



## 超高压高温下で合成された遷移金属酸化物の結晶構造解析

丹羽 健<sup>1</sup>, 志村 元<sup>1</sup>, 長谷川 正<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学大学院工学研究科

### 1. 背景と研究目的

超高压高温環境を利用することで、結晶性のよい試料を短時間で合成することが可能となる。我々は現在、この超高压高温合成手法を積極的に活用した新規機能性酸化物結晶の開発と構造解析を精力的に展開している。特にペロブスカイト構造酸化物は、誘電特性、超伝導、磁気特性などの興味深い物性を示すことが知られている。我々は、その中でもペロブスカイト構造のAサイトを異なる2種類のイオンが占め、それらが秩序した構造に着目した。この構造は、2種類のイオン半径の大きな差によって秩序型構造が安定化することが知られており、その差が小さい場合は、無秩序型のペロブスカイト構造が合成される [1,2]。本研究では、この秩序型構造と無秩序型構造の間の  $LnMn_2AlTi_2O_9$  ( $Ln=Gd, Tb$ ) の構造について調査を行った。

### 2. 実験内容

超高压高温発生装置には、DIA型マルチアンビル装置を用いた。それぞれの金属酸化物を化学量論比で混合し、合成圧力 6 GPa、温度 1450 K、保持時間 40 min で合成を行った。合成した試料を粉末にし、直径 0.1 mm ののリンデマンガラスキャピラリーに詰めて回転させながら放射光 X 線回折測定を行った。入射 X 線のエネルギーは 12.4 eV (波長: 1 Å) で、回折 X 線は 4 連装 PILATUS100K により検出した。測定は全て室温下にて 1 サンプル露光時間約 10 min で行った。

### 3. 結果および考察

図 1 に高压高温合成によって得られたペロブスカイト酸化物  $LnMn_2AlTi_2O_9$  ( $Ln=Gd, Tb$ ) の放射光粉末 X 線回折パターンを示す。全てのピークは図中の逆格子ベクトルでつけたように、空間群  $P4_2/nmc$ 、格子定数  $a, c \approx 7.5 \text{ \AA}$  で指数付けすることができた。この構造は、単純ペロブスカイト構造をそれぞれの軸に 2 つ積み重ね、合計 8 倍にしたものである。本研究で合成したペロブスカイト酸化物は、A サイトの  $Ln^{3+}$  イオンと  $Mn^{2+}$  イオンが 1:2 の割合で占めたものである。したがって、一部の A サイトにこれらのイオンが無秩序に占めている構造を有している可能性が高いことがわかった。現在、この構造の解析を行っており、それをまとめたものを論文にまとめて投稿する予定である。

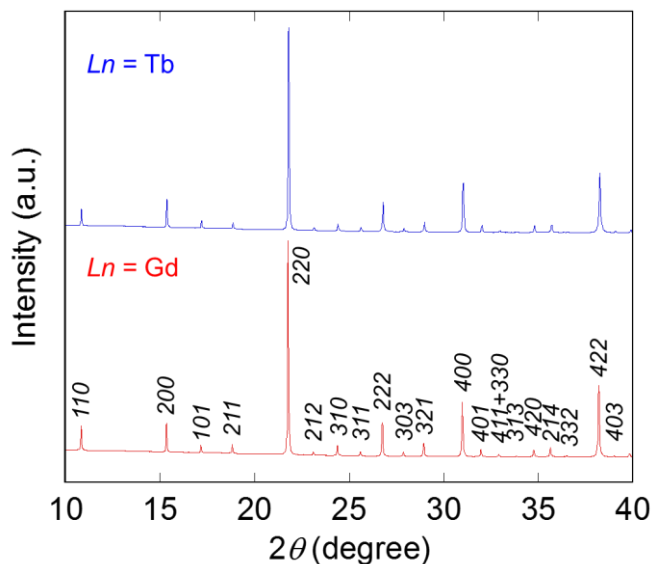


図 1.  $LnMn_2AlTi_2O_9$  ( $Ln=Gd, Tb$ ) の放射光粉末 X 線回折パターン

### 4. 参考文献

1. Y. Shimakawa, S. Zhang, T. Saito, M.W. Lufaso, P.M. Woodward, *Inorg. Chem.* **53**, 594 (2013).
2. G. Shimura, Y. Shirako, K. Niwa, M. Hasegawa, *J. Solid State Chem.* **242**, 55 (2016).