

CaTiO₃-SrTiO₃系ペロブスカイトにおける構造変化と双晶

Structural change and twinning in CaTiO₃-SrTiO₃ perovskite

侯 艶妹 [1], # 藤野 清志 [1], 富岡 尚敬 [1], 竹中 佳澄 [1], 古川 太啓 [1]

Yanmei Hou [1], # Kiyoshi Fujino [2], Naotaka Tomioka [1], Kasumi Takenaka [3], Taisuke Furukawa [4]

[1] 北大・理・地球惑星

[1] Earth and Planetary Sci., Hokkaido Univ, [2] Earth and Planetary Sci., Hokkaido Univ., [3] Earth and Planetary Sci., Hokkaido Univ., [4] Earth and Planetary Sci., Hokkaido Univ

CaTiO₃-SrTiO₃系ペロブスカイトについて、粉末試料を1100-1300 °Cで合成し、その急冷試料を強力粉末X線回折装置と透過電子顕微鏡で測定・観察した。その結果、室温における(Ca_{1-x}Sr_x)TiO₃ペロブスカイトの斜方晶と正方晶の境界は $x = 0.5 \sim 0.6$ 、正方晶と立方晶の境界は $x = 0.9 \sim 1.0$ と推定された。また、電顕による{112}と{110}双晶の観察から、これらの双晶はおもに相転移によって形成されたと考えられ、これらとこれまでのX線回折の結果から、高温下におけるこの系の相関係が推定された。

1. はじめに

CaTiO₃ペロブスカイトは室温で斜方晶系(Pbnm)であるが、約1250 °Cで斜方から正方へ、さらに約1360 °Cで正方から立方へ相転移する(宮島ら, 1996)。一方、SrTiO₃ペロブスカイトは室温で立方晶系(Pm3m)である。従って、CaTiO₃-SrTiO₃系ペロブスカイトについて、組成変化と温度変化による構造変化を調べる事は、ペロブスカイト構造における斜方-正方-立方転移の本質を理解する上で重要であると同時に、地球深部に於ける珪酸塩ペロブスカイトの相転移を考える上でも重要な情報を提供してくれる。また、ペロブスカイト構造における相転移と双晶形成の関係も、いまだ十分に解明されてない課題である。

本研究では、これらの課題を解明する目的で、合成のCaTiO₃-SrTiO₃系ペロブスカイトについて、強力粉末X線回折と透過電子顕微鏡により調べた。

2. 実験

試料の合成は、試薬のCaCO₃とSrCO₃およびTiO₂を適量混合して、(Ca_{1-x}Sr_x)TiO₃ ($x=0.0, 0.1, \dots, 1.0$)の粉末試料を作った。試料はいったん800 °Cで仮焼きしたのち、1100 °Cで90時間かけて合成した。また、一部の組成については、1200 °Cおよび1300 °Cでも合成した。合成試料は、急冷後回転対陰極X線回折装置および200 kVの透過電顕で測定・観察した。

3. 結果と考察

1100 °Cで合成の試料では、X線回折の結果、斜方晶系の格子定数 a と b は x の増加とともに接近してきて $x = 0.5$ でほぼ等しくなり、また404と044のピークもほぼ $x = 0.6$ あたりでピークの分裂がなくなった。また正方領域については、立方晶系では現れないはずの103ピーク(正方晶系による指数づけ)が $x = 0.9$ でもわずかに出現していた。

従って、X線回折の結果からは、この系では高温相が室温に急冷できないことを考慮すると、室温における(Ca_{1-x}Sr_x)TiO₃ペロブスカイトの斜方晶と正方晶の境界は $x=0.5 \sim 0.6$ 、正方晶と立方晶の境界は $x = 0.9 \sim 1.0$ と推定される。

一方、電顕観察からは、1100 °Cで合成の試料では、 $x = 0.6$ 以上で{112}双晶が頻繁に観察され、1200 °Cで合成の試料では、 $x = 0.3$ で{110}双晶、 $x = 0.5$ で{112}双晶が観察され、さらに1300 °Cで合成の試料では、 $x = 0.3$ でも{112}双晶が観察された。これらの{112}双晶および{110}双晶の系統的な出現の仕方から、これらの双晶はおもに相転移によって形成されたと考えられ、今回の電顕観察の結果およびこれまでのX線回折の結果から、CaTiO₃-SrTiO₃系ペロブスカイトの高温下における相関係が推定された。