

高温単結晶 X 線回折計の温度検定

王 俊・日比野 寿・石澤伸夫

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Temperature Calibration of the High-Temperature Single-Crystal X-Ray Diffractometer

Jun Wang, Hisashi Hibino, Nobuo Ishizawa

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

Temperature of the hot-gas crystal heater installed on the high-temperature single-crystal diffractometer with a charge-coupled device type area detector has been calibrated, and the temperature distribution around the crystal position has been examined. Tasks were accomplished by (1) the observation of melting of metal samples, and (2) the use of a fine-gage thermocouple. Both experiments indicated that the actual temperature (t_{cryst}) at the crystal position on the diffractometer was slightly higher than the setting temperature (t_{set}) of the crystal heater and their difference (Δt) increased with increasing temperature: for example, Δt was 7 °C at 300 °C, 18 °C at 600 °C, and 30 °C at 900 °C. A conversion table from t_{set} to t_{cryst} is presented using a cubic polynomial.

Key words: Temperature calibration, Single-crystal diffractometer, Crystal heater

1. 緒言

我々が試作した高温単結晶 X 線回折計は、機能性無機材料の高温構造変化やそれに伴う物性の変化の研究に実用的であることを今までにいくつかの論文で示してきた¹⁾⁶⁾。回折計上の試料結晶は開放空間におかれているため、結晶の真の温度を知るの是一般に難しい。また、高温ガスを結晶試料に吹き付けて温度を制御する吹付ガス方式ではこれに加えて試料周りの温度分布も結晶温度に

影響する。これは結晶試料が回折計の ω 軸および ϕ 軸の周りで 360° 回転する自由度をもち、結晶支持棒からの伝熱効果が無視できないからである。高温回折実験の高精度化の一環として、本研究では結晶位置の温度の校正と試料周りの温度分布の調査を行った。図 1 に試料加熱装置をとりつけた単結晶 X 線回折計 (Smart APEX II, Bruker AXS) を、図 2 に高温ガス吹付型試料加熱装置の断面図を示す。結晶試料に吹き付ける高温ガスの温度は図 2 のガス出口付近にある熱電対の起電力をモニターすることにより制御される。この熱電対の温度をガス制御温度 (t_{set}) と呼ぶことにする。

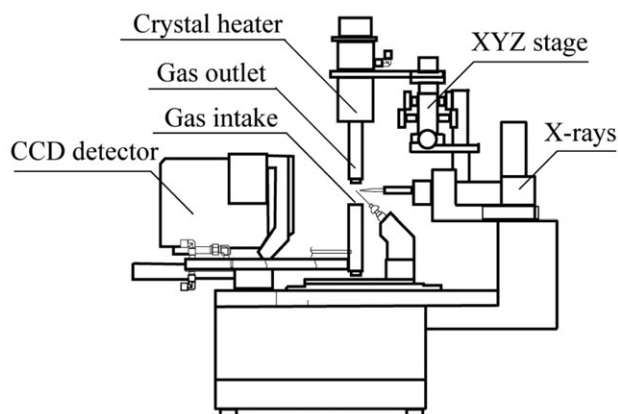


Fig. 1. Schematic diagram of the high-temperature single-crystal X-ray diffractometer and the hot-gas stream type crystal heater.

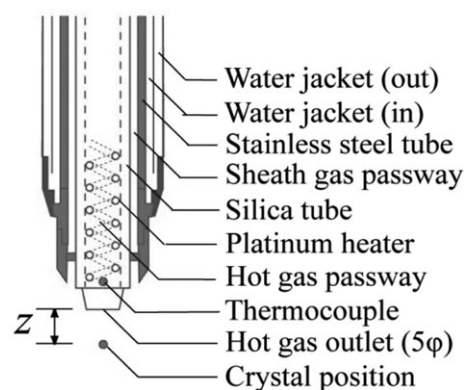


Fig. 2. Cross section of the crystal heater near the gas outlet.

2. 実験方法

2.1 金属融点を利用した実験

本実験に用いた金属は Sn (試薬、片山化学工業 (株)、粒状)、Zn (試薬、和光純薬工業 (株)、粒状、99.995%)、Al (試薬、高純度化学 (株) ワイヤ状、99.999%)、キッチン用アルミホイル、Ag (ワイヤ状、純度不明)、および Ag (試薬、高純度化学 (株)、粒状、99.999%) である。各試料を 0.5 ~ 1.5 mm の大きさに切断し、高温用セメント (Sauereisen cement, #970000, Nilaco Co.) で直径 0.2 mm の石英キャピラリの先端に接着した。

これらを通常の試料と同様にゴニオメータヘッド (Huber Goniometer Heads Series 1000) にのせ、X 線回折計 (Smart APEX II, Bruker AXS) の中央にある結晶位置に置いた。加熱ガスおよびシースガスとしては窒素ガスを用いた。高温ガス吹出口 (図 2) と結晶位置の距離 z を 2 mm とし、シースガスを 6 L/min、高温ガスの流量を 5 L/min とした。サンプルを 360°/分のスピードで ϕ スキャンを行い (Simple scan)、回折スポットが消え、融体の X 線散乱パターンが確認される温度を融点とした。

2.2 極細熱電対を利用した実験

先端部径 50 μm の極細 K 型熱電対 (KFT-50-200-100, (株) アンベエスエムティ) を高温用セメントでステンレス治具に固定した (図 3a)。高温ガス気流による振動を防ぐため、直径 0.3 mm の石英ガラスキャピラリで熱電対の先端を支えた (図 3b)。

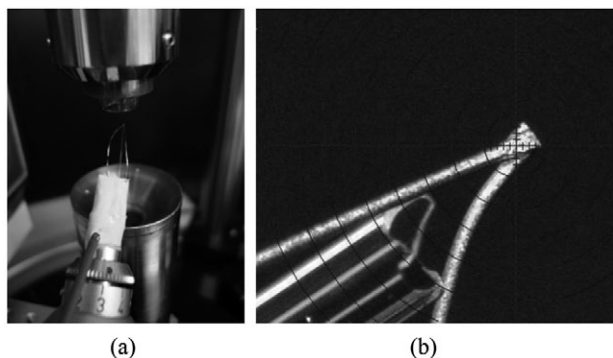


Fig. 3. Fine-gage thermocouple at the crystal position between the hot-gas outlet and the intake tube with water jackets (left) and its magnification (right). The minimum division of the reticle is 20 μm .

熱電対を付けたステンレスの治具をゴニオヘッドにのせ、先端部を結晶位置に合わせ、センタリングを行った。まず、高温ガス吹出口の中心を結晶位置の真上に来るように目測で設定した。次に熱電対の先端を回折計水平面内の直径 6 mm の x - y 領域を 0.5 mm 間隔で走査し、各点における熱電対の温度をデジタルマルチメータ (VOAC7521H, 岩通計測) で測定した。得られたデータ

から高温ガス流の x - y 面内の温度分布を求め、XYZ ステージの調整を行った。最適化した x - y 位置において高温ガス吹出口を z 方向 (ゴニオメータの垂直方向) に動かし、 z 軸方向の温度変化を $z=1 \sim 4$ mm の範囲で調べた。また、高温ガス設定温度 (t_{set}) を 100 $^{\circ}\text{C}$ 間隔で変化させ、結晶位置に置いた熱電対の示す温度 (t_{cryst}) と高温ガス設定温度 (t_{set}) との関係求めた。高温ガスの流量 (F) とシースガスの流量 (S) の割合は 5:5、5:6、6:5、7.5:8 (いずれも単位は L/min) の 4 条件で行った。昇温スピードはいずれも 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。降温スピードは 900 $^{\circ}\text{C} \sim 700$ $^{\circ}\text{C}$ まで 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 以下は 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。高温ガス気流の温度分布測定を行う時の z の値は 2 mm に固定した。回折計の角度は“LFFT”位置 ($2\theta = 330^{\circ}$, $\omega = 150^{\circ}$) と“RIGHT”位置 ($2\theta = 330^{\circ}$, $\omega = 330^{\circ}$) の二ヶ所で実験を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 金属融点を利用した法

Sn、Zn、Al、Ag の融点は理科年表によるとそれぞれ 232、419、660、961 $^{\circ}\text{C}$ と記載されている⁷⁾。Sn 試料の回折パターンの変化を図 4 に示す。室温では Sn の微結晶からなる円環状の粉末パターンが観測された (図 4a)。230 $^{\circ}\text{C}$ 付近で溶融し、融体の散乱パターンが観測された (図 4b)。冷却すると結晶粒子数個からなる回折パターンが観測された (図 4c)。四つの Sn の試料で同様な実験を行い、いずれもガス設定温度が 230 $^{\circ}\text{C}$ 付近において溶融することを確認した。Zn の二つのサンプルは設定温度がそれぞれ 406 $^{\circ}\text{C}$ と 408 $^{\circ}\text{C}$ の時に回折スポットが消えた。Al と Ag が溶融するときのガス制御温度にはややばらつきがあったが、平均値はそれぞれ 642 $^{\circ}\text{C}$ および 929 $^{\circ}\text{C}$ であり、いずれも融点より低い値を示

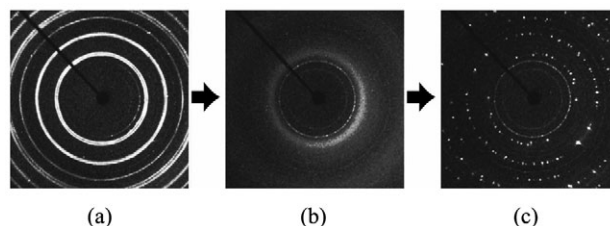


Fig. 4. Diffraction and scattering patterns of Sn metal sample taken at different temperatures; (a) crystalline powder ring at room temperature, (b) scattering pattern of melt at 230 $^{\circ}\text{C}$, and (c) diffraction pattern of recrystallized particles at room temperature after cooling.

した。

Sn、Zn、Al および Ag 金属試料の溶融前後の写真を図 5 に示す。Ag のように、表面酸化がほとんど見られず、溶融時に瞬間的に外形が表面エネルギーの最も小さくなる球形に変化する物質では、溶融温度の判定が回折パ

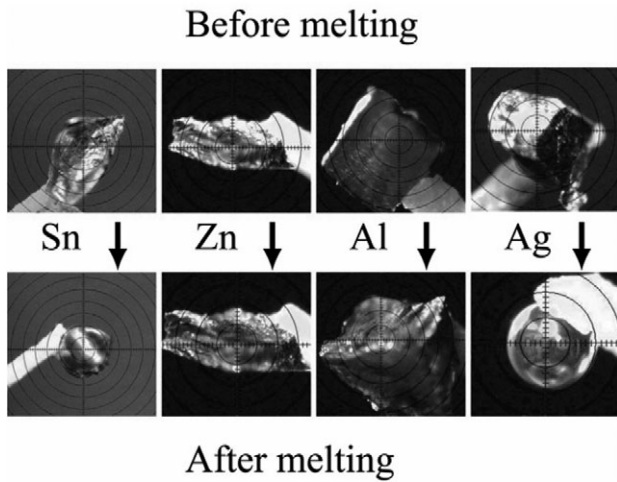


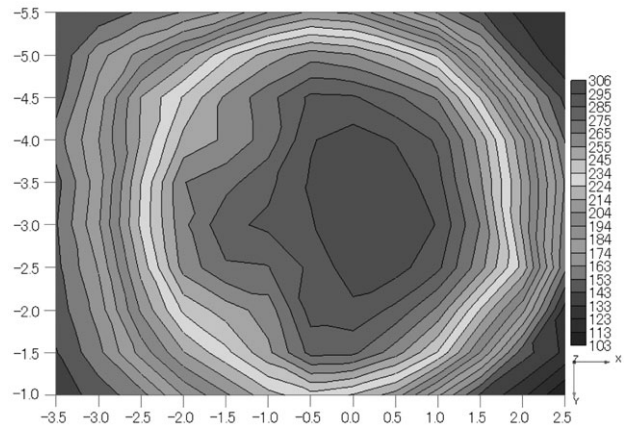
Fig. 5. Micrographs of Sn, Zn, Al and Ag metal samples on the diffractometer before and after melting. The minimum division of the reticle is 20 μm .

ターンの変化だけでなく、光学望遠鏡を通して肉眼でも可能なため、融点測定が容易であった。これに対して Zn のように、昇温とともに表面酸化が進行し、融体になっても溶融前の室温時の形状を維持している物質では、溶融点の判定を結晶の回折パターンから融体の散乱パターンへの変化にのみ頼らざるを得ず、融点測定の精度を上げることは難しかった。

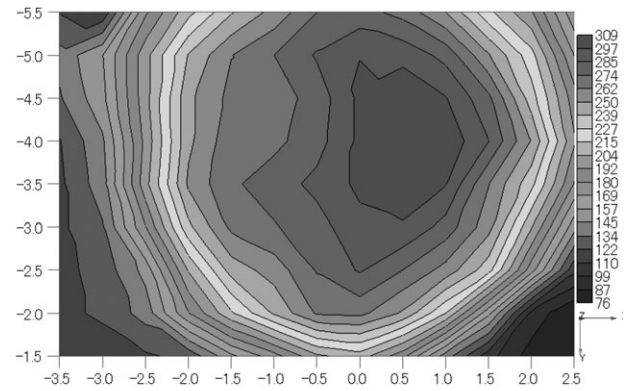
3.2 結晶位置近傍の温度分布

試料近傍の x - y 面内における温度分布を図 6 に示す。図 6a はガス設定温度 (t_{set}) が 300 $^{\circ}\text{C}$ 、高温ガス流量 (F) が 5 L/min、シースガス流量 (S) が 5 L/min、 $z = 2$ mm の時である。図 6b は高温ガス流量とシースガス流量を各 7.5 L/min と 8 L/min に増やし、他は図 6a と同一条件である。流量を変えても温度分布に顕著な変化は見られなかった。図 6c はガス設定温度を 500 $^{\circ}\text{C}$ 、高温ガス流量とシースガス流量を各 6 L/min と 6 L/min とした場合である。この場合も温度分布に大きな差は見当たらなかった。また、いずれの図でも温度分布の中心が $x = -0.5$ 、 $y = -3.5$ の点の近くにあった。これは高温ガスノズルの中心位置が結晶中心位置の直上から少しずれていることを示している。またこの位置において ω を回したときの温度の変化を調べたところ、 ± 3 $^{\circ}\text{C}$ に収まっていた。これは他のどの設定よりももっとも変動の少ない値であった。そこで、高温ガスノズルの XYZ ステージを調整し、ノズルセンターを $x = -0.5$ 、 $y = -3.5$ に来るように調整した。

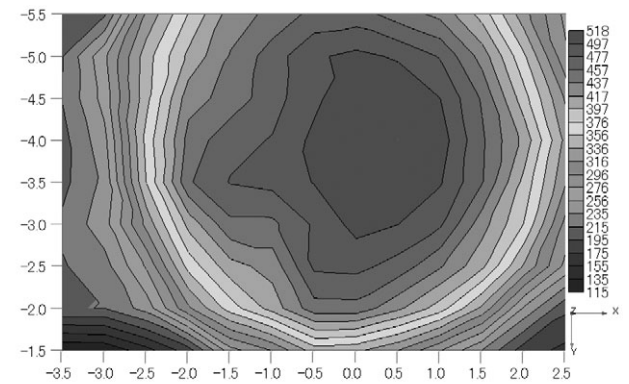
調整後、さらに z を 1 ~ 4 mm の範囲で 1 mm 間隔で変化させ、結晶位置の温度変化を調べた。その結果を図 7 に示す。同図は z が 2-3 mm の間での結晶温度の変化が比較的平坦になることを示している。最終的に $z = 2$ mm に固定した。



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Temperature distribution around the crystal on the x - y plane at $z = 2$ mm; (a) $t_{\text{set}} = 300^{\circ}\text{C}$, $F = 5$ L/min, $S = 5$ L/min, (b) $t_{\text{set}} = 300^{\circ}\text{C}$, $F = 7.5$ L/min, $S = 8$ L/min, (c) $t_{\text{set}} = 500^{\circ}\text{C}$, $F = 6$ L/min, $S = 6$ L/min.

高温ガスとシースガスの流量の結晶温度に与える影響は比較的小さかったが、流量が大きくなると、結晶を支えるシリカガラスキャピラリーがやや振動するようになった。これは特にキャピラリーの根本を直撃するシースガスの流量増加に起因すると思われた。そこで高温ガスとシースガスの流量を小さめの 5 L/min と 6 L/min に固定した。

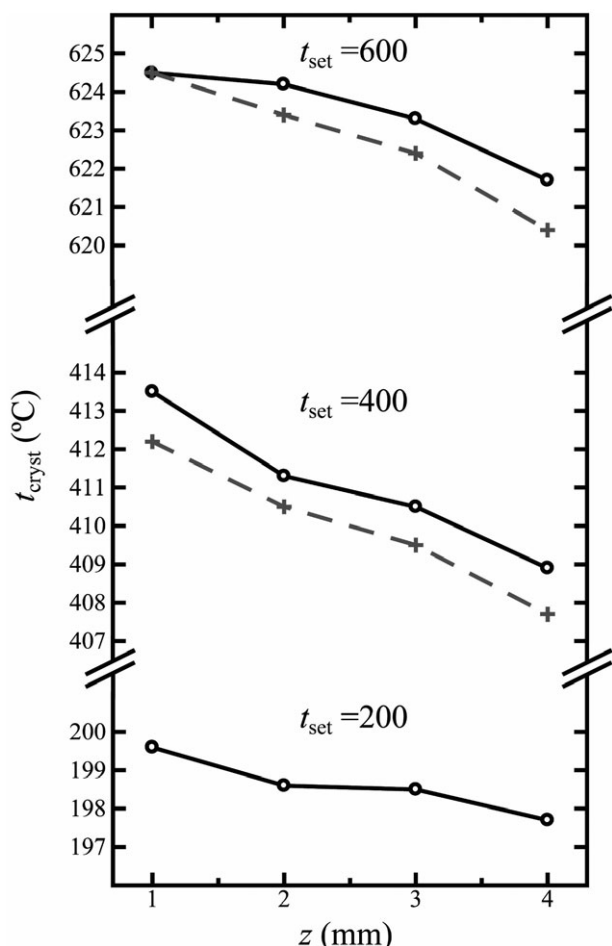


Fig. 7. Changes in t_{cryst} as a function of distance (z) between crystal and nozzle. The hot gas flow (F) and the sheath gas flow (S) for the solid black line at $t_{set} = 200$ are 5 and 6 L/min, those for the solid black lines at $t_{set} = 400$ and 600 are 5 and 7.5 L/min, those for the dashed blue lines at $t_{set} = 400$ and 600 are 6 and 8 L/min, respectively.

3.3 温度補正

z を 2 mm に固定し、ガス設定温度は室温から 900 °C の範囲で 100 °C おきに結晶位置の温度を測定した。 Δt の温度依存性を金属の融点を利用した実験で得られた結果と共に図 8 に示す。両者は室温から 700 °C までの範囲で良い一致を示している。しかし 700 °C 以上では、K 型熱電対の起電力はあまり上昇しなくなった。これは 700 °C 以上の温度領域でおきる K 型熱電対の劣化によると推定された。そこで微小 K 型熱電対による 800 °C および 900 °C の結果を削除し、金属融点の測定結果も含めて残ったすべてのデータ点を 3 次多項式で近似して次式を得た。

$$\Delta t = t_{cryst} - t_{set} = 2.4842 + 2.3299 \times 10^{-2} * t_{set} + 2.7441 \times 10^{-5} * t_{set}^2 - 1.5263 \times 10^{-8} * t_{set}^3 \quad (1)$$

ここで t_{cryst} は結晶位置の温度で、 t_{set} はガス設定温度である。また、実際に高温 X 線単結晶回折実験に際して t_{set} から t_{cryst} を知るために便利な変換表を作成した (表 1 および 2)。

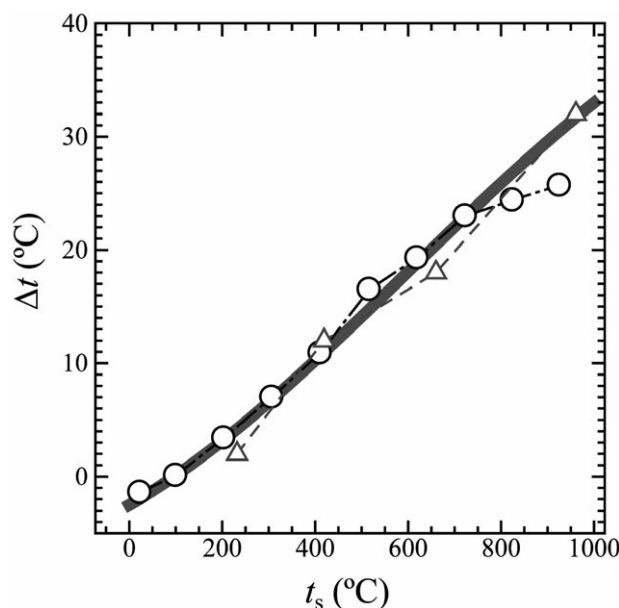


Fig. 8. Changes in Δt as a function of setting temperature (t_{set}) of the crystal heater obtained by the fine-gage thermocouple (open circles), and by the melting of metals (open triangles). The solid blue line is a result of curve fitting using a cubic polynomial, where the thermocouple data at $t_{set} = 800$ and $t_{set} = 900$ °C are eliminated.

4. まとめ

電荷結合素子型二次元検出器をもつ高温単結晶 X 線回折計に設置された高温ガス吹付式試料加熱装置の温度の検定を行い、結晶位置近傍の温度分布を調べた。実験には、(1) 各種金属の融点測定、(2) 極細熱電対による温度測定、の 2 種類の方法を用いた。両者の測定から、結晶位置の温度 (t_{cryst}) は高温ガス制御温度 (t_{set}) よりもやや高く、その差 Δt は 300 °C で 7 °C、600 °C で 18 °C、900 °C で 30 °C と高温になるほど大きくなることがわかった。 t_{cryst} を t_{set} の 3 次関数で近似し、実験時に便利な変換表を作成した。

References

- 1) Ishizawa, N., Kondo, S., Hibino, H., Igarashi, S., Nakamura, M. and Saho, R., *Annual Report of Ceramics Research Laboratory 2006, Nagoya Institute of Technology*, **6**, 12-18 (2007).
- 2) Ishizawa, N., Tateishi, K., Kondo, S. and Suwa, T., *Inorg. Chem.*, **47**, 558-566 (2008).
- 3) Kondo, S., Tateishi, K. and Ishizawa, N., *Jap. J. Appl. Phys.*, **47**[1], 616-619 (2008).
- 4) Wang, J., Ishizawa, N., Mochizuki, K. and Kawaminami, S., *J. Flux Growth*, **5**[1], 2-5 (2010).
- 5) Ishizawa, N., Wang, J., Sakakura, T., Inagaki, Y. and Kakimoto, K., *J. Solid State Chem.*, **183**, 2731-2738 (2010).
- 6) Wang, J., Sakakura, T., Ishizawa, N. and H. Eba, *IOP*

Table 1. Conversion Table from t_{set} (°C) to t_{cryst} (°C).

t_{set}	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	—	8	18	28	38	49	59	69	80	90
100	100	110	121	131	141	152	162	172	183	193
200	203	213	224	234	244	255	265	276	286	296
300	307	317	327	338	348	358	369	379	389	400
400	410	421	431	441	452	462	473	483	493	504
500	514	525	535	545	556	566	576	587	597	608
600	618	628	639	649	660	670	680	691	701	712
700	722	732	743	753	764	774	784	795	805	816
800	826	836	847	857	867	878	888	899	909	919
900	930	940	950	961	971	981	992	1002	1012	1023
1000	1033	1043	1054	1064	1074	1085	1095	1105	1115	1126

Table 2. Conversion Table from t_{set} (°C) to t_{cryst} (K).

t_{set}	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	271	281	291	301	311	322	332	342	353	363
100	373	383	394	404	414	425	435	445	456	466
200	476	486	497	507	517	528	538	549	559	569
300	580	590	600	611	621	631	642	652	662	673
400	683	694	704	714	725	735	746	756	766	777
500	787	798	808	818	829	839	849	860	870	881
600	891	901	912	922	933	943	953	964	974	985
700	995	1005	1016	1026	1037	1047	1057	1068	1078	1089
800	1099	1109	1120	1130	1140	1151	1161	1172	1182	1192
900	1203	1213	1223	1234	1244	1254	1265	1275	1285	1296
1000	1306	1316	1327	1337	1347	1358	1368	1378	1388	1399