

X線回折測定による PbNiO_3 の高圧相転移のその場観察

High-pressure phase transformation in PbNiO_3 In situ X-ray diffraction with diamond anvil cells

田中樹恵¹、糀谷浩¹、森大輔¹、赤荻正樹¹、稲熊宜之¹、中野智志²、亀卦川卓美³

1 学習院大学、2 NIMS、3 KEK

【緒言】 LiNbO_3 型構造を持つ化合物は頂点共有した八面体骨格を持つという点においてペロブスカイト型化合物と共通しており、これらの多くは高圧合成によって得られている。そのうちの幾つかの物質では高圧下においてペロブスカイト相へ構造相転移することが確認されている[1]。

これまで我々は PbNiO_3 に関して、常圧下でペロブスカイト相と LiNbO_3 相の両方を得ることが出来る数少ない物質であることを報告してきた[2]。 PbNiO_3 は高圧合成によってペロブスカイト相として得られるが、常圧下での熱処理により LiNbO_3 相へ構造相転移する(Fig.)。どちらの相でも反強磁性を示し、結晶構造の相違に起因したネール温度の差が存在することが明らかになった[3]。一方で相転移機構の詳細は分かっていない。そこで本研究では、 LiNbO_3 相からペロブスカイト相への高圧下での相転移挙動を放射光 X 線回折測定によって調べた。

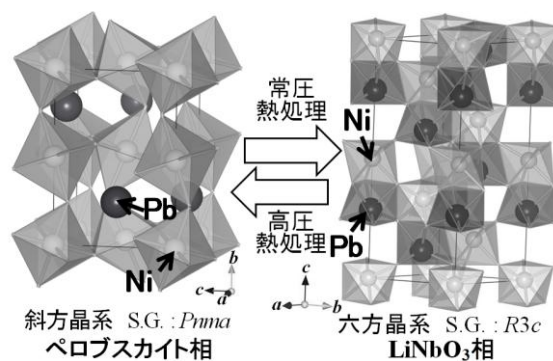


Fig. Phase relationship between perovskite and LiNbO_3 phases for PbNiO_3 .

【実験】 PbNiO_3 の LiNbO_3 相は、高圧合成したペロブスカイト相試料を 250°C で熱処理することによって得た。放射光 X 線回折測定は室温で、圧力発生装置としてダイヤモンドアンビルセルを用い、最大 17 GPa までの圧力下で、KEK の BL18C で行った。圧力媒体として MeOH-EtOH 混合溶液を、圧力マーカーにはルビー蛍光を使用した。またリートベルト法による結晶構造解析を行った。

【結果】加圧過程において、約 8 GPa で LiNbO_3 相からペロブスカイト相への相転移が起きた。格子定数から、相転移に伴う体積変化は -4% と見積もられた。17 GPa までの加圧ではペロブスカイト相から他の相への構造相転移は見られなかった。減圧過程で試料の一部は LiNbO_3 相へと戻ったが、大半はペロブスカイト相として残った。結晶構造解析の結果、高圧下でのペロブスカイト相は、常圧下と同様に斜方晶系(空間群 $Pnma$)であることが確認された。結合長から求めた結合原子価より、構造や圧力に関係なく鉛は 4 価、ニッケルは 2 価であることが示唆された。

【参考文献】 [1] Leinenweber *et al.*, *Phys. Chem. Miner.* **18**, 244, (1991). [2] Inaguma *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.* **215**, 012131 (2010). [3] 田中ほか, 日本セラミックス協会 2010 年会予稿集, 2P055, p.188.