

## 負熱膨張関連物質の HAXPES による金属間電荷移動の直接観察 II Direct Observation of Inter Metallic Charge Transfer by HAPES in Negative Thermal Expansion Related Compounds II

東 正樹<sup>a</sup>, 酒井 雄樹<sup>b</sup>, 西久保 匠<sup>a</sup>, 福田真幸<sup>a</sup>, 木原 汐里<sup>a</sup>  
Masaki Azuma<sup>a</sup>, Yuki Sakai<sup>b</sup>, Takumi Nishikubo<sup>a</sup>, Masayuki Fukuda<sup>a</sup>, Shiori Kihara<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 東工大フロンティア材料研, <sup>b</sup> (地独)神奈川県産業技術総合研究所  
<sup>a</sup>MSL, Tokyo Inst. Tech., <sup>b</sup> KISTEC

6S<sup>2</sup>, 6s<sup>0</sup> の電子配置に応じて電荷の自由度を持つ Bi, Pb を 3d 遷移金属と組み合わせたペロブスカイト化合物では、電荷分布が系統的に変化する。Pb, Pb を両方含む Bi<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> の HAXPES 測定を行い、これが Bi<sup>3+</sup><sub>0.25</sub>Bi<sup>5+</sup><sub>0.25</sub>Pb<sup>2+</sup><sub>0.25</sub>Pb<sup>4+</sup><sub>0.25</sub>Co<sup>2.5+</sup>O<sub>3</sub> という特徴的な電荷分布を持つ事を明らかにした。

キーワード： 負熱膨張材料、電荷移動、電荷分布、硬 X 線光電子分光

### 背景と研究目的：

Bi, Pb は典型元素だが、6S<sup>2</sup>, 6s<sup>0</sup> の電子配置に応じて Bi<sup>3+</sup> (Pb<sup>2+</sup>)、Bi<sup>5+</sup> (Pb<sup>4+</sup>) の電荷の自由度を持つ。6s<sup>1</sup> (Bi<sup>4+</sup>, Pb<sup>3+</sup>) が存在しないことから、これらはバレンススキッパー元素と呼ばれる。我々は、この価数変化の検出に HAXPES が非常に有用である事に着目、Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> や Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> における巨大負熱膨張の起源が Bi<sup>5+</sup> と Ni<sup>2+</sup> の間の電荷移動である事を解明してきた[1-3]。中でも BiNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> では熱膨張係数が -198×10<sup>-6</sup>/°C にも達する[4]。この化合物をビスフェノール型のエポキシ樹脂に分散させることで、わずか 18% のフィラー添加で 80×10<sup>-6</sup>/°C というエポキシの熱膨張をゼロに抑制することができることを示した。また、PbCoO<sub>3</sub> が Pb<sup>2+</sup><sub>0.25</sub>Pb<sup>4+</sup><sub>0.75</sub>Co<sup>2+</sup><sub>0.5</sub>Co<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> という特異な電荷分布を持つ事、PbCrO<sub>3</sub> が Pb<sup>2+</sup> と Pb<sup>4+</sup> の電荷ガラスを持つ事も報告している[5, 6]。

電荷の自由度を持つ Bi, Pb を両方を A サイトを持つペロブスカイト酸化物 Bi<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>MO<sub>3</sub> (M : 3d 遷移金属) では、Bi, Pb の両方に価数変化の可能性がある。こうした興味から我々は高圧合成実験を行った。M=Mn については、Bi<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>Pb<sup>2+</sup><sub>0.5</sub>Mn<sup>3.5+</sup>O<sub>3</sub> で、La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> と同様、平均 3.5 価の Mn が 3+ と 4+ に秩序化しており、CE 型の電荷・軌道・磁気秩序を持つ事を、放射光 X 線回折と中性子回折で確認した[7]。また、BL46XU での HAXPES 測定で、M=Fe が Bi<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>Pb<sup>2+</sup><sub>0.25</sub>Pb<sup>4+</sup><sub>0.25</sub>Fe<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>、M=Ni が Bi<sup>3+</sup><sub>0.25</sub>Bi<sup>5+</sup><sub>0.25</sub>Pb<sup>4+</sup><sub>0.25</sub>Ni<sup>2+</sup>O<sub>3</sub> と、Mn→Fe→Ni と、d 軌道が深くなることで遷移金属の価数が 3.5+→3+→2+ と減少すること、また、Bi が 3+ から 5+ へ価数が増えるよりも早く、Pb が 2+ から 4+ へと変化することを明らかにした。今回は Bi<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> の電荷分布を調べた。

### 実験：

高圧合成した Bi<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> 試料を用い、室温で HAXPES 測定を行った。グローブボックス中で試料を破断後、トランスファーベッセルを用いて HAXPES チャンバーに搬送した。励起光は BL46XU からのアンジュレーター光 (8 keV) を用い、ミラーによって高次光を除去するとともに水平方向の集光を行った。

### 結果および考察：

Figure 1 に Bi<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> の Bi 4f, Pb 4f HAXPES スペクトルを示す。Bi<sup>3+</sup>, Bi<sup>5+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Pb<sup>4+</sup> のすべての成分が観測されていることがわかる。参照試料である BiNiO<sub>3</sub>, PbCrO<sub>3</sub> との比較から、Bi<sup>3+</sup><sub>0.25</sub>Bi<sup>5+</sup><sub>0.25</sub>Pb<sup>2+</sup><sub>0.25</sub>Pb<sup>4+</sup><sub>0.25</sub>Co<sup>2.5+</sup>O<sub>3</sub> という特徴的な電荷分布を持つ事が明らかになった。N=Mn, Fe, Ni の結果と合わせ、Mn→Fe→Co→Ni と、d 軌道が深くなることで遷移金属の価数が 3.5+→3+→2.5+→2+ と系統的に減少することがわかる。これに対応した Bi, Pb の価数変化は、Figure 2 に示す通り、Bi<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>Pb<sup>2+</sup><sub>0.5</sub>→Bi<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>Pb<sup>2+</sup><sub>0.25</sub>Pb<sup>4+</sup><sub>0.25</sub>→Bi<sup>3+</sup><sub>0.25</sub>Bi<sup>5+</sup><sub>0.25</sub>Pb<sup>2+</sup><sub>0.25</sub>Pb<sup>4+</sup><sub>0.25</sub>→Bi<sup>3+</sup><sub>0.25</sub>Bi<sup>5+</sup><sub>0.25</sub>Pb<sup>4+</sup> であることも分かった。即ち、Bi<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>→Pb が平均価数 3 価に変化→Bi が平均価数 4 価に変化→Pb が 4 価に

変化、の順に A サイトの価数が増加していく。

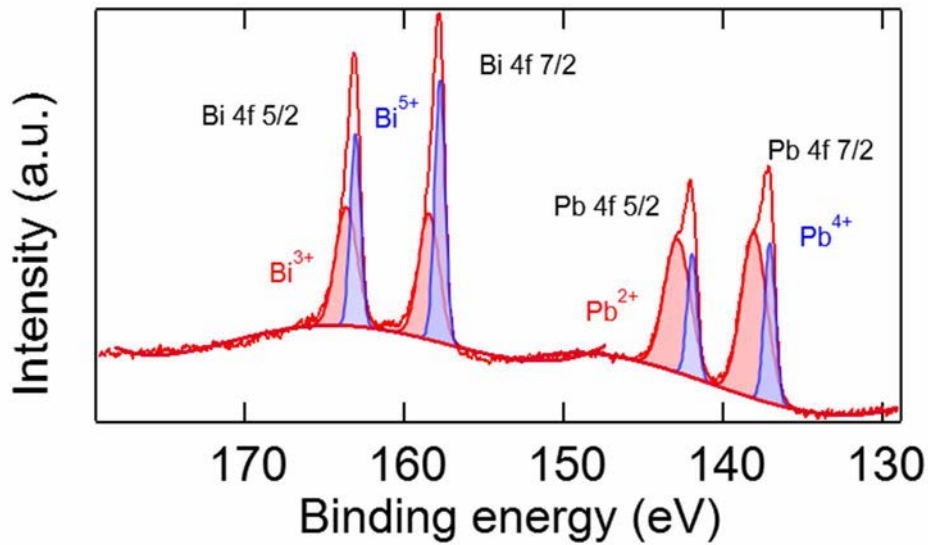


Figure 1 :  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{CoO}_3$  の Bi, Pb-4f HAXPES データ

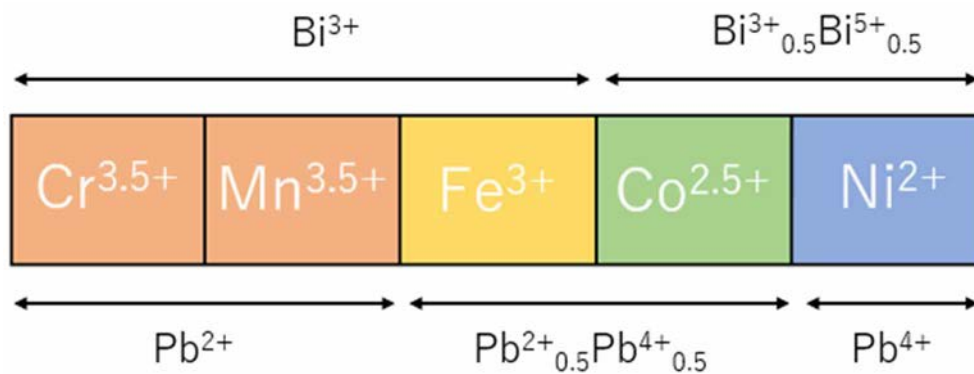


Figure 2 :  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$  の (M: 3d 遷移金属) の電荷分布変化

今後の課題 :

$\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{CoO}_3$  は、80K で金属絶縁体転移を示す。低温相では  $\text{Co}^{2.5+} \rightarrow \text{Co}^{2+}_{0.5} + \text{Co}^{3+}_{0.5}$  の電荷秩序が起きていると考えられる。であれば Bi, Pb, Co の全てが電荷分離した  $\text{Bi}^{3+}_{0.25} \text{Bi}^{5+}_{0.25} \text{Pb}^{2+}_{0.25} \text{Pb}^{4+}_{0.25} \text{Co}^{2+}_{0.5} + \text{Co}^{3+}_{0.5}\text{O}_3$  の電荷分布が実現していると考えられるので、確認したい。

参考文献 :

- [1] K. Nakano, *et al.*, *Chem. Mater.*, **28**, 6062 (2016).
- [2] Y. Sakai, *et al.*, *Chem. Mater.* **31**, 4748 (2019).
- [3] T. Nishikubo, *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **11**, 061102 (2018).
- [4] K. Nabetani, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 061912 (2015).
- [5] Y. Sakai, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 4574 (2017).
- [6] R. Yu, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 12719 (2015).
- [7] S. Wakazaki, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **59**, 13390 (2020).