

ペロブスカイト BiNiO_3 の 高圧・低温環境下における電荷不均化の検証

Confirmation of the charge disproportionation in perovskite BiNiO_3 at high-pressure and low-temperature conditions

東 正樹¹⁾ Olga SMIRNOVA¹⁾ 綿貫 徹²⁾ 町田晃彦²⁾
Masaki AZUMA¹⁾ Olga SMIRNOVA¹⁾ Tetsu WATANUKI²⁾ Akihiko MACHIDA²⁾

¹⁾ 京都大学化学研究所 ²⁾ 日本原子力開発機構

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、絶縁体の三斜晶ペロブスカイト化合物である。4GPa に加圧すると斜方晶の $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ 金属相に転移する。ダイヤモンドアンビルセルを用いた回折実験で、4GPa を保ったまま冷却すると、さらに単斜晶へ転移することを見いだした。

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]。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、 Ni^{3+} を含むペロブスカイト RNiO_3 ($R=\text{Y}, \text{Lu-Pr}$) においては、 $2\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Ni}^{4+}$ で表される電荷不均化に起因する金属絶縁体転移が生じることが知られている。このため、 BiNiO_3 においても高圧・低温条件下で Ni の電荷不均化による絶縁体化が起こることが期待され、実際図1に示すように、電気抵抗測定でそのような現象が観測されている。電荷不均化は斜方晶 $\text{Pbnm} \rightarrow$ 単斜晶 $\text{P2}_1/\text{n}$ の結晶構造変化を伴うため、回折実験で検出可能である。ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧・低温条件下の放射光X線回折によって、 BiNiO_3 における Ni の電荷不均化を検証することを目的として実験を行った。

2. 方法

あらかじめ立方体アンビル型高圧合成装置を用いて合成した BiNiO_3 粉末を試料としてメタノール/エタノールの圧媒体と共にダイヤモンドアンビルセルに封入、波長 0.4969 で回折パターンを測定した。まずは試料を 5.8GPa まで昇圧後 50K まで冷却、その後室温へ昇温して 4.18GPa まで減圧、再び 50K までの低温の測定を行った。

3. 研究成果

図2に代表的な回折パターンを示す。常圧ではビスマスが Bi^{3+} と Bi^{5+} の2サイトあることに対応して三斜晶の構造を持つが、4.3GPa では斜方晶になっている。これは粉末中性子回折の結果と一致しており、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ 相であることを示している。4.3GPa 50K の回折パターンは単斜晶を仮定して指数付けすることができたが、 $a=5.6025(1) \text{ \AA}$ 、 $b=5.2500(1) \text{ \AA}$ 、 $c=7.6213(2) \text{ \AA}$ 、 $\beta=90.144(1)$ と、 $a>b$ であった。これは $\text{P2}_1/\text{n}$ モデルとは相容れない。サブグループを考えると、現在のところ、高圧・低温絶縁体相は $\text{P2}_1/\text{a}$ であると考えている。このモデルでも Ni は2サイト存在するが、それらは層状に配列しているため、 Ni の電化不均化は考えにくい。また、図3に示す 4.3GPa での単位格子体積変化は、斜方晶相から単斜晶相への転移に伴って、1.6%の体積減少があることを示している。これは、 $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ への価数転移が起こった、すなわち高圧低温絶縁体相は $\text{Bi}^{4+}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ であることを示唆している。

4. 結論・考察

BL22 で行った高圧・低温条件下での粉末X線回折実験により、金属絶縁体転移に伴う結晶構造変化を検出することができた。しかしながら、低温絶縁体相は、予想していたような Ni が電荷不均化した $\text{P2}_1/\text{n}$ 相ではないことが明らかになった。今後は 50K の低温で圧力掃引の

実験を行い、 $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}_3\text{O}_3$ 相から今回示唆された $\text{Bi}^{4+}\text{Ni}^{2+}_3\text{O}_3$ 相への転移の様子を調べたい。

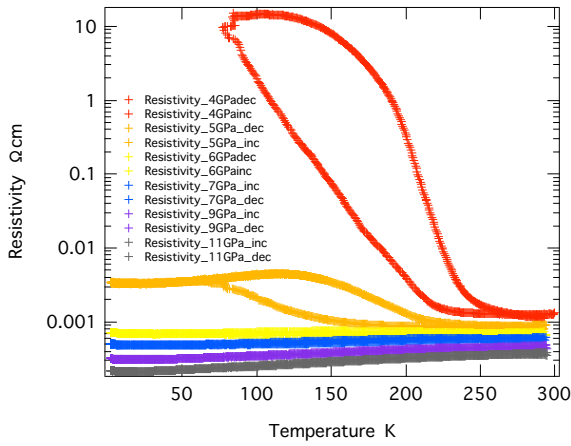


図1 BiNiO_3 の圧力下電気抵抗温度変化。

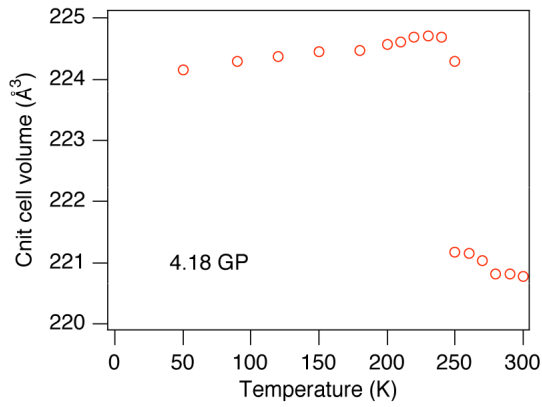


図2 BiNiO_3 の 4.18GPa での体積温度依存

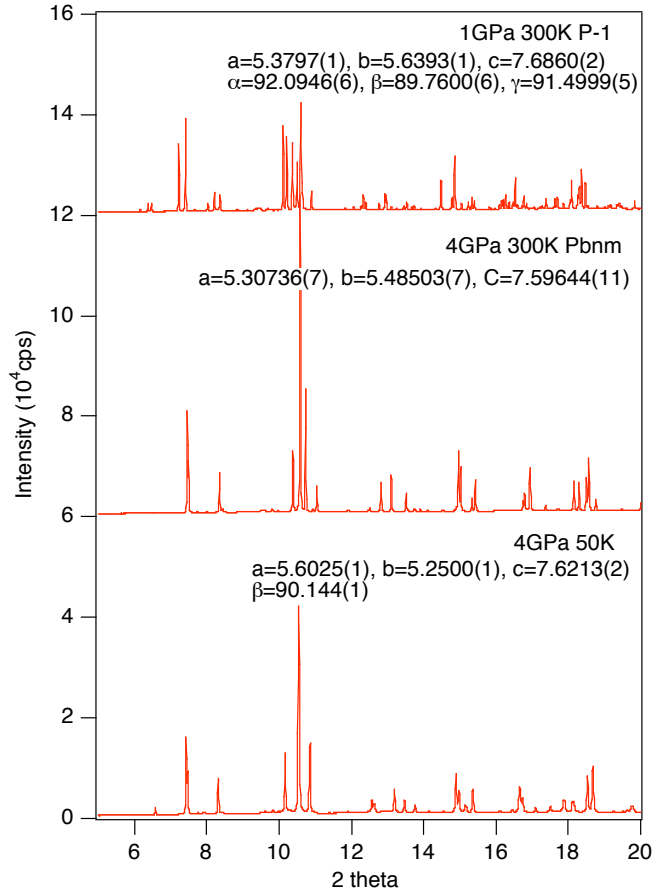


図2 BiNiO_3 の高圧・低温条件下粉末回折パターン

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.