

新酸化物イオン導電体 $Ba_{2-x}La_xIn_2O_{5+\delta}$ の構造相転移の解析 - 放射光高温 X 線回折の重要性

杉本隆之、吉永昌史、中野公達、尾本和樹、橋本拓也（日本大学文理学部）、
田中雅彦（物質材料研究機構）、八島正知（東京工業大学）

$Ba_2In_2O_5$ は 900 以上で YSZ を凌ぐ酸化物イオン導電性を示す。これは本温度以上で、ブラウンミラライト構造から立方晶ペロブスカイト構造に相転移し、酸素イオン欠陥がランダムに配列するためと言われていた。しかしながら熱膨張測定によって、900 での 1 次相転移以外に 1060 で 2 次相転移があること、高温 X 線回折の結果より 1060 以上の相は 3 つの相の中でペロブスカイト構造からの歪みが一番小さい事、また電気伝導測定の結果より 1060 以上の相は電気伝導率が高く、活性化エネルギーが最小である事を明らかにした。本相の結晶構造の対称性を向上できれば、さらに高い酸化物イオン導電性を示す事が期待できる。しかしながら $Ba_2In_2O_5$ はペロブスカイト構造の視点から見ると酸素イオン欠陥が多すぎるため、対称性の向上は望めない可能性が指摘されていた。

本研究では、 Ba^{2+} サイトに La^{3+} を部分置換することによって欠陥量の制御を行い、結晶構造の対称性が向上するか否かを検討した。さらに結晶構造の対称性と導電特性との相関について検討を試みた。特に結晶構造の判定のために BL-3A を用いた高温放射光 X 線回折測定を実施した。

$Ba_2In_2O_5$ 系の放射光 X 線回折測定のメリットを Fig. 1 に示す。CuK 線による回折パターンと放射光のそれを比較すると、放射光 X 線回折パターンの方がピークがシャープに観測され、CuK 線によるパターンでは観測されなかったピークも観測できた。1200 の結果を見ると、CuK 線による回折パターンではピークが一見 1 本であり立方晶との誤認の可能性が高いが、放射光を用いた回折パターンではマイナーピークの出現やピークの分裂が確認でき、立方晶と誤認する可能性は極めて少なくなる。従って結晶構造の解析には、放射光 X 線回折測定まで行わないと、正しい結果を導く事ができないことがわかった。

$Ba_{2-x}La_xIn_2O_{5+\delta}$ では CuK 線での X 回折測定の結果から、置換量が増大すると対称性が向上し、 $x=0.7\sim 1.0$ では立方晶で指数付けをする事ができた。また熱膨張・DSC 測定の結果から置換量が増加すると 1 次相転移温度は下がり、2 次相転移も温度も若干低下した。また $x>0.4$ では相転移は観測されなかった。高温放射光測定の結果から、 $Ba_{1.3}La_{0.7}In_2O_{5.35}$ では 550、930、1200 で立方晶で指数付けする事ができ、室温相～高温相まで全て同一の相になった。電気伝導測定の結果、500～900 で $Ba_{1.0}La_{1.0}In_2O_{5.5}$ は $Ba_2In_2O_5$ より高い値を示した。

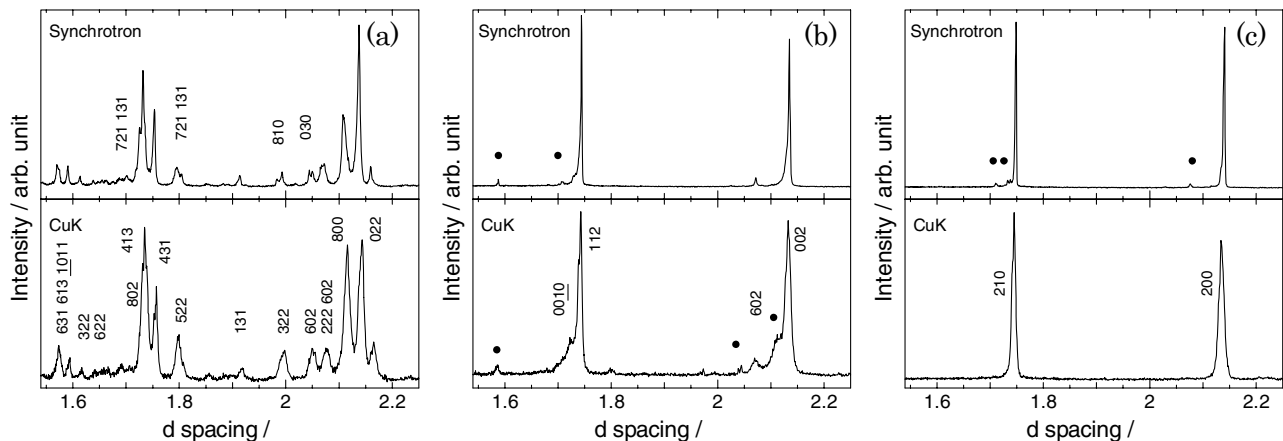


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $Ba_2In_2O_5$ using synchrotron X-ray and CuK radiation. (a) 700 K, (b) 1000 K, (c) 1200 K. ● : unidentified peak.