

磁性強誘電体 PbVO_3 の 2GPa での正方晶→立方晶構造転移

Temperature induced tetragonal-cubic phase transition

at 2 GPa in a magnetic ferroelectric PbVO_3

東 正樹^{A,B}、BELIK Alexei A.^{B,A}、齊藤高志^A

Masaki Azuma, Alexei A. Belik, Takashi Saito

^A 京都大学化学研究所、^B 科学技術振興機構 さきがけ研究

^AInst. Chem. Res., Kyoto Univ., ^BJST-PRESTO

次世代メモリ材料として期待される磁性強誘電体の候補物質として、 PbVO_3 の高圧合成に成功した。 V^{4+} の酸化状態は不安定で、常圧下では昇温に伴って V^{5+} の $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ に酸化されてしまうため、強誘電体転移に伴う正方晶→立方晶転移は観察されない。2GPa の圧力下で測定することにより、ペロブスカイト相を安定化し、この正方晶→立方晶転移を観察することに成功した。

Perovskite PbVO_3 as a candidate magnetic ferroelectric was prepared by means of high pressure synthesis at 6 GPa. Since V^{5+} state is unstable, PbVO_3 is oxidized to $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ and thus, tetragonal to cubic structural transition corresponding to the ferroelectric transition is not observed at ambient pressure. Application of a high pressure of 2GPa stabilized the perovskite phase and the tetragonal to cubic transition was observed by powder X-ray diffraction.

本文

磁性と強誘電性の共存する化合物は、次世代メモリ材料などへの期待から、現在精力的に研究されている。強誘電性は反転対称の無い構造に伴う性質であるから、磁性と強誘電性の共存する化合物を探索する手っ取り早い手段は、共有結合性が強く、空間的に張り出した $6s^2$ 孤立電子対を持つ $\text{Bi}^{3+} \cdot \text{Pb}^{2+}$ を、遷移金属元素と組み合わせることである。前者に構造歪みを、後者に磁性を担わせようというわけである。こうした観点から Bi,Pb-3d 遷移金属ペロブスカイトの探索を行ったところ、 PbVO_3 を合成するこ

とに成功した¹⁾。BL02B2 の大型デバイシェラカメラを用いた粉末構造解析の結果、この物質は図 1 に示すような正方晶の PbTiO_3 型構造を持つことが分かった。室温で $a=3.80391(5)$ Å、 $c=4.67680(8)$ Å であるから、正方晶歪みの大きさを表す c/a は 1.229 と、代表的な強誘電体である PbTiO_3 ($c/a=1.064$) よりさらに大きい。このため、点電荷を仮定した分極の計算（結晶を等方的なイオンの集まりとし、理想位置からの変位と電荷の積を計算）では、 $101 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ という非常に大きな値が見積もられる（同様に計算した PbTiO_3 の分極は $57 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）。結晶構造の特

微は、酸素の作る 8 面体の中心からの V^{4+} の変位が大きく、8 面体と言うよりは、ピラミッド型の配位になっていることである。同様のピラミッド型の配位は $(VO)_2P_2O_7^{2-}$ などでも見られるので、これは V^{4+} の特性を反映していると思われる。残念ながらこの大きな歪みのため、抗電場も大きく、粉末焼結体試料を用いた測定では、分極の反転は観測されていない。また、酸化されて $Pb_2V_2O_7$ になる 600K 以下では、強誘電転移に伴う立方晶への構造変化も観測されていない。しかしながら、圧力下で測定することでペロブスカイト相が安定化され、正方晶への転移を観察することができた。図 2 は SMAP-2 で測定した 2GPa の圧力下の粉末 X 線回折パターンである。実験は白色光モードで行い、 2θ は 4.5 度に固定した。室温の回折パターンには、正方晶の 101 と 110 反射が独立に観測されているが、673K 以上ではこれらは 1 つになっている。これは、正方晶から立方晶への構造転移が起こったことを示している。

$PbTiO_3$ と違い、 V^{4+} はスピン 1/2 を持っているので、 $PbVO_3$ は磁性体でもある。しかしながら磁化率、比熱の温度変化には、磁気転移に対応する異状は見つかっていない。だとすれば 600K 以上に T_N をもつ反強磁性体だと判断するのが普通だが、ESR、NMR の測定では磁気秩序を確認することはできなかった。この化合物の磁性については、さらなる研究が必要である。

Reference

- 1) A. A. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa and M. Takano, *submitted to J. Am. Chem. Soc.*
- 2) M. Azuma, T. Saito, Y. Fujishiro, Z. Hiroi, M. Takano, F. Izumi, T. Kamiyama, T. Ikeda, Y. Narumi and K. Kindo, *phys Rev.B*, **60**, 14 (1999) 10145-10149

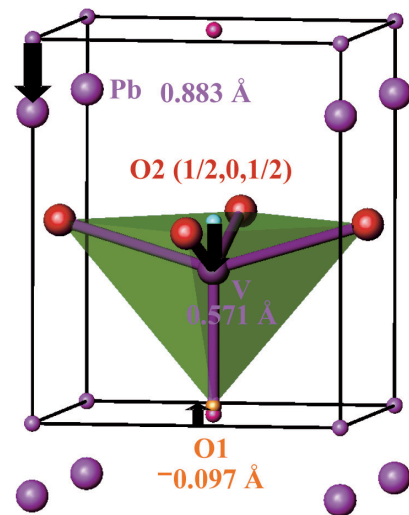


図 1 BL02B2 の大型デバイシェラーカメラを用いた粉末構造解析で決定した $PbVO_3$ の結晶構造。101 $\mu C/cm^2$ の分極を持つ $PnTiO_3$ 型構造である。

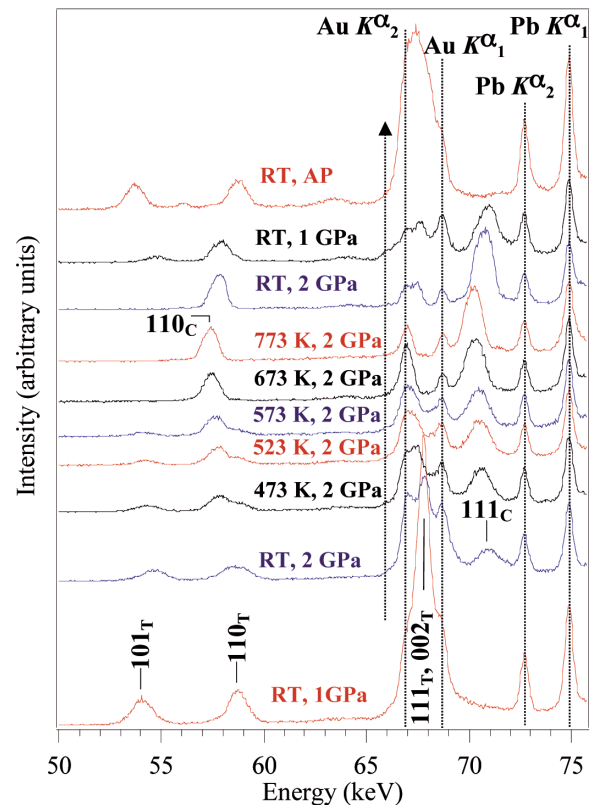


図 2 SMAP-2 を用いて測定した $PbVO_3$ の 2GPa での粉末回折パターン。