

ペロブスカイト型関連化合物の高圧合成とその反応挙動

High Pressure Synthesis and Reaction Behavior of
Perovskite-related Compounds

稻熊宜之¹⁾、相見晃久¹⁾、田中樹恵¹⁾、森大輔¹⁾、齋藤寛之²⁾

Yoshiyuki INAGUMA, Akihisa AIMI, Kie TANAKA, Daisuke MORI, and Hiroyuki SAITO

¹⁾ 学習院大学、²⁾ 原子力機構

MnTiO_3 は常圧でイルメナイト型構造をとり、高温高圧処理を行うことにより LiNbO_3 型構造をもつ相がクエンチ生成物として得られる。本研究では、放射光を用いた高温高圧下での *in-situ* X 線回折実験により、 MnTiO_3 の高温高圧下での相変化について調べた。その結果、高温高圧下においてペロブスカイト相が生成し、減圧時に準安定相である LiNbO_3 相へ相転移することが明らかになった。

キーワード：高圧合成、酸化物、 LiNbO_3 型構造、ペロブスカイト型構造、*in-situ* X 線回折

1. 目的

ペロブスカイト型構造は、比較的密な構造であることから、これまで多くの機能性ペロブスカイト型関連化合物が高圧合成によって得られている。当グループにおいてもさまざまな機能性ペロブスカイト型酸化物およびその関連化合物である LiNbO_3 型酸化物の高圧合成を行ってきた。一方、その生成過程の詳細については明らかにされておらず、ペロブスカイト型酸化物は別の相を経て生成するのか、また、 LiNbO_3 型酸化物は一旦ペロブスカイト相を経るのかあるいは直接 LiNbO_3 型酸化物として生成するのかなど不明なままである。そこで、ペロブスカイト型および LiNbO_3 型酸化物の高圧合成における反応挙動を明らかにし、高温高圧下における反応および相関係の支配因子を抽出することを目的とした。その中で今回は MnTiO_3 に関する研究について報告する。

MnTiO_3 は常圧でイルメナイト型構造をとり、高温高圧処理を行うことにより LiNbO_3 相がクエンチ生成物として得られる[1]。また、ダイアモンドアンビルセルを用いた LiNbO_3 型 MnTiO_3 の高圧下でのその場 X 線回折実験により、室温、約 3GPa で LiNbO_3 相—ペロブスカイト相の可逆的な相転移が観測されている[2]。このことから、 MnTiO_3 は高温高圧下ではペロブスカイト型構造をとり、クエンチの際に LiNbO_3 型構造へ相転移すると予想されるが、高温高圧下での相転移の詳細は不明である。また、最近、 LiNbO_3 型 MnTiO_3 において誘電性と磁性の相互作用が見出され[3]、さらに詳細に物性の解明を行うために単結晶試料が望まれる。この単結晶育成のためには LiNbO_3 型 MnTiO_3 の生成過程の理解が不可欠である。

そこで、本研究では、 LiNbO_3 型 MnTiO_3 の生成過程を明らかにするために高温高圧下においてその場 X 線回折実験を行った。

2. 方法

高温高圧下におけるその場 X 線回折実験のための原料試料として、イルメナイト型 MnTiO_3 を用いた。イルメナイト型 MnTiO_3 は、 MnO および TiO_2 粉末を出発原料として常圧下において窒素気流中、1300 °C、5 h. の条件で合成した。高温高圧下におけるその場 X 線回折実験は BL14B1 ビームラインにおいて行った。高温高圧発生にはビームラインに設置されているキュービック型マルチアンビル型高温高圧装置を用いた。X 線回折データは白色光を用いたエネルギー分散法により収集した。イルメナイト型 MnTiO_3 の粉末試料を Au カプセルに詰め、ヒーターとしてグラファイトスリーブ、電極としてモリブデン、断熱材として ZrO_2 、そして絶縁体として BN を用い、パイロフィライト製の圧力セル (6mm 角) の中に入れた。使用した WC アンビルトップのサイズは 4mm □ である。圧力および温度条件は、8GPa および 1100 °C とした。

3. 研究成果

MnTiO_3 の高温高圧下X線回折測定の結果を図1に示す。8GPaの圧力下、室温の条件下では常圧と同様にイルメナイト型構造を示した。8GPaの圧力下、加熱すると、1100°Cでペロブスカイト相が出現した。その後約10分の保持により平衡に達し、ペロブスカイト相とイルメナイト相の2相共存となった。冷却および減圧時、室温、3GPaまではペロブスカイト相を保っていたが、常圧付近でペロブスカイト相が LiNbO_3 相へ相転移した。

4. 結論・考察

本研究では、放射光を用いた高压高温下でのin-situ X線回折実験により、 MnTiO_3 の高压下での生成挙動について調べた。その結果、 MnTiO_3 は高温高压下でペロブスカイト相として生成し、減圧時に準安定相である LiNbO_3 相へ相転移することがわかった。今後、得られた知見を単結晶育成に活用するとともに、他の LiNbO_3 型酸化物の高压下における反応挙動についても明らかにしていく予定である。

5. 引用(参考)文献等

- [1] Y. Syono et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1665 (1969).
- [2] N. L. Ross et al., *Phys. Chem. Minerals*, **16**, 621 (1989).
- [3] A. Aimi et al., *Inorg. Chem.*, **50**, 6392 (2011).

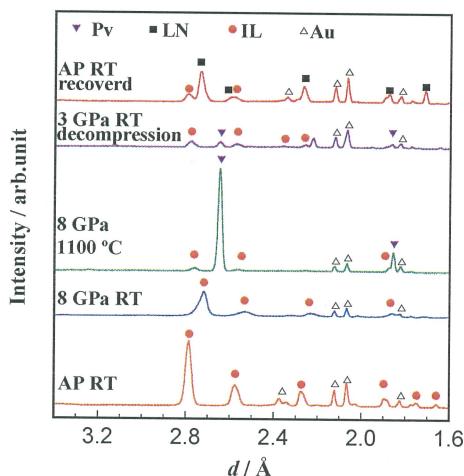


図1 MnTiO_3 の高压下における in-situ X線回折パターン