

## 新博士紹介

1. 氏名 田中雅彦 (現: 高エネルギー物理学研究所 放射光実験施設)
2. 専攻大学院名 東京大学大学院 理学系研究科 鉱物学専攻
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1992年3月
5. 題目 Crystallographic studies on structures and textures of perovskite-related compounds

### 6. アブストラクト

ペロブスカイト型結晶構造をもつ物質は理想的立方晶ペロブスカイト構造を基本構造としその構造がわずかに歪んだ様々な晶系の格子を作る。そしてそれらの相は多形の関係性を有し環境の変化によりそのあいだで相転移を行い、複雑な集合組織を形成することが多い。つまり組織の観察、解析をすることによりその物質の経てきた履歴に関する有意の情報を得ることが可能である。本研究ではペロブスカイト型物質の結晶組織について、天然ペロブスカイト $\text{CaTiO}_3$ と酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ を試料として観察をおこない、さらに、立方晶からのずれの少ない $\text{CeAlO}_3$ 単結晶を試料として、結晶構造解析をおこない組織形成の要因を考察したい。本研究に用いた方法は主に光学顕微鏡法およびX線回折法である。結晶組織の解析を行うにあたっては5~50ミクロン程度の結晶組織から非破壊で結晶学的情報を得るための装置である微小領域X線回折装置と解析方法の開発をおこなった。

#### (1) 微小領域X線回折装置

本研究では微小領域でのX線回折により組織中の結晶相から結晶学的情報を得ることを目的とした機器および方法を開発した (Fig.1)。この装置の試料支持部は $\omega$ ,  $\chi$ ,  $\phi$ の3サークルを持ち、ステッピングモーター制御により再現性良く試料の方位を設定できる。回折X線の強度測定には2 $\theta$

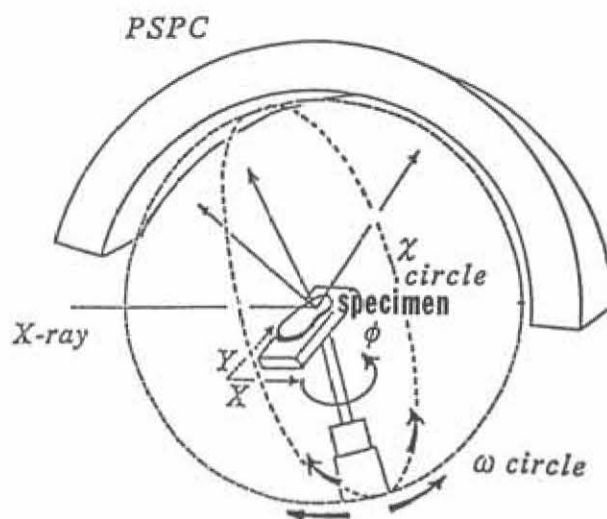


Fig.1 Relationship between specimen and three rotation axes of  $\omega$ ,  $\chi$  and  $\phi$ . The  $\omega$ -rotation axis is perpendicular to the circle of curved PSPC, and  $\chi$ -rotation axis is on  $\omega$ -circle and is swung by  $\omega$  motion. The  $\phi$ -rotation axis is on  $\chi$ -circle and the direction of the axis is dependent on both rotations of  $\omega$  and  $\chi$ .

角にして0度~140度の範囲を一時に記録する湾曲型の一次元位置敏感型比例計数管 (PSPC) をもちいた。微弱な反射を観測できるようにX線源-試料-測定装置間の距離をできるだけ短くした。高倍率(100倍)の光学顕微鏡で試料の組織を観察しながら任意の局所のX線回折がおこなえるように試料の微動装置を設けた。この装置により組織を構成する数10 $\mu\text{m}$ の結晶相を同定しその格子定数、結晶相相互の方位関係を知ることができる。さらに同じ結晶方位を持った結晶相が組織の中にもどのように分布しているかを知ることにも可能である。

組織解析の手順は以下ようになる。1)組織にX線を照射し回折線を探す。2)見つけた複数の結晶相からの回折線をそれぞれの結晶相のものに分離する。3)分離した回折線を用いそれぞれ結晶相の格子の解析を行う。4)装置に対しての結晶の方位を定めこれに基づいて結晶相相互の関係を求める。以上の過程で結晶相の同定と方位関係の解析ができる。さらに5)同定した結晶相からの回折線からいくつかを選びX線で試料表面を走査、回折

線の強度変化を観測し、結晶相の分布を推定する。

試料は偏光顕微鏡、電子顕微鏡観察に使用した薄片、研磨試料をそのまま使用でき、化学組成の情報とあわせた組織解析を可能にした。

## (2) 天然ペロブスカイト $\text{CaTiO}_3$ の結晶組織

天然ペロブスカイト $\text{CaTiO}_3$ にみられる結晶組織がどのような履歴で形成されたかを明らかにする目的で解析を行った。試料は、ブラジル、ミナスジェライス州タッピーラ産の天然ペロブスカイト $\text{CaTiO}_3$ である。このペロブスカイト結晶を薄片にし偏光顕微鏡下で観察すると、ラメラ状の集合組織が発達している。EDSでその化学組成分析を行ったが組織の各部で化学組成は均一であった。この組織をX線回折により解析を行なった。薄片試料をそのまま微小領域X線回折装置にのせて数点で回折線の位置データを収集し結晶相の同定、方位関係の解析を行なった。

この天然ペロブスカイトにみられるラメラ状の組織は集片双晶で隣接領域の関係はb軸回りの $\pm 90^\circ$ 回転である。b軸の方向は測定点いずれでも同じ方向を向いている。常温での対称が斜方晶系であるので高温ではより対称の高い正方晶あるいは立方晶の対称を持っていたはずであるが、b軸が常に同じ方向を向いていることから、この双晶組織の元になった結晶は正方晶系であったと推定される。このペロブスカイトは正方晶系の結晶として生成しその二本の等価なa軸が斜方晶のa、c軸に、正方晶のc軸が斜方晶のb軸になるように相

転移したものと考えられる。

## (3) $\text{CeAlO}_3$ 単結晶の結晶構造解析

結晶組織の形態は結晶構造に影響を受けて決定される。そこで結晶組織形成の要因を考察するためにペロブスカイト構造の物質の結晶構造解析を行った。試料は理想的立方晶ペロブスカイトからのずれが非常に小さい格子を持つ $\text{CeAlO}_3$ の単結晶を選んだ。この単結晶は、一貫してHe雰囲気下でCeの価数をコントロールしながら、Ceの酸化物とAl酸化物の混合物を焼結して作成した $\text{CeAlO}_3$ の多結晶体を溶質、アルカリハライドを溶媒としたフラックス法により育成するという方法で、はじめに単結晶回折実験に十分な試料を得たものである。

この単結晶を用いてカメラ法及び単結晶回折計によって得たデータにより解析を行った。この結晶は正方晶系で、格子定数は $a = 3.7669(9)$ 、 $c = 3.7967(7) \text{ \AA}$ であり、単位格子は理想的な立方晶ペロブスカイトの単位格子が一軸方向にわずかに伸びた形である。結晶構造は単位格子の角の位置にCeを置いたとき、体心位置にAlがあり、面心位置にOがある。注目すべき点はa軸に平行な $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ 結合のOの電子分布の形状である。フーリエ合成および差フーリエ合成の結果この酸素は $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ 結合に垂直な方向に顕著に偏平に広がった形をしている。この現象は酸素原子の位置が理想位置からわずかにずれて配置しているのを平均して観測しているものと考えられる。

(受付番号 92008)