒュームは吸入によって人間の呼吸器に影響を及ぼすため、製造には作業場の大气濃度を抑制する設備や厚生労働大臣の許可が必要となります。

ベリリウム化合物が高温で使用される場合、高い温度での化学的安定性が重要な特性となります。例えば、核融合炉内の高温環境で中性子増倍材として使用される場合、冷却水損失事故が発生した際に固体のベリリウム化合物が水蒸気で酸化 ( $\text{Be(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{BeO(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$ ) され、その結果、炉内で水素ガスが発生することが懸念されます。現在、この高温酸化反応を抑制するために、Be と遷移金属元素から構成されるベリリウム金属間化合物 (ベリライド) の研究開発が国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構を中心に進められています<sup>1-3)</sup>。新材料開発において、走査型電子顕微鏡による微細構造観察やマッピングによる観察や相分析は不可欠な

手法となりますが、軽元素の Be は X 線発光効率が極めて低く、従来の実験室レベルの手法では X 線発光スペクトルの詳細な分析や化学状態の分析は困難とされてきました。本研究では、電子プローブマイクロアナライザー用に近年開発された軟 X 線発光分光器 (Soft X-ray Emission Spectroscopy: SXES)<sup>4)</sup> を用いて、ベリリウム金属間化合物の価電子構造解析及び化学状態分析を行いました。本稿では、2019 年 3 月にアメリカ化学会の学術誌 *ACS Applied Energy Materials* に掲載された研究成果を紹介し<sup>5)</sup>。また、SXES の技術開発については本誌 2014 年 6 月号 (No. 722) の「キーマテリアルの高分解能顕微状態分析技術の開発—電子顕微鏡でのリチウム分析の実現—」<sup>6)</sup> をご参照ください。

## 2. 軟 X 線発光分光 (SXES)

図 1 に今回測定に用いた電子プローブマイクロアナライザー JXA-8500F に搭載された SXES の写真を示します。本装置では、価電子が内殻電子準位へと遷移する際に放出される特性 X 線を回折格子で分光し、高感度 X 線 CCD カメラによって検出します (図 1 下の模式図を参照)。SXES の特徴は従来法の波長分散型分光器 (Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy: WDS) を超える非常に高いエネルギー分解能 (0.2~0.3 eV) で紫外~軟 X 線領域の発光を検出できることです。測定エネルギー範囲は 50-210 eV であり、Li (約 54 eV)、Be (約 109 eV)、B (約 185 eV) 等の軽元素の K 発光をカバーしています。また、SXES は軽元素分析ができるだけでなく、その高エネルギー分解能を活かし、走査型電子顕微鏡

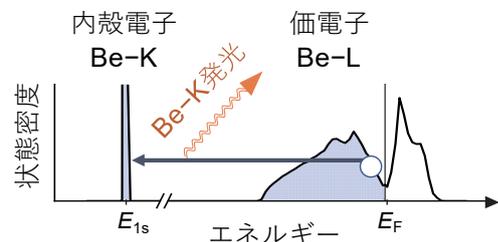


図1 電子プローブマイクロアナライザーに搭載された軟 X 線発光分光器 (SXES) と軟 X 線発光の模式図。E1s と EF はそれぞれ、内殻中心準位とフェルミ準位を示す

で試料の化学状態分布を調べることができます<sup>7,8)</sup>。

測定試料には、量子科学技術研究開発機構・六ヶ所核融合研究所にてプラズマ焼結法<sup>9)</sup>で製造されたベリリア (BeO)、Be-Ti 及び Be-V 組成のベリライド試料、及び水蒸気酸化を施した Be<sub>12</sub>V 試料を用いました。水蒸気酸化処理は 1,000 °C で 24 時間、15% H<sub>2</sub>O/Ar の環境下で行われました。また、密度汎関数理論に基づく第一原理計算により、ベリリウム化合物中の各元素の部分状態密度 PDOS (Partial Density of State) を計算しました。Be の 2p 軌道はガウス関数 (半値全幅: 0.5 eV) によって畳み込みを行い、実験軟 X 線スペクトルとの比較によって、ピークの同定を行いました。

### 3. ベリリウム化合物の価電子構造解析

図 2 は SXES によって得られたベリリウム金属とベリリウム金属間化合物 (Be<sub>12</sub>Ti と Be<sub>12</sub>V) の Be-Kα スペクトルと計算スペクトルを示します。Be-Kα の最大強度位置に大きな変化は見られないものの、金

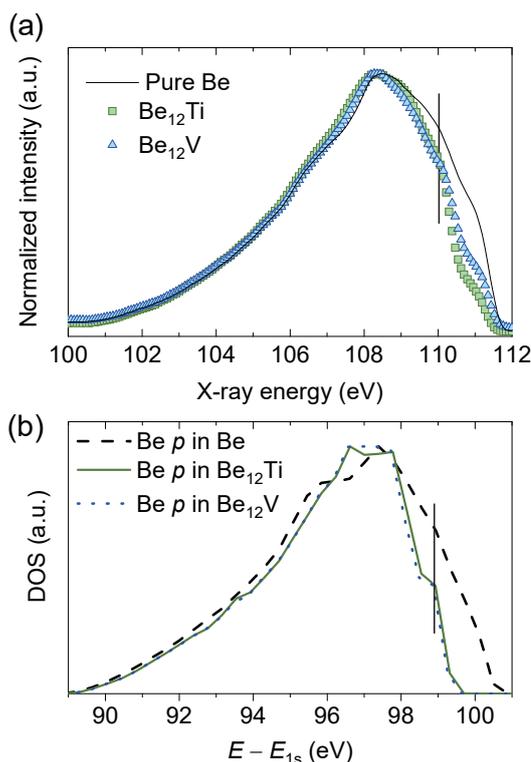


図 2 ベリリウム金属とベリリウム金属間化合物の Be-Kα スペクトル (a) と状態密度計算による理論スペクトル (b)。黒色縦線はショルダー位置を示す

属 Be と比較して高エネルギー側で X 線強度が大幅に低下していることが確認されました。また、ベリライド試料では 110 eV 付近にショルダーが発現しました。この軟 X 線スペクトルは状態密度計算で得られたスペクトルとよく一致しており (図 2 (b)), フェルミ準位近傍のショルダーは遷移金属の 3d 軌道との混成によって生じることが示唆されました。一方、理論スペクトルは実験波形と比較してエネルギーが 10% 程度過小評価されました。この計算におけるエネルギーの過小評価は交換相関汎関数の選択によって改善されると考えられます。

図 3 はベリリア試料と Be<sub>12</sub>V 試料の実験 Be-Kα、並びにこれらの計算スペクトルを示しています。ベリリアからの軟 X 線スペクトルは内殻準位の化学シフトにより、ピーク位置が 4 eV ほど低エネルギー側に移動し、88.5 eV や 117.5 eV に新たな小ピークが確認されました。理論スペクトル (図 3 (b)) との比較の結果、このシフトが化学シフトによって生じること確認し、低エネルギー側の新ピーク (E=88.5 eV) は BeO 中の Be 2p と O 2s の混成に起

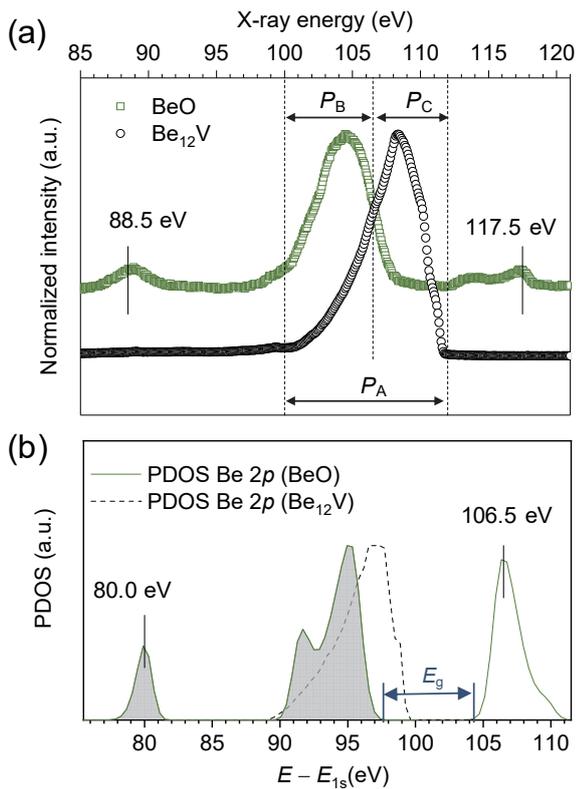


図3 ベリリウム金属間化合物  $\text{Be}_{12}\text{V}$  とベリリア  $\text{BeO}$  の軟 X 線スペクトル (a) と状態密度計算による理論スペクトル (b)。塗りつぶされた領域は電子の占有を示し、 $E_g$  はベリリアのバンドギャップを示す

因することが確認されました。また、前述の 10% 過小評価を考慮すると、117.5 eV のピークは伝導帯に位置するピークと同定されます。これは顕微鏡観察中に、電子線照射によって伝導体に励起した電子の内殻遷移に起因すると考察されます。ここで、Be-K 発光全体 (100-112 eV) の積分強度を  $P_A$ 、100-106.5 eV の積分強度を  $P_B$ 、106.5-112 eV の積分強度を  $P_C$  と定義し (図 3(a))、次項ではこの電子構造情報を元に化学状態マッピングを実施しました。

#### 4. 化学状態分布の解析

高温水蒸気酸化させた  $\text{Be}_{12}\text{V}$  試料断面の化学状態分布解析を実施しました。1 ピクセルのサイズを  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  とし、加速電圧 15kV で  $40 \times 32$  (合計 1280 ピクセル) の面スキャンを実施しました。

図 4 は水蒸気酸化試料の電子顕微鏡観察像、WDS 又は SXES による元素 / 化学状態マッピングの結果を示します。WDS による元素マッピングから、この試料表面には数ミクロンの酸化皮膜が生成していることが確認できます。また、V リッチな金属間化合物相や Cu 不純物の存在も確認できます

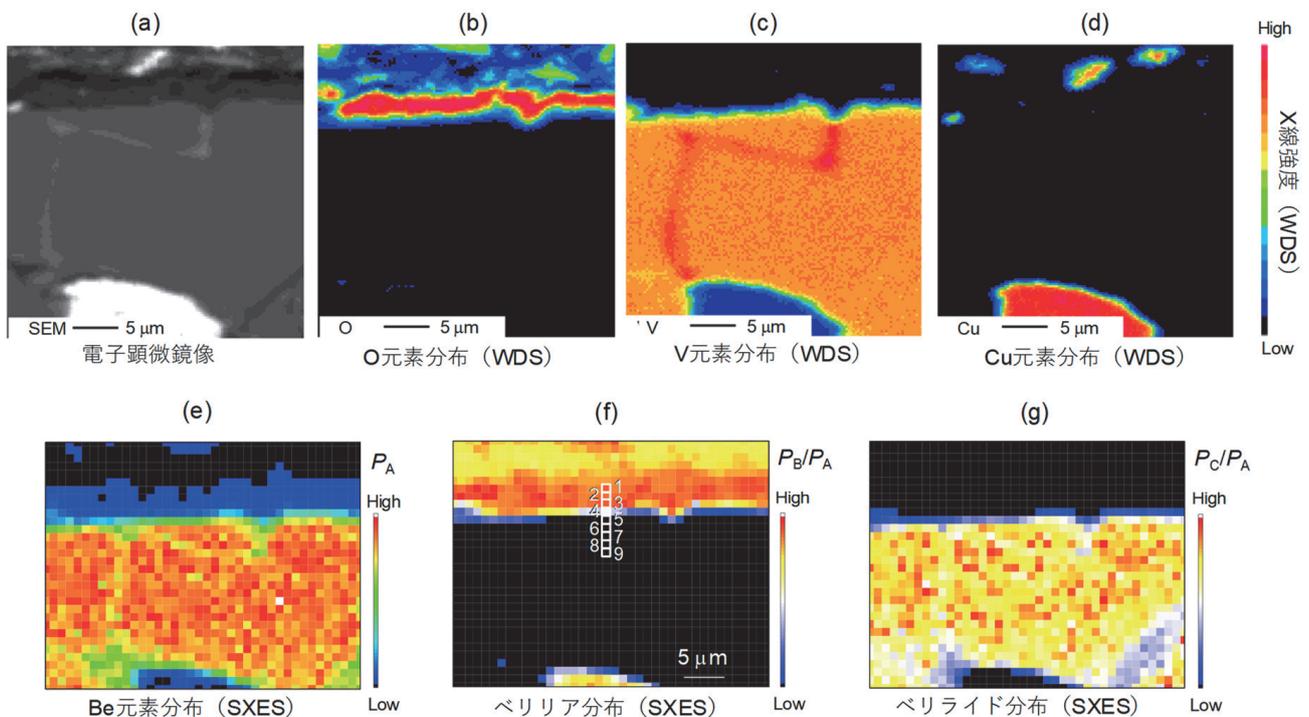


図4 水蒸気酸化した  $\text{Be}_{12}\text{V}$  ベリライド試料断面の電子顕微鏡画像 (a)、WDS による O の元素分布 (b)、V の元素分布 (c)、樹脂からの Cu 不純物 (d)。SXES による  $P_A$  分布 (e)、 $P_B/P_A$  分布 (f)、 $P_C/P_A$  分布 (g)。(e)、(f) と (g) は、ベリリウム元素分布、ベリリア相分布とベリライド相を示す

(図4(c), 4(d))。この酸化皮膜と垂直方向(測定位置は図4(f)参照)の線スキャン結果を図5に示します。測定点2-4では主にベリリア相のピークが、測定点6-9ではベリライド相のピークが、測定点5では両方のピークが確認されました。P<sub>A</sub>分布、P<sub>B</sub>/P<sub>A</sub>分布、P<sub>C</sub>/P<sub>A</sub>分布はそれぞれBe元素分布、ベリリア相分布、金属間化合物相分布を示しています(図4(e), 4(f), 4(g))。これらのマッピング結果は、表面で主にBeが酸化されBeO被膜が生成すること、そして試料内部におけるBe<sub>2</sub>V相の生成やBe<sub>12</sub>V金属間化合物相の残存を示唆しています。測定点2-4ではBe-K $\alpha$ のシグナル対ノイズ比が低く、その結果、酸化物被膜中のBe分布が低く表示されています(図4(e))。これはBeO相においてほとんどのBe価電子がOによって奪われた(Be<sup>2+</sup>にイオン化した)ことで、X線発光効率が大幅に低下したことに起因すると考えられます。このように、軽元素材料であっても、生成相のバルク電子構造が正確に把握できれば、WDS/SXES分析によって走査型電子顕微鏡内で簡便に相同定が可能となります。

## 5. まとめと今後の展望

本研究では、軟X線発光分光と状態密度計算により、核融合の中性子増倍材として利用されるベリリウム金属間化合物の価電子構造を明らかにしました。また、価電子構造情報をもとに、水蒸気酸化したベリライド試料の化学状態分布の解析にはじめて成功しました。本アプローチの特色はLi, Be, Bといった軽元素に対して有効な点であり、軽元素のミクロ分析を必要とする様々な分野、特にエネルギー材料の研究に波及効果があると期待しています。これまでの実験研究により、ベリライド金属間化合物は中性子照射耐性や水素同位体保持特性が金属Beから大きく変化することが知られています<sup>10,11)</sup>。化学結合や化学反応に参与する価電子構造の変化は、ベリライドの化学的特性に影響を与えている可能性があります。今後の研究では、実験と計算の両方のアプローチによって電子構造の変化が化学的特性に与える影響を明らかにし、更に高性能な機能性ベリリウム化合物の開発に貢献したいと考えています。

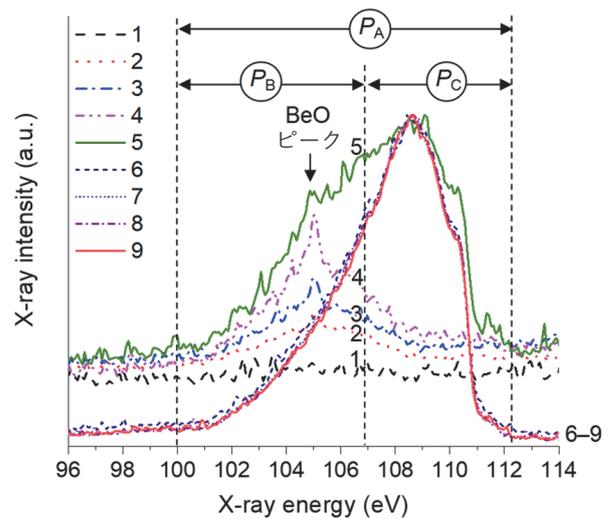


図5 水蒸気酸化したBe<sub>12</sub>V試料の測定点1-9における軟X線スペクトル。測定点は図4(f)を参照

## 謝辞

本研究は、京都大学エネルギー理工学研究所と東北大学金属材料研究所、量子科学技術研究開発機構の共同研究であり、ゼロエミッションエネルギー研究拠点(ZE)のサポートを受けて実施されました(課題番号: ZE31A-14)。

## 参考文献

- 1) M. Nakamichi, *et al.*, *Fusion Eng. Des.*, **98**, 1838-1842 (2015)
- 2) J. H. Kim, *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **438**, 218-223 (2013)
- 3) S. Konishi, *et al.*, *Nucl. Fusion*, **57**, 092014 (2017)
- 4) M. Terauchi, *et al.*, *J. Electron Microsc.*, **61**, 1-8 (2011)
- 5) K. Mukai, *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **24**, 2889-2895 (2019)
- 6) 寺内正己, *Isotope News*, **722**, 2-7 (2014)
- 7) 寺内正己, *et al.*, *表面科学*, **36**, 184-188 (2015)
- 8) R. Kasada, *et al.*, *Sci. Rep.*, **6**, 25700 (2016)
- 9) M. Nakamichi, *et al.*, *Fusion Eng. Des.*, **88**, 611-615 (2013)
- 10) M. Uchida, *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **307**, 653-656 (2002)
- 11) P. Kurinskiy, *et al.*, *Fusion Eng. Des.*, **88**, 2198-2201 (2013)

(\*1 京都大学エネルギー理工学研究所,

\*2 東北大学金属材料研究所,

\*3 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構  
核融合エネルギー部門)