

# Charge-transfer instability in perovskite-type lead transition-metal oxides

複雑理工学専攻 47-146088 小宮山潤

2016年 3月 11日 修士申請

指導教員：岡崎浩三 特任准教授

キーワード：光電子分光、負の熱膨張、マルチフェロイック、サイト間電荷移動

## 研究背景

Pb や Bi を A-サイトに持つペロブスカイトは、 $6s^2$  孤立電子対の存在や  $Pb^{4+}$ 、 $Bi^{3+}$  の原子価不安定性の影響で、様々な興味深い物性や構造を示すことが期待される。例えば、 $BiNiO_3$  は  $Bi^{4+}$  の原子価不安定性のため  $Bi^{3+}_{0.5}Bi^{5+}_{0.5}Ni^{2+}O_3$  という特異な価数状態を持つことが報告されている[1]。圧力下で温度を上げていくと Bi と Ni 間の電荷移動を伴い体積の収縮を伴った構造相転移を起こす負の熱膨張材料の候補物質であることも報告されている。一方、 $PbTiO_3$  は  $Pb6s^2$  孤立電子対と Pb-O の強い共有結合性により電気分極を伴う正方結晶に歪んだ構造を持つことが知られている[2]。本発表では、A-サイトに Pb を含む  $3d$  遷移金属ペロブスカイトを研究対象とし、電子構造についての研究報告を行う。

## PbCrO<sub>3</sub>

$PbCrO_3$  は長い間  $Pb^{2+}Cr^{4+}O_3$  という原子価状態が信じられてきたが、 $Cr^{4+}$  であるのに対して G-type の反強磁性を示すことや、金属性を示さず絶縁体であることが疑問視されていた。近年  $BiNiO_3$  と同様の圧力誘起体積収縮に伴う絶縁体金属転移が観測されたことなどから  $Pb^{2+}_{0.5}Pb^{4+}_{0.5}Cr^{3+}O_3$  という特異な原子価状態を持つことが明らかになった[3]。

## PbVO<sub>3</sub>

図1のように  $PbVO_3$  は、ピラミッド型配位の  $V^{4+}$  イオンを持つ変形ペロブスカイト構造を示し、巨大な強誘電歪みを持つ物質として知られている[4]。また、45K 以下ではスピングラスを示すが、高温では低次元性を示すことも分かっている

[5]。  $V^{4+}$  は  $d^1$  電子配置なので、その電子が  $d_{xy}$  軌道を占有することで低次元性を説明できる。ピラミッド型配位をとることで縮退が解け、 $d_{xy}$  軌道のエネルギーが下がることも示されている[6]。

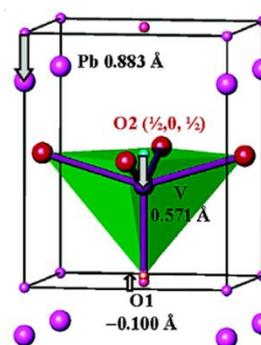


図1  $PbVO_3$  の結晶構造

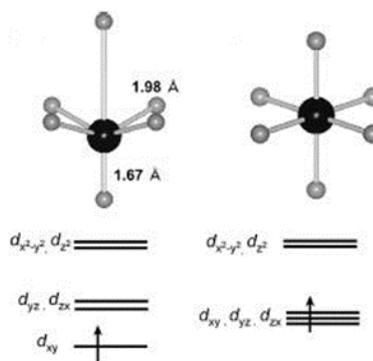


図2 ピラミッド型と歪みの無い  $VO_6$  のエネルギー準位図

## 実験結果

( $PbCrO_3$ ) 図3に Cr  $2p$  内殻光電子分光の測定結果を示す。一部重なってしまうメインピークとは別に 596 eV 付近に  $Cr^{3+}$  特有のサテライト構造がある。またメインピークには  $PbCrO_3$  の  $Cr^{3+}$  と一部重なっている  $Cr^{6+}$  が確認できる。この  $Cr^{6+}$  が粒界にできた  $PbCrO_4$  によるものだと考えられ

る。この粒界にできた  $\text{Cr}^{6+}$  のピークは X 線を照射することにより減少することを発見したので、当日の発表では照射効果の詳細についても報告する。

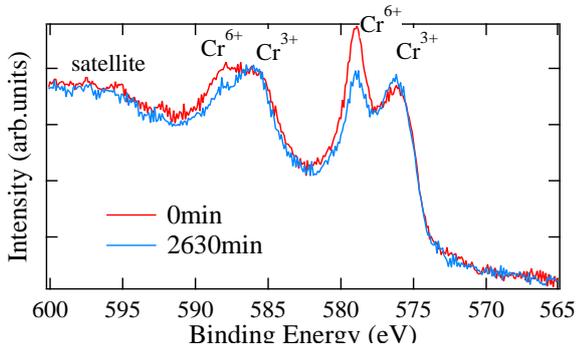


図 3 X 線照射直後と 2630 分後の  $\text{Cr}2p$  内殻光電子分光

**( $\text{PbVO}_3$ )** まず  $\text{PbVO}_3$  の電荷移動エネルギーを見積もるために XPS を行い、 $\text{V}2p$  の内殻クラスター計算を試みようとしたが、 $\text{V}2p$  のサテライト付近に  $\text{O}1s$  のスペクトルが出てしまう (図 4) ため、内殻クラスター計算での電荷移動エネルギーの見積もりはできない。そこで、価電子帯から電荷移動エネルギーを見積もった (図 5)。

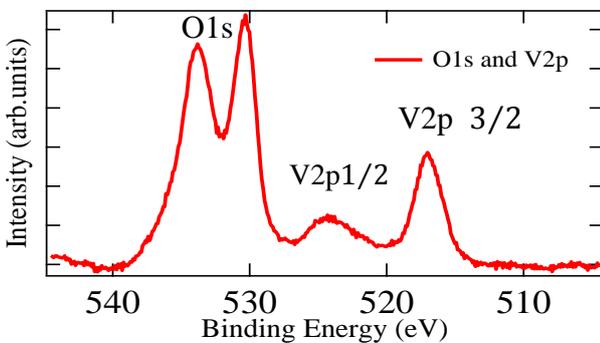


図 4  $\text{V}2p$  の内殻光電子スペクトル

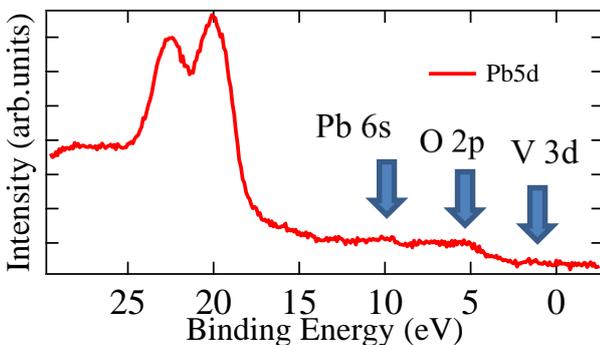


図 5  $\text{PbVO}_3$  の価電子帯

そして、格子モデルにおける Hartree-Fock 計算を行い、次近接  $J_2$  の効果を見積もった。 $\text{Pb}6s$  を含めた計算を行った結果、Solovyev の結果[7]と同程度の結果を得た。

また  $\text{PbCrO}_3$  ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ) と  $\text{PbVO}_3$  ( $\text{Pb}^{2+}$ ) の、 $\text{Pb}4f$  内殻スペクトルを比較してみると、遷移金属は通常、価数が増えると高結合エネルギー側にシフトするが、 $\text{Pb}$  においては価数が増えると低結合エネルギー側にシフトする新たな現象を発見した。

### 考察

$\text{PbCrO}_3$  につて X 線光電子分光を行い、 $\text{PbCrO}_3$  の持つ  $\text{Cr}$  の価数が  $\text{Cr}^{3+}$  であると実験的に検証すると共に、粒界に現れる  $\text{Cr}^{6+}$  が X 線照射時間と共に減少するというとても興味深い現象を確認した。

また、 $\text{PbVO}_3$  について X 線光電子分光および Hartree-Fock 計算を行った結果、次近接  $J_2$  の効果が  $\text{Pb}6s$  を考慮することによって大きくなったことから、次近接の効果は  $\text{Pb}6s$  の存在が重要であることを見出した。しかし、今回得られた  $J_2$  の効果はスピングラスを起こすまでは大きくなく  $J_2$  の効果に加えて、 $\text{PbVO}_3$  の持つ巨大な構造歪みによるものや特異な 2 次元磁性状態の影響も大きいことが考えられる。

### 参考文献

- [1] M. Azuma *et al.*, *Mature Commun.* (2011)2,347-1-5.
- [2] R. E. Cohen, *Nature* (1992)358,136.
- [3] R. Yu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc* (2015)137,12719-12728
- [4] A. A. Belik *et al.*, *Chem. Mater.* (2005)17,269-273.
- [5] K. Oka *et al.*, *Inorg. Chem.* (2008)47,7355-7359.
- [6] Y. Uratani *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2005)44,7130.
- [7] I. V. Solovyev, *Phys. Rev. B* (2012)85,054420.