

京都大学化学研究所 D2 岡 研吾

課題番号：2007B1674

利用ビームライン：BL02B2

課題名：MEM解析による  $\text{PbVO}_3$  における巨大強誘電歪みの起源解明

## 目的及び研究背景

近年、磁性と強誘電性を併せ持つ磁性強誘電体が次世代メモリー材料、センサー材料への応用の期待から注目を集めている。 $\text{PbVO}_3$  もその磁性強誘電体の一つである。 $\text{PbVO}_3$  は高圧合成によって見つかった新しいペロブスカイト化合物であり[1,2]、この物質は代表的な強誘電体である  $\text{PbTiO}_3$  と同じ結晶構造を持ち、原子座標からは、それを超える  $101 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  もの分極が期待できる(Fig.1a inset). また、 $\text{V}^{4+}$  のイオンを持つことから、その  $d^1$  電子による磁性も期待できる。しかしながら、良質な試料の合成が難しく、その本質的な磁性には謎の部分が多かった。

我々はこの  $\text{PbVO}_3$  の単結晶試料を高圧水熱条件を用いて、BL14B1 で得られた高圧X線回折パターンから合成条件を最適化することにより、単結晶を成長させることに成功した。得られた結晶試料を用いて、磁化率の測定を行ったところ、この  $\text{PbVO}_3$  の磁性が 200K 付近に低次元磁性体に特有のブロードな極大を持つ低次元的なものであることを見出した[3]。これは三次元的なペロブスカイト構造からは予想できない物性であった。また、その高温展開法を用いた磁化率の解析により、その磁性が単純な二次元ハイゼンベルグ正方格子ではなく、 $J_1$ - $J_2$  モデルで説明できるフラストレートした磁性であることを見出した(Fig.1).

この低次元磁性の原因については、磁性を担う  $\text{V}^{4+}$  イオンの  $d^1$  電子配置によるものと考えられる。BL02B2 の粉末回折データで決定した構造パラメータに基づいて行われたバンド計算では、 $\text{V}^{4+}$  イオンが酸素にピラミッド型に配位されることで  $3d$  軌道の縮退が解け、 $d_{xy}$  軌道のエネルギーが下がる、という結果が示されている[4]。すなわち、 $d^1$  電子配置の  $\text{V}^{4+}$  を持つ  $\text{PbVO}_3$  では、 $d_{xy}$  軌道のみが電子で占有され、その軌道秩序のために低次元磁性を示すと考えられる。つまり、この低次元磁性の観測は  $\text{PbVO}_3$  における  $d$  電子の軌道秩序の間接的な証明であると言える。

そして、この軌道秩序を用いて  $\text{PbVO}_3$  の巨大な正方晶歪みの起源も説明できる。対称中心を持つヤーンテラー歪みにおいて軌道縮退が解ける場合、 $t_{2g}$  軌道は  $d_{xy}$  と縮退した  $d_{yx}, d_{zx}$  の二つに分かれる(Fig 2a)。縮退した  $d_{yx}, d_{zx}$  の二つの軌道のほうがエネルギーが低いため、このとき  $d^1$  電子はこの縮退した軌道を占有すると考えられる。対して、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンの持つ  $6s^2$  孤立電子対によってもたらされると考えられる対称中心を持たない  $\text{VO}_5$  のピラミッド型の配位においては、 $d$

軌道の軌縮退が解けて、 $d_{xy}$  軌道のエネルギーが 5 つの  $d$  軌道の中で最も低くなる(Fig. 2b). 逆に言えば、 $d^1$  電子を持つ  $V^{4+}$  ではピラミッド型の配位を取り軌道縮退を解くことにより系のエネルギーを下げる事が可能であるため、よりこのピラミッド型の配位が安定となり、その結果として巨大な正方晶歪みを安定化すると考えられる.

また、立方晶の  $PbVO_3$  を想定したとき、正八面体の配位において 3 つの  $t_{2g}$  軌道は縮退すると考えられる(Fig.2c). このとき  $d^1$  電子は縮退した  $t_{2g}$  軌道を占有し、同じ立方晶のペロブスカイトである  $SrVO_3$  と同様に金属的な導電性を示すと予測できる. 実際、室温での高圧粉末 X 線回折実験(BL14B1)において圧力 3GPa における正方晶から立方晶への構造相転移が観測されており、またそれに伴う金属絶縁体転移も見られている[1]. この実験事実は  $V^{4+}$  の持つ  $d^1$  電子が巨大な正方晶歪みに寄与しているという説を支持するものである.

しかし、これまでの実験結果において一つの大きな課題があった. それは、これらの実験結果は全て  $d^1$  電子の軌道秩序の存在を間接的に証明するものであり、直接的に軌道秩序を観察したわけではないということである. そこで我々は電子密度を直接的に観測できる粉末 X 線回折パターンを用いた MEM 解析に注目し、直接的に  $d^1$  電子の軌道秩序を可視化してみせることを試みた.

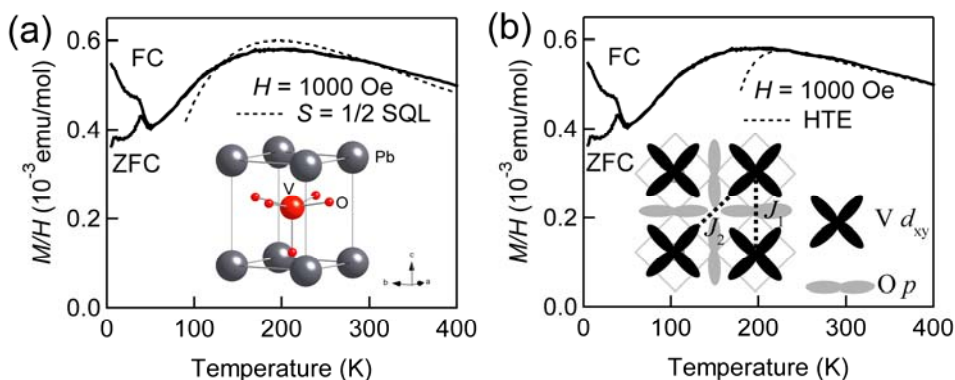


Fig.1  $PbVO_3$  単結晶の磁化率の温度変化.

- (a)  $S = 1/2$  二次元正方格子ハイゼンベルグモデルでフィッティング (inset:  $PbVO_3$  の構造)
- (b) 高温展開法でフィッティング (inset:  $ab$  面における磁氣的相互作用)

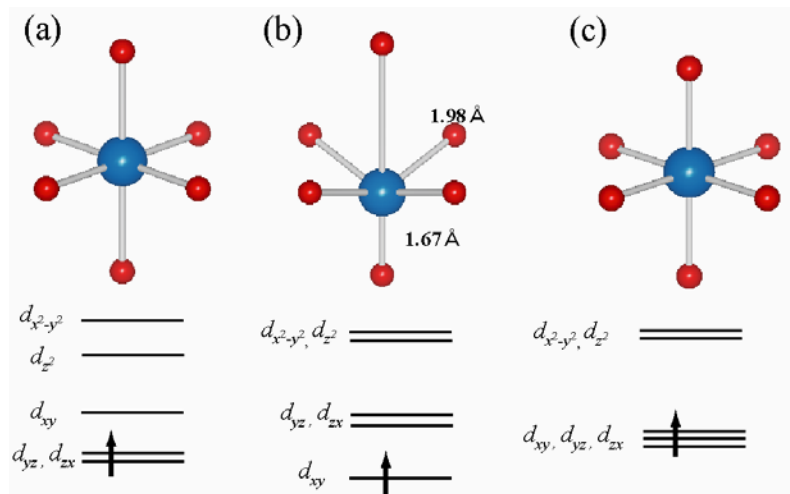


Fig.2  $d$  軌道のエネルギー準位.

(a)ヤーンテラー歪み, (b)ピラミッド型配位, (c)正八面体配位

#### 実験・解析手法

粉末X線回折データを用いてMEM解析を行うには、強い強度と高い解像度が不可欠である。そのためには大型デバイシェラーカメラを用い、輝度の高い放射光を用いたBL02B2での粉末X線回折実験が非常に望ましい。

本実験では、育成に成功した結晶試料を粉砕することで良質の粉末試料を用意、MEM解析によって、 $d_{xy}$ 軌道のみが電子で占有された、一種の軌道秩序を可視化、確認することを目的として行った。

#### 実験結果及び考察

波長  $0.42 \text{ \AA}$  のX線を用いて、強い強度と高い解像度を持つX線回折パターンを温度  $90 \text{ K}$  で取ることに成功した。得られたパターンをリートベルト解析することにより、 $R_{wp} = 3.81 \%$ 、 $R_1 = 0.96\%$ まで結晶構造因子を最適化した(Fig.3)。そして、リートベルト解析を元にMEM解析を行い、電子密度の可視化を行った。

その結果、電子密度に  $c$  軸に垂直な鏡面反射のようなものが見られ、本来原子のないはずの位置にも電子密度が現れてしまった(Fig. 4)。

単結晶X線回折実験における振動写真において、スポットがぼやけていたことから、この  $\text{PbVO}_3$  単結晶は twin になっていると考えられる。これは  $6 \text{ GPa}$  の圧力で結晶成長させた後の減圧過程において、立方晶から正方晶へ構造相転移を起こすためであると推測できる。単結晶を粉末に砕いた試料においてこのような現象が起こった原因は定かではないが、おそらくは  $\text{PbVO}_3$  結晶試料の微細なドメイン構造が関係しているものと考えられる。

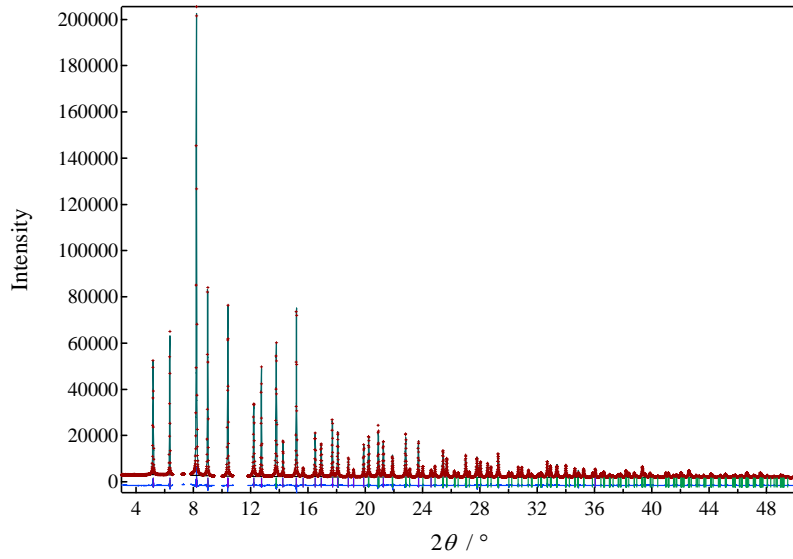


Fig.3 PbVO<sub>3</sub>の放射光X線回折パターンとリートベルト解析.  
赤点は測定データ, 黒実線は計算結果, 緑のティックはピーク位置, 青い実線は残差曲線を示している.

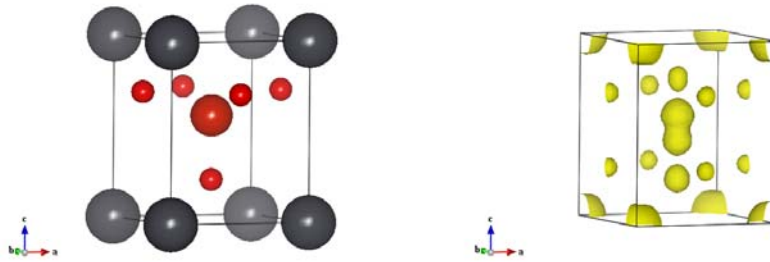


Fig.4 PbVO<sub>3</sub>の結晶構造 (左) と MEM 解析から求めた電子状態密度 (右).

- [1] A. A. Belik, *et al.*, Chem. Mater. (2005) 17, 269.
- [2] R.V. Shpanchenko, *et al.*, Chem. Mater. (2004) 16, 3267.
- [3] K. Oka *et al.*, Inorg. Chem., in press.
- [4] Y. Uratani *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. (2005) 44, 7130.