

# Co K 端 X 線吸収測定による BiCoO<sub>3</sub> の圧力誘起構造相転移の研究

渡邊拓海<sup>1</sup>, 石松直樹<sup>1</sup>, 圓山裕<sup>1</sup>, 水牧仁一朗<sup>2</sup>, 河村直己<sup>2</sup>, 岡研吾<sup>3</sup>, 東正樹<sup>3</sup>  
 大院理<sup>1</sup>, JASRI/SPring-8<sup>2</sup>, 東工大応セラ研<sup>3</sup>

## Introduction

**BiCoO<sub>3</sub>**

常圧相, 空間群  $P4mm$   
 $a = 3.728 \text{ \AA}, c = 4.718 \text{ \AA}$

高压相, 空間群  $Pbnm$   
 $a = 5.296 \text{ \AA}, b = 5.394 \text{ \AA}, c = 7.547 \text{ \AA}$

$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$   
 $d_{zx}, d_{yz}$   
 $d_{xy}$

- ペロブスカイト型構造
- PbTiO<sub>3</sub> に代わる強誘電体
- $P = 3 \text{ GPa}$  で構造相転移

▶ 常圧相

- 絶縁体
- 低圧相で非常に大きな構造歪み
- Co の酸素八面体の中心からのズレ
- Co はピラミッド型 5 配位
- Bi<sup>3+</sup> が不対電子対を有し, Bi-O 間で共有結合性がある
- Co<sup>3+</sup>( $d^6$ )  $S = 2$  の High Spin 状態
- 帯磁率  $\chi = 1.5 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$

▶ 高压相

- Co は反転対称性のある 6 配位
- 13% の体積減少
- 電気抵抗率の低下
- XES では  $S = 1$  の Intermediate Spin 状態

K. Oka *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 9438 (2010)

XES 測定結果

## Results & Discussion

**XANES の圧力変化**

BiCoO<sub>3</sub> Co K-edge XANES

Intensity (a.u.) vs Pressure (GPa)

pre-edge 強度の圧力変化

⇒ 可逆的な構造相転移

**Co の変位**

FEFF Simulation ⇒ pre-edge の消滅

pre-edge の消滅の原因は反転対称性の出現

高压相では酸素八面体の中心に Co が占有

z: Co の構造パラメータの z 成分 等方的に各原子を動かす。

z = 0.5711, z = 0.5

Co の反転対称性を徐々に改善 B, C, D の変化も再現

## Purpose & Experiment

- Purpose**
- X 線吸収スペクトルから BiCoO<sub>3</sub> の Co の占有位置, 反転対称性の有無を明らかにする。
  - 圧力誘起構造相転移に伴う吸収端のシフトの有無を調べ, Co の価数を決定する。
  - EXAFS 測定より, Co-O の結合距離を導出する。

**X 線吸収分光法 (XAS) 測定**

XANES 測定 ⇒ 吸収原子 Co の電子状態を反映  
 EXAFS 測定 ⇒ 吸収原子から放出された光電子が隣接原子によって散乱され, 光電子と干渉. 特定元素の動径分布関数 (RDF) を得ることが可能  
 解析には Athena, Artemis を使用

Co K 端 XANES : 7700 eV ~ 7770 eV  
 EXAFS : 7168 eV ~ 8598 eV

XAS スペクトル

**Diamond Anvil Cell**

圧媒体ダフニオイル 7373  
 ルビー蛍光シフト法により圧力測定  
 単結晶ダイヤモンド (SCD) ではなく, ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) を使用  
 ⇒ glitch-free な測定が可能

試料は東京工業大学応用セラミックス研究所の東教授, 岡特任助教から提供

T. Irifune *et al.*, Nature **421**, 599 (2003)  
 N. Ishimatsu *et al.*, J. Synchrotron Rad. **19**, 768 (2012)

Diamond Anvil Cell

**SPring-8 BL39XU**

SPring-8 BL39XU 概略図

温度  $T = 300 \text{ K}$

**Co 価数の評価**

BiCoO<sub>3</sub> と参照試料の吸収端

⇒ 相転移前後で Co の価数は +3 価に近い

**EXAFS 測定**

EXAFS スペクトル

EXAFS 振動

動径分布関数

EXAFS スペクトルの振動成分をフーリエ解析して動径分布関数を導出した。  
 中性子回折で得られた構造を初期値として fit  
 Co-O 結合距離が常圧相ではそれぞれ異なっていることに対して, 高压相ではほぼ等距離であり酸素八面体の中心に Co が占有。

Co-O の結合距離 (Å)

## Conclusion

- BiCoO<sub>3</sub> の XANES スペクトルの pre-edge 領域の peak 構造の消滅が Co の中心対称性の出現に因るものであることを明らかにした。
- 相転移前後で Co の Spin 状態は  $S = 2$  から異なる Spin 状態に変化するが, 価数は +3 価 ( $d^6$ ) に近い価数を保つ。
- EXAFS 測定より, 常圧相では Co-O のピラミッド型 5 配位を反映した RDF が得られ, 高压相では 6 つの Co-O がほぼ等距離に配位した RDF が得られた。