

Ce-perovskiteとNb-perovskiteの単結晶構造解析とXAFS法による局所構造解析

Single crystal structure analyses by XRD and local structural analyses by XAFS on natural Ce-perovskite and Nb-perovskite

*北原 銀河¹、吉朝 朗¹、徳田 誠¹、鳥羽瀬 翼¹、本宮 秀朋¹、有馬 寛²、杉山 和正²

*Ginga Kitahara¹, Akira Yoshiasa¹, Makoto Tokuda¹, Tsubasa Tobase¹, Hidetomo Hongu¹, Hiroshi Arima², Kazumasa Sugiyama²

1. 熊本大学、2. 東北大学

1. Kumamoto University, 2. Tohoku University

ペロブスカイト型化合物 ABX_3 は、強誘電性や圧電性など様々な物性を発現し、組成・圧力・温度によって対称性が変化し、 BX_6 八面体により構成されるフレームワークのさまざまな変形が起こる。固溶体においても強誘電性やパラ誘電性、圧電性、超イオン導電性等を発現する。最近では太陽電池の材料としても注目されている。希土類元素や多種の重金属を容易に含有する天然産perovskiteの詳細な構造研究は少ない。本研究では、Russia, Kola Peninsula産Ce-perovskiteとUSA, Arkansas産Nb-perovskiteについての比較研究により、固溶体の構造特性や含有元素の局所構造特性や放射性元素による不規則性の増加等について報告する。JEOL製走査型電子顕微鏡 SEM JSM-7001FとOxford社製エネルギー分散型X線分析装置 EDS INCA SYSTEMを用いた化学組成の分析、高エネルギー加速器研究機構(KEK)のBL-9CおよびNW10Aを用いたXAFS解析による局所構造や酸化状態の解析、Rigaku XtaLAB Super Novaを用いた単結晶構造の精密化を行った。最終的な単結晶構造解析でのR因子はそれぞれ0.0508と0.0589であった。化学分析と構造解析の結果、Ce-perovskiteは $(Ca_{0.816} Na_{0.077} Ce_{0.045} La_{0.018} Nd_{0.018} Pr_{0.005} Ag_{0.004} Sm_{0.003} Dy_{0.002} Tb_{0.002} Eu_{0.001} Gd_{0.001} Pm_{0.001} Ho_{0.001} Lu_{0.001} Sr_{0.001})_{0.996} (Ti_{0.942} Fe^{2+}_{0.007} Fe^{3+}_{0.013} Nb_{0.017} Zn_{0.012} Ge_{0.007} W_{0.003})_{1.002} O_3$ 、空間群 $Pbnm$ 、 $a = 5.41620(3)$ 、 $b = 5.48350(3)$ 、 $c = 7.70340(5)$ 、Nb-perovskiteは $(Ca_{0.937} Ce_{0.021} Na_{0.020} La_{0.015} Sr_{0.003})_{0.996} (Ti_{0.730} Nb_{0.122} Fe^{3+}_{0.108} Al_{0.020} Zr_{0.009} V_{0.008})_{0.997} O_3$ 、空間群 $Pbnm$ 、 $a = 5.40260(3)$ 、 $b = 5.46750(2)$ 、 $c = 7.67360(3)$ の直方晶Perovskiteであった。SEM分析ではCOMPO像において同一結晶内での組成のわずかな不均一やドメイン構造が見られた。XAFS解析によるFeのXANESスペクトルの形状から、Ce-perovskiteとNb-perovskiteに含まれるFeの酸化状態が大きく異なることが判明した。どちらのペロブスカイトもAサイト、Bサイトそれぞれのトータルの価数はほぼ2価、4価となっており、サイト間での大きな電荷移動は見られない。Aサイトでの Na^+ と REE^{3+} の置換とBサイトでのFeと Nb^{5+} の置換により、サイト内で電荷のバランスが取られている。各サイトのイオンサイズはこれらPerovskite固溶体においてもShannon (1976)のイオン半径を用いて原子間距離の実験値が再現できることが分かった。Beran et al.(1996)による $CaTiO_3$ の単結晶構造解析結果と比較すると、これら固溶体は非常に大きい温度因子の値をとっている。特にCe-perovskiteは含有放射性元素の影響で特に大きな値を有していると推測できる。Ce-perovskiteではNb-perovskiteと比較して、BサイトでのTi、Zr、NbのK-端XANESが顕著になまっておき、含有したアクチノイド元素が放射性崩壊を起こすことで局所的なメタミクト化に対応した不規則化が起こっていると解釈できる。原子間距離や構造歪み量、相転移等についても議論する。

キーワード：ペロブスカイト、構造精密化、XAFS、局所構造、放射性元素

Keywords: perovskite, structure refinement, XAFS, local structure, radioactive element