

# BL-3A における高温粉末回折実験の必要性

## 1600 までの試料加熱装置の開発と高温構造物性の開拓

八島正知<sup>A,\*</sup>, 田中雅彦<sup>A,+</sup>, Roushoun ALI<sup>\*\*</sup>, 森瑞樹, 大内健二郎, 小林周平, 野村勝裕<sup>B</sup>, 蔭山博之<sup>B</sup>, 橋本拓也<sup>C</sup>, 吉朝朗<sup>D</sup>, 中村渉, 安東克明, 辻隆之, Qi XU (東工大, P F<sup>A</sup>, 産総研<sup>B</sup>, 日本大<sup>C</sup>, 熊本大<sup>D</sup>, (\* 現 NIMS \*\*現 Rajshahi 大 問合せ yashima@materia.titech.ac.jp)

**はじめに:** 材料の精密な格子定数、結晶構造ならびに電子密度分布を高温でその場観察することは基礎科学および産業応用の観点から極めて重要である。我々は高エネルギー加速器研究機構・放射光研究施設のビームライン BL-3A を利用して高温での高分解能粉末回折法を開発し、高温で材料の精密な格子定数、結晶構造ならびに電子密度分布を研究してきた。本ポスターでは、その成果のいくつかを紹介し、材料科学、特に高温粉末回折実験を通じた高温構造物性分野開拓のために BL-3A が必要であることを示す。

**成果の概要:** (1) 実験室系 X 線回折装置では不可能であった、層状ペロブスカイト型構造を有するランタンチタン酸塩固溶体のいくつかの組成における斜方 - 正方相転移と電子密度分布を明らかにした[1-8]。本成果は PF Activity Report のハイライト[2]にも取り上げられた。(2) わずか 3.3 倍の角度分解能の向上により、相転移温度の精度が 100 倍程度以上も向上することを見出した[1, 9, 10]。本成果は日本工業新聞の一面[1]や PF Activity Report のハイライト[9]にも取り上げられた。(3) 1600 程度まで空气中で加熱できる試料加熱装置を開発し、1401 における立方晶系ペロブスカイトのリートベルト解析と電子密度分布解析に成功した[11,12]。本成果は日刊工業新聞[13]や東工大[14]と PF[15]の HP でも取り上げられた。(4) セリア固溶体などイオン伝導体における電子密度分布の温度依存性を研究し、酸化物イオンの拡散経路をあきらかにしつつある。(5) 他にも種々の無機結晶材料の結晶構造、相転移、電子密度分布、可動イオンの拡散経路、熱膨張などを明らかにしつつある。

**共同研究の展開:** 歪んだペロブスカイト型構造を有するランタンアルミニウム酸塩固溶体(産総研・野村グループが主体)、バリウムインジウム酸化物(日本大学・橋本グループが主体)、ストロンチウムジルコン酸塩(熊本大・吉朝グループと東工大が主体)などいくつかのグループが実験を行っており、今後も BL-3A での高温粉末回折実験を強く要望している。

**BL-3A での高温粉末回折実験の必要性:** 次の理由から BL-3A での高温粉末回折実験を今後とも強く希望する。高温試料加熱装置(上記、成果の(3))のサイズが大きく、BL-4B2 などの他のラインの回折計には設置できない。BL-4B2 用にも高温試料加熱装置を開発中であるが、試料周りの空間が狭いため、開発が困難であり、材料開発にとって特に重要な 1000 ~ 1600 における構造研究には BL-3A での実験が必要である。相転移を調べるには特定のピーク群を追跡することが多いので、マルチカウンターよりもシングルカウンターを使う方が有利である。実際、上記の成果概要で記述した仕事の多くでは、特定のピークを多くの温度点で測定している。その場合、BL-4B2 では物理的な制約のため一つのカウンターで測定できないことが多い。BL-4B2 では多くの温度点でデータを取るためのビームタイムの割り当てもないなどの問題が生じる。BL-3A は 1900K という高温で電子密度分布まで研究できる、世界でも類を見ない高分解能粉末回折システムとして価値が高い。材料は高温で使用されたり、合成されたりするので、高温での構造物性は基礎科学の観点ばかりでなく、産業応用の観点からも重要である。その重要性、ユニークさとアクティビティーを鑑み、BL-3A での高温粉末回折測定のアクティビティーをさらに上げるよう、施設側にも最大限の努力・ご配慮をお願いしたい。本研究は KEK 共同開発研究、PF@KEK 共同利用、科学研究費補助金等からご援助を得ており深謝いたします。

**本成果に関係する文献等(一部):** [1] 日本工業新聞第一面 2003 年 4 月 7 日号 カラー写真つき; [2] Invited Review: *Photon Factory Activity Report* 2001, Part A Highlights and Facility Reports, No. 19, 21 (2003); [3] Review Paper for Invited Talk: *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2925 (2002); [4] *Chemical Physics Letters*, 363, 129 (2002); [5] *J. Synchrotron Radiation*, 10, 228 (2003); [6] *J. Solid State Chem.*, 164, 51 (2002); [7] Invited Talk & Review: *岩石鉱物科学*, 30, 74 (2001); [8] Invited Talk: Proceeding of the 3rd Japan-Korea Meeting on Neutron Science, (2003); [9] Invited Review: *Photon Factory Activity Report* 2002, Part A Highlights and Facility Reports, No. 20, 23 (2003); [10] *Chemical Physics Letters*, 371, 582 (2003); [11] *J. Appl. Cryst.*, 37, 786 (2004); [12] *AIP conference Proceeding #705 Synchrotron Radiation Instrumentation*: edited by T. Warwick *et al.*, p.1055 (2004); [13] 日刊工業新聞 (2004 年 10 月 21 日の 29 面、写真付); [14] <http://www.titech.ac.jp/tokyo-tech-in-the-news/j/archives/2004/10/1098662398.html>; [15] <http://pfwww.kek.jp/topics/041026.html>.