

リートベルト解析による CaRuO<sub>3</sub> ポストペロブスカイトの構造精密化Rietveld refinement of post-perovskite-type CaRuO<sub>3</sub>

# 糀谷 浩 [1]; 白子 雄一 [1]; 赤荻 正樹 [1]

# Hiroshi Kojitani[1]; Yuichi Shirako[1]; Masaki Akaogi[1]

[1] 学習院大・理

[1] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.

近年、Murakami et al. (2004) により MgSiO<sub>3</sub> ペロブスカイトが約 125 GPa, 2200 C で CaIrO<sub>3</sub> 型のポストペロブスカイト構造に相転移することが報告された。その相転移条件が、D'' 層での地震波不連続と調和的であるためポストペロブスカイトに関する多くの研究がなされるようになってきた。しかしながら、MgSiO<sub>3</sub> ポストペロブスカイトが 100 GPa を超える超高压下で安定であることや、1 気圧下へ急冷回収することが不可能であることのため、その詳細についてはまだ明らかになっていない。このため、ポストペロブスカイトについての物性や相転移機構を詳しく知るために、より低圧でポストペロブスカイト転移を起こすアナログ物質を使った比較結晶化学的研究が有効となる。これまでに、CaIrO<sub>3</sub> 以外に MgGeO<sub>3</sub>, MnGeO<sub>3</sub>, NaMgF<sub>3</sub> 等がポストペロブスカイト相転移を起こすことが分かっている。しかし、それらの化合物のポストペロブスカイト相は常圧常温下に急冷回収できないことが報告されている。したがって、さらなるポストペロブスカイト構造を持つ化合物の探索が必要であった。本研究では、CaRuO<sub>3</sub> ペロブスカイトの高压回収試料が、CaIrO<sub>3</sub> ポストペロブスカイトに非常に類似した粉末 X 線回折パターンを示すことが明らかとなったため、その CaRuO<sub>3</sub> 新高圧相についてリートベルト法により結晶構造の精密化を行った。

高压実験には、学習院大学理学部設置のタングステンカーバイドアンビル（先端径 2.5 mm）を用いた川井型高压発生装置を使用した。出発物質の CaRuO<sub>3</sub> ペロブスカイトは、試薬の CaCO<sub>3</sub> と RuO<sub>2</sub> をモル比 1:1 で混合し、ペレットにしたものを大気中、1150 C で 14 時間加熱して合成した。CaRuO<sub>3</sub> 新高圧相は、出発物質の CaRuO<sub>3</sub> ペロブスカイトを 23 GPa, 950 C で 1 時間保持後、急冷することにより合成された。粉末 X 線回折パターンは、リガク RINT2500V (Cr K $\alpha$ , 45 kV, 250 mA) を用いて取得した。2 $\theta$  範囲は 20 - 140 degree、ステップは 0.02 degree であった。選択配向の効果を減らすため、石英無反射板上に付着させたスプレーのりの薄層上に粉末試料を散布した。リートベルト解析には、RIETAN-2000 プログラムを用いた。結晶構造モデルには、CaIrO<sub>3</sub> ポストペロブスカイトの構造を使用した。

新高圧相のリートベルト解析の結果、最終の  $R_{wp}$  因子が 8.1 % となったことから、結晶構造がポストペロブスカイト構造であることが示された。格子定数は  $a = 3.1150(1)$  A,  $b = 9.8268(1)$  A,  $c = 7.2963(1)$  A と決定された。平均 Ca-O 距離は 2.436 A であり、CaIrO<sub>3</sub> ポストペロブスカイト中の平均 Ca-O 距離 2.445 A とばらつきの範囲で同じであった。一方、CaRuO<sub>3</sub> ポストペロブスカイトの平均 Ru-O 距離 (2.008 A) は CaIrO<sub>3</sub> ポストペロブスカイトの平均 Ir-O 距離 (2.024 A) よりも約 0.01 A 小さい。これは、酸素 6 配位での Ru<sup>4+</sup> のイオン半径が Ir<sup>4+</sup> よりも 0.01 A 程度小さいことと調和的である。また、CaRuO<sub>3</sub> ポストペロブスカイトの結合角に関しては、CaIrO<sub>3</sub> ポストペロブスカイトのものと同様である結果が得られた。