

放射光 X 線回折による CaLnAlO_4 ($\text{Ln}=\text{希土類}$) の結晶構造解析 Crystal structure analysis of CaLnAlO_4 ($\text{Ln} = \text{rare earth}$) by synchrotron x-ray diffraction

尾本和樹^{1*}, 八島正知^{1,2}

¹ 東京工業大学大学院 大学院総合理工学研究科、〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

² 東京工業大学大学院 大学院理工学研究科、〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

1 はじめに

K_2NiF_4 型構造を有する CaLnAlO_4 ($\text{Ln}=\text{希土類}$) は基板材料や電極材料として応用が期待されている。これまで CaLnAlO_4 の結晶構造に関する報告は室温におけるものに限られており、高温での結晶構造について詳細に研究した例はない。本研究は温度可変放射光 X 線回折測定により、 CaLnAlO_4 の結晶構造の温度依存性を研究した。

2 実験

CaLnAlO_4 ($\text{Ln}=\text{希土類}$) 試料を固相反応法により作製した。出発原料は CaCO_3 (99.9%)、 SrCO_3 (99.9%)、 Al_2O_3 (99.9%)、 Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{希土類}$, 99.9%) を使用した。出発原料をエタノール中で湿式混合粉碎後、得られた混合粉を一軸プレス成形し、 1400°C で 3h 焼成した。結晶構造およびその温度変化は高エネルギー加速器研究機構(KEK)の Photon Factory、BL-4B2 に設置されている多連装高分解能粉末回折計を用いた温度可変放射光 X 線回折測定により評価した。得られたデータをプログラム RIETAN-FP を用いた Rietveld 法で結晶構造パラメータを精密化した。

3 結果および考察

CaLnAlO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}$, Pr, Sm, Er, Yb) の放射光 X 線回折データを正方晶系 $I4/mmm$ の K_2NiF_4 型構造に基づいてリートベルト解析を行った。 600°C で測定した CaSmAlO_4 の放射光 X 線回折データのリートベルト解析における信頼度因子は $R_{\text{wp}} = 15.01\%$, $R_1 = 11.5\%$, $R_F = 5.91\%$, $\text{GOF} = 1.49$ であり、良いフィットが得られた(図 1)。その他のデータについても同様な結果が得られた。精密化した CaSmAlO_4 の格子定数は $a = 3.68891(1) \text{ \AA}$, $c = 12.15420(2) \text{ \AA}$ であった。精密化された結晶構造を Fig.2 に示す。 K_2NiF_4 型構造はペロブスカイトユニットと岩塩ユニットが交互に重なって構成される。Fig.3 は単位格子体積の希土類のイオン半径依存性である。 CaLnAlO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}$, Pr, Sm, Er, Yb) の単位格子体積は Ln サイトに置換する希土類のイオン半径が増加すると共に増加する。 CaLnAlO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}$, Pr, Sm, Er, Yb) の高温中性子回折データのリートベルト解析の結果、室温~ 1200°C までの間に構造相転移は観測されなかった。また、格子定数は温度増加とともに単調に増加する。

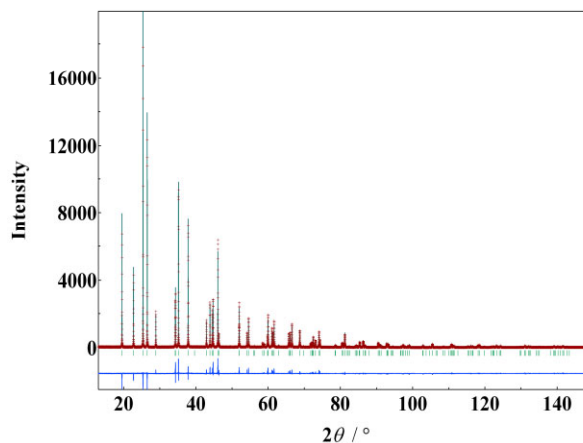


Fig. 1 Rietveld pattern for synchrotron X-ray diffraction data of CaSmAlO_4 measured at 600°C .

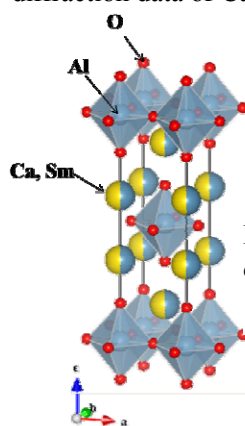


Fig. 2 Refined crystal structure of CaSmAlO_4 at 600°C .

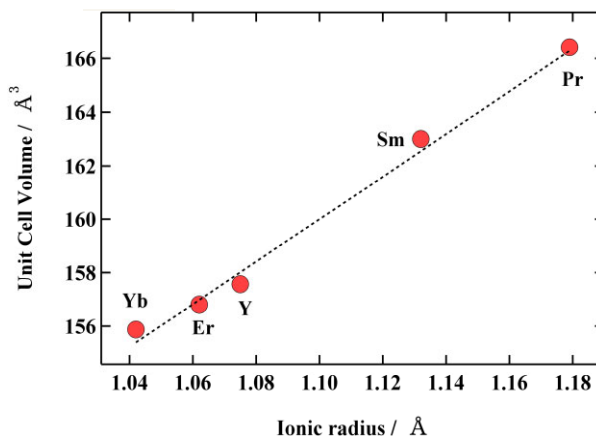


Fig. 3 Unit cell volume of CaLnAlO_4 ($\text{Ln}=\text{rare earth}$) at 26.5°C .