

新規 LiNbO₃ 型酸化物の高圧合成、反応挙動および高圧相転移

High Pressure Synthesis of Novel LiNbO₃-type oxides, and High pressure transformation

稲熊宜之¹⁾、田中樹恵¹⁾、森大輔¹⁾、齋藤寛之²⁾

Yoshiyuki INAGUMA, Kie TANAKA, Daisuke MORI, and Hiroyuki SAITOH

¹⁾学習院大学、²⁾原子力機構

(概要)

PbNiO₃は高圧合成により、斜方晶のペロブスカイト型酸化物として回収され、常圧下約 200°C で加熱すると容易に LiNbO₃ 構造に変化する。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、PbNiO₃ の高圧下での反応挙動について調べた。その結果、3GPa の圧力下、400°C においてペロブスカイト相の生成が観測され、800°C においてほぼ反応が完了していることが明らかになった。

キーワード：高圧合成、酸化物、LiNbO₃ 型構造、ペロブスカイト型構造、in-situ X 線回折

1. 目的

ペロブスカイト型酸化物 (一般式 ABO₃) は、さまざまな金属イオンを収容でき構造が比較的簡単であることから、多くの機能性化合物が合成され、盛んに研究がおこなわれている。一方、LiNbO₃ 型酸化物 [1] は BO₆ 酸素八面体が頂点共有している点で、ペロブスカイト型酸化物と非常に類似しているにもかかわらず、常圧下で合成される化合物は少なく、機能性化合物については圧電体や非線形光学素子として知られている LiNbO₃ および LiTaO₃ に限られる。高圧合成によって得られる LiNbO₃ 型酸化物に目を向けると、地球科学の分野ではいくつかの LiNbO₃ 型酸化物がペロブスカイト型酸化物の低圧安定相として存在することが知られているが、物質科学の分野では庄野ら [2, 3] の高圧合成によって得られる MnTiO₃、MnSnO₃ などの磁性研究、Sleight ら [4] の極性結晶の探索を念頭においた CuTaO₃ の高圧合成の二つの先駆的な研究の後には機能性 LiNbO₃ 型酸化物の高圧合成に関する研究はおこなわれていない。当研究グループではこれらの知見を踏まえ、高圧合成による新規 LiNbO₃ 型酸化物の探索をおこなっている。この中で PbNiO₃ は高圧合成により、斜方晶のペロブスカイト型酸化物として回収され、常圧下約 200°C で加熱すると容易に LiNbO₃ 構造に変化することを見出した [1]。一方、合成時の高温高圧下での反応挙動および相関係については不明である。そこで、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、PbNiO₃ をはじめとするペロブスカイト型および LiNbO₃ 型酸化物の高圧下での反応挙動および高温高圧下での相関係を明らかにすることを目的とした。

2. 方法

高温高圧発生には SPring-8 BL14B1 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発生装置を用いた。In-situ X 線回折実験は白色光を用いたエネルギー分散法により行った。このとき、学習院大学における高圧合成時と同じサイズおよび同じ構成の試料セルを使っておこなった。合成原料である β-PbO₂ (ルチル型 PbO₂) および NiO の混合粉末を金カプセルに充填した後、それを圧媒体であるパイロフェライト製の立方体セル中に、カーボンヒーターとともに収め、試料セルとした。3GPa まで加圧後、800°C まで昇温、1 時間保持した後、室温まで降温した。その後、減圧し、大気圧まで戻した。この間、In-situ X 線回折により、その反応挙動を調べた。

3. 研究成果

図1に PbNiO_3 の合成における 3GPa の圧力下、各温度での in-situ X線回折パターンを示す。この図から 400°C においてすでにペロブスカイト相の生成が起っており、温度上昇、時間経過とともに、 PbO_2 と NiO の減少に応じてペロブスカイト相の生成量が増加し、800°C、40min の段階でほぼ反応が完了していることがわかる。また、 PbO_2 に着目すると、600°C において低圧相 ($\beta\text{-PbO}_2$) から高圧相 ($\alpha\text{-PbO}_2$) への相変化が見られる。さらに、室温、常圧に戻しても、ペロブスカイト構造が維持されることが確認できた。

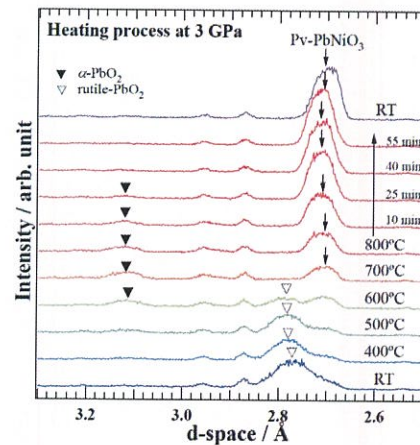


図1 PbNiO_3 の高圧合成時の in-situ X線回折パターン

4. 結論・考察

本研究では、放射光を用いた高圧高温下での in-situ X線回折実験により、 PbNiO_3 の高圧下での反応挙動について調べた。その結果、3GPa の圧力下で、400°C においてペロブスカイト相が生成し、800°C、40min でほぼ反応が完了していることがわかった。今後、その他の LiNbO_3 型酸化物の高圧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(参照)文献等

- [1] A. Navrotsky, *Chem. Mater.* **10**, 2787(1998).
- [2] Y. Syono, S.-I. Akimoto, Y. Ishikawa and Y. Endoh, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1665 (1969).
- [3] Y. Syono, H. Sawamoto and S. Akimoto, *Solid State Commun.* **7**, 713 (1969).
- [4] A.W. Sleight and C.T. Prewitt, *Mater. Res. Bull.* **5**, 207(1970).
- [5] Y. Inaguma, M. Yoshida and T. Katsumata, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6704 (2008).
- [6] Y. Inaguma, M. Yoshida, T. Tsuchiya, A. Aimi, K. Tanaka, T. Katsumata and D. Mori, *J. Phys.: Conference Series*, **215**, 012131(2010).

謝辞 学習院大学理学部化学科、糀谷浩助教、赤荻正樹教授には、高圧実験に関する有益な助言をいただきました。ここに感謝いたします。