

新規ペロブスカイト型酸窒化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_2\text{N}$ の 合成と構造評価

Synthesis and structural characterization of new perovskite-type oxynitride $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_2\text{N}$

史宇飛¹、尾本和樹¹、八島正知²、中野裕美³、

James Hester⁴、前田和彦⁵、堂免一成⁵

1 東工大・院総理工、2 東工大・院理工、3 豊橋技科大・研究基盤センター、
4 ANSTO・Bragg Institute、5 東大・院化シス

ペロブスカイト関連化合物は構成元素と結晶構造の多様性により機能の宝庫となっており、これまで数多くのペロブスカイト型酸窒化物が報告されてきた。本研究では固相反応法により前駆体となる $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_4$ ($x = 0, 25, 50 \text{ mol\%}$) を得た。得られた前駆体粉末を窒化炉でアンモノリシスを行うことで SrWO_2N および新物質 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_2\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$) を得た。放射光粉末回折測定を KEK の PF の BL-4B₂ の多連装粉末回折計により、中性子粉末回折測定を ANSTO の Bragg Institute の Echidna により実施した。前駆体である $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_4$ はシェーライト型構造を有する正方単相であった。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_4$ は白色であったがアンモノリシスを行った $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_2\text{N}$ は黒色であった。電子回折により $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_2\text{N}$ は立方晶系 $\overline{Pm3m}$ ペロブスカイト型構造であると同定されたの

で、 $\overline{Pm3m}$ によりリートベルト解析を行った (Fig.1 上)。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_2\text{N}$ ($x = 0.50$) の中性子回折データのリートベルト解析の結果、O/N 比は $0.60(4)/0.40(4)$ と精密化された。すなわち N 原子が O 位置に置換していることが実証された。中性子/放射光回折データのリートベルト解析の結果 Ca 置換量が多いほど格子定数が減少し、原子変位パラメーターが増加した。紫外-可視分光測定により、酸化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_4$ は可視光を吸収しないが、酸窒化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_2\text{N}$ は可視光を吸収することがわかった。可視光の吸収は、N 原子の存在及び W-(O, N) 共有結合 (Fig.1 下) の存在が考えられる。

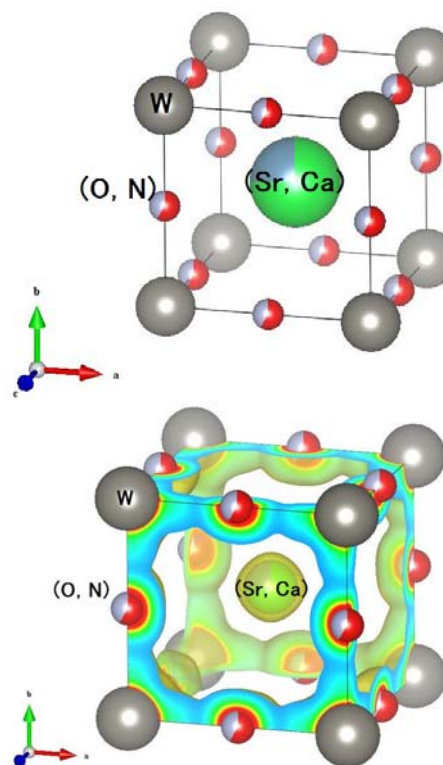


Fig.1: Structure and electron density distribution of $\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{WO}_2\text{N}$.