

鉛系ペロブスカイト型酸化物で「電荷ガラス」を発見

綿貫 徹

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 関西光科学研究所 放射光科学研究センター
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

町田晃彦

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 関西光科学研究所 放射光科学研究センター
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

Hyunjeong Kim

国立研究開発法人産業技術総合研究所 創エネルギー研究部門 水素材料グループ
〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1

Runze Yu

東京工業大学 フロンティア材料研究所 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町4259
(現所属：IOP, CAS)

東 正樹

東京工業大学 フロンティア材料研究所 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町4259

水牧仁一郎

公益団法人高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 分光物性グループ
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨

鉛系ペロブスカイト型酸化物であるクロム酸鉛 PbCrO_3 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発見した。 PbCrO_3 は昔から知られていた物質であり、その結晶構造はペロブスカイト型酸化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。その一方で、何故かモル体積が大きい疎な構造をとるという50年来の謎があった。その謎の答えが電荷ガラスだったのである。 Pb イオンは2価と4価とに電荷分離を起こしており、20–30 Å 程度以下の局所領域では、2価と4価の Pb イオンが交互配列するとともに隣接する Pb イオン間距離の長短が複雑に組合わされた構造をとるという秩序状態が形成される。その一方で、この秩序は長距離には発達しないため、大域的には電荷の異なる2つのイオンの配列が乱れた状態となり、電荷ガラスが形成される。また、その結果としてモル体積の大きい構造が実現される。このような電荷ガラスにおける複雑な Pb イオン配列は原子2体分布関数 (atomic pair distribution function, PDF) 解析で解明された。

1. はじめに

クロム酸鉛 PbCrO_3 は昔から知られていたペロブスカイト型酸化物であり、その結晶構造は Fig. 1(a) のようにペロブスカイト型酸化物 ABO_3 として最もシンプルな単純立方晶 (空間群: $Pm\bar{3}m$, 格子定数 $a_0 = 4.003 \text{ \AA}$) とされ、十分知り尽くされたものとされてきた¹⁻³⁾。その一方で、 PbCrO_3 には50年来の謎があった。そのイオン価数は、強誘電体として有名なチタン酸鉛 PbTiO_3 と同様に、A サイトの Pb イオンが2価、B サイトの金属イオンが4価であると信じられてきた。しかし、その価数状態 $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ から考えられる構造に比べると、実際のモル体積が大き過ぎるという疑問があった。ペロブスカイト型酸化物では、

一般に構成元素のイオン半径がモル体積に反映される。価数状態が $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ だとすると $\text{Pb}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ と比較すると、 Cr^{4+} のイオン半径は Ti^{4+} よりも小さいので、 PbCrO_3 は PbTiO_3 よりもモル体積が小さくなるはずである。しかし、実際には PbCrO_3 の方が約2%も大きい。加えて、 $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ の価数状態が期待される導電性も示さず、絶縁体であることも疑問であった。

最近になって、その謎に迫る事実が見つかってきた。2007年には電子回折でブラッグ回折以外に散漫散乱ピークが観測され、 PbCrO_3 が単なる単純立方晶ではないことが示されるとともに、局所的には3倍周期を持つ何らかの構造秩序をとることが明らかとなった⁴⁾。2010年には高圧下で単純立方晶から単純立方晶への同型構造同士の構造

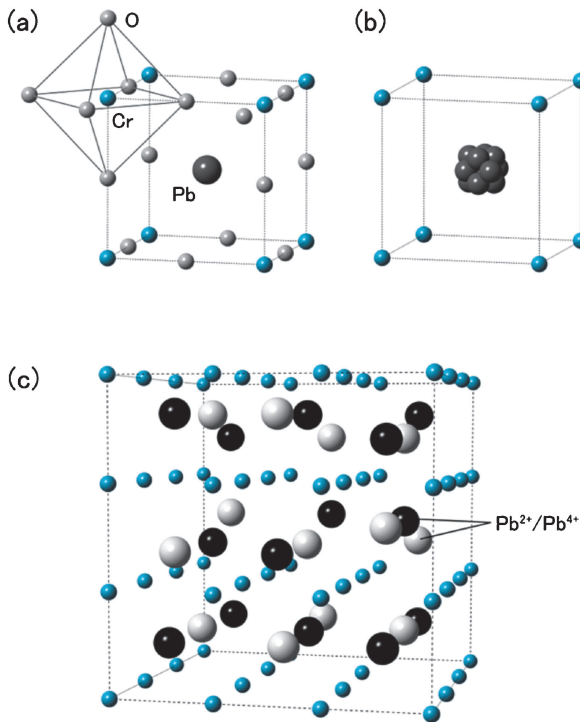


Fig. 1 (a) Average crystal structure of PbCrO_3 (simple cubic structure, space group: $Pm\bar{3}m$) obtained by a traditional crystal structure analysis. (b) A random Pb-shift model tested for PDF analysis. (c) A $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ superlattice model for local structure of PbCrO_3 obtained by PDF refinements. This model describes the short-range order in the “charge glass” state of PbCrO_3 . Small blue spheres denote Cr ions. In (a) and (b), the large gray spheres denote Pb ions. Large black and white spheres in (c) represent Pb^{2+} and Pb^{4+} ions or vice versa. Oxygen ions are indicated by the small white spheres in (a), but are not shown in (b) and (c). Each Cr ion is octahedrally coordinated by oxygen ions as shown in (a). In (b), the Pb position is split into 12 equivalent positions which are shifted along $[110]$ directions by 0.44 \AA .

相転移を起こすことが見出された⁵⁾。即ち、 $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$ の価数状態から考えて自然なモル体積を持つ相は、常圧ではなく高压下で存在していることが分かった。但し、この時点では、Pb イオンの欠損が試料中に生じており、それが上記の散漫散乱ピークの原因である、また、その欠損位置の配列が局所的秩序を形成している、と解釈されていた⁴⁾。Pb イオンの欠損からでは大きなモル体積をとることの説明はできず、依然として謎は残されたままであった。また、化学量論比通りの PbCrO_3 の性質も不明のままであった。

我々は、これらの事実が化学量論比通りの PbCrO_3 本来の性質であると考えた。実際に、化学量論比通りの試料でも3倍周期構造を示す散漫散乱が電子回折に加えて、X線回折でも確認された (Fig. 2)。更なる分析の結果、Pb イオンは電荷分離を起こし ($\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}$) Cr^{3+}O_3 という価数状態が生じていることを明らかにした。加えて、X線全散乱データを利用した原子2体分布関数 (atomic pair

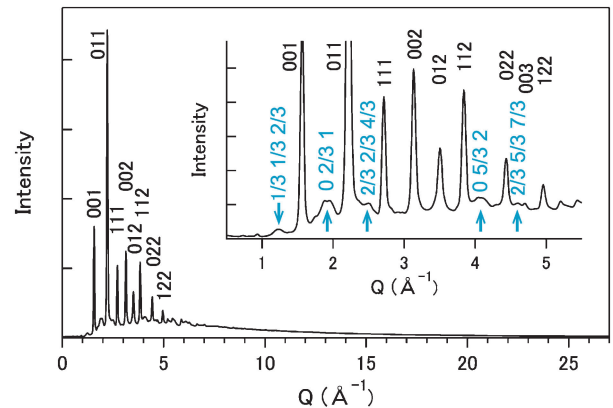


Fig. 2 Synchrotron x-ray total scattering data of PbCrO_3 , which consists of Bragg reflections, diffuse scattering peaks, and broadly distributed diffuse scatterings. Black labels indicate the Bragg reflections. Inset shows a magnified view. Blue labels and arrows denote the diffuse scattering peaks that reflect the short-range order described by the $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ superlattice.

distribution function, PDF) 解析によって Pb イオン配列の局所的秩序構造を解明し、化学量論比の化合物 PbCrO_3 において「電荷ガラス」という特異な状態が自発的に形成されていることを決定付けた⁶⁾。周期平均構造は単純立方晶であるものの、ナノスケールの局所領域で見ると Fig. 1(c) のように2価と4価の Pb イオンが複雑な構造秩序を形成している。その一方で、この秩序は長距離には発達しないため、大域的には電荷の異なる2つのイオンの配列が乱れた状態となっていることが明らかとなった。通常のガラスは原子配列に乱れが生じたものであるが、これは電荷の配列に乱れが生じたものなので電荷ガラスと呼ばれる状態である。また、この電荷ガラスによってモル体積の大きい疎な構造が実現されている様子も明らかとなった。

本稿では、電荷ガラスを形成する Pb イオンの局所的秩序構造に焦点を当てて研究紹介を行う。次の第2章で PDF 解析法について触れた後、第3章では局所的秩序構造をその決定プロセスとともに紹介し、第4章では構造的特徴およびその背景について述べる。

2. 原子2体分布関数 (atomic pair distribution function, PDF) 解析法について

2.1 結晶 PDF 解析

PDF 解析法は局所構造を明らかにする手法の一つである^{7,8)}。本稿では局所的秩序構造の決定に利用している。その他に局所歪みや組成の局所不均質など、通常の結晶解析では扱えない対象に適用されている。アモルファスや液体の構造解析にも用いられているが、対象が結晶の場合は特に結晶 PDF 解析と呼ばれる。結晶の単位胞内の局所構造の解析に用いられるとともに、本稿のように複数の

単位胞におよぶ局所的秩序構造の解析にも用いられる。粉末結晶回折と同様に、方位情報が平均化されたデータを扱い、測定試料にも粉末結晶を用いるのが一般的である。

PDF は実空間原子配列の自己相関関数の一種である。結晶 PDF では、通常の 2 体分布関数 $g(r) = \rho(r) / \rho_0$ ではなく ($\rho(r)$: 距離 r における原子数密度, ρ_0 : 平均原子数密度), 原子対相関関数 $G(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1]$ が一般的に用いられる。 $g(r)$ は原点にある原子からの距離 r の関数として、原子の存在確率を表したものであり、ピーク位置からは原子の「位置」を、そのピーク面積からは「配位数」を実験的に求めることができる。これら PDF の定義等は文献 8) に詳しいのでこちらをご参照頂きたい。PbCrO₃ の場合には、 $G(r)$ は Fig. 3 に示す形状となる。結晶では周期性を反映して、 $G(r)$ のピーク構造が相関距離 $r = |n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3|$ ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$: 結晶格子の基本並進ベクトル, n_1, n_2, n_3 : 任意の整数) のときに主に現れるほか、相関距離 r が Pb-Cr 間距離に一致する場合などでも $G(r)$ の値は大きくなる。乱れない結晶では、その PDF は周期性および単位胞内の構造から自明なものとなる。結晶 PDF 解析では、その自明なものからのずれを分析することにより、結晶内の局所構造乱れや局所的秩序構造を明らかにする。

実験的には、PDF は試料からの全散乱データをサインフーリエ変換することによって得られ、

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (S(Q): \text{全散乱強度を規格化して得られる全構造因子}, Q: \text{散乱ベクトル } \mathbf{Q} \text{ の大きさ})$$

と表される。全散乱はブラッグ回折と散漫散乱の和であるため、ブラッグ回折を与える周期平均構造に加えて、散漫散乱を与える局所構造乱れや局所的秩序構造の情報を得ることができる。PbCrO₃ の場合には、Fig. 2 に矢

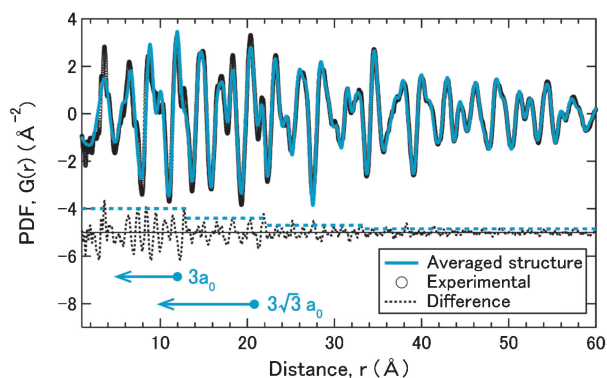


Fig. 3 Observed PDF (open circles) of PbCrO₃ and calculated PDF (blue line) using the average crystal structural model shown in Fig. 1(a). In the calculation, the isotropic displacement parameter of Pb is tuned at the large value of $U_{\text{iso}} = 0.086 \text{ \AA}^2$. Dotted line denotes the difference curve between the observed and calculated PDFs. Two blue arrows indicate the r ranges within the edge length ($3a_0$) and the body diagonal length ($3\sqrt{3} a_0$) of the $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ superlattice.

印で示したように全散乱データに 3 倍周期構造に起因する散漫散乱ピークが現れており、ここから得られた $G(r)$ (Fig. 3) にも 3 倍周期の局所的秩序の構造情報が含まれることとなる。また、Fig. 2 の全散乱データには非常に広がった散漫散乱成分も多分に含まれているが、これらは構造のランダムネスの情報として $G(r)$ に含まれる。

結晶解析で得られる単位胞内の構造も、原子間距離などの距離スケールからみれば「局所」構造情報には違いない。しかし、そこでの距離 r についての構造情報は、結晶格子の基本並進ベクトルを任意に足し合せた分だけシフトさせた距離 $r + (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3)$ に関して平均化されたものであり、実際の距離スケール情報、つまり、局所構造情報は失われている。それに対して、PDF では、周期平均化されていない本来の距離スケールがそのまま反映されており、局所構造解析が可能となる。この両者の違いは 3.2 節で具体的に示す。

2.2 SPring-8 BL22XU における高速 PDF 測定

SPring-8 BL22XU では、高速で高精度な X 線 PDF 測定を行うことが可能である。高精度な $G(r)$ を得るには、高 Q までの全散乱データを十分な統計精度で取得することが鍵となる。BL22XU では、高エネルギー・短波長 X 線を試料に照射し、試料からの全散乱 X 線を大面積 2 次元検出器で一度に取得することにより、これを達成している^{9,10} (Fig. 4)。入射 X 線には 70 keV (波長 $\lambda = 0.177 \text{ \AA}$) の高エネルギーで高強度の X 線が利用できる¹¹。検出器には、 $400 \times 400 \text{ mm}^2$ と大きな検出面積を持つイメージングプレート (IP) およびフラットパネル検出器 (FPD) を備えている。その結果、Fig. 2 のような Q の最大値 $Q_{\text{max}} = 27 \text{ \AA}^{-1}$ に至る高 Q データをサブ秒から数秒で取得することができる。ここから得られる $G(r)$ の相関距離 r に関する分解能 Δr は Q_{max} で決定され、 $\Delta r = 0.23 \text{ \AA}$ である。Fig. 3, 5 に示す PbCrO₃ の $G(r)$ もこの分解能で決定されている。結晶解析では、周期性によって先鋭化しているブラッグ回折ピークを利用するため、それほど高 Q までの測定を要せずに格子定数決定などが可能である。しかし、長距離の周期性を持たない構造情報については、空間分解能

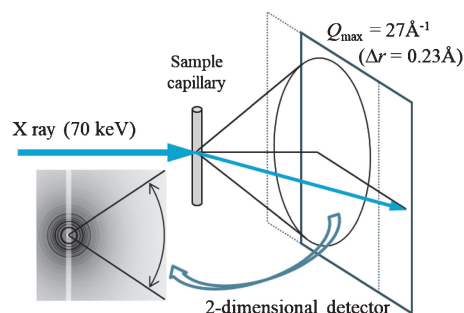


Fig. 4 Schematic illustration of the rapid acquisition PDF¹²⁾ measurement setup in BL22XU at SPring-8.

はこの Δr であり、単純にフーリエ変換に取込む Q の最大値で決定される。そのため、PDF 解析では、結晶解析に比べて高 Q データが必要となる。

高速測定は、組成や作成条件を変えた一連の系列試料などに有効である。本稿の例では対象は 1 試料であるが、そのような場合でも試料の質の見極めを迅速に行えるなどの利点がある。Fig. 2 は試料セルであるポリイミドキャピラリーからの散乱を差し引いた結果だが、差し引き用の空セルのデータが正しく得られたか否かも迅速に判断でき

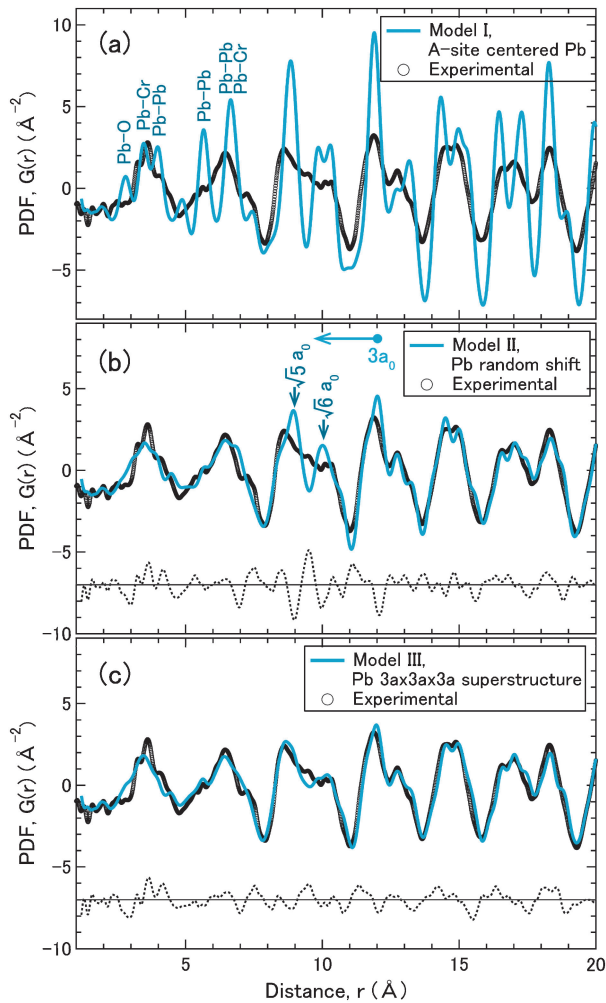


Fig. 5 Comparisons between the observed PDF (open circles) of PbCrO_3 and calculated PDFs for three models: (a) Model I, an A -site-centered Pb model shown in Fig. 1(a), (b) Model II, a random Pb-shift model shown in Fig. 1(b), and (c) Model III, the $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ superlattice model shown in Fig. 1(c). For the calculation of all models, the isotropic displacement parameter of Pb is fixed to $U_{\text{iso}} = 0.02 \text{ \AA}^2$. Dotted lines in (b) and (c) denote the difference between the observed PDF and the calculated ones. Blue labels in (a) indicate PDF peaks that correspond to the Pb-Pb, Pb-Cr, and Pb-O distances in the Model I. In panel (b), blue labels with the arrows indicate the characteristic PDF peaks of Model II, which disagree with the observed PDF profile. Blue arrow indicates the r ranges within the edge length ($3a_0$) of the $3a_0 \times 3a_0$ superlattice.

る。また、FPD を用いた時分割測定 (最速 15 Hz) も可能であり、合金の水素化過程などの過渡現象の観察に利用している。なお、2次元検出器を用いた高速 PDF 測定については開発者グループの文献^{7,12)}に詳しい。

3. PDF 解析でみる PbCrO_3 の電荷ガラスにおける Pb イオンの局所的秩序構造

本章では、まず PDF 解析で決定された Pb イオンの局所的秩序構造について述べ、続いて、電荷ガラスにみられた複雑な構造の決定プロセスについて順を追って紹介する。

3.1 Pb イオン配列の局所的秩序構造

PbCrO_3 の電荷ガラスについて、PDF 解析で決定された Pb イオンの局所配列は、Fig. 1(c) のような $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ の超格子構造で表される⁶⁾。Pb イオンには Pb^{2+} と Pb^{4+} の 2 種類があり、これらが NaCl 構造状に 3 次元的に交互配列している。また、Pb イオンは A サイト中心からシフトしているが、2 種類の Pb イオンのそれぞれの位置シフトについて、3 倍周期で縦波型変調の局所的秩序が形成されている。変調は立方晶の直交する 3 つの基本格子ベクトル \mathbf{a}_1 : $[100]$, \mathbf{a}_2 : $[010]$, \mathbf{a}_3 : $[001]$ のいずれの方向にも生じている。

Fig. 1(c) から配列の規則は一見分かりにくい、縦波変調によって、隣接する Pb-Pb 間距離に長短が生じるという特徴が現れる。Fig. 6(a) は $[100]$ 方向から見た配列であり、図中に示した通り隣接 Pb イオン間距離には長短が生じている。また、その長短が入り混じっているという構造

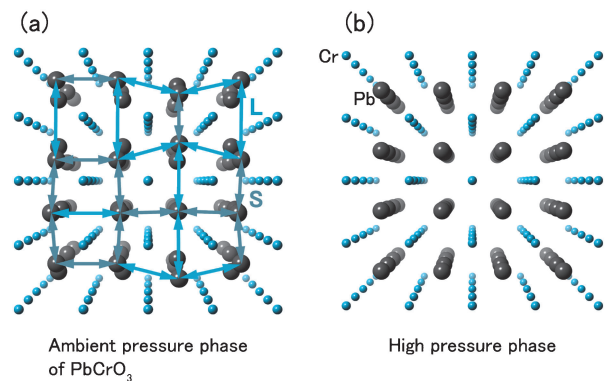


Fig. 6 Crystal structures of PbCrO_3 (a) in the ambient pressure phase and (b) in the high pressure phase (simple cubic structure, space group: $Pm\bar{3}m$). Both (a) and (b) show the perspective views from the $[100]$ direction. Large gray spheres and small blue spheres denote Pb and Cr ions, respectively. Oxygen ions are not shown. In (a), Pb^{2+} and Pb^{4+} ions are not shown distinctly. In the ambient pressure phase (a), the long and short segments of the neighboring Pb-Pb distances form a complex arrangement. The long (L) and short (S) segments are indicated by the blue and pale-blue double-headed arrows, respectively.

的特徴がよく分かる。[010]方向および[001]方向からでも類似した配列が見られ、隣接 Pb イオン間距離の長短が3次元的に複雑に組み合わせられた構造が形成されている。Pb イオンの中心からのシフト量は平均で0.44 Å (0.11 a_0)に及び、ペロブスカイト型酸化物として極めて大きい値である。そのため隣接 Pb イオン間距離の長短の差も非常に大きいものとなっている。

PbCrO₃ が大きなモル体積を持つ直接的な要因は、B サイトが従来モデルの Cr⁴⁺ ではなく、それよりもイオン半径の大きい Cr³⁺ であったこと、そのため、B サイトの Cr³⁺ と配位酸素が形成する BO₆ 8 面体 (Cr³⁺O₆ 8 面体、Fig. 1(a)参照) が Cr⁴⁺ での想定よりも大きかったことによる。一方、必然的に A サイト空間も大きくなるが、そのために Pb イオン位置に自由度が生じ、このような局所的秩序が形成されている。しかしながら、この秩序は長距離には発達せず、大域的には A サイトの Pb イオン位置にランダムネスのある「A サイトガラス」、且つ、Pb²⁺ と Pb⁴⁺ の電荷配列が乱れた電荷ガラスが形成されている。

以上の構造的特徴および背景については第4章で詳述する。

3.2 PDF に表れる局所的秩序構造の距離スケール

ここでは、PbCrO₃ の局所的秩序構造の距離スケールが PDF にどのように反映されるかを示す。Fig. 3 は、PbCrO₃ の測定結果 $G^{obs.}(r)$ と、結晶解析結果の周期平均構造 (Fig. 1(a)) から計算した $G^{calc.}_{ave.}(r)$ とを比較したものである。相関距離 r が 20 Å を越えた領域では、お互いによく一致している。しかし、20 Å 程度以下ではその差がはっきりと表れるようになり、特に 12 Å 程度以下では顕著となる。即ち、この程度の距離以下の局所領域で、周期平均構造には反映されない構造的特徴が現れていることを示している。最終的な PDF 解析結果の構造 (Fig. 1(c)) と照し合せると、 $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ の超格子の体対角線長 ($3\sqrt{3}a_0$) が 21 Å である。それ以下の領域での局所的秩序の発達が、まさに上記の差分として反映されている。特に、超格子の辺長である 12 Å ($3a_0$) 以下では、はっきりとした局所的秩序形成のため、その差分も大きくなっている。

結晶解析では、Pb イオン位置は Fig. 1(a) のように A サイト中心ではあるものの、大きな温度因子 ($U_{iso} = 0.086$ Å²) が示す通り、中心からランダムに拡がって分布しているという結果が得られている。一方で、局所的秩序の方もランダムネスを含んでおり、相関距離 r が大きくなるにつれて局所的秩序の影響は消滅していく。実際に Fig. 3 でみられるように、相関距離 $r \geq 30$ –40 Å の領域では、測定結果 $G^{obs.}(r)$ はランダム分布を示す周期平均構造の $G^{calc.}_{ave.}(r)$ にほぼ一致する結果となっている。以上を併せると、局所的秩序は 20–30 Å 程度以下の領域で形成されているということが分かる。

3.3 構造モデルによる局所的秩序構造の PDF 解析

PbCrO₃ の PDF 解析は、3.1節で示された相関距離 20 Å 以下の局所領域に着目して行った⁶⁾。ここでは最終結果に至る過程を3つの構造モデル、(I) Pb イオンが A サイト中心に位置する場合 (Fig. 1(a))、および、(II) Pb イオンが A サイト中心からシフトしており、且つ、その向きがランダムである場合 (Fig. 1(b))、(III) 最終結果の $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ の超格子モデル (Fig. 1(c))、によって段階的に示す。3.1節で示した結晶解析では Pb イオン位置の分布を表現するために大きな温度因子が用いられていたが、ここでは Pb イオン位置を具体的に示すことが目的なので、これらのモデルには現実的な温度因子 ($U_{iso} = 0.02$ Å²) を採用している。

Fig. 5(a), (b), (c) は、それぞれモデル (I), (II), (III) から算出された $G^{calc.}(r)$ と測定結果 $G^{obs.}(r)$ とを比較したものである。まず、モデル (I) (Fig. 1(a)) から算出された $G^{calc.}(r)$ は鋭いピーク構造を持ち、測定結果 $G^{obs.}(r)$ とは大きく異なるものであった (Fig. 5(a))。これらのピーク構造は Pb–Pb 或いは Pb–Cr, Pb–O 間距離を主に反映している。X 線散乱に基づいた PDF であるため、重元素である Pb イオンに関する構造情報が強く表れている。

次のモデル (II) (Fig. 1(b)) では、計算結果 $G^{calc.}(r)$ は大幅に測定結果 $G^{obs.}(r)$ に近づく (Fig. 5(b))。ここでは、Pb イオンを [1 1 0] 方向にシフトさせ、且つ、等価な 12 方向にそれぞれ 1/12 の重みで配置することにより、方位のランダムネスを表現した。シフト量は最適化の結果 0.44 Å であったが、この値はシフト量の平均値を意味する。Pb イオン位置が分散したことを反映して、 $G^{calc.}(r)$ のピークは鈍化している。Fig. 5(a) から Fig. 5(b) のように $G^{obs.}(r)$ へのフィットの大幅な改善は、Pb イオン位置が A サイト中心からずれていることを示すものである。しかしながら、Fig. 5(b) でも相関距離 r が $\sqrt{5}a_0$ および $\sqrt{6}a_0$ 付近ではピーク構造が現れてしまうという目立った不一致がなお残った。実はこの不一致は、この例に限らずランダム分布を仮定しさえすれば生じるものである。即ち、 $\sqrt{5}a_0$ の距離に対応する $2a_1 + a_2$ および $\sqrt{6}a_0$ に対応する $2a_1 + a_2 + a_3$ (および、これらと等価な基本並進ベクトルの組合せも含む) だけ離れた単位格子に属する Pb イオン同士の相関がモデル (II) では表されていないことを示している。

モデル (III) (Fig. 1(c)) は、この相関に相当する局所的秩序を具体化したものである。Fig. 5(c) のように計算結果 $G^{calc.}(r)$ では、相関距離 $r = \sqrt{5}a_0, \sqrt{6}a_0$ 付近の不一致が解消されているほか、相関距離 20 Å に至るまで全般的にモデル (II) よりも測定結果 $G^{obs.}(r)$ をよく再現している。モデル (III) では、3.1節に示したように 2 種類の Pb イオンの位置についてそれぞれ縦波型変調を [100], [010], [001] の 3 軸方向に対して与えた。即ち、Pb イオン位置を

$$(x, y, z)^i = \{a_x^i \sin(2\pi x_0^i + \phi_x^i) + x_0^i, a_y^i \sin(2\pi y_0^i + \phi_y^i) + y_0^i, a_z^i \sin(2\pi z_0^i + \phi_z^i) + z_0^i\}$$

と表した。但し、 $i=1, 2$ は2種類の価数のPbサイトに対応し、 (x_0, y_0, z_0) は該当するPbイオンのAサイトセンターの座標である。変調の振幅 a および位相 ϕ をパラメータとして最適化を行った結果がFig. 1(c)、Fig. 5(c)である。

モデル(III)で用いた構造パラメータ数は12であり、 $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ の超格子内のPbイオン数が27であることを考慮すると、この数はかなり少ない。例えば、Pbイオンのシフトがランダムである場合を、モデル(II)のような重み付きのランダム分布ではなく具体的に表現するためには $27 \times 3 = 81$ のパラメータが必要である。少数パラメータで再現できていることは、それだけこのモデルが構造的特徴を的確に抽出していることを示している。一方で、モデル(II)によってPDFがある程度再現されていることから(Fig. 5(b))、実際のPbイオン配列は一見ランダムに見えるものであるとも云える。確かに、最終結果Fig. 1(c)を見ても規則性は分かりにくい。しかし、実はそこに構造秩序が存在するのである。

以上のように20 Å程度の遠方にまで及ぶ構造相関が決定できたのは、X線でPbイオン配列の情報を重点的に抜き出すことができているという背景がある。一方でCrやOイオンに対しては低感度であり未解明の部分が残る。相関距離 $r \leq 5$ Åで $G(r)$ がピークをなしている領域は、ユニットセル内のPb-Cr、Pb-O間などの距離に関わるものであり、Fig. 5(c)においてもこの領域のフィットにまだ乖離があるのはCrやOイオン位置も局所的にはFig. 1(c)からずれているためと考えられる。

3.4 構造相関が遠方におよぶ局所的秩序構造に対するPDF解析

構造モデルを用いたPDF解析は局所構造の特徴を抽出しやすいという利点がある。一方で、 $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ 超格子のような遠方におよぶ相関の解析ではモデル構築が困難という問題がある。ここではどのように構造モデルを構築して解析を進めたかについて述べる。

局所構造モデルは、結晶解析結果の空間群からその部分群へと対称性を低下させて構築するのが一般的である。超格子構造を持つ部分群を用いれば、元の単位胞から格子を拡張させたモデルを自然に構築できる。しかし、 $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ のように大きな超格子に対しては適当な部分群が存在せず、通常法が適用できない。そこで通常法の考え方を一般化してモデル構築を行った。

通常法では部分群へと対称性を低下させることにより、i)等価サイトの非等価化とii)等価サイト配列に対する拘束条件の緩和を行い、構造モデルに周期平均構造にはない自由度を持たせている。我々はこれを模して、i)Pbイオ

ンの27サイトについてグループ分けを行い、ii)それぞれのグループについて変調の自由度を与えた。但し、部分群に依拠しないので、i)グループ分けおよびii)変調のそれぞれについて妥当なものを用意し、また、それらの組合せに対して網羅的に調べた。

Pbイオンサイトのグループ分けとしては、a)モデル(III)(Fig. 1(c))の3次元的な交互配列、つまり、NaCl構造状に互い違いに2グループのサイトに分ける場合に加えて、b)2次元的な交互配列、つまり、1次元カラムを市松模様状に束ねるようなパターンで2グループに分ける場合、および、c)1次元的に層状に互い違いに分ける場合の3種類を検討した。また、これらに加えてd)グループ分けせずすべてを同一グループとする場合も併せて検討した。変調については、[100]、[010]、[001]の3軸方向に対して、それぞれサイン波の縦波、或いは、横波の変調を割り当てたうえで、それらの縦波と横波の組合せについて網羅的に検討した。且つ、グループ分けと変調のそれぞれの種類の組合せについて網羅的に検討した。

結果として、モデル(III)の3次元的な交互配列のグループ分けと縦波型変調との組合せが最適であった訳だが、それ以外の組合せではモデル(II)(Fig. 1(b))を凌駕することもできず、それだけモデル(III)の妥当性を裏付けた。グループ分けとしては、1次元的な交互配列から2次元、3次元へと進めるにつれて最適化が進む一方で、すべてを同一グループとする場合は著しく不適であった。これにより、2種類の異種サイトが存在すること、および、それらが局所的にも互いに入り混じっていることが示された。変調としては横波でなく縦波を導入したときに著しく最適化が進んだ。つまり、隣接Pbイオン間距離に長短の差があるような配列であることが示された。また、 $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ よりも小さな格子を用いたモデルでは全く不適合であることも確認している。

4. PbCrO₃の電荷ガラスの構造的特徴とその背景

4.1 Pbイオン配列の構造的特徴

PbCrO₃の局所的秩序構造の特徴の一つは、3.1節で述べたように隣接Pbイオン間距離に長短が生じており、その長短が入り混じっている点である。

この特徴は、PbCrO₃と共通点の多いBiNiO₃を参照することで理解できる。まず、いずれの化合物も高压下でAサイトとBサイト間で電荷移動を伴う相転移を起こす¹³⁻¹⁵⁾。

- (Pb²⁺_{0.5}Pb⁴⁺_{0.5})Cr³⁺O₃ (常圧相、疎な構造、立方晶だが局所的には低対称、Fig. 6(a)) ↔ Pb²⁺Cr⁴⁺O₃ (高压相、稠密構造、立方晶、Fig. 6(b))
- (Bi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5})Ni²⁺O₃ (常圧相、疎な構造、三斜晶、Fig. 7(a)) ↔ Bi³⁺Ni³⁺O₃ (高压相、稠密構造、直方晶、

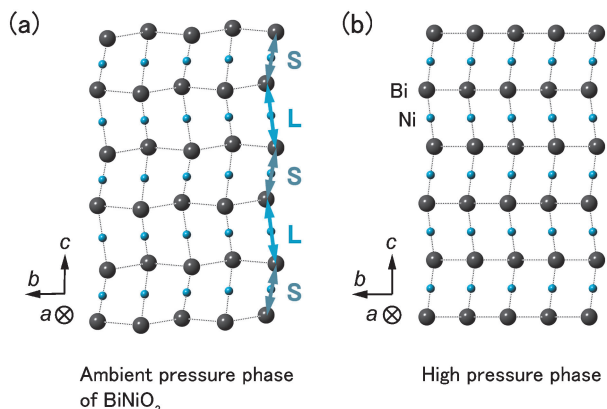


Fig. 7 Crystal structures of BiNiO_3 (a) in the ambient pressure phase (triclinic structure, space group: $P\bar{1}$) and (b) in the high-pressure phase (orthorhombic structure, space group: $Pbnm$). Both (a) and (b) are shown from the a -axis direction. Large gray and small blue spheres denote Bi and Ni ions, respectively. Oxygen ions are not shown. In (a), the long and short segments of the neighboring Bi-Bi distance alternate along the c -axis direction. The long (L) and short (S) segments are indicated by the blue and pale-blue double-headed arrows, respectively.

Fig. 7(b)

どちらの化合物も常圧相において、 A サイトで電荷分離が起こり、モル体積の大きい疎な構造をとるとともに低対称で複雑な原子配列が生じている。一方、高圧下では、 A サイトと B サイト間で電荷移動が起こり、 A サイトの電荷分離が解消されるとともに、稠密、且つ、単純な原子配列の構造へと相転移を起こす。そのときに大きなモル体積変化が生じ、 PbCrO_3 での体積変化率 $\Delta V/V$ は 9.8%⁵⁾、 BiNiO_3 では 2.5%¹³⁾ に及ぶ。この変化は BO_6 8 面体が、常圧相の Cr^{3+}O_6 および Ni^{2+}O_6 に比べて、高圧相の Cr^{4+}O_6 および Ni^{3+}O_6 では小さくなることに起因する。

高圧相が稠密構造である一方で、常圧相ではそれに比べて BO_6 8 面体が膨張しているため、 A サイト空間は広く疎になる。必然的に A サイトイオンは中心位置では不安定となり、中心からシフトするが、このシフトで形成される A サイトイオンの配列パターンが疎な構造の安定化を担っているということになる。常圧相で規則構造を持つ BiNiO_3 ではその特徴が明らかであり、隣接する Bi イオン間距離に着目すると長短が規則的に発生していることが分かる (Fig. 7(a))。高圧相では Bi イオンが等距離に配列するのに対して (Fig. 7(b))、常圧相では交互に長短が生じ、2 倍周期の縦波変調の長距離秩序が形成されている。 PbCrO_3 でも同様の現象が起こっており、高圧相では Pb イオンが等距離に配列するのに対して (Fig. 6(b))、常圧相では長短が組合された縦波変調の秩序が局所的ではあるものの形成されている (Fig. 6(a))。つまり、この縦波変調の秩序が疎な構造を安定化させていると考えることができる。

3.1 節で述べた Pb イオンの中心からの大きなシフト量は、それだけ A サイト空間が疎であることを示している。これは、稠密構造である高圧相に対して常圧相は約 10% もモル体積が大きくなっていることから理解できる。隣接 Pb イオン間距離の長短の差を示す距離分布も 3.4–4.2 Å と広い範囲に及ぶことが PDF 解析から明らかとなった。並行して行われた電子顕微鏡の観察でも分布範囲が 3.5–4.3 Å とよい一致を示して裏付けられた。

これらの Bi および Pb ペロブスカイト型酸化物では、サイト間電荷移動に伴う大きな体積変化を利用して、大きな負熱膨張係数を持つ材料の開発が進められている^{13–15)}。膨張構造における原子配列決定は今後の開発でも重要となる。

4.2 電荷ガラスに見られるフラストレーション

PbCrO_3 の局所的秩序構造では、 Pb^{2+} と Pb^{4+} とが ●○○のように交互に並んでいる (Fig. 1(c))。交互配列によって局所領域においても電荷のバランスが保たれている。その一方で、交互配列は 3 倍周期とは相容れないため、長周期構造は取りえない。 $3a_0 \times 3a_0 \times 3a_0$ の超格子において、 Pb^{2+} と Pb^{4+} の個数比は 14 : 13、或いは、その逆比であり、超格子の中で完全には電荷バランスがとれていない。よって、●○○タイプの超格子に加えて、○○○タイプのものも同数存在し、これらがランダムに配置されているものと考えられる。つまり、●○○○○●や●○○○○○、○○○○○○といった配列が混在した状態と考えられる。3 倍周期の枠組みに 2 種類のものを同数ずつ割当てするために必然的にフラストレーションが発生する状況であり、結果として電荷ガラスが生じている。

PbCrO_3 において長距離秩序が発達せず局所領域に留まっていることについては、高圧相との関係を BiNiO_3 と比較することから背景を伺うことができる。いずれの化合物も高圧合成で得られるため、まず高圧相が生成される。 BiNiO_3 の高圧相 (空間群: $Pbnm$) では、 NiO_6 8 面体の軸が GdFeO_3 歪型に互い違いに傾いた構造をとる。常圧相 (空間群: $P\bar{1}$) では対称性が大きく下がるものの、 NiO_6 8 面体の軸の傾き方などの構造の骨格は高圧相と変わらない^{13,14)}。Fig. 7(a), (b) のように両者ともに c 軸が異方性の大きな軸であり、常圧相ではこの方向に隣接 Bi イオン間距離の長短が発生する。1 軸異方性を持つ構造のため、その軸に沿って長短の秩序が現れている。一方、Fig. 6(b) のように PbCrO_3 の高圧相 (空間群: $Pm\bar{3}m$) は対称性が高く、 CrO_6 8 面体の軸に傾きがないなど、軸異方性のない構造である。且つ、 Cr^{3+} イオンではヤーン・テラー歪みが発生しないため、 CrO_6 8 面体自体に異方性を持つ要素がない。そのため、常圧相での隣接 Pb イオン間の長短構造は [100], [010], [001] の 3 軸いずれにも発生可能である。この事情に、上記の電荷のフラストレーションが相俟って、Fig. 6(a) のように長短が複雑に入り混じっ

た構造が発生したものと考えられる。

PbCrO₃の相転移は電荷ガラスの局所的秩序構造形成も含めて可逆的に起こる。高圧下のX線回折実験では、常圧相から高圧相への相転移に伴い、局所的秩序を示す散漫散乱の消失が観測される。ここから常圧に戻すと再び散漫散乱が発生し、局所的秩序構造の再形成が確認できる。しかしながら、常圧相は何らかの準安定状態であると考えられる。実際に体積の圧力依存性では通常の安定相には見られない性質が現れている。通常は加圧に従って体積圧縮率が小さくなる。一方、PbCrO₃の常圧相は加圧に従って体積圧縮率が大きくなる、つまり、圧力が高くなるにつれて軟らかくなるという異常な振舞いを見せる。これは電荷ガラス状態が反映された一つの結果であると考えている。

5. おわりに

本稿では、PbCrO₃という昔から知られていた物質が実は電荷ガラスという特異な状態を形成していた、ということを紹介した。PbCrO₃は十分に知られたものとされながらもその中に辻褄の合わない事柄も残されていた。このような不一致の背景には意外な事実が隠されているものと改めて認識させられた。月次だがこの例に限らず、数多の物質の中で既知とされながらも疑問が残るものは相当数あるだろう。そのようなときに、バルク試料からそのままナノスケールの局所構造を観察することが可能なPDF解析は役立つ手法の一つであろうと申し添えて結びとしたい。

謝辞

本研究は、東京工業大学東研究室の北條元博士（現九州大学）、中央大学の岡研吾博士、産業技術総合研究所の榑浩司博士および中村優美子博士との共同で行いました。本稿の研究の一部は、光・量子融合連携研究開発プログラム「エネルギー貯蔵システム実用化に向けた水素貯蔵材料の量子ビーム融合研究」の支援を受けて行いました。PDF解析にはソフトウェアPDFgetX¹⁶⁾およびPDFGUI¹⁷⁾を利用しました。また、本稿に関する実験はSPRING-8利用研究課題（課題番号2012A3701, 2012B3701, 2012B3782, 2013A3703）および日本原子力研究開発機構の施設供用

制度（課題番号：2012B-E13）による文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題（課題番号：A-12-AE-0008）として実施しました。

参考文献

- 1) W. L. Roth and R. C. DeVries: *J. Appl. Phys.* **38**, 951 (1967).
- 2) R. C. DeVries and W. L. Roth: *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 72 (1968).
- 3) B. L. Chamberland and C. W. Moeller: *J. Solid State Chem.* **5**, 39 (1972).
- 4) A. M. Arévalo-López and M. A. Alario-Franco: *J. Solid State Chem.* **180**, 3271 (2007).
- 5) W. S. Xiao, D. Y. Tan, X. L. Xiong, J. Liu and J. Xu: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107**, 14026 (2010).
- 6) R. Yu, H. Hojo, T. Watanuki, M. Mizumaki, T. Mizokawa, K. Oka, H. J. Kim, A. Machida, K. Sakaki, Y. Nakamura, A. Agui, D. Mori, Y. Inaguma, M. Schlipf, K. Z. Rushchanskii, M. Ležaić, M. Matsuda, J. Ma, S. Calder, M. Isobe, Y. Ikuhara and M. Azuma: *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 12719 (2015).
- 7) T. Egami and S. J. L. Billinge: *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*; Pergamon Press: Oxford, U.K. (2003).
- 8) K. Suzuya: *Radioisotopes*. **63**, 60 (2011).
- 9) T. Watanuki, A. Machida, T. Ikeda, A. Ohmura, H. Kaneko, K. Aoki, T. J. Sato and A. P. Tsai: *Philos. Mag.* **87**, 2905 (2007).
- 10) H. Kim, K. Sakaki, H. Ogawa, Y. Nakamura, J. Nakamura, E. Akiba, A. Machida, T. Watanuki and T. Proffen: *J. Phys. Chem. C* **117**, 26543 (2013).
- 11) T. Shobu, K. Tozawa, H. Shiwaku, H. Konishi, T. Inami, T. Harami and J. Mizuki: *AIP Conf. Proc.* **879**, 902 (2007).
- 12) P. J. Chupas, X. Qiu, J. C. Hanson, P. L. Lee, C. P. Grey and S. J. L. Billinge: *J. Appl. Crystallogr.* **36**, 1342 (2003).
- 13) M. Azuma, W. T. Chen, H. Seki, M. Czapski, S. Olga, K. Oka, M. Mizumaki, T. Watanuki, N. Ishimatsu, N. Kawamura, S. Ishiwata, M. G. Tucker, Y. Shimakawa and J. P. Attfield: *Nat. Commun.* **2**, 347 (2012).
- 14) 東正樹, 岡研吾: *日本結晶学会誌* **54**, 331 (2012).
- 15) 岡研吾, 東正樹: *放射光* **29**, 245 (2016).
- 16) X. Qiu, J. W. Thompson and S. J. L. Billinge: *J. Appl. Crystallogr.* **37**, 678 (2004).
- 17) C. L. Farrow, P. Juhas, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, T. Proffen and S. J. L. Billinge: *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 335219 (2007).

著者紹介



綿貫 徹

量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 関西光科学研究所 放射光科学研究センター 次長

E-mail: watanuki.tetsu@qst.go.jp

専門：固体物理学

【略歴】

1997年 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了，博士（理学）。1997-1999年 日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業研究プロジェクト 博士研究員。1999-2005年 日本原子力研究所放射光利用研究部 研究員。2005-2007年 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 研究員。2007-2012年 同研究副主幹。2012-2016年 同研究主幹。2016-2017年 量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 研究企画室 室長代理。2017年7月より，現職



町田晃彦

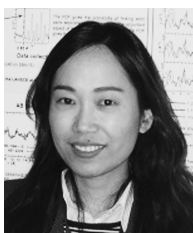
量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 関西光科学研究所 放射光科学研究センター 上席研究員

E-mail: machida.akihiko@qst.go.jp

専門：構造物性

【略歴】

2002年 名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻博士課程修了，博士（工学）。2002-2005年 日本原子力研究所放射光科学研究センター 研究員。2005-2011年 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 研究員。2011-2015年 同研究副主幹。2015-2016年 同研究主幹。2016年4月より，現職



Hyunjeong Kim

産業技術総合研究所 創エネルギー研究部門 水素材料グループ 主任研究員

E-mail: hj.kim@aist.go.jp

専門：固体物理学，構造物性

【略歴】

2007年 ミシガン州立大学物理・天文学科物理学専攻博士課程修了，博士（理学）。2007-2010年 ロスアラモス国立研究所 博士研究員。2010-2011年 産業技術総合研究所 博士研究員。2011-2012年 産業技術総合研究所 研究員。2012年10月より，現職



Runze Yu

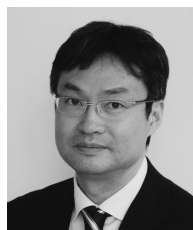
Associated Professor, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences

E-mail: yurz@iphy.ac.cn

専門：固体物理学

【略歴】

2012年 Ph. D. in Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences. 2012-2015年 東京工業大学応用セラミックス研究所 博士研究員。2015年 Research Associate, Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research. 2016-2017年 Research Associate, Condensed Matter Physics & Materials Science, Brookhaven National Laboratory. 2017年7月より現職



東 正樹

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロントティア材料研究所 教授

E-mail: mazuma@msl.titech.ac.jp

専門：固体化学，材料科学

【略歴】

1995年 京都大学理学研究所博士後期課程研究指導認定退学，博士（理学）。1995-2004年 京都大学化学研究所助手。2004-2005年 同助教授。2005-2010年 同准教授。2010-2016年 東京工業大学応用セラミックス研究所 教授。2017年4月より，現職



水牧仁一郎

(公財) 高輝度光科学研究センター 主幹研究員

Email: mizumaki@spring8.or.jp

専門：X線分光学，固体物理

【略歴】

1997年 東京大学工学系研究科博士課程修了，博士（工学）。1997年 高輝度光科学研究センター協力研究員。1998年 同研究員。2017年より現職。

A novel “Charge glass” state in a perovskite compound of PbCrO_3

Tetsu WATANUKI	Synchrotron Radiation Research Center, Quantum Beam Science Research Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan
Akihiko MACHIDA	Synchrotron Radiation Research Center, Quantum Beam Science Research Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan
Hyunjeong KIM	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST-West, Onogawa 16-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan
Runze YU	Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology 4259 Nagatsuta, Midori, Yokohama, 226-8503, Japan Present affiliation: IOP, CAS
Masaki AZUMA	Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology 4259 Nagatsuta, Midori, Yokohama, 226-8503, Japan
Masaichiro MIZUMAKI	Japan Synchrotron Radiation Research Institute 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

Abstract For almost 50 years, PbCrO_3 has been considered to be a typical perovskite oxide with a simple cubic structure. However, we recently found that it actually exhibits a novel “charge glass” state where Pb ions are disproportionated into Pb^{2+} and Pb^{4+} exhibiting short-range order on the scale within 20–30 Å. Atomic pair distribution function (PDF) analysis of the local PbCrO_3 structure via synchrotron x-ray total scattering data revealed that a rock-salt-type ordering of Pb^{2+} and Pb^{4+} gives rise to a complex arrangement of the long and short segments of neighboring Pb–Pb. This local atomic arrangement does not extend over a long range and it consequently leads to the charge glass state.