

ペロブスカイト PbCrO_3 における電荷ガラス状態

東京工業大学 フロンティア材料研究所

北條 元*, Runze Yu, 東 正樹

Charge glass state in perovskite PbCrO_3

Hajime Hojo*, Runze Yu, Masaki Azuma

Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

遷移金属酸化物のもつ電荷の自由度は、超伝導や巨大磁気抵抗などの興味深い物性発現の起源である。原子当たり整数または半整数の電荷を持つ化合物は、電荷秩序を伴う金属-絶縁体転移を起こす場合があるが、この際、系にランダムネスまたは幾何学的フラストレーションが存在すると、絶縁相は長距離秩序のないガラス的な電荷状態（電荷ガラス状態）となることが知られている^[1,2]。我々は、ペロブスカイト型酸化物 PbCrO_3 が $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ という価数状態を取り、 $\text{Pb}^{2+}/^{4+}$ が長距離秩序を持たないという意味で、上述のような電荷ガラス状態となっていることを見出した^[3]。本稿では、まず PbCrO_3 についての過去の研究を紹介したのちに、本物質に着目した経緯を含めて、我々の

行った研究について解説する。

2. PbCrO_3 についてのこれまでの研究

PbCrO_3 は実は古くから知られている物質である。Rothらは高压合成法を用いて PbCrO_3 を合成し、中性子回折実験により PbCrO_3 が立方晶ペロブスカイト構造を取り、G型の反強磁性秩序を持つこと、そして“ $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ ”という酸化状態を取ることを1967年に報告した^[4]。しかしながら、その格子定数は 4.01 \AA と、同じ立方晶ペロブスカイト構造を持つ $\text{Sr}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ の 3.82 \AA と比べて4.5%も大きい。この値は、Crが三価である $\text{La}^{3+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ と比べても大きな値である。また、そもそもCrが四価だとすると電子配置は t_{2g}^2 であるため、 PbCrO_3 は金属伝導を示すことが期待されるが実際は絶縁体である。これまでに PbCrO_3 の結晶構造および酸化状態を明らかにするために多くの研究がなされ、様々なモデルが提唱されている。Arévalo-Lópezらは透過型電子顕微鏡（TEM）観察により、 PbCrO_3 には変調構造が存在することを

*現所属 九州大学大学院総合理工学研究院
〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1
TEL 092-583-7526
FAX 092-583-8853
E-mail : hojo. hajime. 100@m. kyushu-u. ac. jp

明らかにし、その起源を周期的な Pb 欠損と結論づけた^[5]。Xiao らはダイヤモンドアンビルセルを用いた圧力下 X 線回折実験により、1.6 GPa において立方晶の構造を保持したまま 9.8% の体積収縮が起こることを見出した^[6]。最近では Cheng らにより、その巨大体積収縮の際に絶縁体から金属への転移が起こっていることが見出され、絶縁相では Cr が Cr^{3+} と Cr^{6+} に電荷不均化しているというモデルが提案されている^[7]。しかしながら、このモデルでは圧力誘起の巨大な体積収縮を説明できないという大きな問題が残っていた。

3. 圧力誘起の巨大体積収縮と Bi, Pb の電荷不均化

PbCrO_3 で観察された圧力誘起の巨大体積収縮挙動は、筆者らがこれまでに精力的に研究を進めてきたペロブスカイト型酸化物 BiNiO_3 でも観測されている^[8,9]。Bi は典型元素だが、 $\text{Bi}^{3+/5+}$ の電荷の自由度が存在すること（この特徴から Bi はバレンススキッパーと呼ばれている）が知られており、 BiNiO_3 は常圧では Bi の電荷が不均化した $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ の酸化状態をもつ。常温 4 GPa 以上の圧力で、金属の $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の酸化状態へ電荷移動が起こり、同時に構造相転移を起こす。この際、 Ni^{2+} から Ni^{3+} への酸化に伴ってペロブスカイトの骨格を作る Ni-O 結合が収縮することで、約 3% の巨大な体積収縮を示す。Pb は Bi と同様バレンススキッパーであり、 $\text{Pb}^{2+/4+}$ の自由度を持つことを考慮すると、 PbCrO_3 は常圧で Pb の電荷が不均化した $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ の酸化状態をとること、そして圧力印加により $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ の酸化状態へと電荷移動が起こると考えることが至極自然である。このモデルでは PbCrO_3 で観測されている圧力誘起の金属化と巨大な体積収縮を首尾よく説明することができる。

4. $\text{Pb}^{2+/4+}$ の共存と短距離秩序の存在

前置きが長くなったが、筆者らは上述の仮説

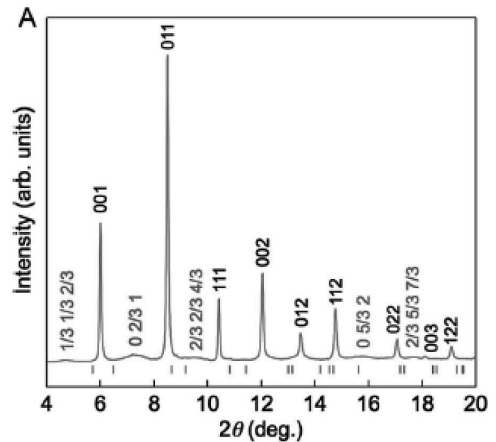


図 1 PbCrO_3 の SXR D パターン。灰色のラベルは変調構造による散漫散乱を示す。Reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc., 137, 12719 (2015). Copyright 2015, American Chemical Society.

を証明するために実験を進めた。まず過去の報告と同様、高压合成法により PbCrO_3 を合成した。得られた試料の組成は ICP 発光分析分光により、 $\text{Pb}/\text{Cr}=1.01 \pm 0.02$ であることを確認した。この試料の放射光 X 線 (SXR D) パターンを図 1 に示す。単相の立方晶ペロブスカイト構造であることがわかる。また、後述の高角度環状暗視野 (HAADF) 走査 TEM (STEM) 像のフーリエ変換 (FFT) パターンにおいて、Arévalo-López らにより報告されたものと同じの変調構造がみられたことから、Pb 欠損モデルは否定することができる。なお、FFT パターンでは $\langle 100 \rangle$ 方向の $1/3$ の位置に散漫散乱が見られることから、 $3a_0$ (a_0 は立方晶セルの格子定数) 程度の相関長をもった短距離秩序が存在することが示唆された。このような観点から SXR D パターンを見直すと、灰字で示すように指数付け可能な散漫散乱が存在していることがわかる。

続いて、Pb の酸化状態を調べるために、JASRI の水牧仁一郎博士らの協力のもと、SPring-8 の BL47XU において硬 X 線光電子分光 (Hard X-ray photoemission spectroscopy: HAXPES) を行った。詳細は割愛するが、Pb

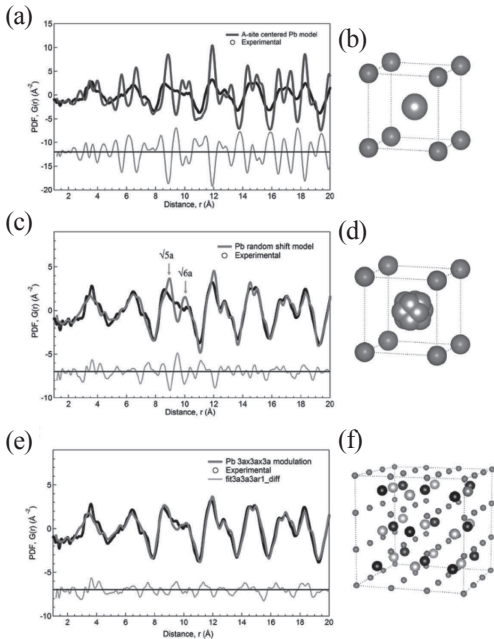


図2 PbCrO₃のPDFデータと (a) Pbが中央にいるモデル, (c) Pbがランダムに変位したモデル, (e) Pbが $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ の超格子内で制約をもって変位したモデルを用いて計算したPDFの比較。(b), (d), (f)はそれぞれのモデル構造。Reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc., 137, 12719 (2015). Copyright 2015, American Chemical Society.

の4fスペクトルのピークにはショルダーが存在しており, Pb²⁺とPb⁴⁺が共存することが明らかとなった。

SXRDパターンおよびHAADF STEM像のFFTパターンから存在が示唆された短距離秩序の詳細を明らかにするために, JAEAの綿貫徹博士の協力のもと, SPring-8 BL22XUにおいて放射光X線回折実験を行い, pair distribution function (PDF)解析を行った(図2)。様々なモデルについて, 実験スペクトルのフィッティングを行った結果, Pbが立方晶セルの中央に存在するモデルに比べ, Pbが12の等価な $\langle 110 \rangle$ 方向にランダムに変位するモデルの方がよい一致を示していることがわかる。ただ, 12 Å以下の領域では一致は十分であるとはいえない。このことはPbの変位はランダムではないことを示しており, FFTパターンか

ら示唆された $3a_0$ 程度の相関長をもった短距離秩序が存在していることと一致している。そこで, $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ の超格子にPb²⁺とPb⁴⁺を岩塩型に配置し, それぞれの副格子内でサイン波を作るように原子変位に制約をかけたモデルを作製した。このモデルにより12 Å付近での一致はかなり改善したことがわかる。以上の結果から, PbCrO₃にはPb^{2+/4+}が共存し, それらの分布には短距離秩序が存在する, いわゆる電荷ガラス状態であることが示唆された。なお, PbCrO₃が $3a_0$ の相関長を持つ理由は明らかではないが, $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ のセル内にPbのサイト数は27個と奇数であるため, Pb²⁺とPb⁴⁺を同数配置させることができない。このことが, PbCrO₃が長距離秩序を持つことができない原因であると考えられる。

5. 電荷ガラス状態の直接観察

PDF解析で用いたモデルの妥当性を確認するために, Pb変位の直接観察を試みた。試料の端部分において[001]方向から観察したHAADF STEM像を図3に示す。図3(a)のインセットに示したFFTパターンには, さきほど述べたように $\langle 100 \rangle$ の1/3の位置に明瞭な散漫散乱が存在することがわかる。HAADF STEM像のコントラストは原子番号のほぼ二乗に比例することから, 明るいコントラストはPb原子のカラム位置に対応する。図3(b)においてPbカラムの位置を灰色の線で結び, その距離を実測したところ, 3.5~4.3 Åの分散が存在することが明らかとなった(図3(c))。この値は, PDF解析で用いたモデルにおける値(3.4~4.2 Å)と整合していることから, 電荷ガラス状態を直接観察した結果であると考えている。

6. おわりに

PbCrO₃の「電荷ガラス状態」をキーワードに, 筆者らの取り組んできた研究について紹介させていただいた。紙面の都合で紹介できない

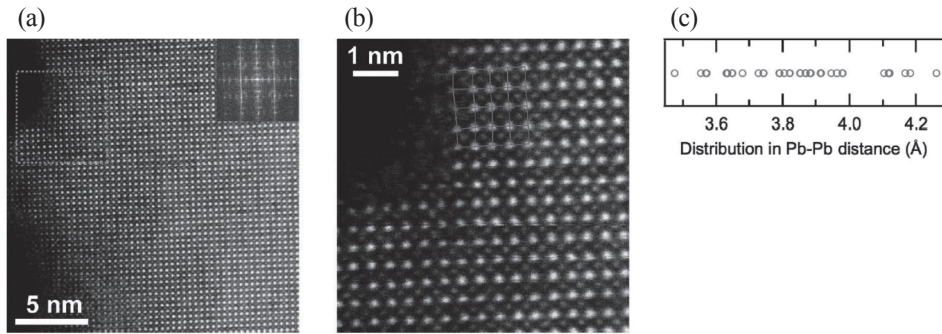


図3 (a) [001]方向からみたHAADF像。インセットはFFTパターン。(b)拡大したHAADF像。(c) (b)の灰色の線で囲った領域のPb-Pb距離の分散。Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 12719 (2015). Copyright 2015, American Chemical Society.

データも多数存在するため、詳細は参考文献[3]を参照していただければ幸いである。なお、電荷ガラス状態とは話は少し逸れるが、 BiNiO_3 においては圧力誘起の巨大体積収縮を、元素置換により昇温で起こすことが可能であり、巨大な負熱膨張が実現できることを我々は報告してきた^[9]。9.8%もの体積変化を考慮すると、もし PbCrO_3 においても元素置換により昇温による巨大体積収縮が実現できれば、 BiNiO_3 を凌駕する巨大な負熱膨張が期待できる。

謝辞

本稿で紹介したデータのうち、ICP分析に関しては学習院大学の稲熊宣之教授、森大輔助教との、HAXPESに関してはJASRIの水牧仁一郎博士との、PDF解析に関してはJAEAの綿貫徹博士との、HAADF STEM観察については東京大学の幾原雄一教授との共同研究の成果である。

参考文献

- [1] E. Dagotto, *Science* 309, 257 (2005).
- [2] F. Kagawa, T. Sato, K. Miyagawa, K. Kanoda, Y. Tokura, K. Kobayashi, R. Kumai, and Y. Murakami, *Nature Phys.* 9, 419 (2013).
- [3] R. Yu, H. Hojo, T. Watanuki, M. Mizumaki, T. Mizokawa, K. Oka, H. Kim, A. Machida, K. Sakaki, Y. Nakamura, A. Agui, D. Mori, Y. Inaguma, M. Schlipf, K. Ruschchanskii, M. Lezaic, M. Matsuda, J. Ma, S. Calder, M. Isobe, Y. Ikuhara, and M. Azuma, *J. Am. Chem. Soc.* 137, 12719 (2015).
- [4] W. L. Roth and R. C. Devries, *J. Appl. Phys.* 38, 951 (1967).
- [5] Á. M. Arévalo-López, M. Á. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.* 180, 3271 (2007).
- [6] W. Xiao, D. Tan, X. Xiong, J. Liu, and J. Xu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107, 14026 (2010).
- [7] J. Cheng, K. E. Kweon, S. A. Larregola, Y. Ding, Y. Shirako, L. G. Marshall, Z. -Y. Li, X. Li, A. M. dos Santos, M. R. Suchomel, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, G. S. Hwang, J. B. Goodenough, and J. -S. Zhou, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 112, 1670 (2015).
- [8] M. Azuma, S. Carlsson, J. Rodgers, M. G. Tucker, M. Tsujimoto, S. Ishiwata, S. Isoda, Y. Shimakawa, M. Takano, and J. P. Attfield, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 14433 (2007).
- [9] M. Azuma, W. Chen, H. Seki, M. Czapski, S. Olga, K. Oka, M. Mizumaki, T. Watanuki, N. Ishimatsu, N. Kawamura, S. Ishiwata, M. G. Tucker, Y. Shimakawa, and J. P. Attfield, *Nature Commun.* 2, 347 (2011).