

課題番号 : 2014A-E21
利用課題名 (日本語) : 巨大体積収縮を示すペロブスカイト酸化物の圧力下 X 線構造解析
Program Title (English) : X-ray structural determination of perovskite compounds with colossal volume collapse under pressure
利用者名 (日本語) : 東 正樹¹⁾, Runze Yu¹⁾, 清水啓祐¹⁾, 稲熊宜之²⁾, 森 大輔²⁾, 綿貫 徹³⁾
Username (English) : M Azuma¹⁾, R. Yu¹⁾, K. Shimizu¹⁾, Y. Inaguma²⁾, D. Mori²⁾, T. Watanuki³⁾
所属名 (日本語) : 1) 東京工業大学, 2) 学習院大学, 3) 日本原子力研究開発機構
Affiliation (English) : 1) Tokyo Institute of Technology, 2) Gakushuin Univ., 3) JAEA
キーワード :

1. 概要 (Summary)

昇温すると収縮する、負の熱膨張を持つ物質は、精密な位置決め障害になる構造材の熱膨張を補償できる材料として期待される。我々は近年、ペロブスカイト酸化物 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ が既存材料の 3 倍もの負の熱膨張を示すことを報告した。この成果は、母物質である BiNiO_3 が圧力下で $\text{Bi}^{3+0.5}\text{Bi}^{5+0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ から $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ へ Bi^{5+} と Ni^{2+} の間の電荷移動によって転移、Ni 価数の 2+ から 3+ へ増加に伴い、ペロブスカイト構造の骨格を作る Ni-O 結合が縮むために 3% の体積収縮が起こる事を発見、さらに同様のサイト間電荷移動による格子の収縮を、元素置換によって常圧下の昇温で実現したものである。また、 PbCrO_3 でも同様に $\text{Pb}^{2+0.5}\text{Pb}^{4+0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ から $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ へ転移すること、 BiCoO_3 では強誘電体相から常誘電体相への転移に伴い、10% の体積収縮を起こすことも見いだしてきた。一方 PbFeO_3 は BiNiO_3 、 PbCrO_3 と同様の $\text{Pb}^{2+0.5}\text{Pb}^{4+0.5}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ の価数状態を、 $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$ 、 Bi_2ZnVO_6 は BiCoO_3 と同様の大きく歪んだ PbTiO_3 型構造を持つことから圧力誘起巨大体積収縮が期待される。ダイヤモンドアンビルセルを用いて圧力下粉末回折を行い、 PbFeO_3 、 $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$ 、 Bi_2ZnVO_6 に期待される巨大体積収縮を観察し、新しい巨大負熱膨張物質の開発につなげるのが本研究の目的である。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

高圧合成をした PbFeO_3 、 $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$ 、 Bi_2ZnVO_6 粉末を試料として用いた。試料を圧媒体である He とともにダイヤモンドアンビルセルに封入し、イメージングプレートを用いて X 線回折実験を行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

PbFeO_3 については 20 GPa で高圧相の出現を観察することに成功したが、直後にダイヤモンドの割れが起こったため、高圧相の同定には至っていない。巨大な正方晶歪みを持つ $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$ 、 Bi_2ZnVO_6 は、加圧に伴って c/a が減少する異方的な収縮を示した後、それぞれ 1.09 GPa, 6.01 GPa で、1.3%, 2.4% の不連続な体積収縮を伴って、 GdFeO_3 構造の常誘電相に転移した。常圧強誘電相の単位胞体積の圧力変化から、48.0 GPa と 20.4 GPa の体積弾性率が見積もられた。化学置換によって強誘電相を不安定化し、常圧下の昇温で常誘電相への転移が起こるようにできれば、巨大負熱膨張材料につながると期待される。

4. その他・特記事項 (Others)

本研究は科学研究費補助金 新学術領域研究 (26106507) の援助を受けて行われた。