実 験 室

高分解能放射光粉末回折測定用試料加熱装置の開発

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・材料物理学専攻 八島正知
物質・材料研究機構・物質研究所 田中雅彦

Masatomo YASHIMA and Masahiko TANAKA: Development of a Furnace for High-Resolution Synchrotron Powder Diffraction Measurements

Accurate crystal structural analysis at high temperatures is of vital importance in various fields of science and engineering. A new electric furnace has been designed and fabricated to collect the high-resolution synchrotron radiation powder diffraction data from materials at high temperatures up to 1900 K in air (Yashima and Tanaka: *J. Appl. Cryst.* **37**, 786 (2004)). We demonstrate that the present new furnace enables accurate determination of crystal structure and electron density distribution of the cubic calcium titanate perovskite at 1674 K in air.

1. はじめに

さまざまな科学技術分野や産業応用分野において、高温に加熱してある固体物質における結晶構造や相転移をその場観察することは重要である。^{1),2)} 結晶構造と相転移を研究するために高温X線粉末回折法がよく用いられている。しかし、ブラッグ-ブレンターノ光学系を用いた実験室系X線粉末回折計にはいくつかの問題点がある。(1) 角度分解能が低いことが原因で相転移点付近において小さなピークの分裂を捉えることができず、正確な格子定数を見積もることができないことがある。²⁾ そのため、見積もられる相転移温度の精度がきわめて低いことがある。²⁾ (2) ブラッグ-ブレンターノ光学系では試料の表面の平坦さが重要であるが、高温では試料の変形や焼結などのため平坦さが失われることがある。放射光を利用すればこのような困難さを克服することができる。放射光粉末回折法では平行光学系を用いることにより、高温において試料表面の平坦さが多少失われてもブラッグピークの位置はほとんど変化しない。また、通常の実験室系粉末回折計と違って、放射光粉末回折法では $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ によるピークの分裂が存在せず、ピークの幅もずっと狭くすることができる。¹⁾⁻⁴⁾ それゆえ多くの研究者が結晶構造、相変化および相転移を高温放射光粉末回折法により研究してきた。⁵⁾ さまざまなタイプの加熱装置⁶⁾⁻¹¹⁾が高温X線回折測定のために開発されてきたけれども、ほとんどの放射光粉末回折測定、特に高分解能測定は1000 K以下で行われてきた。この制限は試料の容器である石英ガラスチューブの使用限界温度が1000 K程度であることが主たる原因であると考えられる。1000 Kより高温での放射光粉末回折測定の例もいくつかあるが、電子密度分布まで求めた例はまったくといっ

てよいほど見受けられない。

我々は空气中1900 Kの高温まで高分解能($\delta d/d = 0.03\%$)放射光粉末回折プロファイルを測定するための新しい高温試料加熱装置を開発した。本記事では加熱装置の設計と開発のコンセプトおよび測定例を解説する。^{5),12)}

2. 試料加熱装置の設計

空气中1900 Kまでの高温に試料を保持して精密な高分解能放射光粉末回折データを測定するために、新しい試料加熱装置を設計し、製作した(図1、図2)。^{5),12)} 本加熱装置は回折データの強度ができるだけ高くなるように、試料の温度が均一になるように、また使いやすいうように設計されている。加熱装置は MoSi_2 ヒーターがついたセラミックス製の耐火物、水冷されているアルミのボディ、試料の高さを調整できて回転機構を有する試料ステージからなる。

図1 本研究で設計して製作した試料加熱装置の模式図。⁵⁾ (Schematic diagram of the new furnace designed and fabricated in this work.⁵⁾)

図2 放射光研究施設のBL-3Aに設置された新しい加熱装置の写真.⁵⁾ (Photograph of the new furnace installed at the BL-3A of the Photon Factory.⁵⁾)

MoSi₂ ヒーターは (1) 最高使用温度が高い, (2) 空气中で使用できる, (3) ミラー炉と比べて試料温度を均一にできる (4) LaCrO₃ ヒーターのような低温での劣化が無いなどの優れた特徴を有している. 試料加熱装置の光学系の再調整なしに, 試料を容易にすばやく交換できる. 入射 X 線が試料に到達し, 回折シグナルが加熱装置を出るまでの経路には熱シールドであるカプトンフィルムのみが存在している. そのため回折強度を落とさずに, しかも精密な構造解析ができるデータを得ることができる.

3. 高温放射光粉末回折測定とデータ解析

高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設のビームライン BL-3A¹³⁾ において高温放射光粉末回折測定を実施した. 二結晶モノクロメータにより, 単色化した波長 0.99945 Å の X 線をサジタル集光した. 開発した新加熱装置をビームライン BL-3A の三軸四円回折計¹⁴⁾ のゴニオメータに設置した (図1, 図2). この回折計を粉末回折計として利用した. 分解能を向上させ ($\delta d/d = 0.03\%$), バックグラウンドレベルを下げるために, 試料と検出器の間には Si (111) アナライザー結晶を設置した.

平行光学系, 平板試料, 反射法, 入射する X 線の角度を固定した 2θ スキャンにより, チタン酸カルシウムペロブスカイト (CaTiO₃) 粉末の回折データを空气中 1674 K において収集した. 高温中性子回折法により, この CaTiO₃ 試料は 1634 ± 13 K において正方-立方相転移を示すことがわかっていたので,^{1),20)} 1674 K を測定温度に選んだ. この手法には次の利点がある. (1) 反射法を用いたので結晶構造解析において吸収補正を行う必要がない. したがって, 試料による吸収を気にせずに任意の波長を選択することができる. (2) $2\theta/\theta$ スキャンとは異なり, 2θ スキャンでは入射角をある角度, θ_{fix} ここでは 7.0 度に固定するので, 加熱装置を回転せず固定したまま測定を行う. した

がって, 加熱装置の回転に伴う, 試料温度とその分布の変化を避けることができる. 試料の温度を一定にしてプロファイルを測定できるので, 精度の高い格子定数や熱膨張係数を決めることができる. (3) 試料ホルダーには白金合金やアルミナなど, 試料と反応しにくく耐熱性のある材質を選択することができるので容易に 1900 K 程度までの高温測定が可能である. 一方, 透過法では試料ホルダーに石英ガラスチューブを用いることが多いが, 耐熱性 (1000 K 程度まで) と試料との反応性の面で劣っている. なお, 本加熱装置により 1674 K においてチタン酸カルシウムを測定したときの制御用熱電対の温度の安定性は ± 0.1 K 以下であった. チタン酸カルシウム粉末の回折データを次の条件で測定した. ステップ幅は 0.010 deg., 各ステップでの測定時間は 2 秒, 測定した角度 2θ 範囲は 14.10 から 80.00 deg. までであった.

チタン酸カルシウムペロブスカイトの結晶構造をコンピュータプログラム RIETAN-2000¹⁵⁾ を用いてリートベルト法により精密化した. 精密化の前に非対称法 (2θ スキャン) で測定した強度データを, 対称法 ($2\theta/\theta$ スキャン) の強度データに変換した. チタン酸カルシウムペロブスカイトの電子密度分布を最大エントロピー法 (MEM)¹⁶⁾ と MEM に基づいたパターンフィッティング¹⁷⁾ により解析した. コンピュータプログラム PRIMA¹⁷⁾ により, $64 \times 64 \times 64$ ピクセルで MEM の計算を行った.

4. 結果: 1674 K における CaTiO₃ の放射光回折データ, リートベルト解析, 電子密度分布の解析

図3に 1674 K において測定したチタン酸カルシウムの放射光粉末回折プロファイルを示す. このプロファイルは立方晶系ペロブスカイト型構造のパターンを示した. 1674 K という高温で測定したデータであるが, 最大ピーク強度 30127 counts に比べて, バックグラウンドレベル 7-24 counts が大変低い. したがって, 開発した本加熱装置は, 強度が低く, 弱い反射や散漫散乱などを研究するのに適している. また, 本加熱装置を用いれば高い分解能のデータが得られることもわかった. 実際, 1674 K においてチタン酸カルシウムのピークの半価全幅は 0.0087 deg. (2θ 位置が 14.73 deg.) から 0.0197 deg. (2θ 位置が 79.72 deg.) の範囲であった. これは $\delta d/d$ 分解能で 0.118-0.041 % に相当する.

理想的なペロブスカイト型構造 (立方晶系, 空間群 $Pm\bar{3}m$, 図4A) を仮定してリートベルト法による構造の精密化に成功した. Ca, Ti, O の各原子をそれぞれ 1a 席 (ワイコフの記号) である座標 0, 0, 0 に, 1b 席である座標 1/2, 1/2, 1/2 に, 3c 席である座標 1/2, 1/2, 0 に置いた. 計算したプロファイルは観測データをよく再現した (図3). フィットの度合い R_{wp}/R_e 比は 1.05 とよかった. 1674 K において精密化した格子定数は 3.89846 (1) Å であり, 精度も高かった. 酸素原子の異方性原子変位パラメータを精密化す

図3 新型加熱装置により空气中1674 Kに加熱して測定した立方晶系 CaTiO_3 に対して得られた放射光粉末回折データのリートベルト解析図形。(Rietveld refinement pattern of the synchrotron radiation powder diffraction data obtained by the new furnace for the cubic CaTiO_3 perovskite heated at 1674 K in air.)

図4 (A) 空气中1674 Kに加熱した立方 CaTiO_3 ペロブスカイトの結晶構造. これは精密化した結晶パラメータを用いて描いた.⁵⁾ (B) 空气中1674 Kに加熱した立方 CaTiO_3 ペロブスカイトの $1.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$ での等電子密度面と電子密度分布.⁵⁾ ((A) Crystal structure of the cubic CaTiO_3 perovskite heated at 1674 K in air, which was drawn using the refined crystal parameters.⁵⁾ (B) Electron density distribution with equi-contour surface at $1.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$ of the cubic CaTiO_3 perovskite heated at 1674 K in air.⁵⁾ 格子定数は $3.89846(1) \text{ \AA}$ である.

ることにも成功した ($\beta_{11} = 0.117(3)$, $\beta_{22} = \beta_{33} = 0.106(2)$, $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{31} = 0$). これらのことは本加熱装置により精度の高いリートベルト解析が可能であることを示している. CaとTi原子の等方性原子変位パラメータ ($B(\text{Ca}) = 4.72(4) \text{ \AA}^2$, $B(\text{Ti}) = 1.98(2) \text{ \AA}^2$) よりも, 酸素原子の等価等方性原子変位パラメータ ($B(\text{O}) = 6.66 \text{ \AA}^2$) のほうが大きかった. $B(\text{O}) > B(\text{Ca}) > B(\text{Ti})$ の大小関係は高温中性子回折法による研究結果¹⁸⁾⁻²⁰⁾と合致している. 本研究はX線あるいは放射光回折データを用いて立方のチタン酸カルシウムのリートベルト解析に成功して原子変

位パラメータ, しかも酸素原子の異方性原子変位パラメータまで求めた最初の例である.⁵⁾ チタン酸カルシウムの高温X線回折測定例は数多くあるが, 立方相では格子定数を決めた例しかなかった. これらのことは, 本加熱装置が質の高いリートベルト解析結果をもたらすことを示している.

1674 Kにおける CaTiO_3 ペロブスカイトの電子密度分布をリートベルト法により得られた構造因子と最大エントロピー法 (MEM), ならびにMEMに基づいたパターンフィッティング (MPF) により研究した. 用いた構造因子の数は25であった. 単位胞内の総電荷数を $66e$ であると仮定した. MPF解析により, リートベルト解析に比べて, 積分強度と構造因子に関する信頼度因子がそれぞれ, 8.27% から 7.45% へ, 6.57% から 5.38% に向上してMEM解析の信頼性が確認された. 図4BにMEM解析により得られた等電子密度面を示す. 酸素原子とチタン原子の間に共有結合と考えられる電子密度が観察される. この共有結合はTiの $3d$ 電子と酸素の $2p$ 電子の混成により形成されるのであろう. Ti-O間 ($1.14 \text{ e}/\text{\AA}^3$) に比べてCa-O間の電子密度 ($0.31 \text{ e}/\text{\AA}^3$) は低い. CaはTiと比べてよりイオンのように酸素原子と結合しており, 孤立していることを示している. 類似の共有結合は他のチタン酸塩でも観察されている. 本研究で得られた立方晶系のチタン酸カルシウムにおけるTi-O間の最小電子密度 ($1.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$) は, 立方晶系のチタン酸ストロンチウム (室温)²¹⁾ やチタン酸バリウム (800 K)²²⁾ における値 (約 $0.9 \text{ e}/\text{\AA}^3$) とほぼ一致する.

5. まとめ

高温での精密な結晶構造解析は重要な挑戦的テーマである. 本解説記事では, 高分解能・高温放射光粉末回折測定用, 試料加熱装置の開発^{5),12)}とその測定例⁵⁾を記述した. 本加熱装置を使えば放射光研究施設のビームラインBL-3Aにおいて, 空气中で1900 Kまで試料を加熱保持して高品質でかつ高分解能 ($\delta d/d \sim 0.03\%$) な回折データを収集することができる. これにより, 空气中1900 K程度までの高温中性子粉末回折による精密構造解析^{1),23),24)}の結果と合わせて, 電子と核密度分布の解析が両方可能になるであろう.

測定の一例として空气中1674 Kにおける立方晶系チタン酸カルシウムペロブスカイトの研究を紹介した. リートベルト法による結晶構造の精密化と電子密度分布の解析に成功した. 精度の高い格子定数と異方性原子変位パラメータが得られた. Ti-O間には共有結合が観察されるのに対して, Ca-O間の結合はよりイオンのことがわかった.

開発した試料加熱装置を用いて, 今後さまざまな物質における結晶構造, 構造変化, 相転移および電子密度分布を高温で研究して, 高温構造物性分野を開拓しようと考えて

いる。皆様との共同研究を歓迎している。

放射光粉末回折測定は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光研究施設の森 丈晴氏, 東京工業大学の大学院生諸君と協力して行われました。また, 加熱装置の開発研究には, 科学研究費, KEK 共同開発研究および放射光共同利用によるご援助ならびに(株)丸祥電器のご協力をいただきました。図4の作図には物材機構のDilanian氏と泉 富士夫氏が開発したプログラムVENUSを使用しました。記して謝意を表します。

文 献

- 1) M. Yashima: *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 2925 (2002).
- 2) M. Yashima, M. Mori, R. Ali, M. Tanaka and T. Mori: *Chem. Phys. Lett.* **371**, 58 (2003).
- 3) M. Hart, R. J. Cernik, W. Parrish and H. Toraya: *J. Appl. Crystallogr.* **23**, 286 (1990).
- 4) D. E. Cox: *Synchrotron Radiation Crystallography*, p.186, edited by P. Coppens, T. J. Press (1992).
- 5) M. Yashima and M. Tanaka: *J. Appl. Crystallogr.* **37**, 786 (2004).
- 6) P. Aldebert: *Rev. Phys. Appl.* **19**, 64 (1984).
- 7) F. Marumo, H. Morikawa, Y. Shimizugawa, M. Tokonami, M. Miyake, K. Ohsumi and S. Sasaki: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2421 (1989).
- 8) J. Schneider, F. Frey, N. Johnson and K. Laschke: *Z. Kristallogr.* **209**, 328 (1993).
- 9) C. C. Tang, G. Bushnell-Wye and R. J. Cernik: *J. Synch. Rad.* **5**, 929 (1998).
- 10) M. Tanaka, *KEK Progress Report 2000-1*, p.42, edited by Y. Murakami *et al.*, High Energy Acceleration Research Organization (2001).
- 11) A. Puig-Molina, B. Gorges and H. Graafsma: *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 677 (2001).
- 12) M. Tanaka, M. Yashima and T. Mori: AIP conference Proceeding #705 *Synchrotron Radiation Instrumentation: Eighth International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, p.1055, edited by T. Warwick *et al.*, American Institute of Physics (2004).
- 13) S. Sasaki, T. Mori, A. Mikuni and H. Iwasaki: *Rev. Sci. Instr.* **63**, 104 (1992).
- 14) K. Kawasaki, Y. Takakgi, K. Nose, H. Morikawa, S. Yamazaki, T. Kikuchi and S. Sasaki: *Rev. Sci. Instr.* **63**, 1023 (1992).
- 15) F. Izumi and T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum* **321-324**, 198 (2000).
- 16) M. Sakata and M. Sato: *Acta Crystallogr. A* **46**, 263 (1990).
- 17) F. Izumi and R. A. Dilanian: *Recent Research Developments in Physics*, Vol.3, Part II, p.699, Trivandrum: Transworld Research Network (2002).
- 18) T. Vogt and W. W. Schmahl: *Europhys. Lett.* **24**, 281 (1993).
- 19) B. J. Kennedy, C. J. Howard and B. C. Chakoumakos: *J. Phys.*

Condens. Matter **11**, 1479 (1999).

- 20) R. Ali: 博士論文, 東京工業大学, (2002); R. Ali and M. Yashima: *J. Solid State Chem.* in press (2005).
- 21) T. Ikeda, T. Kobayashi, M. Takata, T. Takayama and M. Sakata: *Solid State Ionics* **108**, 151 (1998).
- 22) Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 217601 (2001).
- 23) 八島正知: 日本結晶学会誌 **44**, 121 (2002).
- 24) 八島正知: 日本結晶学会誌 **46**, 232 (2004).

プロフィール

八島正知 Masatomo YASHIMA
東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理科学専攻
Department of Materials Science and Engineering,
Interdisciplinary Graduate School of Science and
Engineering, Tokyo Institute of Technology
〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259番地
4259 Nagatsuta-cho, Midori, Yokohama, 226-8502
Japan
TEL. 045-924-5630, FAX. 045-924-5630
e-mail: yashima@materia.titech.ac.jp
URL: <http://www.materia.titech.ac.jp/~yashima/Yashima-Jpn.html>
最終学歴: 1991年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了
専門分野: 材料科学, 無機材料・物性, 結晶学
現在の研究テーマ: 高温での構造物性(セラミックス新素材: 酸化物, 炭化物, 窒化物, 金属・合金), 中性子回折, 放射光X線粉末回折, 分光

田中雅彦 Masahiko TANAKA
物質・材料研究機構・物質研究所
WEBRAM, SPring-8, National Institute for Materials
Science
〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都1-1-1
大型放射光施設SPring-8内
1-1-1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198 Japan
TEL & FAX: 0791-58-0223
e-mail: masahiko@spring8.or.jp
最終学歴: 1992年東京大学大学院理学系研究科鉱物学専攻博士課程修了
専門分野: 回折結晶学, 放射光科学
現在の研究テーマ: 高温粉末X線回折, 放射光による結晶構造解析
趣味: スキー, キャンプ