

LiAlの中性子線回折による結晶構造解析

矢萩, 正人 / SATO, Akira / YAHAGI, Masahito / IWAMURA, Kokuya / KURIYAMA, Kazuo / 佐藤, 朗 / 栗山, 一男 / 岩村, 国也

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Faculty of Engineering, Hosei University / 法政大学工学部
研究集報

(巻 / Volume)

11

(開始ページ / Start Page)

37

(終了ページ / End Page)

42

(発行年 / Year)

1975-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004214>

LiAl の中性子線回折による結晶構造解析*

栗山 一 男**・岩村 国 也***・
矢萩 正 人****・佐藤 朗*****

Crystal Structure Analysis of LiAl by Neutron Diffraction

Kazuo KURIYAMA, Kokuya IWAMURA,
Masahito YAHAGI and Akira SATO

Abstract

The positions of lithium atoms in LiAl ($a=6.37\pm 0.01 \text{ \AA}$, $d_{\text{exp}}=1.76 \text{ gr/cm}^3$) were determined by neutron diffraction method. It was confirmed that LiAl formed the NaTl-type structure, i.e. $Fd\bar{3}m$: Al; 8(a) and Li; (b). The R -factor was 0.085.

§1. ま え が き

Li 原子を含む I_aII_b , I_aIII_b 化合物の結晶構造の研究は、X線を使用して1930年代に Zintl ら¹⁾により精力的に行なわれた。Li は化学的に活性であり、上記化合物に関する諸物性の測定にたえる結晶を調製することは困難である。このために物性論的研究^{2), 3), 4)}は従来それ程多くはない。

最近筆者らの一人は上記化合物の一つである LiIn の単結晶の育成⁵⁾に成功した。しかし、大きな単結晶が得られないことや、化学量論比からのズレの電気的、磁氣的性質に与える影響等、解決しなければならない問題点がまだ多く残っている。さらに、X線回折の結果に報告されているような格子位置に果して Li 原子が配置しているかどうかという根本問題が横たわっている。

この論文はこの問題を解決するために行なわれた実験的研究の報告である。

Li を含む I_aII_b (LiZn, LiCd), I_aIII_b (LiAl, LiGa, LiIn) 化合物の結晶構造は NaTl 型であると Zintl ら⁶⁾は提唱している。他方、Pastorello⁷⁾は CsCl 型構造をとることを提唱し、桐山ら⁸⁾と Taylor⁹⁾は両構造の可能性を論じている。これらの構造を Fig. 1 に示す。

このように、X線回折では必らずしも統一の見解が得られていない。この矛盾の生じた原因と

* 1974年度第29回日本物理学会年会でこの一部が発表された。

** 大学院電気工学専攻博士課程

*** 電気工学科(計測制御専攻)教授

**** 大学院電気工学専攻修士課程

***** 電気工学科(計測制御専攻)講師

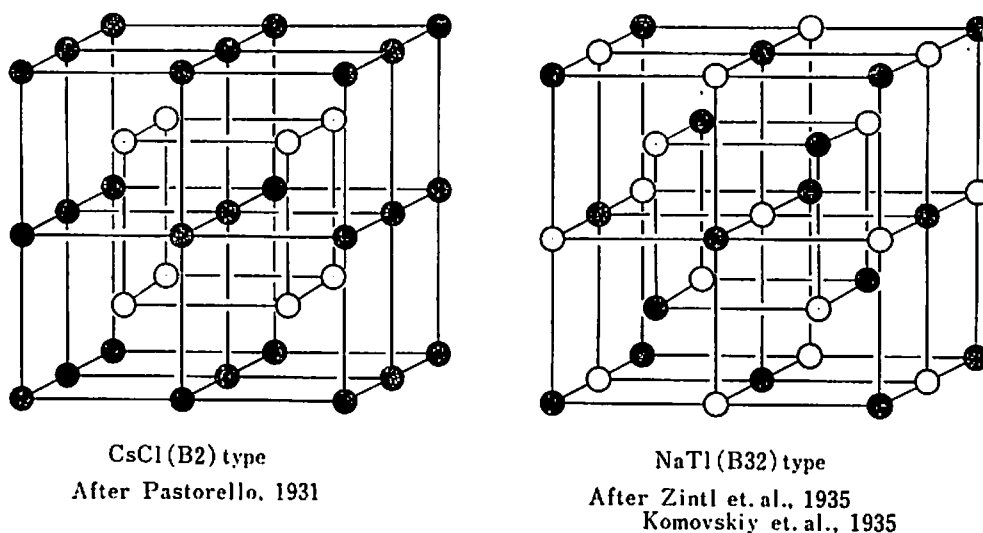


Fig. 1 Crystal structure of LiAl (by X-ray powder diffraction)

しては二つ考えられる。一つは Li 化合物を作った場合、Li 原子の X 線に対する原子散乱因子が他の重原子と比べて非常に小さく、X 線にかかりにくいからである。もう一つは結晶育成にともなう熱処理効果による結晶の不完全性によるものである。筆者らは、上記矛盾の解決のために前者の原因をとり除くような実験を行なった。すなわち中性子線回折の実験である。そして Li 原子の位置をも含めて結晶の構造解析を行なった。特に LiAl を選んだ理由は、中性子に対するアルミニウム原子核の吸収断面積 ($0.13 \times 10^{-24} \text{cm}^2$) が他の Li 化合物の Al に対応する原子 (Zn, Cd, Ga, In) に比べて比較的小さいからである。

§ 2. 実 験

2.1 LiAl 試料の作成

Li を含む化合物の調製法は 2, 3 報告^{11, 10)} されているが、LiAl 試料の調製法は吉田の報告¹¹⁾ が最も詳しい。

試料の Li 元素には中性子に対する吸収断面積の小さい Li の同位元素 Li^7 (純度 99.99%) を選んだ。そして Ar ガス雰囲気中で Al (純度 99.99%) と Li^7 の直接反応による合成で試料の粗材をつくった。炉の温度を 700°C 以上に保ち、溶融攪拌により均質化し、ついで室温まで自然冷却する。このようにして調製された試料は、青灰色で、もろく、空気中の酸素、窒素と反応しやすく、特に湿気に敏感である。試料は一般にパラフィン油中あるいは真空中において比較的安定に保存される。

2.2 中性子線回折実験

JRR-3 の中性子結晶型分光装置をオン・ライン・テープ・コントロール方式¹²⁾ の回折装置として使用した。その配置を Fig. 2 に示す。モノクロメーターは Cu(111)透過型で、これにより 1.53Å の中性子を取り出し、検出器には BF_3 カウンターを使用した。

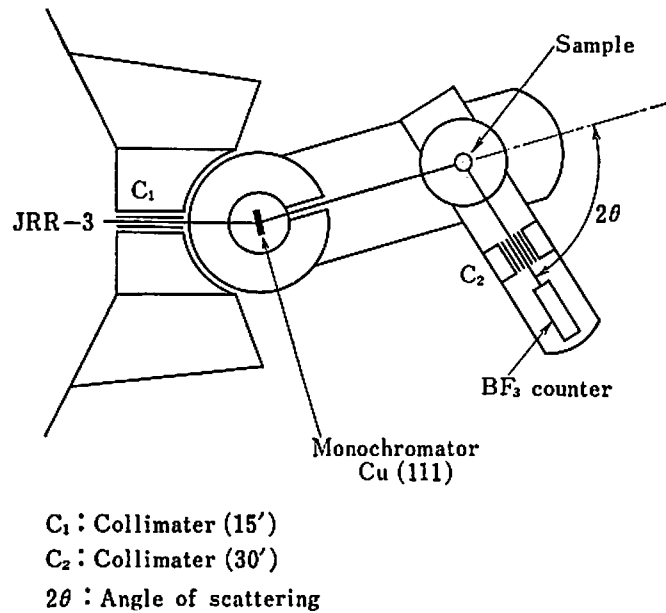


Fig. 2 Neutron spectrometer.

試料表面の流動パラフィンを取り除くために、約1気圧のHeガス雰囲気中でキシロールで表面処理した。表面処理した試料を粉末にしたのち、直径約12mmのシリンダー状Alサンプルホルダー中に封入し、ディフラクトメータ上にマウントした。さらに、結晶を支持するゴニオメーター・ヘッドの入射線に曝されと思われる部分をCd箔で覆う等の処置を行なった。なお、5'のSollerスリットが原子炉とモノクロメータ間に、BF₃検出器の前には30'のスリットが配置されている。測定範囲は、 $0.11 < \sin \theta / \lambda < 0.42 \text{ \AA}^{-1}$ である。回折中性子の強度は中性子が試料に1万個入射したとき、回折されて出てくる中性子数を検出することによって測られる。このようにして $2\theta = 80^\circ$ まで約300点にわたって測定した（一点の測定時間は約9分30秒）。

中性子線回折用試料をまずCuK α を用いてX線回折法によって測定した。その結果をFig. 3(a)に示す。X線回折の結果では、わずかにAlが観察されたが、ほぼ均一相を形成している。格子定数は $a = 6.37 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、X線回折から求めた密度は $d_x = 1.74 \text{ gr/cm}^3$ 、実測密度は $d_{\text{exp}} = 1.76 \text{ gr/cm}^3$ である。以上の結果から単位格子当り8分子含み、ダイヤモンド型構造をとっていることがわかる。

AlとLi原子の位置をさらに正確に決定するために行なった中性子回折図をFig. 3(b)に示す。回折図には試料容器に用いたAlホルダーのデバイ・シェラー線のプロフィールと $\lambda/2$ 高調波成分があらわれている。バック・グラウンドの比較的大きいのは、試料の酸化等を防ぐために用いた流動パラフィン中の水素原子の影響によると考えられる。

§3. 構造解析

X線回折の結果からPastorello⁷⁾が報告したCsCl型構造は否定される。従って、もしZintlら⁹⁾が指摘したようなNaTl型構造をとった場合、構造因子は次のように書かれる。

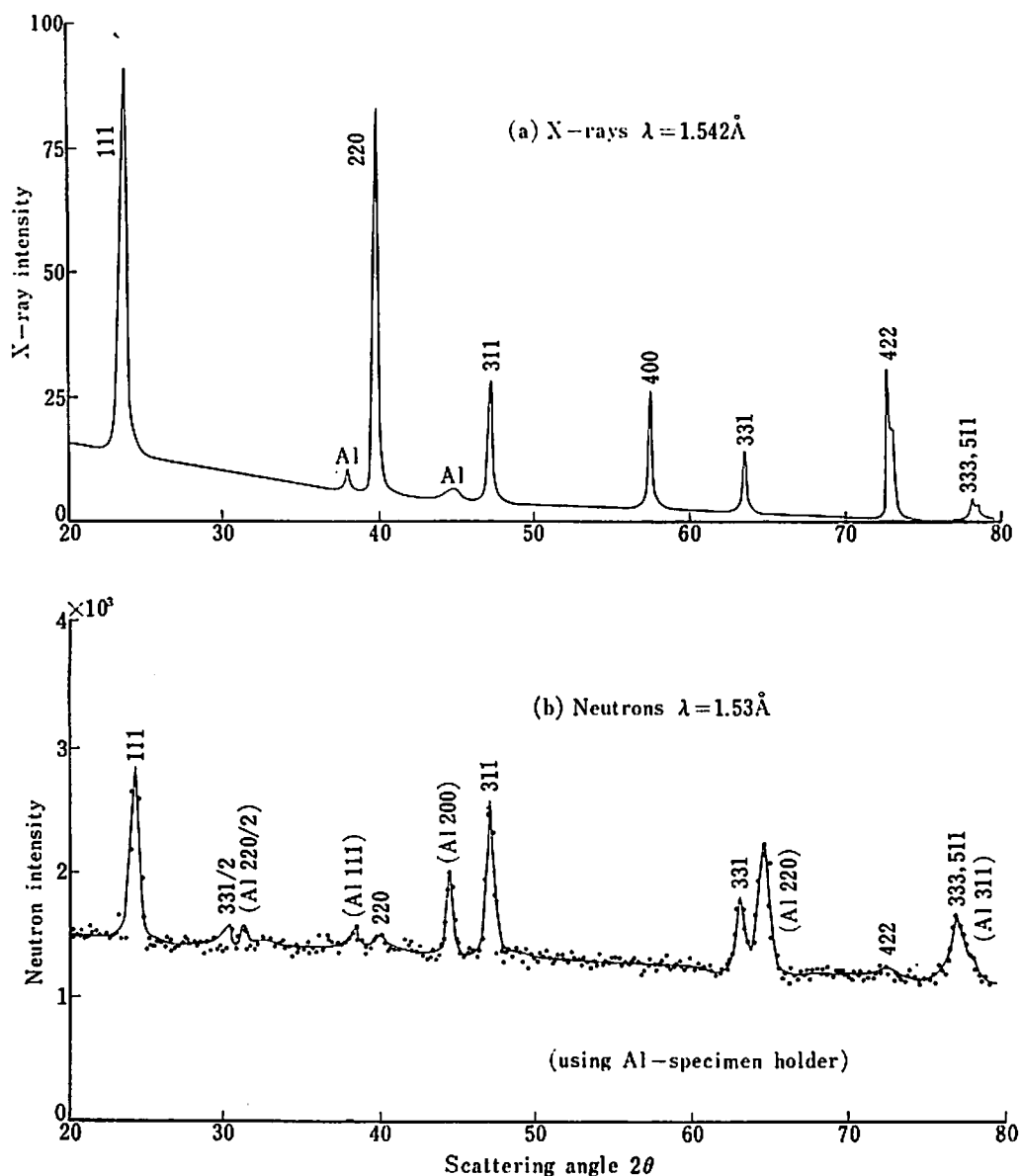


Fig. 3 Powder diffraction patterns of LiAl.

$$\begin{aligned}
 h+k+l=2n+1 \text{ のとき} \quad & \frac{1}{16}F(hkl) = \sqrt{2}(b_{\text{Al}} - b_{\text{Li}}) \\
 =4n \text{ のとき} \quad & \frac{1}{16}F(hkl) = 2(b_{\text{Al}} + b_{\text{Li}}) \\
 =4n+2 \text{ のとき} \quad & \frac{1}{16}F(hkl) = 0
 \end{aligned}$$

ここで b は中性子に対する散乱振幅である。X線回折では、Li の原子散乱因子が小さいため ($f_{\text{Li}} < 3\text{\AA}^{-3}$)、 $h+k+l=2n+1$ と $4n$ の反射強度に著しい差があらわれない (Fig. 3(a)参照)。したがって Li と Al の原子位置はX線回折だけでは正確には決めかねる。しかしながら、中性子に対して、 Li^{27} と Al^{27} の原子散乱振幅¹⁹⁾は、それぞれ $b_{\text{Li}^{27}} = -0.21 \times 10^{-12}\text{cm}$ 、 $b_{\text{Al}^{27}} = 0.35 \times 10^{-12}\text{cm}$ であり、しかも中性子回折の特徴の一つである負の散乱振幅を Li^{27} はもっているため、 $2n+1$ 面と $4n$ 面の相対積分強度の差がかなり顕著にあらわれるはずである。Table 1 に NaTl

型構造の相対積分強度の計算値と、観測された相対積分強度を示す。相対積分強度は次式により計算した。

$$I \propto |F|^2 p / \sin \theta \sin 2\theta$$

ここで、 F は構造因子、 p は回折を起こす格子面の面頻度である。なお計算において、Debye-Waller 温度因子と吸収因子等は考慮しなかった。

この表からも明らかなように、中性子線回折実験において、 $h+k+l=2n+1$ 面と $4n$ 面の強度差が顕著である。ちなみに、 R 因子 ($R = \sum |I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}| / \sum I_{\text{obs.}}$) を計算すると0.085になり LiAl は NaTl 型構造を形成していることが確認された。

Table 1 Comparison of observed and calculated relative neutron intensities for LiAl.

hkl	obs.	calc.
111	100	100
220	9.6	7.4
311	76.6	88
400	0.0	2.0
331	50.4	55.3
422	3.6	5.7
333, 511	59	56.2

Discrepancy index R :

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}|}{\sum I_{\text{obs.}}} = 8.5\%$$

$$I(hkl)_{\text{calc.}} \propto \frac{|F(hkl)|^2}{\sin \theta \sin 2\theta}$$

§4. あとがき

LiAl の Li の原子位置をも含めた結晶構造は中性子線回折実験により明らかにされた。その構造は NaTl 型で空間群 $Fd\bar{3}m$, Al: 8(a), Li: 8(h)で、格子定数 $6.37 \pm 0.01 \text{ \AA}$, 密度は 1.76 gr/cm^3 である。すなわち結晶中で Al も Li もそれだけを見るとダイヤモンド型格子をつくり、おのおのが互いにすきまを占めるように三次元的にからみ合った構造をとっている。

LiAl は少なくとも自然冷却を行なった試料、すなわち徐冷に近い方法で冷却した試料では Pastorello⁷⁾ が提唱したような CsCl 型構造はとらなかったが、桐山ら⁸⁾ が指摘しているように高温領域では NaTl 型構造が乱れ、体心立方格子を形成し、CsCl 型の乱れた格子と区別ができないのではないかという問題が生じる。事実、NaTl 型および CsCl 型の不規則格子（乱れた格子）の構造因子を計算すると両構造とも $F = \sqrt{2}(f_{\text{Al}} + f_{\text{Li}})$ ($h+k+l=4n$ のとき) となり、他の面からの反射は計算上観測できない。一方、Schneider ら¹⁰⁾ の比熱測定の結果は NaTl 型化合物 (LiCd, LiGa, LiIn, NaIn, NaTl) での比熱の異常は高温領域において観測されていない。しかしながら温度上昇にともなって LiAl, LiIn などの金属間化合物の格子構造に何らかの変化が生じうるか否かを明らかにする問題がまだ残っている。

謝 辞

この研究を進めるにあたって、日本原子力研究所中性子回折研究室の浜口由和室長ならびに正木典夫氏の御協力と、本実験に興味を示され御助力いただいた法政大学教養学部の中島龍三教授に深く感謝致します。

最後に本研究は昭和48年度法政大学研究助成金の援助のもとに行なわれたことを付記します。

参 考 文 献

- 1) E. Zintl und G. Brauer: Z. Physikal. Chem., 20, 245 (1933)
- 2) Y.L. Yao: Trans. Met. Soc. AIME, 230, 1725 (1964)
- 3) H.E. Schone and W.D. Knight: Acta Met., 11, 178 (1963)
- 4) 岩村: 法政大学工学部研究集報, 3, 53 (1966)
- 5) K. Kuriyama: J. Cryst. Growth, 23, 160 (1974)
- 6) E. Zintl and G. Woltersdorf: Z. Electrochem., 41, 876 (1935)
G. Komovskiy and A. Maximov: Z. Krist., 92, 274 (1935)
- 7) S. Pastorello: Gazz. chim. ital., 61, 47 (1931)
- 8) 桐山, 桐山: 構造無機化学 I (共立出版) p.228 (1964)
- 9) A. Taylor: *X-Ray Metallography* (John Wiley and Sons, Inc., New York, London) p.431 (1961)
- 10) K. Kuriyama, M. Yahagi and K. Iwamura: Japan. J. Appl. Phys., 12, 743 (1973)
- 11) 吉田: 法政大学工学部修士論文 (1973) 未発表
- 12) N. Minakawa, M. Sakamoto and Y. Hamaguchi: JAERI-memo 3169 (1968)
- 13) G.E. Bacon: *Neutron Diffraction* (Oxford Univ. Press 2nd ed.) p.30 (1962)
- 14) A. Schneider und O. Hilmer: Z. fur anorg. allg. Chem, 286, 97 (1956)