

# K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型 LaSrAlO<sub>4</sub> と Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> の異方性および等方性熱膨張の構造的要因 Structural Origin of the Anisotropic and Isotropic Thermal Expansion of K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Type LaSrAlO<sub>4</sub> and Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>

川村圭司, 藤井孝太郎, 八島正知\*

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

## 1 はじめに

K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型酸化物の熱膨張とその異方性は固体酸化物形燃料電池、焼結体や複合材料の熱機械安定性、結晶成長、エピタキシャル膜の残留応力にとって重要な物性である。K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型酸化物の熱膨張の異方性は組成に依存することが既に知られているが、その原子レベルでの要因は明らかにされていない。本研究では等方的な熱膨張を示す Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> および異方的熱膨張を示す LaSrAlO<sub>4</sub> について高分解能放射光粉末回折データおよび中性子回折データに基づき構造解析を行い、異方性熱膨張の構造的要因について明らかにした<sup>[1]</sup>。

## 2 実験

Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> および LaSrAlO<sub>4</sub> は高純度の SrCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を出発原料とし、固相反応法により合成した。高分解能 X 線粉末回折測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の PF BL-4B<sub>2</sub> に設置されている検出器多連装型回折計を用いて行った。試料を平板ホルダーに充填し、反射法による測定を実施した。また、中性子回折実験は豪州 ANSTO にある粉末回折計 Echidna にて実施した。

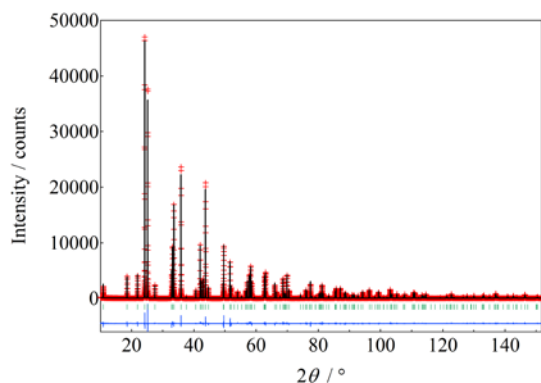


図 1 : Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> の 298 K における放射光 X 線粉末回折データのリートベルト解析図形。赤い十字は実測データ、黒線は計算データ、青線は残差を示す。緑のチェックマーク（短い縦線）は Bragg 反射の計算位置を示す。

## 3 結果と考察

構造解析はリートベルト法によりプログラム RIETAN-FP を用いて進めた。代表例として Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> の最終的な解析結果を図 1 に示す。Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> および LaSrAlO<sub>4</sub> とも空間群 *I4/mmm* の K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型構造として解析することに成功した。この構造はペロブスカイト層と岩塩層が交互に積層した構造をもっている (図 2)。

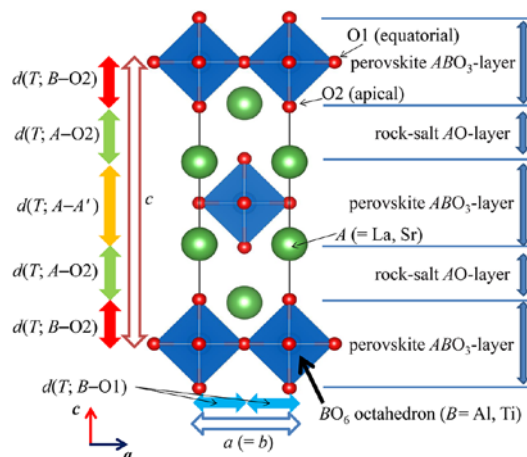


図 2 : K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型の結晶構造。米国化学会(ACS)の許可を得て文献[1]から転載。

温度可変の回折実験の結果より、Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> は *a* 軸 (= *b* 軸) と *c* 軸の 298 K から 1283 K における平均熱膨張係数 ( $\alpha_x \equiv (x(1273) - x(298)) / x(298) / 975$  と定義) がそれぞれ  $\alpha_a = 12.25(3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  および  $\alpha_c = 12.70(4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  と等方的な熱膨張を示した。一方、LaSrAlO<sub>4</sub> における各軸の平均熱膨張係数は、 $\alpha_a = 9.430(18) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  および  $\alpha_c = 17.75(3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  となり、*c* 軸の熱膨張係数が高く、異方的な熱膨張を示した (図 3)。さらに詳細を調べるために、原子間距離の平均熱膨張係数について調べたところ、Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> では Ti-O1 (赤道面酸素) 距離の平均熱膨張係数が  $12.25(3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , Ti-O2 (頂点酸素) が  $3(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , Sr-O2 が  $17(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , Sr-Sr が  $12.5(10) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  であった。一方、LaSrAlO<sub>4</sub> では Al-O1 が  $9.43(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , Al-O2 が  $22.7(17) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , (La,Sr)-O2 が  $17.5(15) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , (La,Sr)-(La,Sr) が  $12.5(10) \times 10^{-6}$

$K^{-1}$ となっていた。これらの値を比較すると、特に八面体を形成する  $B$  サイト金属原子 (Ti もしくは Al) と酸素原子の距離の平均熱膨張係数に大きな違いがある。格子定数の熱膨張の異方性が小さい  $Sr_2TiO_4$  においては、Ti と頂点酸素 O2 の平均熱膨張係数と Ti と赤道面上の酸素 O1 の平均熱膨張係数の比が  $\alpha(Ti-O2) / \alpha(Ti-O1) = 0.606(2)$ となる。一方、熱膨張の異方性が大きい  $LaSrAlO_4$  においては、その比が  $\alpha(Al-O2) / \alpha(Al-O1) = 2.409(8)$ と  $Sr_2TiO_4$  のものに比べて有意に大きくなっていった。図 2 に示した通り、Ti-O1 および Al-O1 は、 $a$  軸方向に寄与のある原子対であり、Ti-O2 および Al-O2 は、 $c$  軸方向に寄与のある原子対である。この結果より、 $LaSrAlO_4$  の格子定数の大きな熱膨張異方性は、主に Al-O2 の原子間距離の熱膨張が Al-O1 のものより大きいことによると説明できる。

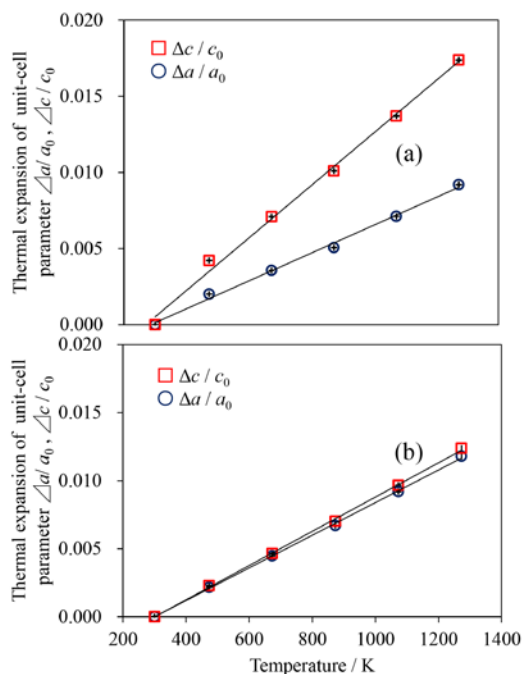


図 3 : (a)  $LaSrAlO_4$  および(b) $Sr_2TiO_4$  の格子定数の熱膨張. ACS の許可を得て文献[1]から転載.

本研究の成果と参考文献

- [1] K. Kawamura, M. Yashima, K. Fujii, K. Omoto, K. Hibino, S. Yamada, J. R. Hester, M. Avdeev, P. Miao, S. Torii, T. Kamiyama, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3896-3904.

\*yashima [at] cms.titech.ac.jp [at]は@