

高温(1800K)高分解能多連装粉末回折計用、小型加熱装置の開発

(^A 東工大, ^B 物材機構, ^C 名工大) 八島正知^A、田中雅彦^B、大内健二郎^A、井田隆^C

様々な科学技術分野や産業応用分野では、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が重要である¹⁾。我々は空气中1900Kの高温まで高分解能放射光粉末回折プロファイル用BL-3Aにて測定するための高温試料加熱装置を開発した¹⁾。BL-3Aの粉末回折実験では検出器が1本しかないため、回折プロファイルの測定に多大な時間を要する。そこで、検出器が6本備わったBL-4B₂に設置された多連装粉末回折計に適した新しい小型試料加熱装置(図1)を開発したので報告する^{2,3)}。本加熱装置は回折データの強度が最大になるように、試料の温度が均一になるように、また使いやすいように設計されている。加熱装置はMoSi₂ヒーターがついたセラミックス製の耐火物、水冷されているステンレスのボディ、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。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ベリリウム箔またはアルミ箔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。本装置を用いて1703Kに保持したセリア粉末からの回折データを非対称反射法により測定した。この手法には(1)吸収補正が不要で試料による吸収を気にせず任意の波長を選択可能。(2)2 θ / θ スキャンとは異なり、2 θ スキャンでは入射角をある角度に固定するので、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。(3)試料ホルダーには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。などの利点がある。NIST SRM セリアの全パターンを2 θ で0.004 deg.刻みのステップ、各ステップ1.5秒の保持時間にて、わずか7時間で測定することができた。これはBL-3Aでの測定に比べると約6倍の時間短縮になる。最高ピーク強度(56047 counts)と比較してバックグラウンドの高さが極端に低い(8-30 counts)。従って、高温における大きな原子変位パラメータが原因で低くなる高角側のピーク強度を正確に測定する際、また小さな超格子ピークや散漫散乱を研究する際に、本高温測定システムは威力を発揮すると期待される。また、1703Kで測定したセリアのピーク幅が非常に狭いことも確認した。例えば2 θ =21.83 deg.とではピークの半価全幅が0.0139 deg.であった。立方晶系、空間群 $Fm\bar{3}m$ を仮定して1703Kで測定したセリアの結晶構造をリートベルト法により解析した。計算回折プロファイルは観測強度と良く一致した。フィットの度合いを表すパラメータである R_{wp}/R_e 比は1.47となった。1703Kにおける精密化した格子定数は5.51259(1) Åであり、標準偏差0.00001 Åも小さかった。原子変位パラメータについての大小関係 $B(\text{Ce})=1.71(3)\text{Å}^2 < B(\text{O})=5.06(10)\text{Å}^2$ は中性子回折の結果と矛盾しない。1703 KにおけるCeO₂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。図1(B)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Ce原子の間には高い電子密度は観察されず、酸素原子とCe原子はイオニックに結合していると考えられる。開発グループでは本装置を用いた共同研究を歓迎している。

謝辞: 加熱装置の設計・製作にあたり、元名古屋工業大学教授(現リガク)虎谷秀穂氏、名古屋工業大学 日比野寿氏、(株)ユーロシステム、(株)リガクにご協力頂きました。また、測定は東京工業大学の大学院生諸君と協力して行われました。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をいただきました。

参考文献

- 1) M. Yashima and M. Tanaka: *J. Appl. Crystallogr.* **37**, 786 (2004); 八島正知, 田中雅彦, 日本結晶学会誌, **47**, 281 (2005).
- 2) M. Yashima, M. Tanaka, K. Oh-uchi and T. Ida, *J. Appl. Crystallogr.*, **38**, 854 (2005).
- 3) M. Yashima, K. Oh-uchi, M. Tanaka and T. Ida, *J. Am. Ceram. Soc.*, in press (2006).

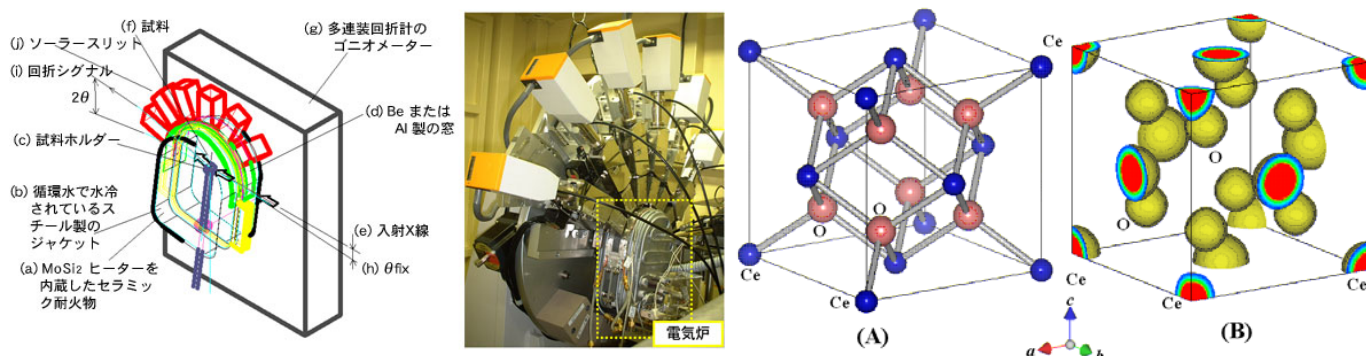


図1: KEK・PF・BL-4B₂の多連装粉末回折計に設置した新型加熱装置の模式図と写真(左)。本装置により1807Kに保持して測定したNIST SRMセリアの精密化した結晶構造と等電子密度面(右)。