PbCrO₃の電荷ガラス状態における不均質構造と圧力誘起体積変化



Fig. 1 (a) HAADF-STEM 像(挿入図:電子回折図形), (b) 高分解能 HAADF-STEM 像.

ペロブスカイト型酸化物 PbCrO₃は,絶縁体-金属転移を 伴う10%に及ぶ圧力誘起体積変化が生じることで注目を集 めている物質である. PbCrO₃ は室温で立方晶構造(空間群 Pm3m)を有するが,局所的には Pb²⁺0.5Pb⁴⁺0.5CrO₃の価電 子状態をとり,Pb²⁺と Pb⁴⁺の短距離秩序構造から成る電 荷ガラス状態であるとことが明らかとなった⁽¹⁾.本研究で は,電子回折法,暗視野法,高分解能 TEM 法および HAADF-STEM 法を用いて,PbCrO₃における不均質構造 および電荷ガラス状態での局所構造について調べた.その結 果,電子回折図形中に立方晶構造に起因するハローパターン が存在する(Fig.1(a)挿入図).また,Fig.1(a)で示す HAADF-STEM 像中には,筋状の明暗のコントラストが観 察された.このコントラストの起因を明らかにするために, 大阪府立大学工学研究科 森 茂生 東レリサーチセンター 久留島康輔



Fig. 2 (a) 原子分解能 HAADF-STEM 像, (b) 強度プロファ イル. (オンラインカラー)

高分解能 HAADF-STEM 観察を行い,ナノスケールで非晶 質構造と結晶化領域が共存していることを明らかにした (Fig. 1(b)).さらに,原子分解能 HAADF-STEM 観察と 原子分解能 EDX マッピングにより,Pb²⁺ が立方晶位置か らシフトしたオフセンター位置に存在しており(Fig. 2),こ のオフセンター位置へのシフトが,電子回折図形に円形状の 散漫散乱を与えることが明らかとなった.このようなナノス ケールでの不均質構造や Pb²⁺ のオフセンター位置へのシフ トが起こることが,10%に及ぶ圧力誘起体積変化と相関し ていることがわかった.

文 献

- (1) R. Yu et al.: J. Am. Chem. Soc., 137 (2015), 12719–12728.
- (2) K. Kurushima, W. Yoshimoto, Y. Ishii, S. W. Cheong and S. Mori: Jpn. J. Appl. Phys., 56(2017), 10PB02.

(2018年8月31日受理)[doi:10.2320/materia.58.87]

Inhomogeneous Structures and Pressure-induced Volume Change in Charge-glass State of PbCrO₃; Shigeo Mori and Kousuke Kurushima Keywords: *diffuse scattering, HAADF-STEM, charge-glass state* Observation method: STEM, ED

TEM specimen preparation: ion milling

TEM utilized: JEM-ARM200F (200kV)