



# 超高压合成における高配位構造の探索と凍結性に関する研究

遊佐 斉  
物質・材料研究機構

キーワード：高压合成, ダイヤモンドアンビル, 四重ペロブスカイト,  $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$

## 1. 背景と研究目的

酸化物ペロブスカイト構造の化学組成は一般に  $\text{ABO}_3$  組成となるが、複数のイオンが異なるサイトに分かれる場合は  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ,  $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  など、基本ペロブスカイト構造が整数倍されたような、多重ペロブスカイト構造をとる。これらは、様々な組み合わせを有することから、近年、太陽電池・光触媒等の機能性物質探索において注目されている。この中で、 $\text{A}'=\text{B}$  となり単純組成をとるものに、マンガン酸塩の四重ペロブスカイト  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  がある。一方、 $\text{BiMnO}_3$  等の  $\text{Bi}^{3+}$  を含むペロブスカイトは、 $6s^2$  の孤立電子対を有することから、温度・圧力下における、その立体配置影響により様々な構造相転移を発現することが知られる。本研究では、低温下で特異な相転移を示す四重ペロブスカイト  $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$  [1] に注目し、高压下 X 線回折実験をおこない構造相転移を追跡した。

## 2. 実験内容

出発試料は当量の  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  と  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を乳鉢で混合し、ベルト型高压装置で 6 GPa, 1370 K で 2 時間加熱合成したものである。DAC は高压下その場観察 X 線回折用として、広開口角かつ BL2S1 の既存光学系に設置が可能な軽量なもの (広開口型) を使用した。圧力媒体は、メタノール、エタノール、水(16:3:1) 混合媒体を使用した。X 線の波長は  $0.75 \text{ \AA}$  で  $100 \mu\text{m}$  にコリメートした後試料に照射し、CCD (Quantum 315r) で回折線を検出した。露光時間は 60 sec である。回折図形を IP Analyzer で一次元化し、GSAS でフィッティングをおこない各圧力での格子定数を求めた。圧力はルビー蛍光法により決定した。

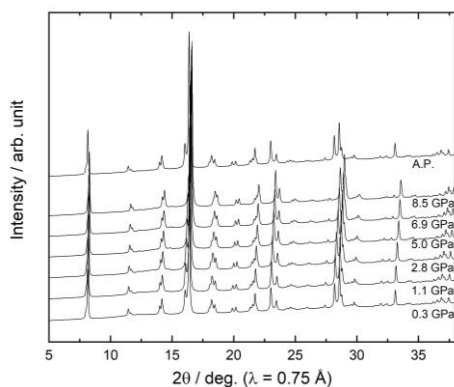


Fig.1 各圧力での X 線プロファイル

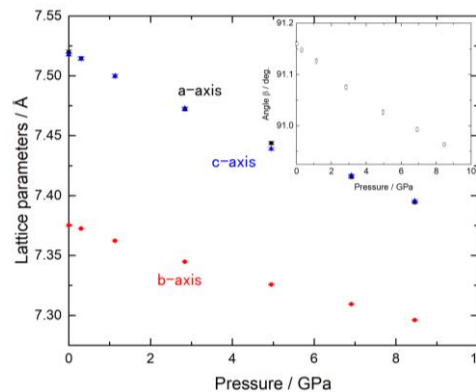


Fig.2  $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$  の格子定数圧力変化

## 3. 結果および考察

Fig.1 に 8.5 GPa までの X 線回折プロファイルを示す。全ての圧力で  $I2/m$  の単斜晶系で指数付けが可能で、相転移は観察されなかった。これは、A サイトが Bi である様々な  $\text{ABO}_3$  型ペロブスカイトが、6 GPa 程度までで相転移を起こすことと対照的である。この違いは、陽イオンに占める Bi イオンの占める割合が低いことに起因するのかもしれない。実際、 $\text{Bi}^{3+}$  イオンと同サイズではあるが孤立電子対のない  $\text{La}^{3+}$  に置き換えた  $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$  と同様の傾向を示していたことは興味深い。

## 4. 参考文献

1. A. A. Belik et. al., *Inorg. Chem.*, 20, 12272 (2018).
2. H. Yusa et al., *Phys. Rev. B*, 80, 214103 (2009).