

ペロブスカイト BiNiO_3 の高温高圧下電子状態変化の観察Observation of the electronic state changes in BiNiO_3 under high pressure and high temperature

東 正樹¹⁾ Wei-tin Chen¹⁾ 綿貫 徹²⁾ 町田晃彦²⁾ 川名大地²⁾
 Masaki AZUMA¹⁾ Wei-tin CHEN¹⁾ Tetsu WATANUKI²⁾ Akihiko MACHIDA²⁾ Daichi KAWANA²⁾

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。ダイヤモンドアンビルセルを用いた圧力下高温の回折実験によって、昇温に伴う電荷不均化の融解と同時に Bi^{5+} と Ni^{2+} の間で電荷移動が起こり、体積の収縮が起こることが分かった。

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。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。この際、晶系は三斜晶から斜方晶へと変化する。昇温によっても $\text{Bi}^{3+}+\text{Bi}^{5+}$ の電荷不均化が融解した相が存在されると予測されるが、試料が分解するため、常圧下でこの相を観察することはできない。BL14B1 でプレスを用いた白色光の回折実験を行い、1GPa の加圧で試料の分解を抑制することで、Phase 2 への転移を観察することに成功しているが、これが期待された $\text{Bi}^{4+}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ なのか、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ なのかは確定していない。ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧・高温条件下の放射光X線回折によって、高温相の同定を行うことを試みた。

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 粉末を試料としてシリコンオイルの圧媒体と共にダイヤモンドアンビルセルに封入、回折パターンを測定した。昇温は試料周りに巻いた抵抗加熱ヒーターによって行った。

3. 研究成果

残念ながらリートベルド解析に耐える信頼性の高い強度比を持った回折パターンを得ることは出来なかったので構造解析は行えていないが、格子定数の温度・圧力変化から、Ni の価数変化を類推することは出来る。2.7GPa の圧力下で昇温したところ、350K から斜方晶への転移が起こることが確認された。また、相補的に行った中性子回折実験とあわせ、図1に示すように1.8GPa では、500K と 550K の間で2.6%の体積収縮が起こることがわかった。このことから、加圧と同様、昇温によっても $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ から $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ へのBi, Ni間の電荷移動が起こり、Ni が2+から3+へと酸化されたと考えられる。図2はこれらの回折実験で決定した温度-圧力相図である。

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、高温相が $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ であることが分かった。圧力下の電気抵抗測定でも昇温によって絶縁体-金属転移が観測されており、圧力印加と同様、昇温によってもサイト間電荷移動が起こることを裏付けている。ペロブスカイト構造の骨格を作る Ni-O ボンドが収縮するため、昇温に伴って体積が収縮する、負の熱膨張が起こることは大変興味深い結果である。

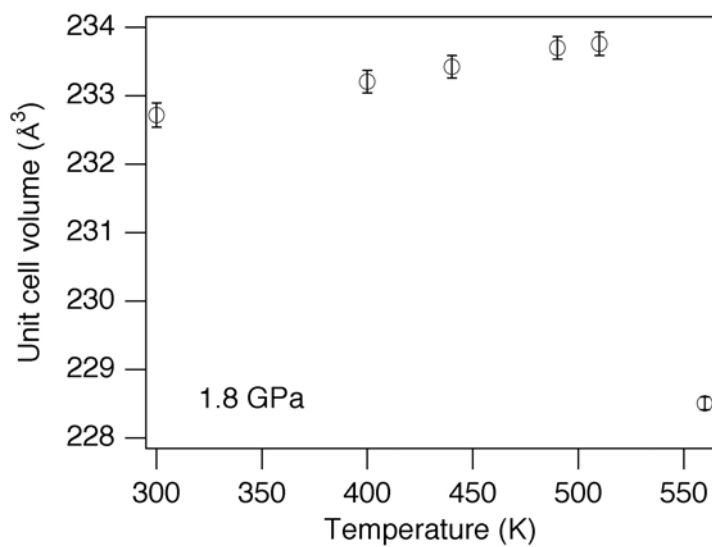


図 1 BiNiO_3 の 1.8 GPa での単位格子体積温度依存

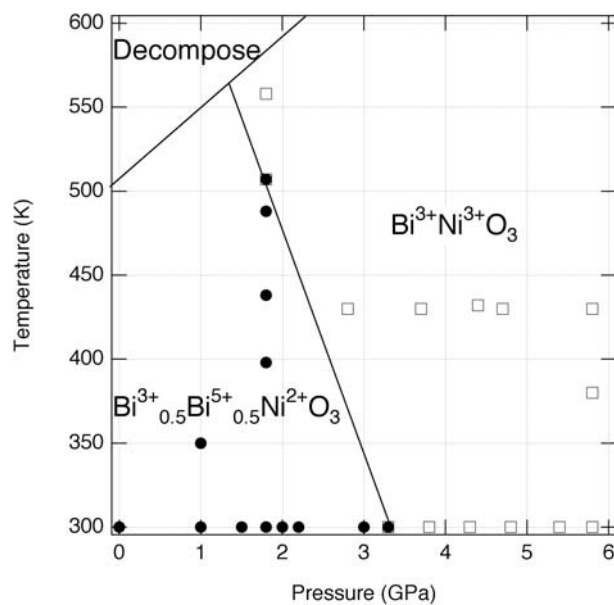


図 1 BiNiO_3 の圧力-温度相図

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.