

高温、高圧下で合成されたペロフスカイト型酸化物、酸化フッ化物の構造解析

学習院大学 勝又 哲裕、吉田 雅、土谷 武史、稲熊 宜之、  
名古屋工業大学 井田 隆

当研究グループではこれまでに高温、高圧発生装置を用いて、 $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ 、 $\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{HgPbO}_3$ 、 $\text{HgTiO}_3$ 、 $\text{HgSnO}_3$ 、 $\text{CaPtO}_3$ 、 $\text{PbFeO}_3$ 、 $\text{PbFeO}_2\text{F}$ 、 $\text{ACu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$ ) など多くの新規金属酸化物、金属酸フッ化物の合成に成功してきた。しかしながら、これら新規化合物の結晶構造解析は研究室既存の Cu 管球を用いた粉末 X 線回折装置を用いて行ってきており、強度、解像度ともに不十分であった。また高圧実験では一回に合成できる試料の量が少ないため、効率良く新規化合物の構造決定を行うためには、少量の試料で高い精度の測定が行える測定手法の開発が必須である。

放射光研究施設 BL - 4B - 2 に設置されている多連装粉末 X 線回折装置は、高強度、高角度解像度であり、平行法による測定ができるため、我々のグループが対象とする X 線吸収の影響が大きい重金属元素を含む無機化合物の構造解析に最適である。また、この高強度、高角度解像度といった特性に加え、平行法による測定のため試料への X 線入射面積に入射角依存性がないといった特徴も備えており、原理的には極微量な試料で十分な精度の測定が可能だと考えられる。

本研究では高温高圧下で新たに合成した  $\text{PbFeO}_3$ 、 $\text{HgPbO}_3$ 、 $\text{HgSnO}_3$ 、 $\text{CaPtO}_3$ 、 $\text{PbFeO}_2\text{F}$  について多連装粉末 X 線回折装置で測定を行い、結晶構造の決定、最大エントロピー法による電子密度分布の観察を試みた。また既存試料ホルダーを改良し、条件を最適化することで微量試料 (10 ~ 50 mg 程度) での測定を試みた。ここではその一部として  $\text{HgPbO}_3$  の測定結果について報告する。

$\text{HgPbO}_3$  は六方晶ペロフスカイト型構造であり、6-7GPa、700-900°C の高温高圧下で合成される。当研究グループでは高純度  $\text{HgPbO}_3$  を合成し物性、結晶構造について検討を行い、また類似化合物である  $\text{APbO}_3$  ( $\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) と比較した。その結果、結晶構造は空間群  $R\text{-}3c$  に属し、特徴的な高い電子伝導性は  $\text{BO}_6$  八面体の傾斜角と Hg イオンの軌道の混成に起因する事が示唆された。そこで多連装粉末 X 線回折装置を用いて高精度、高強度粉末 X 線回折実験を行い、最大エントロピー法による電子密度分布の観察を試みた。図 1 に多連装粉末 X 線回折装置を用いて測定した粉末 X 線回折図とその Rietveld 解析結果を示す。測定された回折パターンでは、(00 $l$ )ピークで非対称性が著しくそのままでは良いフィッティングが得られない。そこで、 $c$  軸長の異なる 2 種類の六方晶ペロフスカイト化合物の混相になっていると仮定し解析を行ったところ、フィッティングが大幅に向上した。測定に用いた  $\text{HgPbO}_3$  は 7 回の高温高圧合成によって合成された。したがって合成時の温度、圧力条件は再現性よく制御されているものの、冷却速度の僅かな差異、また僅かな圧力の異方性などにより、汎用の粉末 X 線回折装置では特定出来ない程度に格子定数が異なった試料が各バッチで合成されていたと考えられる。このようにピークの非対称性は試料を混合相として扱うことで解決されたが、一方で( $hk0$ )ピークの相対強度は従来の結晶構造モデル仮定した解析では実験結果を再現できないことが明らかとなった。この不一致は Hg イオンの異方性熱振動に起因していると考えているが、単純に異方性熱振動を考慮した結晶構造モデルでは僅かなフィッティングの改善が得られるのみであり、現在他の構造モデルも含めその原因について検討中である。

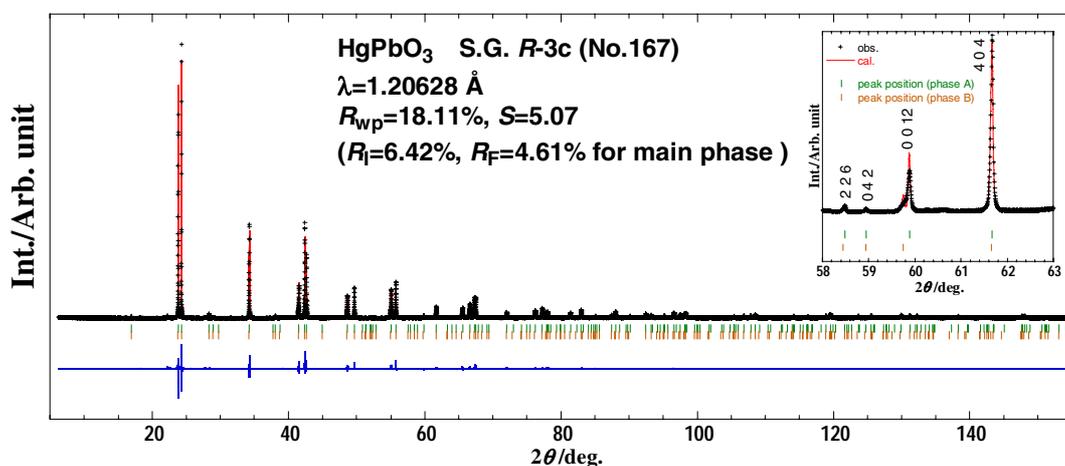


Figure 1 X-ray diffraction pattern and calculated one for  $\text{HgPbO}_3$ .