ペロブスカイト $BiNiO_3$ の高圧下電子状態変化の観察

Observation of the electronic state changes in $BiNiO_3$ under high pressure

東　正樹[1)]　Olga SMIRNOVA[1)]　綿貫　徹[2)]　町田晃彦[2)]　川名大地[2)]

Masaki AZUMA[1)]　Olga SMIRNOVA[1)]　Tetsu WATANUKI[2)]　Akihiko MACHIDA[2)]　Daichi KAWANA[2)]

[1)]京都大学化学研究所　[2)]日本原子力開発機構

$BiNiO_3$ は $Bi^{3+}_{0.5}Bi^{5+}_{0.5}Ni^{2+}O_3$ 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、低温の回折実験によって、ビスマスとニッケルの間の電荷移動を伴う、３つの電子相が存在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 $Bi^{3+}_{0.5}Bi^{5+}_{0.5}Ni^{2+}O_3$ という特殊な酸化状態を持つ絶縁体である（Phase 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、$Bi^{3+}Ni^{3+}O_3$ の酸化状態を持つ金属に転移することがわかった（Phase 3)。この際、晶系は三斜晶から斜方晶へと変化する。さらに 2008A で BL22XU において高圧・低温下条件下のＸ線回折実験を行い、4GPa の高圧下、250K 以下で単斜晶の絶縁体相へと転移することを見いだした（Phase 4)。この他に、高温で Bi^{3+}+Bi^{5+} の電荷不均化が融解した相（Phase 2）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 $Bi^{4+}Ni^{2+}O_3$ なのか、$Bi^{3+}Ni^{3+}O_3$ 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・低温条件下の放射光Ｘ線回折によって、$BiNiO_3$ における４つの電子相変化を検証する事を試みた。

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、回折パターンを測定した。

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、各相での Ni を類推することは出来る。4GPa への加圧によって $Bi^{3+}Ni^{3+}O_3$ へ転移した相（Phase 3）を冷却した場合、250K の転移温度以下で 1.6%の体積膨張が観測された。これは低温相(Phase 4)が Ni^{3+} ではなく、Ni^{2+} を持つことを示している。相補的に行った中性子回折実験の結果と併せて、この相は $Bi^{4+}Ni^{2+}O_3$ の価数状態を持つと考えている。一方 1GPa の圧力下で昇温した場合、550K で 2.6%の体積収縮が確認された。このことから、加圧と同様、昇温によっても $Bi^{3+}_{0.5}Bi^{5+}_{0.5}Ni^{2+}O_3$ から $Bi^{3+}Ni^{3+}O_3$ 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。すなわち、Phase 2 と Phase 3 は同じである。図はこれらの回折実験で決定した温度一圧力相図である。

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、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、高温金属相は $Bi^{4+}Ni^{2+}O_3$ ではなく高圧相と同じ $Bi^{3+}Ni^{3+}O_3$ であり、また低温絶縁体相は、予想していたような Ni が電荷不均化した $P2_1/n$ 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、$Bi^{3+}_{0.5}Bi^{5+}_{0.5}Ni^{2+}O_3$ 相から今回示唆された $Bi^{4+}Ni^{2+}O_3$ 相への転移の様子を調べたい。

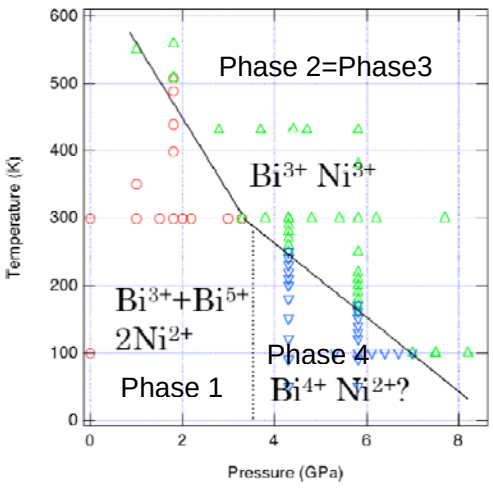

図１　$BiNiO_3$の圧力−温度相図

５．引用(参照)文献等

[1] S. Ishiwata er al., J. Mater. Chem., 12 (2002) 3733.

[2] M. Azuma et al., J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 14433.