

受入年度 平成 20 年

課題名 ペロブスカイト型ビスマス-遷移金属酸化物における金属-絶縁体相転移の研究

共同研究員氏名 奥部真樹

所属・職名 東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教

受入教員 桂 智男

ペロブスカイト型酸化物である ANiO_3 は、電荷不均化を起こす興味深い性質をもつことが知られている。特に、 A が Bi の場合には、常温常圧下で Bi の価数が不均化し、圧力を加えると金属絶縁体転移が起こり Bi の不均化が解消する現象が報告されている。その相転移の前後で Bi と Ni の価数は、 $(\text{Bi}^{3+}, \text{Bi}^{5+}) \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ に変化していると考えられているが、価数変化と相転移の関係などは未だ明らかになっておらず、価数決定を含めた精密な構造解析を行う必要がある。本研究では、地球物質科学研究センター設置の一軸加圧式川井型超高压発生装置 (USSA-1000, USSA-5000) を用い BiNiO_3 を合成し、作成した試料について放射光 X 線吸収実験及び回折実験を行い、常温常圧相での BiNiO_3 の価数の分散状態を調べた。

計 5 回の高温高压合成実験により、単結晶試料 (試料番号①-(2)) と粉末試料 (試料番号①-(1) 及び①-(2)) が合成できた。単結晶試料の相同定及び組成分析を行った結果、従来報告されていた常温常圧相とは異なる相の BiNiO_3 が得られている事が分かった。単結晶 X 線解析は現在も進行中であるが、現段階までの結果では、その構造は $a = 9.9233 \text{ \AA}$ 、 $b = 18.2458 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.3365 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 104.775^\circ$ の単斜晶系で、空間群はこれまでに報告されている $P1$ ではなく $C2/c$ の可能性が高いことが分かった。粉末試料については既報の常温常圧の BiNiO_3 相 (試料①-(1)) と上記単結晶試料と同様の相 (試料番号①-(2)) が得られたため、この 2 試料について、放射光を用いた X 線吸収分光実験を行った。 $\text{Bi } L_{III}$ および $\text{Ni } K$ 吸収端における XANES 実験の結果を Fig.1 と Fig.2 に示す。 Bi が 3 価である標準試料 Bi_2O_3 との比較から、両試料ともに Bi は 3 価であると考えられ、既報の BiNiO_3 相と同じ相である (X 線粉末回折により同定) 試料 (試料①-(1)) においても、今回得られた新たな相 (試料①-(2)) においても Bi の電荷不均化は見られなかった。また、2 価の Ni である NiO との比較では、両試料とも Ni の価数は 2 価に近いが、高エネルギー側への数%程度の化学シフトを伴っていた。以上から、 BiNiO_3 の A サイトでの Bi の電荷不均化はなく、常圧相において Ni の一部は 3 価として存在する可能性が示唆される。

今回 BiNiO_3 の常温常圧相の価数分散状態に関して既報の結果とは異なる結果が得られたことから、今後は試料の高温高压実験時の条件 (フラックスや温度の昇降レートなど) を変えての追試実験や高压相における圧力と価数変化の関係の解明に取り組むと考えている。

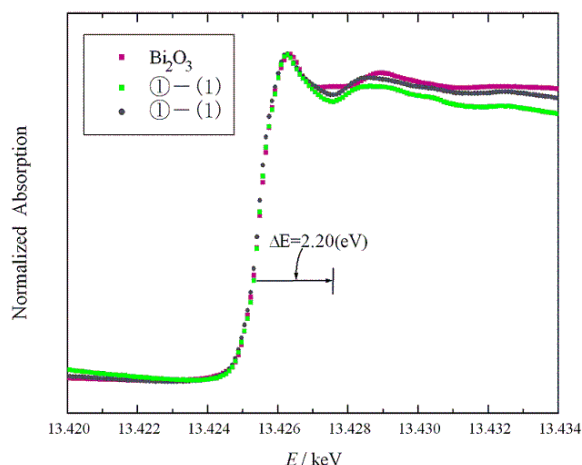


Fig.1 $\text{Bi } L_{III}$ 吸収端での XANES スペクトル

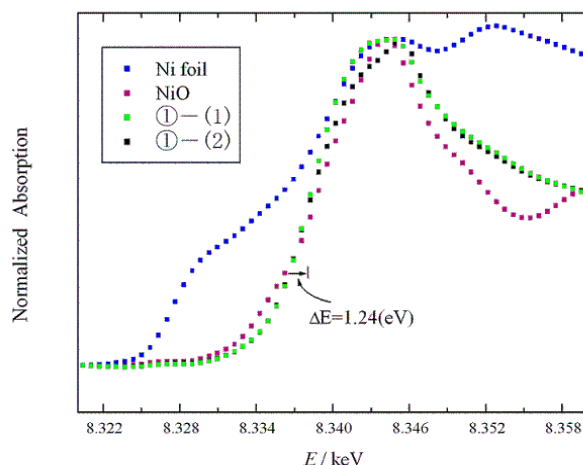


Fig.2, $\text{Ni } K$ 吸収端での XANES スペクトル