

SMP044-P10

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

下部マントル構成ペロブスカイト関連化合物 BaTiO₃, SrTiO₃, TiO₂ の Ti-K 端 XAFS スペクトルの温度依存性と相転移 Temperature dependence of XANES spectra for BaTiO₃, SrTiO₃ and TiO₂ with structural phase transitions

平床 竜矢^{1*}, 仲谷 友孝¹

Tatsuya Hiratoko^{1*}, Tomotaka Nakatani¹

¹ 熊本大学大学院自然科学研究科

¹ Kumamoto university

現在,(Mg,Fe)SiO₃ や CaSiO₃ ペロブスカイトが下部マントルの主要構成鉱物と考えられている。ペロブスカイト構造は、以前から機能性材料としての研究が行われてきた。また、地球科学的観点からも熱心に研究されている。下部マントルのような高温高压で安定である物質に関して研究を行う場合、実験的困難を避けるために、より低圧条件で合成可能であり、同じペロブスカイト構造を持つ物質を用いて、もとのケイ酸塩鉱物の未知の性質や物性などについて推定する方法がとられる。ペロブスカイト構造中の局所構造についての情報を得るため、X線吸収分光法による局所構造解析を行った。

ペロブスカイト構造は、天然鉱物 CaTiO₃(Perovskite) の結晶構造であり、ABX₃ の化学組成を持つ化合物の中で、陽イオン A のイオン半径が陰イオン X のイオン半径と同程度であり、かつ陽イオン B が 6 配位の陰イオン配位数を持つときによくみられる結晶構造である。理想格子は立方晶構造は、BX₆ 八面体が頂点共有で三次元網目構造を形成し、A は網目構造の空孔、すなわち、12 個の X で囲まれる体心位置を占める。AX₃ 層が立方格子の 111 方向に立方最密充填の様式で積層し、それによって生じる X₆ 八面体席のすべてを小さな B が占有した構造である。

室温で、立方晶の構造をとるものは比較的すくなく、多くの化合物が正方晶、斜方晶、三方晶など、立方格子から歪んだ構造をとる。その歪みの大きさや対称性と許容因子 (t) とは密接な関係がある。

$$(A \text{ のイオン半径} + X \text{ サイトのイオン半径}) = 2t(B \text{ のイオン半径} + X \text{ のイオン半径})$$

理想的な値は t=1 であるが、実際には 0.75 < t < 1 の範囲でペロブスカイト構造が出現し、t が小さくなるにつれて立方晶からの歪みの度合いが大きくなる。歪みは現象的には、BX₆ 八面体の連結における微小なねじれ、各イオン種の相対的な微小変位であると考えられるが、それらの原因となる許容因子 t の 1 からのずれは温度や圧力に依存して変化する。過去の研究から、圧力下で BaTiO₃ ペロブスカイトの正方晶から立方晶への相転移を起こすと、TiO₆ 八面体の中心位置から離れていた Ti 原子 (オフセンター位置) が中心に戻ってくる (Itie et al. 2007) と言われていたので、今回温度変化に対して BaTiO₃ ペロブスカイトの XAFS スペクトルはどういった変化を示すのか、また他のペロブスカイト鉱物や TiO₆ 八面体である TiO₂ ルチル・アナターゼと比較した。

キーワード: X線吸収端構造, チタン酸バリウム, ペロブスカイト, 相転移

Keywords: XANES, BaTiO₃, Perovskite, Phase transition