

高温単結晶 X 線回折実験

岩井津一*, 石沢伸夫**, 三宅通博***

結晶の構造を X 線回折法によって精密に調べるためには、単結晶法が常套手段である。近年、四軸型 X 線回折計の出現により回折斑点の反射強度を精度よく測定することができ、結晶の構造を精密に決定することが容易になった。また、この装置に試料加熱装置を付置し、制御された種々の温度条件下で、結晶構造を詳細に検討する研究が行われている。Lynch と Morosin¹⁾ (1971) は、この四軸型 X 線回折計に位置する薄いベリリウム金属の半球で試料を覆い、内部を真空にした加熱装置を報告した。また、Brown²⁾ (1973) は馬蹄形の小型電気炉を試作し、輝石等の鉱物の高温における構造を精密に決定した。これらの加熱炉は約 1000℃ までの温度で実験を行うことができる。Miyata³⁾ (1979) は四軸型回折計に付置する 1500℃ から 2300℃ の高温を得ることができるガス炎試料加熱装置を試作した。石沢⁴⁾ (1979) はこれを用いて、1900℃ における α -Al₂O₃ の結晶構造を解析した。ここでは、従来報告されている 1000℃ まで使用できる加熱炉と比べて、より使い易い点と、より高精度の測定を行うことを目的として試作した加熱装置⁵⁾と、これを用いて行った La₂Ti₂O₇ の相転移の研究とを紹介する。

1. 装置

図 1 にこの装置の試料結晶の加熱方式を模式的に示す。試料(G)の大きさは 0.1 mm から 0.3 mm である。温度測定は、0.1 mmφ の Pt-Pt (13%Rh) の試料温度測定用の熱電対(H)とモニター用の熱電対(E)とにより、各々測定、制御される。試料は熱電対(H)の先端に ZrO₂ セメントにより固着されている。試料は厚さ約 0.1 mm、直径 10 mm の石英ガラス球(F)*1 の中心に位置し、上部か

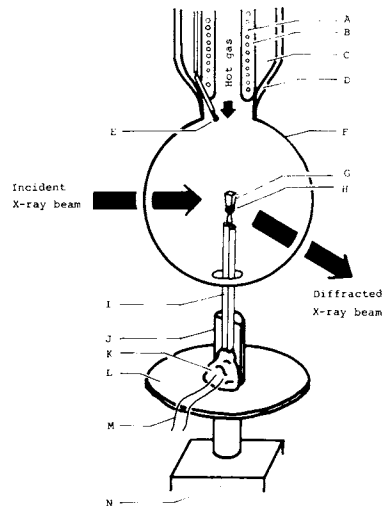


図1 試料加熱装置の試料付近の拡大模式図
A; 発熱体, B; ZrO₂ セメント, C; アルミナウール, D; 石英ガラス製ホルダー, E; 0.1 mmφ Pt/Pt (13%Rh) モニター用熱電対, F; 石英ガラス球, G; 試料結晶, H; 試料測温用熱電対, I; 石英ガラス製キャピラリ, J; 真鍮製キャピラリホルダー, K; ZrO₂ セメント, L; 熱放射板, M; 熱電対導線, N; ゴニオメーターヘッド

ら高温の N₂ ガスを送り込むことにより加熱される。0.5 mmφ の Pt (13%Rh) 線を用いた電気炉(A)は、石英ガラス球の頸部(D)の内部に据えられている。図 2 に試料加熱装置を、図 3 にこれを四軸型回折計に取り付けた様子を示す。試料加熱装置は、 χ 軸のまわりにゴニオメーターヘッドと 180° 反転した位置に固定されており、ゴニオメーターヘッドと連動して動く。試料加熱装置は、石英ガラス球の中心(図 2 の(J))とゴニオメーターの幾何学的中心とを一致させるために、微調整が簡単にできる様に設計されている。

試料温度の制御は、電気炉に通電する電流と、ガス流量とを変化させることにより行う。試料温度はガス流量に対して極大を持ち、この付近の流量が、試料温度を長時間一定に保つ上で最も適している。通常一回の測定に対して、2, 3 日から 2, 3 週間の連続運転が行われるので、この間に温度が一定であることが必要である。なお、

* 東京工業大学総合理工学研究科：横浜市緑区長津田町 4259 〒227

** 東京工業大学無機材料工学科：東京都目黒区大岡山 2-12-1 〒152

*** 日本学術振興会奨励研究員：横浜市緑区長津田町 4259 〒227

*1 X 線の回折強度は、これにより約 70% に減少し、また、これにより多少のバックグラウンドの上昇を見るが、実用上の支障はない。

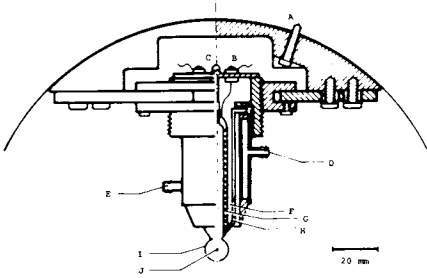


図2 加熱装置の正面及び断面図

A; 加熱装置をxサークルに固定する為のネジ, B; リード線, C; N₂ ガスの取入口, D; 冷却水排出口, E; 冷却水注入口, F; アルミナウール, G; Pt (13%Rh) 抵抗線, H; 石英ガラス製ホタダー, I; 石英ガラス球, J; 結晶の位置

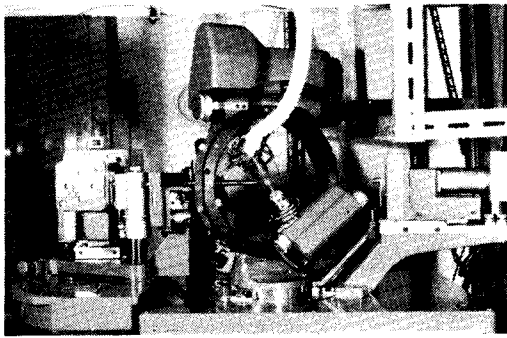


図3 試料加熱装置を付した四軸型X線回折計

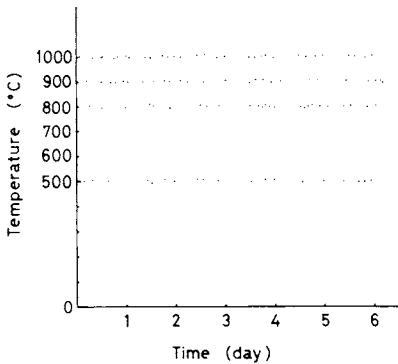


図4 試料温度の安定性

この加熱装置の温度安定性は、1000°Cで±10°Cであり、1000°Cにおける電力の消費量は約70Wである。図4に温度の安定性を示す。

2. La₂Ti₂O₇ の相転移

近年、A₂B₂O₇型複酸化物で、パイロクロア型でないペロブスカイト層を含む一連の同形構造の新強誘電体が

見出された⁶⁾。La₂Ti₂O₇はそのうちの一つ⁷⁾で、ペロブスカイト構造を持つ厚さ約13Åの層が積層した構造である⁸⁾。この結晶は、室温では単斜晶系、空間群P2₁であり、720°C及び780°Cで相転移を起し、この温度以上では、斜方晶系、空間群Cmc2₁に変化する⁹⁾。この結晶について900°Cで、MoK_α線を用いて2θ<80°以下の独立な766個の反射強度を測定し、高温相の構造解析を行った。最終信頼度因子は0.066であった。図5にペロブスカイト層を構成するTiO₆八面体の骨格構造の変化を示す。室温では、TiO₆八面体は頂点を共有してジグザグに配列しているが、相転移によりこれがa軸方向に整列する。また、この構造変化は、斜方相の構造におけるb軸のまわりのTiO₆八面体の微小回転で近似的に表現される。

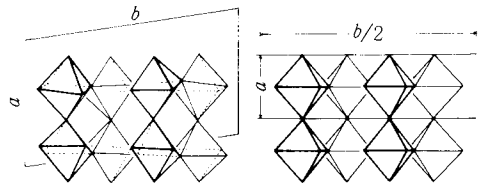


図5 c軸に投影したLa₂Ti₂O₇の単斜相(室温, 左図)と斜方相(900°C, 右図)のTiO₆八面体の骨格構造の比較

試料加熱装置の試作にあたり、多大の御助力を頂いた東京工業大学、工業材料研究所の石井元氏に感謝します。また、この研究の一部は、文部省科学研究費補助金で行われたものである。

文 献

- 1) Lynch, R. W. & Morosin, B. J., *J. Appl. Cryst.* 4, 352 (1971)
- 2) Brown, G. E., Sueno, S. & Prewitt, C. T., *Amer. Mineral.* 58, 698 (1973)
- 3) Miyata, T., Ishizawa, N., Minato, I. & Iwai, S., *J. Appl. Cryst.* 12, 303 (1979)
- 4) Ishizawa, N., Miyata, T., Minato, I., Marumo, F. & Iwai, S., *Acta Cryst.* in press (1979)
- 5) Ishizawa, N., Miyata, T., Minato, I. & Iwai, S., *Report RLEMITT, Tokyo Inst. Tech.* 3, 15 (1978)
- 6) Nanamatsu, S., Kimura, M. & Kawamura, T., *J. Phys. Soc. Japan* 38, 817 (1975)
- 7) Nanamatsu, S., Kimura, M., Doi, K., Matsushita, S. & Yamada, N., *Ferroelectrics* 8, 511 (1974)
- 8) Gasperin, P. M., *Acta Cryst.* B31, 2129 (1975)
- 9) 石沢伸夫, 学位論文(東京工業大学) (1979)