

ペロブスカイト酸化物 PbCrO_3 の高圧低温下X線構造解析

英文利用課題名

東 正樹¹⁾ Runze Yu¹⁾ 岡 研吾¹⁾ 水牧仁一郎²⁾ 綿貫 徹³⁾ 町田晃彦³⁾

Masaki AZUMA Runze YU Kengo OKA Masaitchiro MIZUMAKI Tetsu WATANUKI Akihiko MACHIDA

¹⁾東京工業大学 ²⁾JASRI ³⁾原子力機構

(概要)

ペロブスカイト酸化物 PbCrO_3 の圧力下粉末X線回折実験を行った。異常な体積収縮と散漫散乱の消失が起きることから、サイト間電荷移動を伴う $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3 \rightarrow \text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ の転移が起きていることが示唆された。また、低圧相の圧縮曲線が上に凸であるという異常な振る舞いが観察された。加圧によって圧縮されやすくなることを示すこの結果は、通常の結晶では見られない物であり、短距離秩序に伴う構造の乱れと関連する物であると考えられる。

キーワード：ペロブスカイト 散漫散乱 電荷異動 絶縁体金属転移

(1行あける)

1. 目的

ペロブスカイト酸化物 PbCrO_3 は、1960年代から知られる反強磁性絶縁体である。 PbTiO_3 や PbVO_3 が、 Pb^{2+} の $6s^2$ 孤立電子対の働きで自発分極を持つ正方晶構造を持つものに対し、 PbCrO_3 は面白みのない立方晶ペロブスカイトだと見なされてきた。ところが最近、この物質が3GPaへの加圧で10%程度の大きな体積収縮を起こす事が報告された[1]。この報告を受けて、我々が行った圧力下の電気抵抗測定の結果、絶縁体-金属(IM)転移が起こっていることが明らかになった。圧力により誘起される、この大きな体積収縮と、IM転移の起源を明らかにすることが本研究の目的である。

2. 方法

4GPaで高圧合成した試料を用い、BL22XUにおいて粉末X線回折実験を行った。用いた波長は0.6199Åで、圧力媒体はHeガスを用いた。

3. 結果及び考察

既報の通り、3GPa近傍で約9%の不連続な体積収縮を観察した。この際、常圧相で見られた散漫散乱が高圧相では消失していた。このことは、散漫散乱の起源が従来説のようなPb欠損[2]ではなく、Pb配列に関する短距離秩序であることを示唆している。現在の所、常圧相は Pb^{2+} と Pb^{4+} が短距離秩序した $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ で、加圧によって Pb^{4+} と Cr^{3+} の間で電荷異動が起こり、 $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ の高圧相に転移するのだと考えている。大きな体積収縮は、Crが3価から4価へと参加されることで、ペロブスカイトの骨格を作るCr-O結合が収縮するとして説明できる。転移圧力は温度によらず一定であった。また、室温及び低温(200K, 250K)において、低圧相の圧縮曲線が上に凸であるという異常な振る舞いを観察した。加圧によって圧縮されやすくなることを示すこの結果は、通常の結晶では見られない物であり、短距離秩序に伴う構造の乱れと関連する物であると考えられる。

4. 引用(参照)文献等[1] W. Xiao *et al.*, PANS 107, 14026 (2010).[2] A. M. A. Lopez *et al.*, Inorg. Chem. 48, 5434 (2009).