課題番号　2013A　—E16

ペロブスカイト酸化物 $Pb_{1-x}Sr_xCrO_3$ の高圧・高温における異常な体積減少の観察

Observation of unusual volume shrinkage in $Pb_{1-x}Sr_xCrO_3$ at high-pressure high-temperature conditions

東　正樹[1)]　　于　潤澤[1)]　　齋藤寛之[2)]

Masaki AZUMA　　Runze YU　　Hiroyuki SAITO

[1)]東京工業大学　　[2)]原子力機構

（概要）

ペロブスカイト化合物 $PbCrO_3$ の圧力下回折実験を行い、3GPa で絶縁体→金属転移を伴って、2.7%の格子定数の収縮が起きることを確認した。これは、$Pb^{2+}_{0.5}Pb^{4+}_{0.5}Cr^{3+}O_3$ から $Pb^{2+}Cr^{4+}O_3$ への電荷移動転移による、Cr^{3+} から Cr^{4+} への変化を反映していると考えられる。

キーワード：粉末回折　電荷移動　電荷不均化　絶縁体金属転移

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[1]。$PbTiO_3$ 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 $SrCrO_3$ の格子定数が 3.82 Åなのに対し $PbCrO_3$ は 4.01Åと 5%も大きいことや、$PbCrO_3$ だけが絶縁体で $SrCrO_3$、$CaCrO_3$ は金属であるなど、よく考えると $PbCrO_3$ は謎に満ちている。この化合物について、圧力印加で大きな体積減少が起こることが最近報告され、注目を浴びている[2]。我々は、この構造変化が絶縁体–金属転移を伴うことを見いだした。さらに、$SrCrO_3$ との固溶体、$Pb_{1-x}Sr_xCrO_3$ においては、x=0.4 近傍で絶縁体–金属転移を伴った、不連続な格子定数の減少が起こることも見いだした。これらの圧力・組成による体積減少は統一的に理解されるべきである。

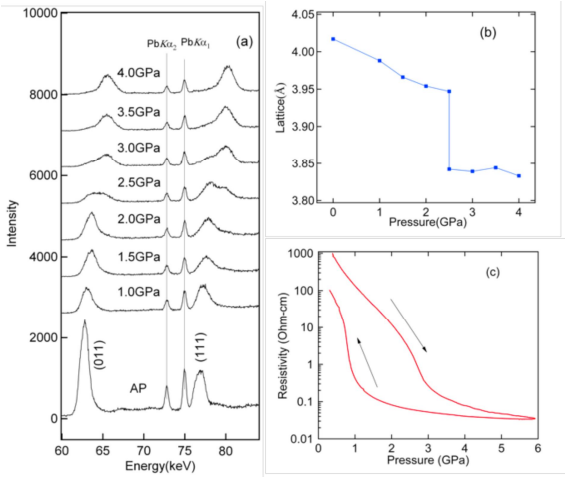
$PbCrO_3$ の大きな格子定数と絶縁性は、Cr が 4 価(d^2)ではなく、3 価(d^3)であることを示唆している。だとすれば、Pb は平均３価であるはずなので、2 価と 4 価に不均化していると考えられる。同様の電子状態は、$BiNiO_3$ で見つかっている。この物質は常圧下では $Bi^{3+}_{0.5}Bi^{5+}_{0.5}Ni^{2+}O_3$ という特徴的な酸化状態を持つ絶縁体である。4GPa の圧力下では Bi^{5+} と Ni^{2+} の間で電荷移動が起こり、金属の $Bi^{3+}Ni^{3+}O_3$ へと転移する。圧力下での X 線・中性子線回折と、XAS 測定によって明らかにした圧力–温度相図中では、$Bi^{3+}_{0.5}Bi^{5+}_{0.5}Ni^{2+}O_3$ と $Bi^{3+}Ni^{3+}O_3$ の間の相境界は負の傾きを持っていた。すなわち、マイルドな圧力下での昇温によっても、高圧相の $Bi^{3+}Ni^{3+}O_3$ が現れる。Bi を一部 La^{3+} で置換した $Bi_{0.95}La_{0.05}NiO_3$ では、この電荷移動転移が常圧下の昇温で起こる。この際、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、昇温によって体積が減少する、負の熱膨張が観測される。$BiNiO_3$ と同様の電荷移動による体積収縮と絶縁体–金属転移が、$PbCrO_3$ でも起きている可能性が高いと考えている。だとすれば、$Pb_{1-x}Sr_xCrO_3$ で見

いだした組成による不連続な体積減少は、昇温によっても誘起できると期待されるが、常圧下ではそうした転移は観測できていない。そこで、$PbCrO_3$同様、圧力下での測定を行うのが本研究の目的である。

２．方法

高圧合成した $Pb_{1-x}Sr_xCrO_3$ 試料を用い、BL14B1 に設置されたキュービックアンビル型高圧発生装置 SMAP-II を用い、白色光モードで高温・高圧条件下の粉末回折実験を行った。

３．結果及び考察



図(a)は $PbCrO_3$ の回折パターンの圧力依存性である。2.0GPa と 3.0GPa の間で 011 ピーク、111 ピークとも高エネルギー側にシフトしており、格子の収縮が起こっていることが分かる。このデータから格子定数を求めると、2.5GPa で 2.7%の収縮が生じており、これは図 1c の絶縁体–金属転移に対応している。このことから、圧力誘起の $Pb^{2+}_{0.5}Pb^{4+}_{0.5}Cr^{3+}O_3$ から $Pb^{2+}Cr^{4+}O_3$ への電荷移動転移による、Cr^{3+}から Cr^{4+}への変化が異常な体積減少と絶縁体–金属転移の起源であると考えている。

４．引用(参照)文献等

[1] W. L. Roth et al., APL 38, 951 (1967)
[2] W. Xiao et al., PANS 107 14026 (2010)
[3] R. Yu et al., submitted