

ペロブスカイト BiNiO_3 の 高圧高温環境下における電荷不均一化融解の検証

Observation of the melting of the charge disproportionation in perovskite BiNiO_3 at high-pressure and high-temperature conditions

東 正樹
Masaki AZUMA

岡 研吾
Kengo OKA

京都大学化学研究所

BiNiO_3 は $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ という特殊な酸化状態を持つ絶縁体のペロブスカイト化合物である。BL14B1 の SMAP-2 を用いた粉末 X 線回折で、1GPa の圧力下 513K で、電化不均化融解を伴う三斜晶→斜方晶の結晶構造転移の観測に成功した。

キーワード : ペロブスカイト BiNiO_3 電化不均化 金属絶縁体転移

1. 目的

BiNiO_3 は高圧下で合成されるペロブスカイト化合物で、常圧・室温でビスマスイオンが 3 価と 5 価に不均化した $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ という特殊な酸化状態を持つ絶縁体である[1]。BL14B1 での放射光 X 線回折、並びに英国 ISIS で行った粉末中性子回折を用いた構造解析の結果、4GPa で Bi^{5+} と Ni^{2+} の間で電荷移動が起こり、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の酸化状態を持つ金属に転移することがわかった[2]。一方 X 線吸収実験から、Bi を一部 La 置換した試料ではビスマスの電荷不均化が解け、 $\text{Bi}^{4+}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}^{(2+x)}\text{O}_3$ の酸化状態が生じることがわかっている。電荷不均化の融解は三斜晶→斜方晶の構造転移を伴うため、回折実験で検知可能である。純粋な BiNiO_3 についても昇温によってビスマスの不均化が解けた $\text{Bi}^{4+}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ が実現すると期待されるが、高温では試料が分解してしまうため、そのような現象は観測されていない。そこで、 Bi^{5+} と Ni^{2+} 間の電荷移動が起こらない程度の低い圧力をかけることで試料の分解を抑制し、高温の回折実験を行うことで、この $\text{Bi}^{4+}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ 相の存在を検証することを目的とする

2. 方法

BL14B1 に設置された立方体アンビル型高圧発生装置 SMAP-2 を用い、1GPa の圧力、室温から 573K までの高温条件下、白色光モードで、 $2\theta=3.7^\circ$ に固定した固体検出器でエネルギー分散のスペクトルを測定した。試料は立方体アンビル型高圧合成装置を用いてあらかじめ合成した BiNiO_3 粉末を用いた。

3. 研究成果

図 2 に得られた粉末回折パターンを示す。66-72keV の BiNiO_3 のメインピークは室温では三斜晶の結晶構造を反映して、5 本に分裂している。しかし、昇温すると低角側のピークが消失し、513K 以上では 3 本のピークのみが観測された。これは斜方晶への構造相転移が起こったことを意味し、 $\text{Bi}^{3+}+\text{Bi}^{5+}\rightarrow 2\text{Bi}^{4+}$ で表される電化不均化の融解を示唆している。この結果は同じく 1GPa の圧力下での電気抵抗温度変化とも符合している。図 2 は 1GPa での電気抵抗温度変化で、構造転移が観測された 513K 近傍で金属絶縁体転移が起きている。これら、電化不均化融解による電子状態変化による物と考えられる。

4. 結論・考察

BL14B1 で行った高圧・高温条件下での粉末 X 線回折実験により、 $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3\rightarrow \text{Bi}^{4+}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ の電化不均化融解を伴うと思われる、三斜晶→斜方晶の結晶構造転移を観測することに成功した。しかし、この高温金属相が、高圧相と同じ $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ である可能性も残っている。今後は DAC を用いた放射光 X 線回折や、粉末中性子線回折で構造解析を行い、高温相の価数状態を確定したい。

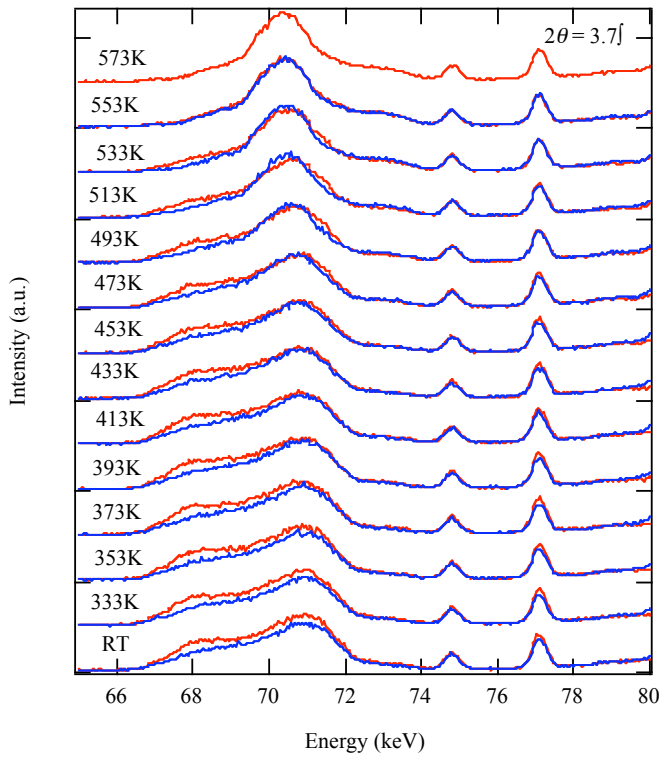


図1 BiNiO₃の1GPaでの粉末回折パターン。赤が昇温、青は降温。

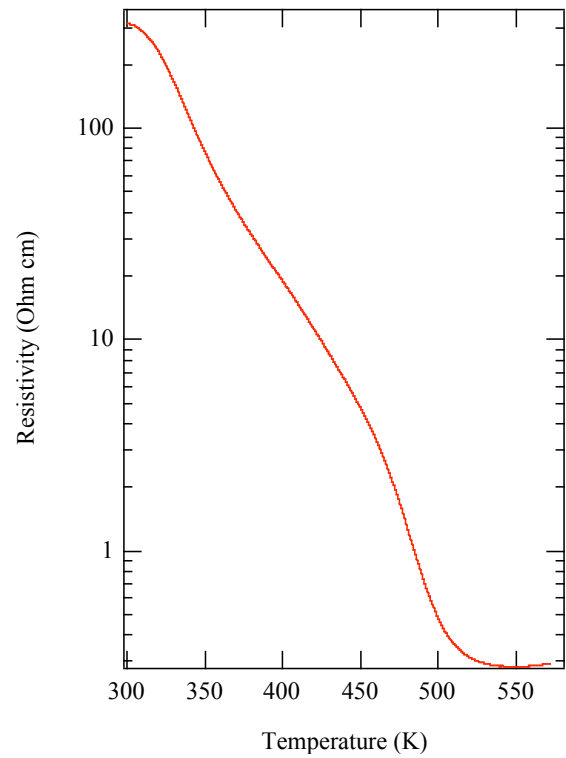


図2 BiNiO₃の1GPaでの電気抵抗温度変化。

5. 引用(参照)文献等

- [1] S. Ishiwata et al., J. Mater. Chem., 12 (2002) 3733.
- [2] M. Azuma et al., J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 14433.