

(1) 無容器法を用いた放射光実験の技術開発

馬込栄輔^{1, 2}、隅谷和嗣²

¹広島大学大学院理学研究科、²九州シンクロトロン光研究センター

1. はじめに

近年、宇宙空間での物質合成を地上において再現できる無容器法を利用した機能性材料の開発が行われている。この方法は、浮遊させた物質をレーザー加熱によって融解することにより、無容器状態で 2000°C 以上の超高温融体や過冷却液体を実現することが可能である。この方法を利用すれば、超高温物質の構造解析、あるいは過冷却液体からガラス形成能の低い物質のガラス化、準安定相の結晶合成が可能である。実際に、BaTiO₃ では合成雰囲気、冷却速度等の制御により、通常の結晶構造とは異なる六方晶系 BaTiO₃ や高い誘電率を有する BaTi₂O₅ ガラスの合成が報告されている。¹⁻³⁾ これらの結果は無容器法を利用すれば、合成条件によって準安定な物質の合成が可能であることを示唆しており、形成過程を原子レベルで理解し、合成条件を最適化することで選択的な物質合成が可能になると考えられる。このことから、無容器法を用いて無容器状態で物質合成しながら、その過程を放射光を用いて計測を行うことが可能なシステムの構築し、新規な機

能性材料の創製を目指すという着想に至った。

本研究の目的は、無容器浮遊法による物質の加熱と放射光を用いた計測手法とを用いて、従来、計測が困難であった高温物質の構造計測技術の開発、および新規な機能性材料の開発を行うことである。本研究では、BL15 に設置されている多軸 X 線回折計 (Smart Lab) に無容器法が可能なガスジェット浮遊炉を設置し、無容器状態で物質合成と放射光を用いた構造計測が同時に可能なシステムを開発した。

2. ガスジェット浮遊炉の立ち上げ

図 1 に BL15 に導入されたガスジェット浮遊システムの模式図を示す。本システムは、ガスジェットノズル、CO₂ レーザー、光学系 (ミラー、レンズ)、放射温度計、ガス流量調節器、CCD カメラ、X 線検出器で構成される。試料は、ガスジェットノズルから供給される不活性ガス (Ar) のガスジェットにより浮遊する。ガス流量制御は、ガス流量調整器により行う。CO₂ ガスレーザー (出力: 100 W) から得られるレーザー光 (波長: 10.5 μm) の照射による試料の加熱、放射光の照射による計測が同時に行われる。温度は放射温度計により計測され、測定可能な温度範囲は 20~3000°C である。試料の浮遊、熔融、凝固などの状態観察は、CCD カメラで行う。X 線検出器として、X 線回折実験用には 2 次元検出器 (Imaging plate)、時分割測定が可能な 2 次元検出器 (PLATUS)、蛍光 XAFS 用には SDD を用いることができる。本システムの CO₂ ガスレーザー、光学系は恒久的に実験ハッチ内の専用架台に設置されており、光軸調整は容易である。本システムのセットアップに要する時間は 30 分程度であり、実験時間が制限されている放射光実験でも利用可能なシステムとして整備されている。また、本システムは、専用架台を移動

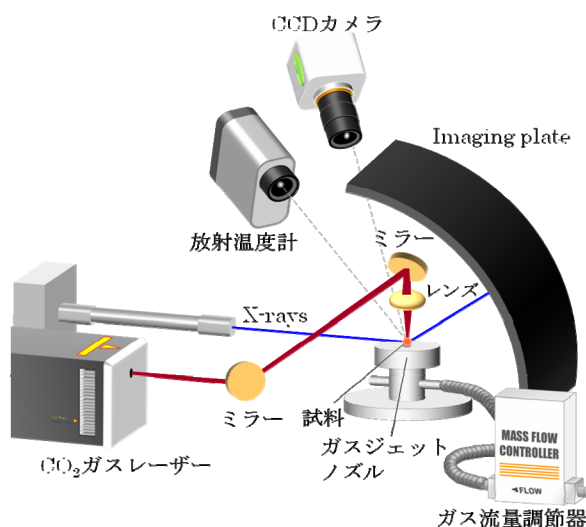


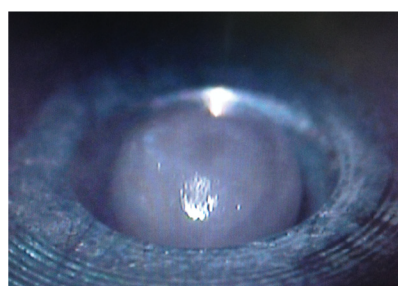
図 1 ガスジェット浮遊システムの模式図

することで他ビームラインでも利用できる。また、実験ハッチ自動扉の開閉と連動したインターロックシステムを有し、安全面においても完成度が高い。

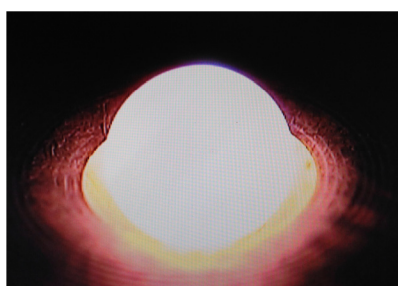
3. 試験測定

3-1 BaTi₂O₅ ガラスの合成

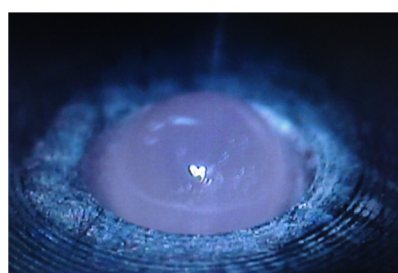
BaTi₂O₅ は、無容器状態の高温融体を過冷却することによりガラス化し、高い誘電率を有することが知られている。²⁾ 本システムの性能を確認するため、BaTi₂O₅ ガラスの合成を行った。図2に CCD カメラで撮影した BaTi₂O₅ ガラスの合成過程を示す。図2(a)、(b)、(c)はそれぞれ、加熱前の原料の焼結体、加熱中(2300°C)、過冷却後の浮遊する BaTi₂O₅ である。球形試料サイズは直径 2 mm である。過冷却後の BaTi₂O₅ は加熱前と比較すると透明性が得られており、ガラス化に成功し



(a) 加熱前(室温)



(b) 加熱中(2300°C)



(c) 過冷却後(室温)

図2 BaTi₂O₅ ガラスの合成過程

ていることがわかる。BaTi₂O₅ の試料は、凝固過程において無容器状態が保たれていなければ結晶化する。従って、本システムで室温から 2300°C の広い温度範囲で浮遊、熔融が可能であることが確かめられた。また、本システムは試料の揮発等がない限り、2000°C以上の高温試料を長時間、安定に浮遊させることができる。安定に浮遊させられる理想的な球形試料のサイズは直径 2 mm 程度である。

3-2 BaTiO₃ の高温測定

BaTiO₃ は、セラミックコンデンサの主材料として用いられるよく知られた強誘電体であり、130°C以上で立方晶相、1625°Cに融点を持つ。本システムの性能を確認するため、X線回折実験によりBaTiO₃の高温領域における格子定数の温度依存を測定した。放射光のエネルギーは $E=12.4$ keV、X線検出器にはImaging plateを用いた。温度はCO₂ガスレーザーの出力制御により±100°C以内で制御された。図3に測定中の1540°Cで浮遊するBaTiO₃ (直径2 mm) と格子定数の温度依存を示す。試料によるX線の吸収、温度制御の精度の問題等があるが、格子定数は温度に対して線形な変化を示している。熱膨張係数は 3.3×10^{-5} (°C)程度と見積もられ、もっともらしい結果が得られた。

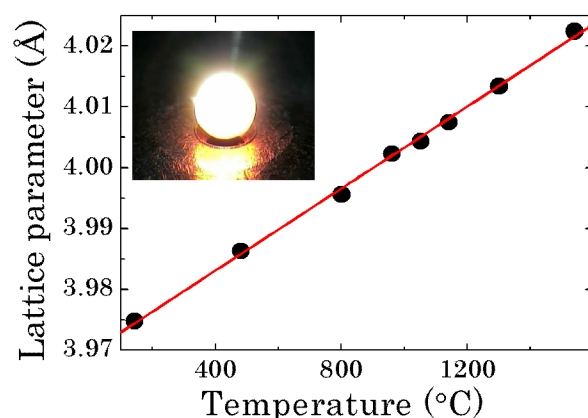


図3 測定中の 1540°Cで浮遊する BaTiO₃ (直径 2 mm) と格子定数の温度依存

4. まとめ

BL15の多軸X線回折計(Smart Lab)にガスジェット浮遊炉を導入することにより、新規な材料合成、超高温物質の放射光実験が可能となった。今後、より高エネルギーの放射光の利用、CO₂ガスレーザーの出力制御を工夫などにより、より高精度計測が行えるシステムの構築を行いたいと考えている。また、本システムを用いてガラスおよび結晶の形成過程を直接観察することにより、新規な機能性材料の創製への基礎的な知見が得られると考えられ、基礎および応用において成果の創出が期待される。

参考文献

- [1] J. Yu et al., “Solidification and thermophysical property studies of barium titanate using electrostatic levitation furnace”, *J. Crystal Growth* **292**, 480–484 (2006).
- [2] J. Yu et al., “Fabrication of BaTi₂O₅ glass-ceramics with unusual dielectric properties during crystallization”, *Chem. Mater.* **18**, 2169–2173 (2006).
- [3] A. Masuno et al., “Stabilization of metastable ferroelectric Ba_{1-x}Ca_xTi₂O₅ by breaking Ca-site selectivity via crystallization from glass”, *Scientific Reports* **3**, 480–484 (2013).