

口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月24日(木) 16:15 ~ 18:00 | B会場 (285号室)

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

座長:小松 一生、井上 紗綾子

ハイブリッド形式で開催します。オンラインで参加される場合は「オンライン会議に参加」をクリックしてください。

17:15 ~ 17:30

[R2-04] 立方晶系ペロブスカイト型 SrTiO_3 への Al^{3+} と Sc^{3+} の固溶について*永井 隆哉¹、川野 潤¹、篠崎 彩子¹、川本 大吾²、角田 葵²、石川 紗弥³ (1. 北大・研究院理、2. 北大・学院理、3. 北大・理)キーワード： SrTiO_3 、三価陽イオン、固溶

はじめに：ペロブスカイト型酸化物 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ は、多様な陽イオンの固溶に寛容であることが知られている。私たちはこれまで、ペロブスカイト型チタン酸塩 $\text{A}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ において Ti^{4+} を3価の陽イオンで置換し、電荷補償として酸素欠陥を導入する $\text{A}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3 - \text{A}^{2+}\text{M}^{3+}\text{O}_{2.5}$ 系の固溶挙動を研究してきた。例えば、 CaTiO_3 ペロブスカイトでは $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ の置換により大気圧下では約26 mol%まで固溶し、固溶量の増加に伴い格子体積が減少する。またペロブスカイト構造の対称性が固溶量に応じて、約22 mol%までは直方晶系、約25 mol%以上では立方晶系、その間の固溶量（23 mol%）では正方晶系といったモルフォロジカルな変化をしていくことがわかってきた。

本研究では、立方晶系のペロブスカイト構造を持つ SrTiO_3 への Al^{3+} と Sc^{3+} の固溶について、その固溶限界と構造変化を対象とした研究を行ったので報告する。 SrTiO_3 はトレランス因子がほぼ1であり、 Al^{3+} (0.535 Å) < Ti^{4+} (0.605 Å) < Sc^{3+} (0.745 Å) のイオン半径を考慮すると、 Ti^{4+} より小さい(Al^{3+}) / 大きい(Sc^{3+}) イオンの置換が、格子定数や構造に対して対照的な効果を与えることが期待される。また、 SrTiO_3 は下部マントルの主要構成鉱物の一つであるデイブマオアイト CaSiO_3 のアナログとして地球科学的にも興味深い。デイブマオアイト CaSiO_3 への $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 置換については過去にいくつかの報告例があり、例えば、Kurashina et al. (2004) では置換メカニズムは不明であるが、 Al^{3+} のわずかな固溶により GdFeO_3 型の直方晶系相の安定領域が広がることが報告されている。また、Kanzaki et al. (2017) では、 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ と $\text{Ca}(\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_{2.8}$ という酸素欠損型の秩序相が報告されている。イオン半径の観点からは、 Si^{4+} (0.4 Å) < Al^{3+} (0.535 Å) であることから、 SrTiO_3 における $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Sc}^{3+}$ の置換に対する固溶挙動がアナログとして興味がある。

実験手法： $\text{SrTiO}_3 - \text{SrAlO}_{2.5}$ 系（バルクの $\text{SrAlO}_{2.5}$ 成分が10、20 mol%）および $\text{SrTiO}_3 - \text{SrScO}_{2.5}$ 系（バルクの $\text{SrScO}_{2.5}$ 成分が20、30、40、50、60 mol%）について、炭酸塩・酸化物試薬から固相反応により合成を試みた。手順としては、試薬試料を秤量・混合後、ペレットに成形し、空气中1300 °Cで48時間焼成した。焼成後急冷し回収した試料をXRD分析したところ、焼成回数が少ない時には2相のペロブスカイト構造相が確認され、そのうち1相は純粋な SrTiO_3 であったことから、焼成→混合→ペレット成形→焼成のプロセスを純粋な SrTiO_3 の回折ピークが消失するまで4~6回繰り返した。

結果： $\text{SrTiO}_3 - \text{SrAlO}_{2.5}$ 系：出発のバルクの $\text{SrAlO}_{2.5}$ 成分が10 mol%では立方晶系のペロブスカイト構造相1相となったが、20 mol%では立方晶系ペロブスカイト構造相の他に少なくとも $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ と同定可能な回折ピークが存在した。また、格子体積は $\text{SrAlO}_{2.5}$ 成分の増加に伴ってわずかに減少したが、 $\text{SrAlO}_{2.5}$ 成分0→10 mol%間の減少量に比べ、10→20 mol%間の減少量が小さいことから、 $\text{SrAlO}_{2.5}$ 成分の固溶限界が10~20 mol%の間にあることが示唆される。なお、これらの結果はShah et al. (2022) による先行研究と部分的に整合的ではなく、検討が必要である。

SrTiO_3 – $\text{SrScO}_{2.5}$ 系：出発のバルクの $\text{SrScO}_{2.5}$ 成分が20～50 mol%では立方晶系のペロブスカイト構造相1相となったが、60 mol%では立方晶系ペロブスカイト構造相の他に弱い未同定の回折ピークが存在した。また、格子体積は $\text{SrScO}_{2.5}$ 成分0→50 mol%間はほぼ直線的に増加したのに対し、 $\text{SrAlO}_{2.5}$ 成分60 mol%の格子体積はその外挿よりもわずかに小さいことから、 $\text{SrScO}_{2.5}$ 成分の固溶限界は50～60 mol%の間にあることが示唆される。

本研究で対象としたいずれの系についても固溶限界まで立方晶系ペロブスカイト構造が維持されており、デイブマオアイト CaSiO_3 – $\text{CaAlO}_{2.5}$ 系で報告されているような低対称化や中間組成での秩序相は観察されなかった。また、格子定数の変化は、 $\text{Al}^{3+} < \text{Ti}^{4+} < \text{Sc}^{3+}$ のイオン半径の大小関係と整合的であり、立方晶系ペロブスカイト型 SrTiO_3 の高い構造安定性が示唆される。