ペロブスカイト $BiCoO_3$ の高圧・低温環境下における構造相転移の観察

Structural transition of $BiCoO_3$ under high-pressure and low temperature condition

岡　研吾[1)]　綿貫　徹[2)]　町田　晃彦[2)]　東　正樹[1)]

Kengo OKA　Toru WATANUKI　Akihiko MACHIDSA　Masaki AZUMA

[1)]東京工業大学　[2)]原子力機構

（概要）

本研究では高圧下で合成されるペロブスカイト型酸化物 $BiCoO_3$ の高圧・低温環境下における構造相転移の振る舞いを調べた。実験は BL22XU ビームラインにて行い、試料はダイヤモンドアンビルセル(DAC)に封入し、DAC 用回折計を用いて、高圧・低温環境下における放射光粉末Ｘ線回折パターンを測定した。得られた回折パターンをリートベルト解析し、$BiCoO_3$ の高圧・低温条件下における構造相転移の詳細を明らかにした。

キーワード：

（1 行あける）

１．目的

$BiCoO_3$ は高圧下で合成されるペロブスカイト化合物で、常圧・室温で単位格子の *c* 軸と *a* 軸の長さの比が c/a = 1.27 という巨大な正方晶歪みを持つ酸化物である。粉末放射光 X 線回折および粉末中性子回折を用いた構造解析の結果、3 GPa で $PbTiO_3$ 型の正方晶構造から $GdFeO_3$ 型の斜方晶構造に巨大な体積収縮を伴って構造相転移することがわかった。一方、Co^{3+} が高スピン状態をとることが巨大な歪みを持った常圧での正方晶構造を安定化していることが指摘されており、事実、ビームライン BL12XU にて行った X 線吸収発光実験により、この構造相転移が高スピン状態からのスピン状態転移を伴うことが実験的に確かめられている。回折実験により、低温・高圧条件でも構造相転移が起こることが確かめられているが、両者の相境界ははっきりと決定されていない。よって、本研究課題では、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、$BiCoO_3$ における高圧相への構造相転移の振る舞いを調べ、相境界の決定を行った。

２．方法

試料は粉末 $BiCoO_3$ を使用した。粒径をそろえた粉末を圧媒体ヘリウムとともにダイアモンドアンビルセルにセットし、冷凍機を用いて低温・高圧環境下での粉末 X 線回折パターンを測定した。入射光の波長は分解能を稼ぐため、0.6196Åに設定し実験を行った。得られた回折パターンを RIETAN-FP プログラムを用いてリートベルト解析し、相転移挙動を評価した。

３．研究成果

まずは室温での加圧実験を行った。結果、試料は 2.6GPa から構造相転移し始め、3.3GPa で完全に高圧相に構造相転移し、転移圧力が過去の報告と一致することを確かめた。4.5GPa まで加圧し試料を完全に高圧相に転移させた後、圧力を室温での転移圧力直上である 3.1GPa まで下げ、室温からの冷却を行った。高圧・高温のデータより見積もられた相境界を外挿した相図からは、250K 前後で常圧相に構造相転移することが期待されたが、50K まで冷却しても試料は高圧相のままであった。この実験事実は、室温以下の相境界は約 3GPa でほぼ一定圧力であることを示唆している。実際に室温以下の転移圧力が 3GPa でほぼ一定なのかを確かめるため、一度低圧・高温条件で試料を低圧相に戻した後、140 K での加圧実験を行った。結果、予測通り、試料は 2.6GPa より構造転移を開始し、3.1GPa の圧力で完全に高圧相に転移した(Fig.1)。以上の実験結果より、低温・高圧領域でのデータを加えた $BiCoO_3$ の圧力温度相図を作成し、相

境界を決定した(Fig.2)。

４．結論・考察

本研究課題では、$BiCoO_3$ の高圧・低温環境下における構造相転移の振る舞いを調べ、圧力温度相図を決定した。本研究では、高圧・低温環境下の相境界が高圧・高温環境下における相転移の振る舞いから決定した相境界から予想されるものとは異なり、ほぼ一定の圧力で低温に向かってまっすぐに伸びているということを見いだした。本研究成果により、$BiCoO_3$ の圧力温度相図はほぼ完成させることができた。これからは、本研究課題で完成した温度相図を元に、さらに Co スピン状態と相転移との相関に注目した研究に発展させていきたい。

５．引用(参照)文献等

K. Oka, M. Azuma, W. Chen, H. Yusa, A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, N. Hiraoka, M. Tsujimoto, M. G. Tucker, J. P. Attfield and Y. Shimakawa, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 9438.

A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi and E. Takayama-Muromachi, Chem. Mater., 18 (2006) 798.

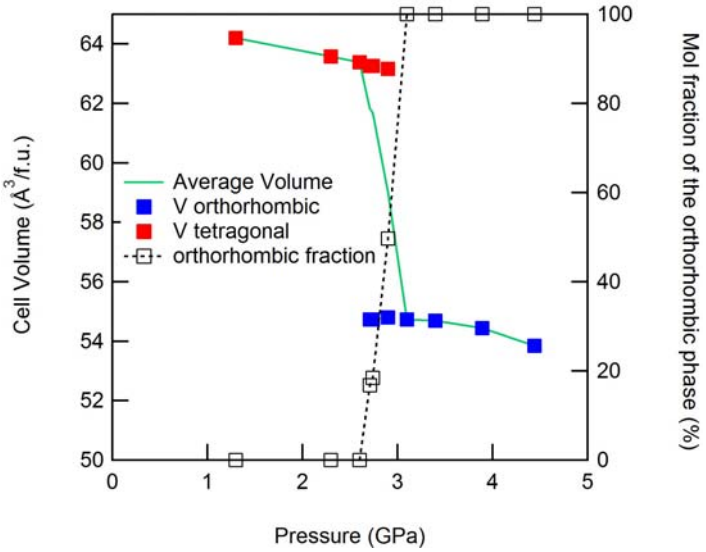

Fig.1 室温における常圧相(tetragonal)と高圧相(orthorhombic)の体積と相分率、及びそこから求めた平均体積の圧力変化。

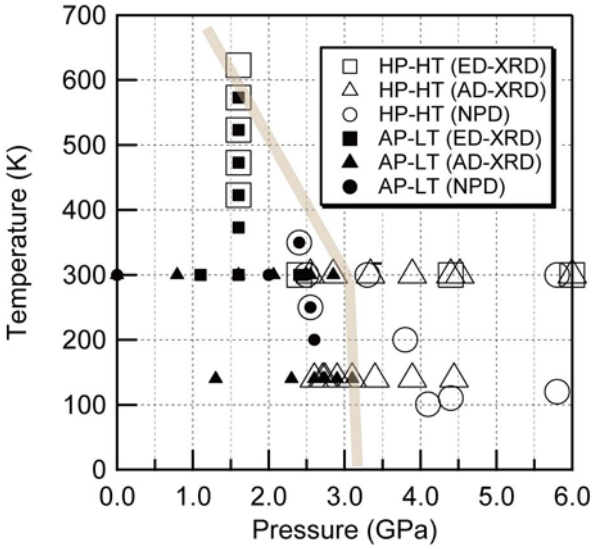

Fig.2 $BiCoO_3$ の圧力温度相図。