



層状ペロブスカイト化合物の温度変化を伴う構造解析

狩野 旬, 大久保 智子, 張 梓豪
岡山大学 環境生命自然科学学域

キーワード：粉末 X 線解析, 層状ペロブスカイト

1. 背景と研究目的

我々はこれまで、Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイト酸化物 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (KCNO) および K を H にイオン交換させた $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (HCNO) の結晶構造解析を行ってきた。HCNO において、層間の 3 つの酸素八面体のうち中心の酸素八面体中の Nb は中心位置に配置され、層側の酸素八面体の Nb はそれぞれ逆向きに配置され、1 つの単位格子内で上向き・中心位置・下向きに Nb が変位した構造を有することがこれまでの研究により明らかになっている。オフセンターに配置された Nb は酸素との間で電気分極を形成させ、単位格子内で上下逆向きの電気分極 P が配置されることで反強誘電性が発現することが期待される。 P 実測については別の実験により実施中であるが、もし HCNO の室温相で空間反転対称性が破れているなら、それよりも高温域において対称中心を持つ高温相があるはずである。そこで、BL5S2 において高温粉末 X 線回折実験を行い、高温相の存在を明らかにすることを本課題の目的とする。

2. 実験内容

固相法により KCNO を合成し、その後 K を H にイオン交換処理を酸性溶液中にて行い HCNO 粒子を合成した。イオン交換させたばかりの HCNO は水和物であるため、予め脱水乾燥させた試料を石英製マイクロキャピラリーに装填し封じきっている。半導体検出器 PILATUS が 4 連装された BL5S2 にて、室温から 327 °C の温度域で昇降過程の測定を行った。

3. 結果および考察

KCNO および HCNO の空間群は EXPO2014 を用いた未知構造解析およびリートベルト解析により [1,2], それぞれ $P2_1/m$, $P4_22_12$ と同定された [3]。Fig. 1 に KCNO の 007 反射, HCNO の 0014 反射の温度依存性を示す。KCNO においては室温から 327 °C の温度域において単調に格子定数が増加する傾向が見られた。一方 HCNO においては、187 °C までは格子の拡大が見えたが、227 °C で強度低下しそれ以降ではほぼ見えなくなった。327 °C から降温させ室温で測定した回折パターンは HCNO のものではなかった。200 °C 付近から HCNO は分解し他の構造へと変性したものと考えられる。よって HCNO の高温相を確認することができなかった。この傾向は、別途行ったラマン散乱実験でも観測されている。

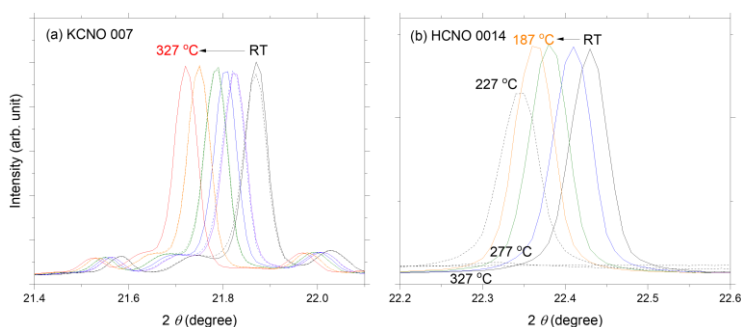


Fig.1 回折パターンの温度依存性。(a) KCNO 007 反射, (b) HCNO 0014 反射。

4. 参考文献

1. A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacobazzo, et al., *J. Appl. Crystallogr.* 2013, 46, 1231.
2. F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.* 2007, 130, 15.
3. Z. Zhang, J. Kano *et al.* under review.