



ペロブスカイト関連化合物の構造変化

漆原 大典、東祐輔
名古屋工業大学

キーワード：層状ペロブスカイト，トポタクティック化学反応，構造相転移

1. 背景と研究目的

骨格構造を維持したままイオンを脱挿入するトポタクティック化学反応を用いることで、通常の固相反応では合成が困難な準安定な化合物の合成が可能である[1]。層状ペロブスカイト化合物である $\text{Gd}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ は $n=4$ の酸素欠損型の Ruddlesden-Popper 相と見なすことができる[2]。酸素イオンを脱挿入するサイトおよび電荷中性を保つ遷移金属イオンが存在するため、トポタクティック化学反応による結晶構造および物性の変化が期待できる。

本研究では $n=4$ の Ruddlesden-Popper 相である $\text{Gd}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ およびトポタクティック化学反応によって酸素量を制御した試料を研究対象とし、放射光粉末 X 線回折法により結晶構造解析を行った。Rietveld 法により酸素イオン導入量に起因した格子定数の変化および結晶構造について調査した。

2. 実験内容

錯体重合法により作製した前駆体を還元雰囲気中で焼成することにより、 $\text{Gd}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ を得た。得られた試料に対して酸素雰囲気およびオゾン雰囲気でのアニール処理を行い、結晶構造中に酸素を導入した。試料を内径 0.1 mm の石英ガラスキャピラリーに充填し、BL5S2 ビームラインで 17.7 keV の波長を用いて X 線回折強度測定を行った。 2θ 範囲 $2-90^\circ$ のデータを用いて格子定数および結晶構造の精密化を行った。構造解析には RIETAN-FP [3] を使用した。

3. 結果および考察

Figure 1 に $\text{Gd}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ および酸素アニール、オゾンアニールを行った試料の X 線回折パターンを示す。 $\text{Gd}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の X 線回折パターンは既報のパターンと一致した。一方、酸素アニールおよびオゾンアニールを実施した試料では対称性の変化に伴う回折パターンの変化を観測した。層状ペロブスカイト構造の積層方向の周期に起因した反射が低角側にシフトしており、酸素イオンの導入に伴って積層方向の格子定数が増加したことが示唆された。オゾンアニールを行った試料では顕著に半値幅が増大し、結晶性が低下していると考えられる。良好な試料合成方法の検討および結晶構造解析の再検討を進める予定である。

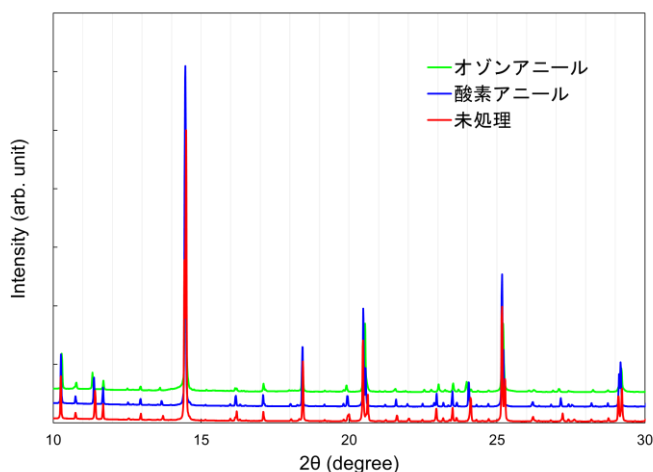


Fig. 1 $\text{Gd}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ およびアニール処理後の X 線粉末回折パターン

4. 参考文献

1. Y. Tsujimoto *et al.*, *Nature* **450** (2007) 1062-1065.
2. D. Urushihara *et al.*, *Acta. Cryst. C* **77** (2021) 3638-3646.
3. F. Izumi *et al.*, *Solid State Phenom.*, **130** (2007) 15-20.