

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2010103F

BL番号：12

(様式第5号)

三重効果が生み出す巨大負熱膨張の軟 X 線吸収分光を用いた微視的起源の解明
Microscopic elucidation of colossal negative thermal expansion induced by a “triple effect” in
PbVO₃-BiCoO₃ solid solutions.

山本孟、山田幾也、相澤遥奈、戸田薫、田中惇、木澤優太
Hajime Yamamoto, Ikuya Yamada, Haruna Aizawa, Kaoru Toda, Atsushi Tanaka, and
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

固溶体中では、価電子軌道のエネルギー準位の深さの関係により、端成分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の変化や新たな物性の出現が起こることが期待される。本研究では(1-x)PbVO₃-xBiCoO₃固溶体および(1-x)PbVO₃-xBiCrO₃固溶体の電子状態と結晶構造変化、それに関連した負熱膨張現象に注目した。負熱膨張物質は、構造材料の熱膨張を相殺する機能性材料としての応用が期待されている。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)において結晶構造変化の詳細を調べた。佐賀 LS BL12 では軟 X 線吸収分光を行い、遷移金属イオンの価数状態を調べた。その結果、7/8PbVO₃-1/8BiCrO₃ における極性-非極性構造相転移と絶縁体金属転移の2つの効果に伴う巨大な負熱膨張現象を発見した。

(English)

Electronic states in solid-solution transition metal oxides may differ from those in their parent compounds, giving rise to fascinating electronic properties. In the present study, the electronic states and negative thermal expansion properties, which can be applied to a thermal expansion compensator, of (1-x)PbVO₃-xBiCrO₃ and (1-x)PbVO₃-xBiCoO₃ solid solutions were studied. The solid-solutions are successfully synthesized at a high-pressure and high-temperature condition. The details of crystal structures were studied by synchrotron X-ray diffraction at SPring-8 BL02B2. At SAGA-LS BL12, X-ray absorption spectroscopy were performed in order to reveal the electronic states in all the compositions. We found that 7/8PbVO₃-1/8BiCrO₃ shows a negative thermal expansion, originating from a polar-to-nonpolar transition and an insulator-to-metal transition.

2. 背景と目的

本実験課題では、高压合成法(高压・高温条件で合成する手法)を用いて合成された複合遷移金属酸化物の電子状態(価数・スピン状態)を軟 X 線吸収分光法によって調べる。具体的には、(1-x)PbVO₃-xBiCoO₃固溶体および(1-x)PbVO₃-xBiCrO₃固溶体における、極性-非極性相転移と金属間電荷移動、スピン状態転移などの複数の要因が重畳した巨大負熱膨張の微視的描像を探る。

本課題で対象となる主な化合物は、ペロブスカイト型構造(図 1)を有する複合酸化物の固溶体である。固溶体中では、各イオンの電気陰性度の違いから特異な価数状態が生じることがある。この価数状態変化を利用することで、新たな結晶構造や物性、機能を発現させることができる。強誘電構造を持つ PbVO_3 (正方晶) と BiCoO_3 (正方晶) の固溶体 $(1-x)\text{PbVO}_3-x\text{BiCoO}_3$ 中では、 $(\text{V}^{4+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{V}^{5+} + \text{Co}^{2+})$ の価数変化が起こる(図 1)[1]。この価数変化に伴い、 $0.4 \leq x \leq 0.75$ の組成比では常誘電相(立方晶)への相転移と約 9%におよぶ巨大な体積減少が見られることが、今までの我々の研究で明らかとなった。温度変化により極性→非極性の構造相転移と巨大な負熱膨張が起こることが分かっているが、その起源については未だ不明な点が多い。

本研究では $(1-x)\text{PbVO}_3-x\text{BiCoO}_3$ 固溶体と $(1-x)\text{Pb}_{1-y}\text{Sr}_y\text{VO}_3-x\text{BiCoO}_3$ 固溶体、 $(1-x)\text{PbVO}_3-x\text{BiCrO}_3$ 固溶体およびその関連物質の価数状態を明らかにする実験を行った。負熱膨張物質は、構造材料にフィラーとして混ぜ込むことで熱膨張をキャンセルできるため、ナノテクノロジー分野への応用が期待されている。 $(1-x)\text{PbVO}_3-x\text{BiCoO}_3$ 固溶体の格子定数の温度依存を見ると、構造相転移に伴ってスピン状態転移や金属間電荷移動が起こっていると考えられる。ゆえにこの物質は、極性-非極性相転移、スピン状態転移、金属間電荷移動の3つが重畳した「三重効果」が巨大な負熱膨張を生み出している可能性がある。このような効果は他に例がない。合わせて測定を行う参照試料とスペクトルの比較を行うことで、結晶構造や負熱膨張と電子状態の相関についての考察を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

サンプルはキュービックアンビルセル型高压合成装置を用いて、7-7.5 万気圧1000°Cの高温高压条件下で合成した。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。

4. 実験結果と考察

前回の課題では合成できなかった、 $7/8\text{PbVO}_3-1/8\text{BiCrO}_3$ の良質な試料の合成に成功した。図 2 はリートベルト解析結果を示す。 PbVO_3 と同じ巨大な正方晶歪みを持つペロブスカイト型構造を持つことが分かった。図は、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 BiCrO_3 との比較から、この試料でも Cr^{3+} を持ち、過去の研究からの考察で $\text{Pb}^{2+}\text{V}^{4+}\text{O}_3-\text{Bi}^{3+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ の価数状態を持つことが分かった。 V^{4+} は $3d^1$ 、 Cr^{3+} は $3d^3$ の電子構造を持つことから、絶縁体金属が期待された。

そこで、SPring-8 BL02B2 において、温度変化 X 線回折実験を行った。 $7/8\text{PbVO}_3-1/8\text{BiCrO}_3$ では 700 K で正方晶相から体積の小さい立方晶相(金属)への構造相転移が起こることが分かった。測定温度の上限により構造相転移の途中までしか測定できなかったが、最大で約 8%の巨大な負熱膨張が期待される。 $(1-x)\text{PbVO}_3-x\text{BiCoO}_3$ 固溶体および $(1-x)\text{Pb}_{1-y}\text{Sr}_y\text{VO}_3-x\text{BiCoO}_3$ 固溶体については、スピン状態変化と負熱膨張を伴う構造相転移の観察を試みたが、どちらも測定した条件では起こらなかった。

5. 今後の課題

今回の特筆すべき発見は、 $7/8\text{PbVO}_3-1/8\text{BiCrO}_3$ における絶縁体-金属転移を伴う正方晶から立方晶への構造相転移の発見である。これは巨大な負熱膨張を伴うことから、機能性材料として構造材料などへの応用が期待される。本成果は、固溶体中の電子状態変化という観点に基づき、物性や機能の発現につなげたものであるといえる。近年、金属工学の分野ではハイエントロピー合金と呼ばれる、乱雑な系において優れた機械特性などを発現する材料が盛んに研究されている。我々の研究は、単一の物質ではなく、固溶体という結晶構造や電子状態に乱雑さを含んだ系に注目したものである。このような系の性質は、理論計算などで予想することは難しいが、構造物性的な観点によりその詳細を明らかにすることで、強相関電子物性に基づいた新たな機能性物質の創出につなげることができると期待される。

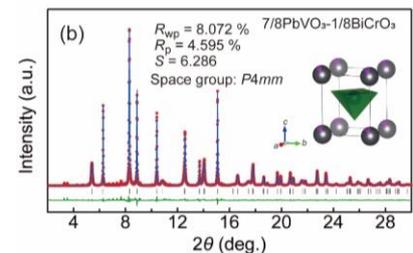


図 1 $7/8\text{PbVO}_3-1/8\text{BiCrO}_3$ のリートベルト解析結果

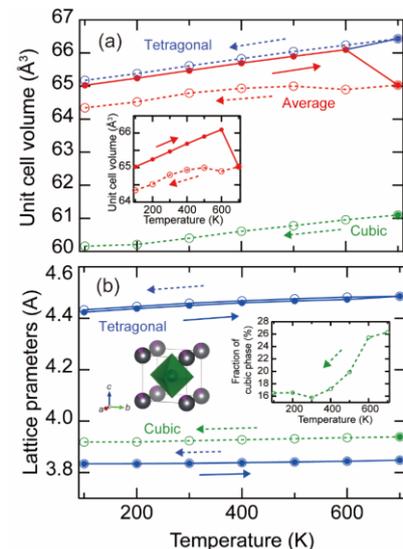


図 2 $7/8\text{PbVO}_3-1/8\text{BiCrO}_3$ 格子定数変化。(a)単位格子体積 (b)格子定数。

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 $(1-x)\text{PbVO}_3\text{-}x\text{BiCoO}_3$ Solid Solutions." *Chemistry of Materials* 2020, 32 (16), 6892-6897 DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c01934.

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 (リバイス後、査読中)

<修士論文>

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)

高压合成、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、リバイス後、再査読中)