

ビスマス・鉛ペロブスカイトの系統的な電荷分布変化

Systematic charge distribution changes in Bi and Pb perovskites

東 正樹 (東工大応セラ研)
Masaki Azuma (MSL, Tokyo Tech)

ビスマス・鉛は、しばしばバレンススキッパーと称されるように、 $6s^2, 6s^0$ の電子配置に応じてそれぞれ Bi^{3+} と Bi^{5+} 、 Pb^{2+} と Pb^{4+} の電荷の自由度を持つ。これらの $6s$ 軌道は $3d$ 遷移金属酸化物の d 軌道、酸素 $2p$ 軌道と準位が近いので、 BiMO_3 、 PbMO_3 (M : $3d$ 遷移金属) は周期表に沿った価数状態の変化を示す。

BiCrO_3 から BiCoO_3 までは $\text{Bi}^{3+}\text{M}^{3+}\text{O}_3$ だが、 BiNiO_3 は $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ という特徴的な価数状態を持つ。加圧すると約 4GPa で Bi^{5+} と Ni^{2+} の間で電荷移動が起こり、 $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ へと転移する。 BiNiO_3 は常圧下では 500K で分解してしまうが、 Bi の一部を La^{3+} 、又は Ni の一部を Fe^{3+} で置換すると、昇温によって $(\text{Bi,L a})^{3+}(\text{Ni,Fe})^{3+}\text{O}_3$ が出現するようになる。この際、 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ の酸化によって、ペロブスカイト構造の骨格を作る Ni-O 結合が収縮するため、昇温すると体積が減少する、負の熱膨張が観測される[1,2]。

BiCoO_3 と BiNiO_3 の間で起こる電荷分布の変化は、 PbMO_3 においては V, Cr 間と Fe, Ni 間の2回起こる。 PbVO_3 は PbTiO_3 と同じく $\text{Pb}^{2+}\text{V}^{4+}\text{O}_3$ の価数状態を持つのに対し、 PbCrO_3 は50年間信じられてきた $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ ではなく、 $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ であることが最近判明した[3]。 BiNiO_3 では Bi^{3+} と Bi^{5+} が柱状に並んだ長距離秩序があるのに対し、 PbCrO_3 の Pb^{2+} と Pb^{4+} は3 unit cell 程度の範囲で岩塩型の秩序を持つ、電荷ガラスと呼ぶべき状態を持つ。圧力下では10%もの体積収縮と絶縁体-金属転移を伴って、 $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ の高温相へと転移する。 PbFeO_3 も同様に $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ であると考えられている (PbMnO_3 は酸素欠損を含まない試料が得られていない。また、 PbCoO_3 のペロブスカイトはまだ合成されていない。) 一方、学習院大学の稲熊らが報告した PbNiO_3 は、 $\text{Pb}^{4+}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ の価数状態を持つ[4]。つまり、 PbMO_3 は周期表を左から右へ、 d レベルが深くなるに従って、 Pb $6s$ 軌道から M $3d$ 軌道への電荷移動が起こり、 $\text{Pb}^{2+}\text{M}^{3+}\text{O}_3$ から $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ (平均価数は $\text{Pb}^{3+}\text{M}^{3+}\text{O}_3$)、そして $\text{Pb}^{4+}\text{M}^{2+}\text{O}_3$ へと変化するのである。

こうした価数変化は、これまでは構造解析によるボンド長の変化、そして遷移金属の X 線吸収で観測されてきた。しかしながら、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) を用いることで、これまで困難であった Bi 、 Pb の価数変化を直接的に観察することも出来る様になり始めている。放射光を用いた先端分光のさらなる進展に期待したい。

- [1] M. Azuma *et al.*, *Nat. Commun.* **2**, 347 (2011).
- [2] K. Nabetani *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* in press.
- [3] R. Yu *et al.*, *submitted*.
- [4] Y. Inaguma *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 16920 (2011).

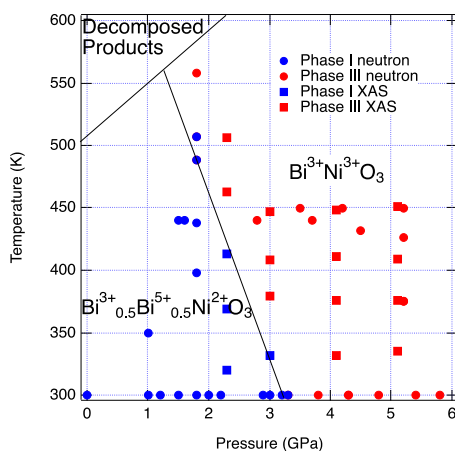


図1 BiNiO_3 の圧力-温度相図

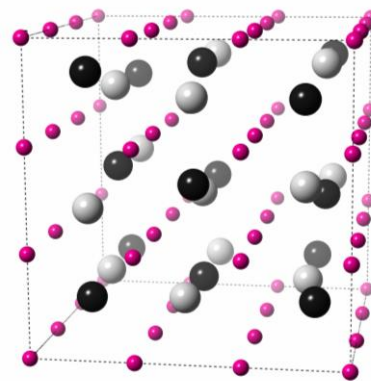


図2 PbCrO_3 の構造モデル
白丸: Pb^{2+} 、黒丸: Pb^{4+} 、赤丸: Cr^{3+}