

最近の研究から

高温粉末回折法の開発と精密構造物性

八島正知

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

Development of High-Temperature Powder Diffractometry and Precise Structural Analyses

Masatomo YASHIMA

Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

高温で結晶構造を調べると以下 (1) ~ (6) に示すようなことがわかる。(1) 高温での構造 - 物性を研究できる。材料の構造と物性の関係を理解できるので、材料の開発や使用条件を最適化できる。固体酸化物燃料電池 (SOFC) の構成材料、センサー、触媒、耐火物など高温で使われる材料は数多い。Fig. 1 は SOFC の固体電解質への応用が検討されているランタンガリウム酸塩固溶体の核密度 (厳密には散乱振幅密度) 分布である [1, 2]。イオン伝導度が低い 796°C では酸化物イオンが局在化しているのに対し、イオン伝導度が高い 1392°C では酸化物イオンが広がっている。このように、イオン伝導度の高さの構造的要因を理解することができる。(2) 高温で起こる相転移を研究できる。高温で興味深い相転移を示す材料は数多いが、その詳細はあまりわかっていない。例えばカルシウムチタン酸塩ペロブスカイトのような基本的な物質でさえ、高温での結晶相がよくはわかっていなかった。我々は中性子回折や X 線粉末回折法により 1225°C と 1405°C において $Pnma-I4/mcm-Pm3m$ 相転移が起こることを確認した [3, 4]。また、生体材料である三リン酸カルシウムの高温での相転移は 50 年以上、不明なままであったが、著者らは中性子粉末回折法によりその場観察に成功した [5]。(3) 高温で起こる化学反応、劣化、材料合成プロセス、それらのカインेटクスを高温回折法により研究することができる [3, 4]。(4) 高温相は一般的に低温相よりも単純な結晶構造を有するので、高温相を調べておくことで低温相の構造を理解する助け、指針に

なるだろう [5]。(5) 高温回折法により、格子定数の温度依存性が得られる [3, 4]。この情報は複合材料や燃料電池の電極と電解質の間における熱膨張のミスマッチ、高温で試料を熱処理した後、室温へ冷却している時に生じる熱応力や残留応力などと密接に結びついている。セリアの格子定数は温度の上昇と共に増加する (Fig. 2) [6]。また、格子定数の温度依存性から相転移のメカニズムを調べることもできる。例えば、三リン酸カルシウムの格子定数は α - α' 転移点において不連続に変化するので、 α - α' 相転移が一次相転移であることがわかった [5]。(6) 高温回折法により、構造パラメーターの温度依存性を調べることもできる。ニオブを添加したランタンチタン酸塩は層状ペロブスカイト型構造を有する [7]。350°C 付近で斜方-正方相転移が生じる。高温正方相では (Ti,Nb)O₆ 八面体が回転していないが、低温相では反位相の回転を示す [7]。この回転角は温度の上昇と共に減少して転移温度において 0 になる (Fig. 3)。すなわち (Ti,Nb)O₆ 八面体の回転により相転移が誘起される [7]。

この記事では、著者らが行ってきた高温放射光および中性子粉末回折法の開発と、結晶構造と相転移の研究例をいくつか解説したい。

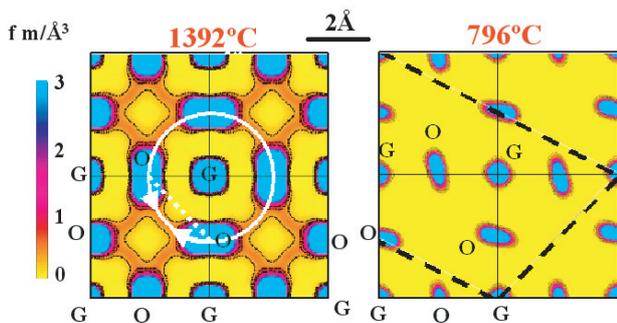


Figure 1 Nuclear-density distributions in a doped lanthanum gallate [1,2].

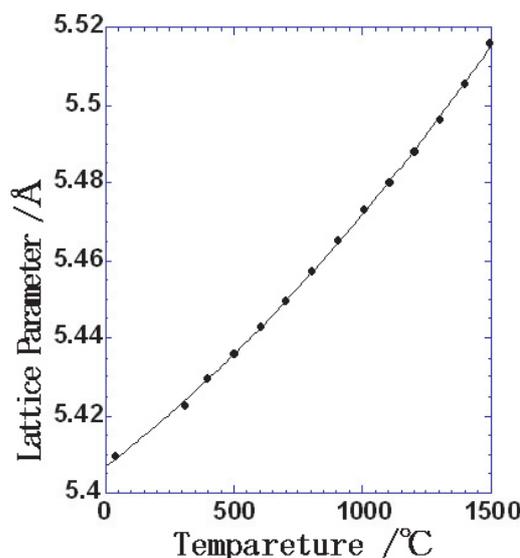


Figure 2 Temperature dependence of lattice parameter of ceria, CeO₂ [6].

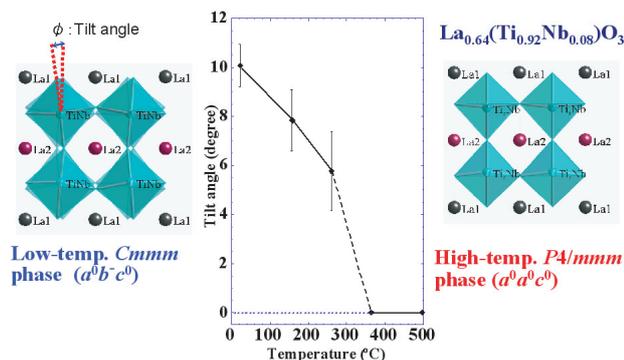


Figure 3 Temperature dependence of the tilt angle of (Ti,Nb) O_6 octahedron in $La_{0.64}(Ti_{0.92}Nb_{0.08})O_3$ [7].

2. 高分解能の重要性：みかけの相転移温度の角度分解能依存性 [8]

2-1. はじめに

相転移は物理学、化学、材料工学など数多くの科学分野で重要なトピックスである。状態図を作成する際に相転移温度を正確に決めることが必要になる。また、相転移温度付近において多くの材料が興味深いあるいは有用な性質を示すので、相転移温度付近で格子定数を正確に調べることが重要である。多くの材料は単結晶ではなく、多結晶や粉末である。通常の実験室系X線粉末回折計によって相転移点付近で正確な格子定数を決めるのが難しい場合が多い。というのも角度分解能が低いためにピークの分裂を捉えることができないためである。一方、放射光粉末回折はずっとピーク幅を狭くできる。さらに $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ のようなピークの分裂も存在しない。したがって、多くの研究者が放射光粉末回折法により相転移点付近において格子定数を研究してきた。我々も $La_{0.64}(Ti_{0.92}Nb_{0.08})O_3$ と $La_{0.68}(Ti_{0.95}Al_{0.05})O_3$ の格子定数の温度依存性を高分解能放射光粉末回折法により調べた [9-11]。実験室系X線回折装置に比べて、放射光粉末回折装置により決定した格子定数の精度はずっと高くできる。したがって、高い分解能の装置を使えば、相転移温度の精度も向上するはずである。しかしながら、我々の知る限り相転移温度の精度に対する分解能の効果を調べた研究例は無い。2章では同じ $La_{0.64}(Ti_{0.92}Nb_{0.08})O_3$ 試料に対して、角度分解能が異なる3種類の粉末回折計を用いて400および040反射付近のピークプロファイルを測定することにより格子定数の温度依存性を研究した例を紹介する。

2-2. 実験方法

$La_{0.64}(Ti_{0.92}Nb_{0.08})O_3$ 粉末試料を固相反応法により合成した [8,10]。 $La_{0.64}(Ti_{0.92}Nb_{0.08})O_3$ は斜方-正方相転移を示す [10]。斜方格子の軸率 b/a は温度の上昇とともに連続的に減少し [10]、それに対応して400反射と040反射が連続的に近づく [10] ので、分解能がどの程度相転移温度の精度に影響を与えるかを調べるのに都合が良い。004, 040 および400反射付近のピークプロファイルを3種類の回折計、(1) 低い分解能である実験室系 CuK_{α} X線回折計 ($K_{\alpha 1}$ ピークについて $\delta d/d=0.10\%$)、(2) 中程度の分解能を有する

放射光粉末回折計 ($\delta d/d=0.06\%$)、(3) 高分解能放射光粉末回折計 ($\delta d/d=0.03\%$) により測定した。ここで d と δd は面間隔とピークの半価全幅を意味する。限られたマシンタイムにおいてできる限り多くのデータ点を得るために、004, 040 および400反射付近のプロファイルのみを測定した。温度を $0.5^{\circ}C$ 以内で一定にして、一つの回折プロファイルを測定した。正確なピーク位置と格子定数を得るために、プログラム *PRO-FIT* [12] を用いて分割型ピアソン VII 関数によりプロファイルフィッティングを行った。精密化したピーク位置とブラッグの式を用いて格子定数を計算した。

2-2-1. 低分解能実験室系X線粉末回折実験 ($\delta d/d=0.10\%$)

RINT2550/PV 回折計を用いて低分解能実験室系X線粉末回折実験 ($\delta d/d=0.10\%$) を行った。実験条件は次のとおりである。X線源 (40kV-400mA) は CuK_{α} 、Bragg-Brentano 光学系、 $2\theta/\theta$ スキャン、反射法、発散スリットは 1° 、受光スリットは 0.15 mm 、グラフアイトモノクロメーター、ステップスキャンモード (2θ で $0.020^{\circ}/\text{ステップ}$)、スキャン範囲は $43.00 \leq 2\theta \leq 52.00$ である。白金ロジウム (Pt-5%Rh) ヒーターで試料を加熱する電気炉をゴニオメーターに設置して、高温測定を実施した。

2-2-2. 中分解能 ($\delta d/d=0.06\%$) および高分解能 ($\delta d/d=0.03\%$) 放射光粉末回折実験

良い計数統計とより高い分解能を得るために PF の実験ステーション BL-3A [13] に設置された三軸四円回折計 [14] を粉末回折計として用いることにより、2種類の放射光粉末回折実験を行った。中分解能および高分解能放射光粉末回折実験にはそれぞれ $1.37852(6)\text{ \AA}$ および $1.38010(4)\text{ \AA}$ の単色化したX線を用いた。標準 NIST CeO_2 粉末 ($a=5.41129(8)\text{ \AA}$) の観測したピーク位置と最小自乗法により波長を決定した。中分解能放射光粉末回折実験 ($\delta d/d=0.06\%$) では単一の受光スリットを用いた。詳細は文献 [10] に記す。高分解能粉末回折実験では Si (111) アナライザー結晶を試料とシンチレーションカウンターの間に設置した。高温放射光粉末回折実験のために設計された電気炉 [15] により、試料ホルダーに充填した $La_{0.64}(Ti_{0.92}Nb_{0.08})O_3$ 粉末試料を加熱した。

2-3. 結果と考察

通常の実験室系X線粉末回折計によりいくつかの異なる温度において測定した、 $La_{0.64}(Ti_{0.92}Nb_{0.08})O_3$ の400_o, 040_o および200_o反射に対する回折プロファイルを Fig.4(c) に示す。 hkl_o および hkl_i はそれぞれ低温の斜方相および高温の正方相に対する指数を示す。 $40^{\circ}C$ と $132^{\circ}C$ の間で400_o反射と040_oの間のピーク分裂がはっきりと観察された。温度の上昇に伴い、ピークの分裂は小さくなった。 $La_{0.64}(Ti_{0.92}Nb_{0.08})O_3$ 試料の回折プロファイルは $176^{\circ}C$ と $225^{\circ}C$ の間でピークの分裂に伴う肩 (Fig.4(c) の矢印) を示したので、斜方相であると同定された。低分解能実験において肩が検出できる最高温度 T_{max} は $225^{\circ}C$ であった。低

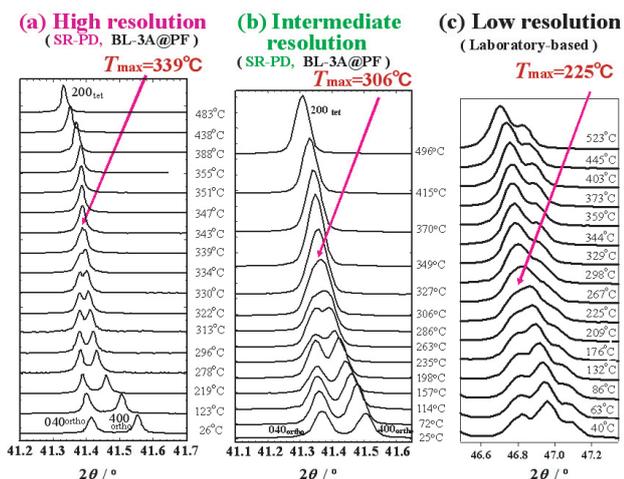


Figure 4 Temperature dependence of the powder diffraction profile of $\text{La}_{0.64}(\text{Ti}_{0.92}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ measured by (a) high-, (b) intermediate- and (c) low-resolution diffractometers [8].

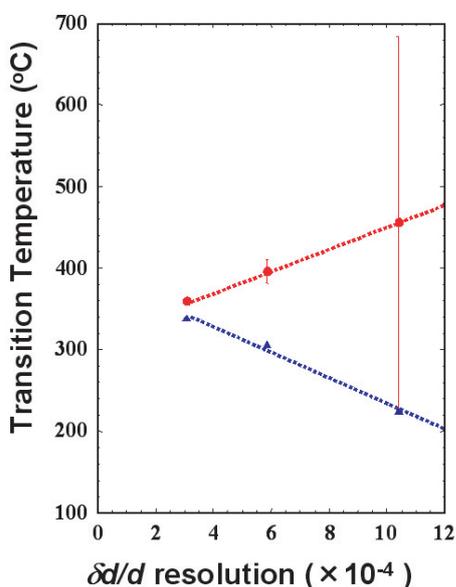


Figure 5 Effect of $\delta d/d$ resolution on the apparent transition temperatures estimated by the maximum temperature where the peak split is detectable (Filled triangle) and those by the power law (Filled circle) [8].

分解能実験とは大きく違い、高分解能実験では T_{max} は 339 °C であった (Fig.4(a))。中分解能実験では T_{max} は 306°C と見積もられた (Fig.4(b))。 T_{max} は $\delta d/d$ 値の減少とともに増加した (Fig.5 の▲)。相転移温度は T_{max} より高い。しかしながら、相転移温度は温度を上昇させたとき肩が消失する点で見積もられることが多い。したがって、連続的な相変態の転移点を正確に見積もるには高分解能回折実験が必要である。 Fig.6(a), (b), と (c) にはそれぞれ高分解能, 中分解能および低分解能回折実験において決めた軸率 b/a の温度依存性を示す。 b/a 比は温度の上昇とともに連続的に減少し, 1.000 になった。これは相転移が連続的であることを強く示唆している。ここでは軸率 b/a を用いて秩序変数 η を $\eta \equiv b/a - 1$ のように定義する。連続的な相転移の秩序変数の温度依存性はべき乗則, $\eta \equiv b/a - 1 = C(1 - T/T_c)^\beta$ (式 1)

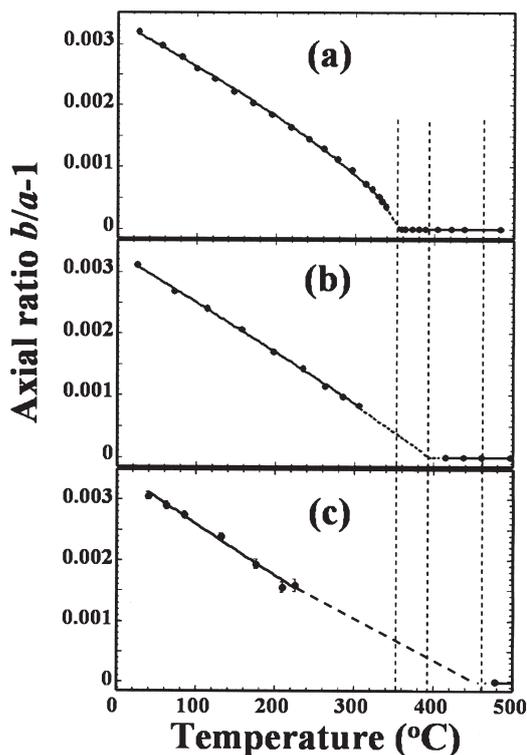


Figure 6 Temperature dependence of the axial ratio b/a investigated by three diffractometers with different $\delta d/d$ resolutions of (a) 0.03 %, (b) 0.06 % and (c) 0.10 % [8].

により表現するのが便利である。ここで C と T_c はそれぞれ温度に依存しない係数と転移温度, T は T_c より低い温度である。べき指数 β は秩序変数の温度依存性を特徴づける臨界指数である。式 1 により見積もられたみかけの転移温度 T_c は低分解能, 中分解能, および高分解能データについてそれぞれ $456 \pm 228^\circ\text{C}$, $396 \pm 14^\circ\text{C}$ および $360 \pm 2^\circ\text{C}$ であった。したがって, $\delta d/d$ 値の減少, すなわち角度分解能の向上に伴い, みかけの転移温度 T_c は減少する (Fig. 5 の●)。低温側に比べて相転移点付近において軸率 b/a の変化が大きいことが, この減少の原因である。

$$\left| \left[\frac{d(b/a)}{dT} \right]_{T=T_1} \right| > \left| \left[\frac{d(b/a)}{dT} \right]_{T=T_2} \right| \quad (T_2 < T_1 < T_c, \text{ただし } T_1 \approx T_c)$$

それゆえ $\delta d/d$ 値の減少に伴い, みかけの臨界指数は 1.2 ± 0.9 から 0.75 ± 0.02 まで減少した。分解能の向上に伴い, 転移点 T_c の精度が $\pm 228^\circ\text{C}$ から $\pm 2^\circ\text{C}$ まで向上することは注目に値する。 $\text{La}_{0.67}\text{TiO}_{3-\delta}$ [16] と $\text{La}_{0.68}(\text{Ti}_{0.95}\text{Al}_{0.05})\text{O}_3$ [17, 18] に対して報告された, 通常の実験室系回折装置を用いた低分解能実験では正確な相転移温度を決めることができなかったといわざるをえない。一方, 本研究により示されたように, 高分解能放射光粉末回折実験ではずっと高い精度の相転移温度が得られたことになる。文献において正確なピーク位置や格子定数の決定において高分解能実験が重要であると考察されてきた。本研究 [8] では転移温度の精度の $\delta d/d$ 分解能依存性を世界で初めて解明した。

3. 高温高分解能放射光粉末回折測定用加熱装置の開発と測定例：1401°Cにおけるチタン酸カルシウムペロブスカイトの電子密度分布解析 [19-21]

3-1. はじめに

様々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。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。そのため、見積もられる相転移温度の精度が極めて低いことがある。(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_{a1} と K_{a2} 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。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。様々なタイプの加熱装置が高温X線回折測定のために開発されてきたけれども、殆どの放射光粉末回折測定、特に高分解能測定は約730°C以下で行われてきた。730°C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殆ど見受けられない。我々は空气中1600°C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3章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記す。

3-2. 加熱装置の設計と実験方法

空气中1600°C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(Figs. 7, 8) [19, 21]。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、また使いやすいうように設計されている。加熱装置は二珪化モリブデン(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。二珪化モリブデンヒーターは(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)ランタンクロマイト(LaCrO_3)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無しに、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

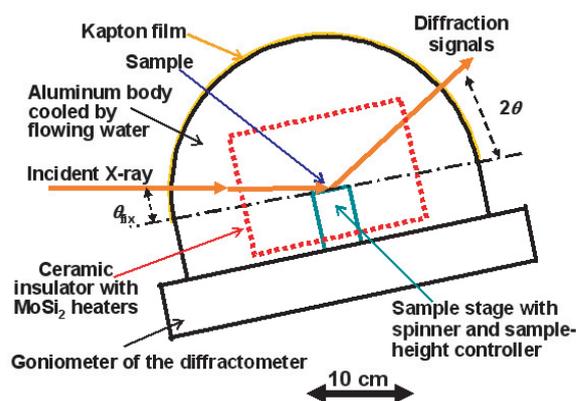


Figure 7 Schematic diagram of the new furnace for high-resolution and high-temperature synchrotron powder diffraction measurements up to 1600°C.

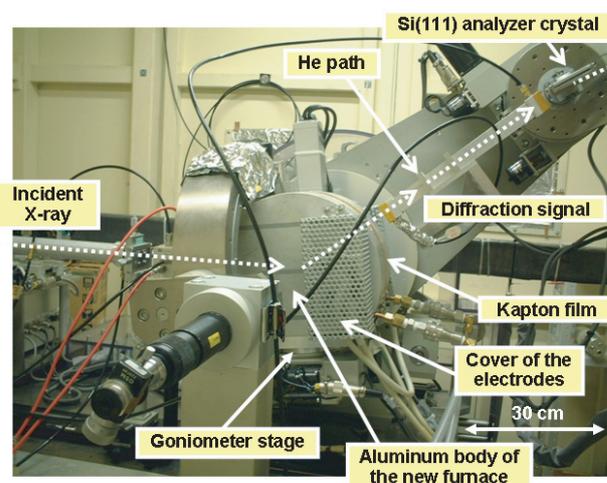


Figure 8 Photograph of the new furnace installed at the goniometer of the diffractometer at the BL-3A experimental station [19].

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。

BL-3A[13]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ーにより、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]のゴニオメーターに設置した(Figs. 7, 8)。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、カルシウムチタン酸塩ペロブスカイト(CaTiO_3)粉末の回折データを空气中1401°Cにおいて収集した。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無い。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 1600°C 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 (730°C 程度まで) および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 1401°C 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 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 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ープログラム RIETAN-2000[22] 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)[23] と MEM に基づいたパターンフィッティング (MPF)[24] により解析した。コンピュータープログラム PRIMA[24] により, $64 \times 64 \times 64$ ピクセルで MEM の計算を行った。

3-3. 結果：1401°Cにおける CaTiO_3 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

1401°C 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は立方晶系ペロブスカイト型構造 (Fig.9(A)) のパターンを示した。1401°C 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, 1401°C 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, Fig.9A) 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良く再現した。フィットの度合い R_w/R_e 比は 1.05 と良かった。1401°C 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ーを精密化す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ー ($B(\text{Ca})=4.72(4) \text{ \AA}^2$, $B(\text{Ti})=1.98(2) \text{ \AA}^2$) よりも, 酸素原子の等

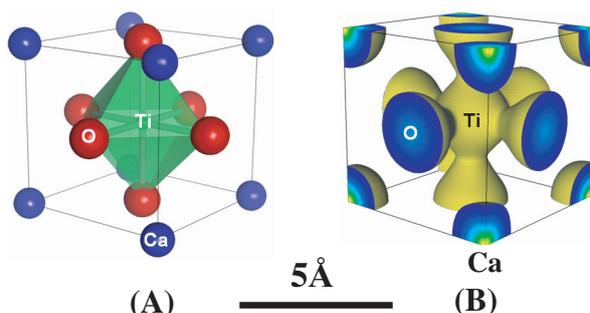


Figure 9 (A) Refined crystal structure and (B) equi-contour surface of electron-density at 1.0 e/\AA^3 of calcium titanate at 1401°C [19].

価等方性原子変位パラメーター ($B(\text{O})=6.66 \text{ \AA}^2$) の方が大きかった。 $B(\text{O}) > B(\text{Ca}) > B(\text{Ti})$ の大小関係は高温中性子回折法による研究結果 [25] と合致している [19]。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ー, しかも酸素原子の異方性原子変位パラメーターまで求めた最初の例である。チタン酸カルシウムの高温 X 線回折測定の例は数多くあるが, 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, 本加熱装置を用いた高温放射光粉末回折システムが質の高いリートベルト解析の結果をもたらすことを示している。

1401°C 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 MEM, ならびに MEM に基づいた 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, および 6.57% から 5.38% に向上して MEM 解析の信頼性が確認された。Fig.9(B) に MEM 解析により得られた等電子密度面を示す [19]。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 e/\AA^3) に比べて Ca-O 間の電子密度 (0.31 e/\AA^3) は低い。Ca は Ti と比べてよりイオニック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 e/\AA^3) は, 立方晶系のチタン酸ストロンチウム (室温) [26] やチタン酸バリウム (527°C) [27] における値 (約 0.9 e/\AA^3) とほぼ一致する。このように, 本加熱装置を使えば高温で精密な構造解析が可能である。

4. 高温中性子粉末回折法 開発と測定例

4-1. 高温中性子粉末回折データ測定用加熱装置の開発 [3,4]

東北大金研の中性子回折装置 HERMES[28] および KSD に設置できる高温試料加熱装置を開発した [3,4]。この加

熱装置は二硫化モリブデンヒーターを用いているので、空气中で 1600°C 程度まで試料を加熱できる上、耐久性も良い。断熱材であるアルミナやアルミニウム板以外に中性子ビームをさえぎるものは無く、S/N 比が高く、余分なピークが出ない電気炉であることを確認した。そのためこの加熱装置を用いて得た中性子回折データはリートベルト解析、MEM 解析、微弱ピークの検出が容易にできる高品質なものである。この高温中性子回折システムにより、ジルコニア固溶体の正方-立方相転移 [3,4,29]、チタン酸カルシウムの斜方-正方-立方相転移 [3, 4, 25]、セリアの格子定数と原子変位パラメータの温度依存性 [6]、カルシウムリン酸塩の α - α' 相転移 [5] などを研究してきた。以下では最近の成果であるイオン伝導体におけるディスオーダーと拡散経路の研究例 [1,2,30,31] を概説する。

4-2. イオン伝導体におけるディスオーダーと拡散経路 [1,2,30,31]

酸化物イオンの伝導度が比較的高い酸化物の高温中性子粉末回折測定を、東北大金研の粉末中性子回折装置 HERMES [28] に我々が開発した試料加熱装置 [3,4] を設

置して行い、リートベルト法 (プログラム RIETAN-2000 [22])、MEM (プログラム PRIMA [24]) および MPF 法 [24] を組み合わせた技法により核密度分布を得た。紙面の関係で結論のみ述べる。 δ - Bi_2O_3 の酸化物イオンは Bi イオンに比べて、 $\langle 111 \rangle$ 方向と $\langle 100 \rangle$ 方向へ大きく広がっている (Fig. 10(A)) [30]。この方向に沿って酸化物イオンが拡散すると考えられる。酸化物イオンの大きな広がりのため酸化物イオン伝導度が高くなると考えられる。 CeO_2 における酸化物イオンは Ce イオンに比べて $\langle 111 \rangle$ 方向に広がっている (Fig. 10(B)) [31]。この広がりは高温ほど顕著である。 $\langle 111 \rangle$ および $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って酸化物イオンが拡散すると考えられる。 CeO_2 と δ - Bi_2O_3 における酸化物イオンの広がりは類似している。これは両者が立方晶系の蛍石型構造を有することが原因であると考えられる。固体酸化物燃料電池 (SOFC) の固体電解質として検討されているランタンガリウム酸塩固溶体 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ における酸化物イオンは、陽イオンと比べて空間的に大きく広がり、複雑に分布している (Fig. 1) [1]。酸化物イオンは隣接した二つの酸化物イオンの安定位置の間を直線的ではなく、円弧状に移動して拡散する。温度の上昇と共に拡散経路上の核密度 (Fig. 1) は高くなるが、これはイオン伝導度の上昇に対応している。ここで説明したのは酸化物イオン伝導体であるが、この技法はリチウムイオン伝導体にも適用できる [32]。

5. おわりに

著者らのグループではここ 10 年ほどの間、精密な構造解析ができる加熱装置の開発と、それを用いることによって、様々な材料の結晶構造や相転移の研究を実施してきた。本拙文ではその一部を紹介した。高温では構成原子の一部が大きな位置のディスオーダーや拡散、多彩な相転移を示す物質も数多い。放射光と中性子の結果を組み合わせた考察もこれから期待できる。BL-3A での高温実験では検出器が一つだけであるため時間がかかるので、BL-4B2 の多連装粉末回折計 [33] に設置できる新しい加熱装置も開発中である [34]。読者が高温精密構造物性に興味を持っていただいたら幸いである。共同研究の申し込みも歓迎している。

謝辞

参考文献の共著者をはじめ数多くの先生方、皆様方、学生諸氏のおかげで紹介させていただいたような成果を上げることができました。PF での高温放射光粉末回折実験では PF のスタッフ、特に、田中雅彦博士 (現物質・材料研究機構) および森丈晴技師 (PF) にお世話になりました。HERMES を用いた高温中性子回折法の開発では山口泰男名誉教授、大山研司博士をはじめとする東北大学のスタッフにお世話になりました。皆様にお礼申し上げます。

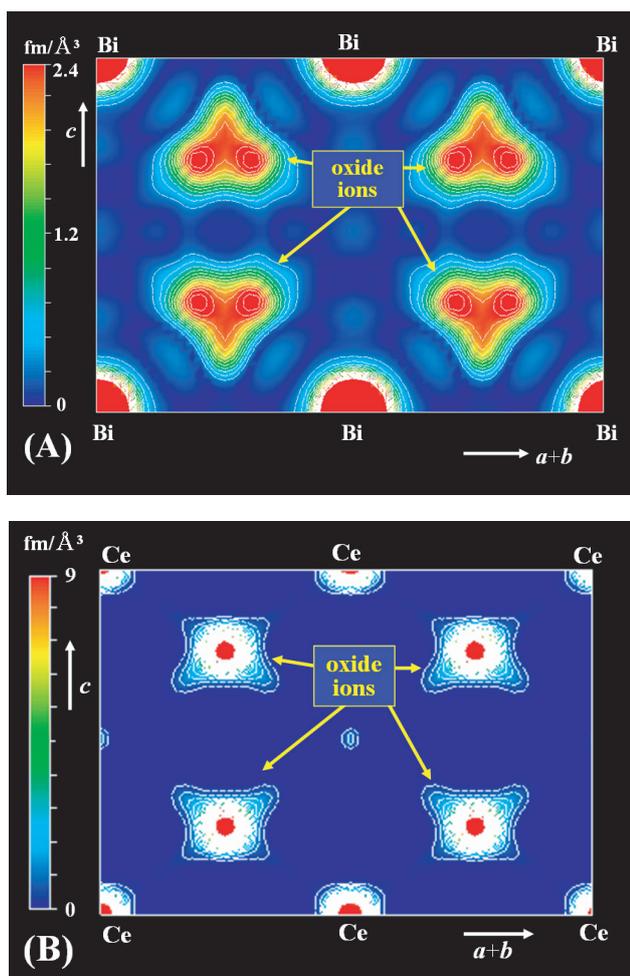


Figure 10 Nuclear-density distribution of (A) δ - Bi_2O_3 at 796°C and of (B) CeO_2 at 1497°C.

引用文献

- [1] M. Yashima, K. Nomura, H. Kageyama, Y. Miyazaki, N. Chitose, and K. Adachi, *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 391 (2003).
- [2] 八島正知, 日本結晶学会誌, **46**, 232 (2004); 八島正知, 野村勝裕, 電気化学会誌, **73**, 71 (2005).
- [3] M. Yashima, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2925 (2002).
- [4] 八島正知, 日本結晶学会誌, **44**, 121 (2002).
- [5] M. Yashima and A. Sakai, *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 779 (2003).
- [6] M. Yashima, D. Ishimura, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama and K. Kawachi, *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 784 (2003).
- [7] M. Yashima, M. Mori, T. Kamiyama, K. Oikawa, A. Hoshikawa, S. Torii, K. Saitoh and K. Tsuda, *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 240 (2003).
- [8] M. Yashima, M. Mori, R. Ali, M. Tanaka and T. Mori, *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 582 (2003).
- [9] M. Yashima, R. Ali, M. Tanaka and T. Mori, *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 129 (2002).
- [10] R. Ali, M. Yashima, M. Tanaka, H. Yoshioka, T. Mori and S. Sasaki, *J. Solid State Chem.*, **163**, 51 (2002).
- [11] R. Ali and M. Yashima, *J. Synchrotron Rad.*, **10**, 228 (2003).
- [12] H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **19**, 440 (1986).
- [13] S. Sasaki, T. Mori, A. Mikuni and H. Iwasaki, *Rev. Sci. Instr.*, **63**, 104 (1992).
- [14] K. Kawasaki, Y. Takagi, K. Nose, H. Morikawa, S. Yamazaki, T. Kikuchi and S. Sasaki, *Rev. Sci. Instr.*, **63**, 1023 (1992).
- [15] M. Tanaka, in Y. Murakami et al. (Ed.), *KEK Progress Report 2000-1, High Energy Acceleration Research Organization, Tsukuba, Japan, 2001*, p. 42.
- [16] M. Abe and K. Uchino, *Mater. Res. Bull.*, **9**, 147 (1974).
- [17] M. Yashima, R. Ali and H. Yoshioka, *Solid State Ionics*, **128**, 105 (2000).
- [18] R. Ali, M. Yashima, M. Yoshimura and H. Yoshioka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 468 (2001).
- [19] M. Yashima and M. Tanaka, *J. Appl. Cryst.*, **37**, 786 (2004).
- [20] M. Tanaka, M. Yashima and T. Mori, *AIP Conference Proceeding #705 Synchrotron Radiation Instrumentation: Eighth International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, edited by T. Warwick et al., p.1055 (2004).
- [21] 八島正知, 田中雅彦, 日本結晶学会誌, **47**, 印刷中 (2005).
- [22] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).
- [23] M. Sakata and M. Sato, *Acta Cryst. A*, **46**, 263 (1990).
- [24] F. Izumi and R. A. Dilanian, *Recent Res. Development Physics* **3**, 699 (2002).
- [25] R. Ali, PhD. Thesis, Tokyo Institute of Technology, (2002); R. Ali and M. Yashima, *J. Solid State Chem.* In the press.
- [26] T. Ikeda, T. Kobayashi, M. Takata, T. Takayama and M. Sakata, *Solid State Ionics*, **108**, 151 (1998).
- [27] Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 217601 (2001).
- [28] K. Ohoyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani and Y. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **37**, 3319 (1998).
- [29] 横田修, 博士論文, 東京工業大学, (1998).
- [30] M. Yashima and D. Ishimura, *Chem. Phys. Lett.*, **378**, 395 (2003).
- [31] M. Yashima and S. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 526 (2004).
- [32] M. Yashima, M. Itoh, Y. Inaguma and Y. Morii, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3491 (2005).
- [33] H. Toraya, H. Hibino and K. Ohsumi, *J. Synchrotron Rad.*, **3**, 75 (1996).
- [34] M. Yashima, M. Tanaka, K. Oh-uchi and T. Ida, in review.

(原稿受付: 2005年6月16日)

著者紹介

八島正知 Masatomo YASHIMA

東京工業大学 大学院総合理工学研究科
材料物理学専攻 助教授

〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259

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>

~yashima/Yashima-Jpn.html

略歴: 1991年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士
後期課程修了, 1991年東京工業大学工業材料研究所(現
応用セラミックス研究所)助手, 1997年東京工業大学大
学院総合理工学研究科助教授。工学博士。最近の研究: 放射光および中性子粉末回折を利用した高温
構造物性の研究。