

ペロブスカイト型酸フッ化物、 BaFeO_2F の結晶構造解析

東海大学理学部 勝又哲裕

1. Introduction

近年、組成の自由度や化学結合のコントロールの容易さなど優れた特徴を有することから、ペロブスカイト型複合アニオン化合物が大きな注目を集めている。申請者らはこれら複合化合物の一つ、ペロブスカイト型酸フッ化物について、許容因子、 t 、の異なる 3 種類の化合物、 BaFeO_2F ($t=1.04$)、 BaScO_2F ($t=0.99$)、 BaInO_2F ($t=0.97$) について平均構造と局所構造を調べ、許容因子との関係について検討してきた。その結果 BaInO_2F は、平均構造では陰イオンの温度因子が異常に大きい立方晶構造だが、X 線 PDF 解析で調べた局所構造は歪んだ $\text{In}(\text{O/F})_6$ 八面体が回転した単斜晶構造であることが明らかとなり、平均構造での陰イオンの大きな温度因子は理想位置から変位した陰イオンの局所構造を反映したものと推察された。一方、 BaFeO_2F の平均構造は Fe の温度因子が異常に大きい立方晶構造であるが、その局所構造は $\langle 110 \rangle$ 方向に Fe が変位した中心対称性のない構造であることが示唆され、平均構造での Fe の異常に大きい温度因子は $\langle 110 \rangle$ 方向への Fe の変位を反映したものであると推察される。そこで本研究では、 BaFeO_2F について粉末中性子回折を行い、陰イオン位置を含め平均構造を詳細に検討することを目的とした。

2. Experiment

BaFeO_2F は前駆体酸化物、 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ をポリフッ化ビニリデン (PVDF) でフッ化することで得られる。 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ は BaCO_3 、 Fe_2O_3 を原料とし、窒素雰囲気中、 1100°C 、12 時間焼成することで得た。 BaFeO_2F は $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ に対し、モル比 1.06 の PVDF を混合し、窒素雰囲気中で 450°C 、8 時間、さらに空気中で 400°C 、8 時間加熱することで得た。相の同定には粉末 X 線回折を用いた。粉末中性子回折は、3 K、50 K、100 K、150 K、200 K、250 K、300 K でデータを収集し、プログラム Z-Rietveld で解析した。

3. Results

300 K で収集したデータを理想的な立方晶でフィティングした結果を図 1 に示す。測定データは理想的な立方晶モデルで概ね再現でき、また磁気構造もこれまでに報告されているように G 型の反強磁性構

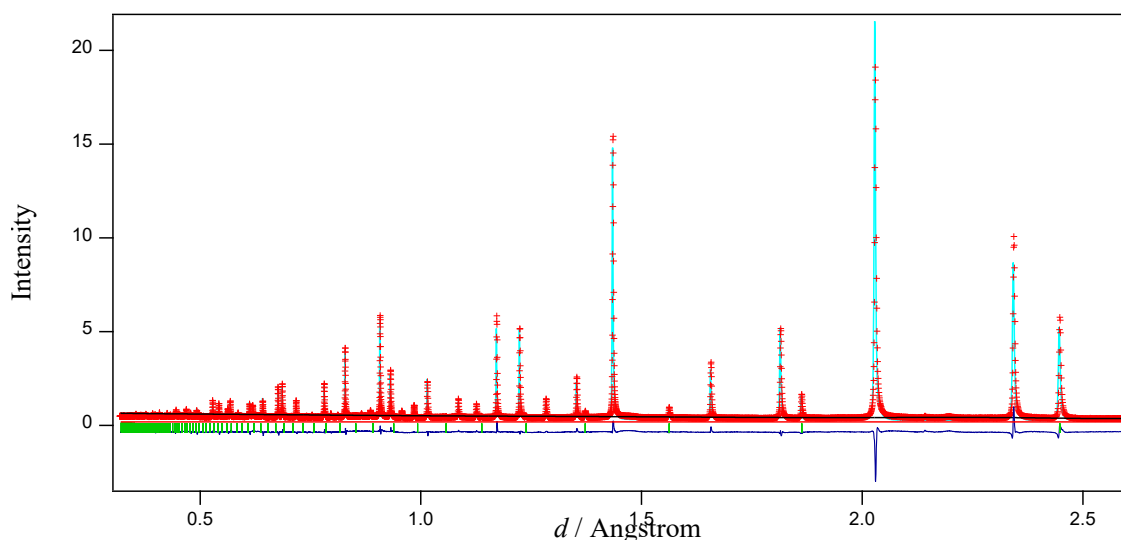


Fig. 1 Observed, calculated and difference neutron powder diffraction profiles for BaFeO_2F at 300K

造で各反射について指数づけすることができた。表 1 にフィティングから得られた結晶構造パラメータを示す。既報と同様に、結晶構造パラメータでは Fe の温度因子が異常に大きな値となっている。

この Fe の大きな温度因子は Fe の変位に対応していると考え、変位の方向を考慮した立方晶（空間群 $Pm-3m$ ）の構造モデルでフッティングを行った。表 2 にそれぞれの構造モデルにおける Fe の変位方向、フッティングから得られた Fe の構造パラメータ、R 因子を示す。表 2 に示されるように、 $\langle 110 \rangle$ 方向への Fe 変位を考慮した構造モデルで最も良いフィティングが得られ、このことから $BaFeO_2F$ では Fe が理想位置から $\langle 110 \rangle$ 方向に変位した構造であることが明らかとなった。またこの結果は、図 2 に示されるように、陰イオンが *cis* 配置で分布している場合に推測される Fe の変位の方向と一致している。

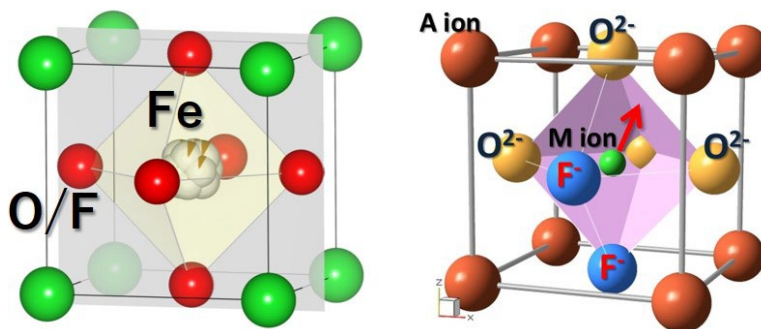


Fig.2 Crystal structure of $BaFeO_2F$.

4. Conclusion

以上のことから、少なくとも $BaFeO_2F$ は理想的な立方晶ペロブスカイト型構造ではなく、B-site の Fe が、主に $\langle 110 \rangle$ 方向に変位した構造であることがわかった。今後、低温で収集したデータについて解析を進めるとともに、 $\langle 110 \rangle$ 方向に Fe が変位した中心対称性のない構造モデルでもフッティングに取り組み、局所構造と比較、検討を進める。

Table 1 Refined structural parameters for $BaFeO_2F$ at 300K.

	g	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Ba	1.0	0	0	0	0.381(3)
Fe	1.0	1/2	1/2	1/2	2.632(4)
O	2/3	1/2	1/2	0	0.696(2)
F	1/3	1/2	1/2	0	0.696

S.G. : $Pm-3m$, $a=4.057015(1)$ \AA, $R_{wp}=7.09\%$, $R_B=8.25\%$, $S=3.74$

Table 2 List of direction of Fe shift, structural parameters of Fe and R factors for $BaFeO_2F$ at 300K.

Shift of Fe	g	$x(\text{Fe})$	$y(\text{Fe})$	$z(\text{Fe})$	$B/\text{\AA}^2$	R_{wp} (%)
-	1	1/2	1/2	1/2	2.63(2)	7.09
$\langle 100 \rangle$	1/6	0.5477(3)	1/2	1/2	1.47(2)	7.01
$\langle 110 \rangle$	1/12	0.5478(1)	(=x)	1/2	0.51(1)	6.90
$\langle 111 \rangle$	1/8	0.5414(2)	(=x)	(=x)	0.55(1)	7.08