

Bi_{1-x}Pb_xNiO₃の電荷ガラスと相転移

Charge Glass and Phase Transition of Bi_{1-x}Pb_xNiO₃

中野紀穂（東工大応セラ）
K. Nakano (TITech)

【Introduction】

ペロブスカイト酸化物 BiNiO₃ (Bi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃) は、Bi³⁺と Bi⁵⁺が秩序化した三斜晶相の結晶構造を持つ。Bi を一部 La³⁺で置換すると、昇温によってサイト間電荷移動相を生じ、既存物質で最大の負の熱膨張を伴って斜方晶相の(Bi,La)³⁺Ni³⁺O₃へと構造相転移する[1]。一方 Bi を Pb で置換した Bi_{1-x}Pb_xNiO₃では、不安定な Bi⁴⁺を含む(Bi,Pb)⁴⁺Ni²⁺O₃が実現するとされていた[2]。放射光 X 線回折 (SXR) と X 線吸収 (XAS)、硬 X 線光電子分光 (HAXPES)、PDF 解析を行い、この Bi⁴⁺の正体を明らかにした。

【Experiments】

試料は 8~ 10 GPa、1273 K 30 min.の条件で高压合成した。SXR (SPring-8 BL02B2) データの Rietveld 解析を行い、ボンドバレンスサム (BVS) による価数の見積りと平均の単位胞体積の計算を行った。HAXPES、XAS と PDF 解析用の回折データはそれぞれ SPring-8 の BL15XU と BL27SU、BL22XU で測定した。

【Results】

図 1 に $x = 0.20$ において XRD の昇温変化を示す。昇温 (300 K → 450 K) によって、三斜晶相からほぼ同じ体積の斜方晶相へ構造相転移が起こることが確認された。斜方晶相では(Bi,Pb)の価数は BVS 計算では既報の通り (Bi,Pb)⁴⁺Ni²⁺O₃ と見積もられた。しかし、HAXPES では Bi³⁺と Bi⁵⁺が観測された。また PDF 解析の結果、局所的には Bi³⁺と Bi⁵⁺が秩序化した三斜晶構造であることが分かった。つまり Bi⁴⁺は存在せずに Bi³⁺と Bi⁵⁺が短距離秩序した電荷ガラスと呼べる状態となっていると考えられる。550 K に昇温すると、0.8 % の体積収縮を伴って、Bi³⁺Ni³⁺O₃ の高温相への斜方晶相 → 斜方晶相の電荷移動転移が起こった (Fig.1)。

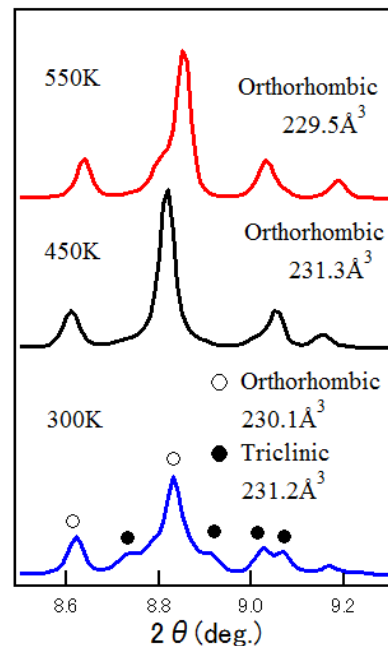


Fig.1 XRD patterns of $x = 0.20$ at elevated temperatures.

【References】

- [1] M. Azuma *et al.*, Nature Commun., 2,347 (2011)
- [2] S.Ishiwata *et al.*, Chem Mater., 19, 1964(2007)