

(様式第5号)

軟 X 線吸収分光を用いた  $\text{PbVO}_3\text{-BiCrO}_3$  固溶体の特異な価数状態の解明  
Elucidation of unusual valence state in  $\text{PbVO}_3\text{-BiCrO}_3$  solid solutions

山本孟、山田幾也、戸田薫、田中惇、加藤夕汰、木澤優太  
Hajime Yamamoto, Ikuya Yamada, Kaoru Toda, Atsushi Tanaka, Yuta Kato, Yuta Kizawa

東北大学、大阪府立大学  
Tohoku University and Osaka Prefecture University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

## 1. 概要

固溶体中の電子状態は、母物質とは異なることがしばしばある。その変化をうまく利用することで、新しい物性や機能の発現に繋げることができる。本研究では、 $(1-x)\text{PbVO}_3\text{-}x\text{BiCoO}_3$  固溶体の価数状態と電子物性に関する研究を行った。試料は高压合成法を用いて多結晶試料を作製した。放射光 X 線回折(SPring-8 BL02B2)により、結晶構造変化の詳細を調べた。組成変化により、 $\text{PbVO}_3$  由来の正方晶構造から  $\text{BiCrO}_3$  由来の単斜晶構造への変化が見られた。佐賀 LS BL12 で軟 X 線吸収分光を行ったところ、本固溶体は  $\text{Pb}^{2+}\text{-Bi}^{3+}\text{-V}^{4+}\text{-Cr}^{3+}$  の価数状態を持つことが分かった。これは各母物質と同じである。磁化測定と電気抵抗率測定より、 $(1-x)\text{PbVO}_3\text{-}x\text{BiCrO}_3$  固溶体では結晶構造歪みにより価電子バンド幅が狭まることで、電子が局在化していることが分かった。

### (English)

Electronic states in solid-solution transition metal oxides may differ from those in their parent compounds, including fascinating electronic properties. In the present study, the valence states and electronic properties of  $(1-x)\text{PbVO}_3\text{-}x\text{BiCoO}_3$  solid solutions are revealed. The solid-solutions are successfully synthesized at a high-pressure and high-temperature condition of 5 GPa and 1000 °C. Crystal structure change from centrosymmetric monoclinic ( $C2/c$ ), as in  $\text{BiCrO}_3$ , to polar tetragonal ( $P4mm$ ), as in  $\text{PbVO}_3$ , is observed. X-ray absorption spectroscopy and magnetic study reveal that the valence state is retained at  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{V}^{4+}$  in all the compositions, as same as the parent compounds. The finding indicates that the valence state of  $\text{Pb}^{2+}\text{-Bi}^{3+}\text{-V}^{4+}\text{-Cr}^{3+}$  and electron localization in  $(1-x)\text{PbVO}_3\text{-}x\text{BiCrO}_3$  solid solution is quite robust.

## 2. 背景と目的

固溶体中では、価電子軌道のエネルギー準位の深さの関係により、母物質とは異なる価数状態を取る場合がある。それにより結晶構造変化や新たな物性の出現が期待される。我々が注目しているのは、化学置換によるキャリアドープではなく、異なる物質を固溶させることで現れる電子状態である。本研究の先行研究として、 $(1-x)\text{PbVO}_3\text{-}x\text{BiCoO}_3$  固溶体における金属間電荷移動と極性-非極性の結晶構造変化がある[1]。

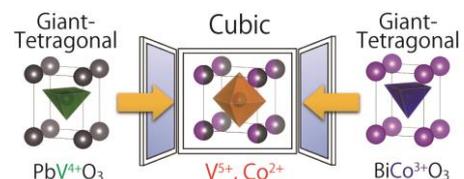


図 1 固溶体中での電子状態変化の例:  $(1-x)\text{PbVO}_3\text{-}x\text{BiCoO}_3$  固溶体

$\text{PbVO}_3$  と  $\text{BiCoO}_3$  はともに巨大な正方晶歪みを持つペロブスカイト型酸化物である。ハイ спин状態の  $\text{Co}^{3+}(3d^6)$  は、 $\text{V}^{4+}$  と同様に Jahn-Teller 効果によりピラミッド型 5 配位を安定化する。(1-x) $\text{PbVO}_3$ -x $\text{BiCoO}_3$  では、両端成分が極性構造を持つにも関わらず、中央付近の組成( $0.4 \leq x \leq 0.75$ )では非極性の立方晶相が現れる。この結晶構造変化の起源は、B サイトの Co と V イオンの間の金属間電荷移動[ $\text{V}^{4+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{V}^{5+} + \text{Co}^{2+}$ ]にある。金属間電荷移動により固溶体中では Jahn-Teller 不活性な  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{V}^{5+}$  が現れることで、非極性相が出現する。

本研究では、(1-x) $\text{PbVO}_3$ -x $\text{BiCrO}_3$  固溶体で起こる結晶構造変化や電子状態変化、物性・機能の発現に着目した(図2)。その理由は以下の通りである。第一に、Pb-6s, Bi-6s, Cr-3d, V-3d軌道のエネルギー準位が近いことから、金属間電荷移動や混合価数状態の発現を期待した。実際に、関連物質である  $\text{PbCrO}_3$  では、混合価数状態  $\text{Pb}^{2+/4+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$  や圧力下でのサイト間電荷移動が報告されている[2]。第二に、固溶体中での金属絶縁体転移を期待した。端成分はどちらもモット絶縁体であるが、固溶体中では  $t_{2g}$  軌道を上向きスピンの部分的に占有するので、絶縁体金属転移や異常金属相の出現を期待した[3]。以上の観点から、高压合成法を用いて(1-x) $\text{PbVO}_3$ -x $\text{BiCoO}_3$  固溶体を作製し、結晶構造と価数状態、磁性と電気特性を明らかにすることを目的とした。

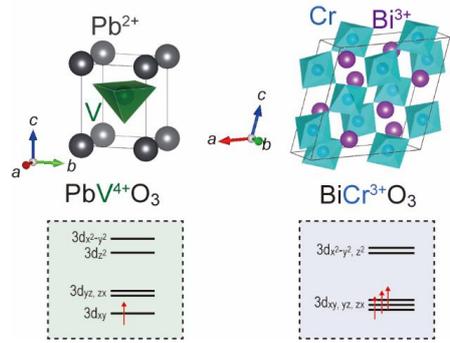


図2 端成分の結晶構造と電子配置の模式図

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

(1-x) $\text{PbVO}_3$ -x $\text{BiCrO}_3$  固溶体はキュービックアンビルセル型高压合成装置を用いて、5万気圧1000°Cの高温高压条件で、 $x = 1/8, 2/8, 3/8, 4/8, 5/8, 6/8, 7/8$ の組成で合成した。作製した試料はSPRing-8 BL02B2において放射光X線回折を測定し、リートベルト法により結晶構造解析を行った。佐賀LS BL12においてCr  $L_{2,3}$ 吸収端のX線吸収分光スペクトルを測定した。価数状態は参照試料と比較することで評価した。磁化測定で求めた有効磁気モーメントと併せることで、(1-x) $\text{PbVO}_3$ -x $\text{BiCrO}_3$  固溶体の価数状態を決定した。磁化測定はSQUID磁気計を、温度変化および圧力下電気抵抗測定は、マルチメータを用いて行った。

### 4. 実験結果と考察

図3はX線回折パターンである。全ての試料でペロブスカイト型構造の生成物が得られた。リートベルト解析を行ったところ、 $\text{PbVO}_3$  リッチ側では正方晶、 $\text{BiCrO}_3$  側では単斜晶構造を持つことが分かった。これらはどちらも端成分と同じ構造である。正方晶相では、固溶

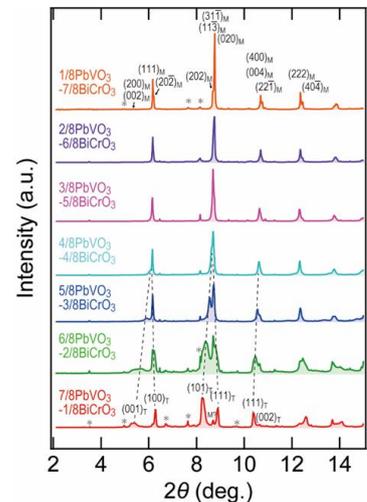


図3 (1-x) $\text{PbVO}_3$ -x $\text{BiCrO}_3$  固溶体の XRD パターン

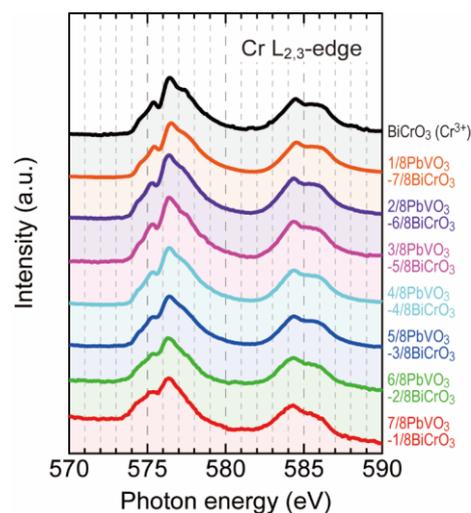


図4 佐賀 LS BL12 で測定した (1-x) $\text{PbVO}_3$ -x $\text{BiCrO}_3$  固溶体の Cr- $L_{2,3}$  吸収スペクトル

により 001 反射と 100 反射の分裂が系統的に小さくなることから、正方晶歪みが抑制されていくことが分かる。

図4は佐賀 LS BL12 で測定した Cr  $L_{2,3}$  吸収端の吸収スペクトルである。参照試料である  $\text{BiCrO}_3$  との比較から、全ての試料で  $\text{Cr}^{3+}$  を持つことが分かった。磁化率温度依存データをキュリー・ワイス則で解析して求めた有効磁気モーメントから、固溶体中では  $\text{Pb}^{2+}\text{-Bi}^{3+}\text{-V}^{4+}\text{-Cr}^{3+}$  の価数状態を持つことが分かった。このことから、当初予想していた金属間電荷移動は起こらないことが分かった。 $\text{V}^{4+}$  は  $3d^1$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  は  $3d^3$  の電子配置を持つことから、固溶体中では金属化や異常金属相の出現が予想される。そこで、電気抵抗率の温度依存および圧力依存を測定した。しかしながら、高压下においても半導体的な挙動を示し、モット絶縁体の性質を維持していることが分かった。このようにロバスタな電子局在の原因としては、単斜晶および正方晶構造での B サイト酸素八面体の歪みや回転により、3d バンド幅が狭まったためと考えている。

## 5. 今後の課題

その後の研究で、 $7/8\text{PbVO}_3\text{-}1/8\text{BiCrO}_3$  において、温度変化による正方晶-立方晶相転移に伴う負熱膨張現象（温めると縮む現象）が起こることを発見した。この相転移は絶縁体金属相転移を伴っていると考えている。今後は温度変化、特に高温における電子状態の変化にも注目したいと考えている。

## 6. 参考文献

- [1] Yamamoto, H.; Toda, K.; Sakai, Y.; Nishikubo, T.; Yamada, I.; Shigematsu, K.; Azuma, M.; Sagayama, H.; Mizumaki, M.; Nitta, K.; Kimura, H. "Emergence of a Cubic Phase Stabilized by Intermetallic Charge Transfer in  $(1-x)\text{PbVO}_3\text{-}x\text{BiCrO}_3$  Solid Solutions." *Chemistry of Materials* 2020, 32 (16), 6892-6897 DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c01934.
- [2] Yu, R. *et al.* "Melting of Pb Charge Glass and Simultaneous Pb-Cr Charge Transfer in  $\text{PbCrO}_3$  as the Origin of Volume Collapse." *Journal of the American Chemical Society* 2015, 137 (39), 12719-12728 DOI: 10.1021/jacs.5b08216.
- [3] Ogata, T.; Sakai, Y.; Yamamoto, H.; Patel, S.; Keil, P.; Koruza, J.; Kawaguchi, S.; Pan, Z.; Nishikubo, T.; Rodel, J.; Azuma, M. "Melting of  $d_{xy}$  Orbital Ordering Accompanied by Suppression of Giant Tetragonal Distortion and Insulator-to-Metal Transition in Cr-Substituted  $\text{PbVO}_3$ ." *Chemistry of Materials* 2019, 31 (4), 1352-1358 DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b04680.

## 7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

<論文発表>Valence States and Electronic Properties of High-Pressure-Synthesized  $(1-x)\text{PbVO}_3\text{-}x\text{BiCrO}_3$  Solid Solutions, *Inorganic Chemistry*, 投稿中（リバイス中、軽微な修正で受理される見込み）

<学会発表>ペロブスカイト型酸化物 $(1-x)\text{PbVO}_3\text{-}x\text{BiCrO}_3$  固溶体の結晶構造変化と金属間電荷移動、相澤遥奈、山本孟、他 第61回高圧討論会（オンライン）

## 8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

高圧合成、ペロブスカイト、価数状態

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- ① 論文（査読付）発表の報告（報告時期：論文投稿済み、リバイス中）  
② 研究成果公報の原稿提出（提出時期： 年 月）