

クロム酸鉛で「電荷ガラス」を発見 - 50年来の謎を解明 -

利用者：東京工業大学フロンティア材料研究所 東正樹, 于潤澤
研究支援者：量子科学技術研究開発機構 綿貫徹, 町田晃彦

【研究目的】

鉛系ペロブスカイト酸化物のクロム酸鉛(PbCrO_3)は昔から知られている卑近な物質である。しかし、その一方で、結晶の格子体積が何故か大きいという50年来の謎があった。最近、クロム酸鉛が負の熱膨張材料の母物質候補となり、材料開発のうえでも謎の解明が急務となった。そこで、我々は、従来の結晶解析では知り得ない特異な構造がナノスケール領域で発生していると考えた。そのため、局所構造の解明を目的として、放射光X線を用いた原子2体分布関数解析を行った。

【成果】

クロム酸鉛において「電荷ガラス」という特異な状態が形成されていることを見出した。鉛イオンは2価と4価とに電荷分離を起こしており、価数の異なる2種類の鉛イオンが乱れた配列をとることにより、電荷配列の乱れた「電荷ガラス」状態が形成されていた。これまで、クロム酸鉛の原子配列構造は結晶解析によって調べられており、ペロブスカイト化合物として最もシンプルな単純立方晶であるとされていた。しかし、原子2体分布関数解析によって、ナノスケール領域の構造観察を行ったところ、2価と4価の鉛イオンが局所的には交互配列しており、それぞれが縦波変調型の位置シフトを起こしていることが明らかとなった。このような構造は20Å程度以下の領域において短距離秩序を形成していた。しかしながら、大域的には秩序を持つことがなく電荷ガラスが形成されていた。大きな格子体積の構造は、鉛イオンの複雑な位置シフトによって支えられていることも理解され、50年来の謎は「電荷ガラス」という意外な事実によって解明された。

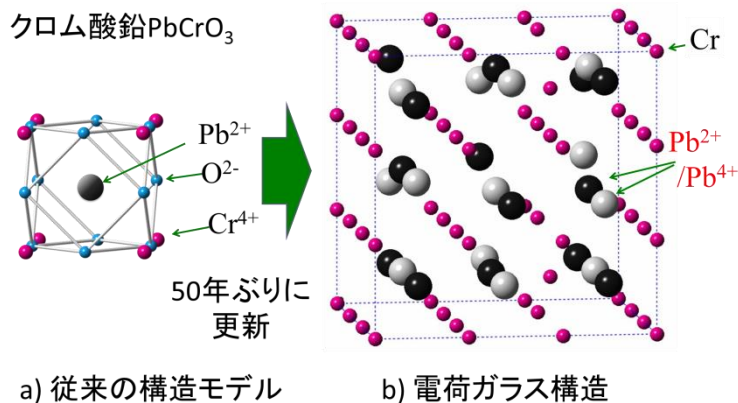


Fig.1 従来の構造モデルa)と新規解明された電荷ガラス構造b)。b)では、20Å程度の領域で異なる価数の鉛イオンが短距離秩序構造を形成している^{[1]-[2]}。

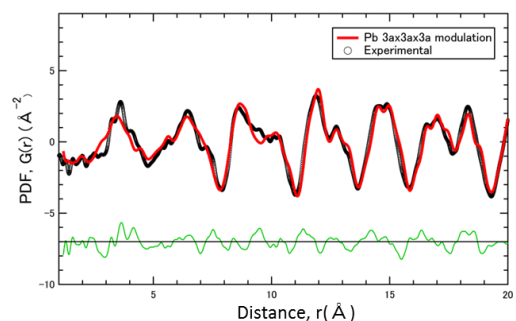


Fig. 2 電荷ガラス構造モデル(赤線)での原子2体分布関数解析結果。黒線は原子2体分布関数の測定結果。

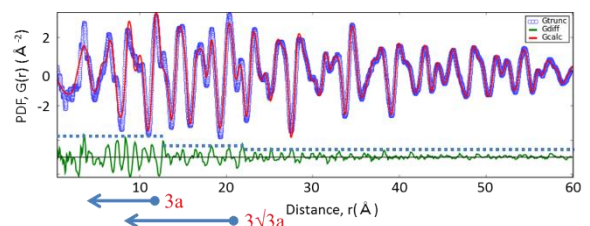


Fig. 3 通常の結晶解析結果である従来の構造モデル(赤線)と実際の原子2体分布関数(青線)との比較。短距離秩序を形成する20Å程度以下で不一致が顕著になっている。

【支援実施機関からのコメント】

ナノスケール領域の局所構造を観察することによって、50年来の謎を解決した成果であり、微細構造解析プラットフォームに相応しい研究課題であるとともに、ナノスケール領域の観察の重要性を再認識させるものである。今回の発見は基礎科学的内容であるが、局所構造の知見は今後の負の熱膨張材料の開発にすぐに役立つものであり、同様の研究を引き続き支援したい。

【参考文献等】

- [1] R. Yu, H. Hojo, T. Watanuki, M. Mizumaki, M. Azuma, et al., J. Am. Chem. Soc. 137, 12719 (2015).
[2] 東正樹ほか, http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2015/151009/