

マルチフェロ候補物質 TeMnO_3 , TeCoO_3 , TeNiO_3 の精密構造解析 Precise structure determination of multiferroics candidates TeMnO_3 , TeCoO_3 and TeNiO_3

龍 文有, 東 正樹, 島川祐一
Youwen Long, Masaki Azuma, Yuichi Shimakawa

京都大学化学研究所
Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.

放射光X線粉末回折を用い、マルチフェロイクスとして期待される TeMO_3 ($M=\text{Mn, Co, Ni}$) の構造解析を行った。 TeNiO_3 が Ni が二つのサイトに分かれた $P2_1/n$ の空間群を持つ単斜晶相であることを新たに見いだした。強誘電相である $\text{Pna}2_1$ 空間群を持つ GdFeO_3 型構造を期待したが、そうした転移を観測することはできなかった。

The crystal structures of multiferroics candidates TeMnO_3 , TeCoO_3 and TeNiO_3 were determined by synchrotron X-ray powder diffraction expecting the transition to polar $\text{Pna}2_1$ structure. The structures of TeMnO_3 and TeCoO_3 were centrosymmetric GdFeO_3 type down to 90 K. TeNiO_3 had a monoclinic $P2_1/n$ symmetry, but no indication of charge disproportionation was found.

キーワード：マルチフェロイクス、構造相転移

背景と研究目的： 強誘電性と磁性が共存するマルチフェロイクス材料は、次世代多値メモリ材料やセンサー材料として注目を集めている。我々はこれまでAサイトに Bi^{3+} , Pb^{2+} を含む材料に注目して研究を行ってきた。これは、 $6s^2$ の孤立電子対によって強誘電歪みを安定化し、Bサイトの遷移金属の磁性と共存させるためである。一方 Te^{4+} も同様に $6s^2$ 孤立電子対を持つが、Teペロブスカイトの研究は、強磁性体として注目された TeCuO_3 をのぞいてほとんど行われていない。

TeMO_3 としては $M=\text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$ の合成の報告が1976年に行われているが、このときはAサイトが遷移金属、BサイトがTeと報告されている。そこで、 TeCuO_3 以外化合物についても構造解析を行い、TeがAサイトを、MnがBサイトを占めることを確かめる。また、 TeMO_3 を強誘電体としてとらえる研究はこれまで存在しなかった。代表的な強誘電ペロブスカイトである BaTiO_3 、 PbTiO_3 ではAサイトイオンが大きくBサイトイオンが小さくて、トレランスファクターが1を超えることで $P4mm$ の正方晶歪みが起きている。これに対し、 TeMO_3 では Te^{4+} が小さく、 GdFeO_3 型の歪みが生じているためである。しかしながら最近、 GdFeO_3 型であっても CdTiO_3 が $T_c=50\text{K}$ の強誘電体であることが見いだされている。この際、結晶の空間群は Pnma から $\text{Pna}2_1$ へと低下する。また、 BiInO_3 は室温で強誘電性相

である。 Te^{4+} も Bi^{3+} と同じく $6s^2$ の孤立電子対を持つので、 TeMO_3 が強誘電体である可能性は高い。実際、我々の TeMnO_3 試料について、200Kで誘電率の異状を観察している。そこで、 TeMnO_3 、 TeCoO_3 、 TeNiO_3 、そして参照物質として非磁性の TeZnO_3 について、高分解能の放射光粉末X線回折 (SXRD) 実験で $\text{Pna}2_1$ への対称性の低下を調べた。

実験： 試料はキュービックアンビル型高压合成装置を用い、6GPa 1000°C で合成した。得られた試料から沈降方で粗大粒子を取り除いた後、0.2mmのキャピラリーに詰めた。X線回折パターンはBL02B2の大型デバイシェラーカメラを用いて測定した。波長は0.77337 Åである。リートベルド解析にはGSASを用いた。

結果、および、考察： Fig. 1 に TeMnO_3 のX線回折パターンを示す。斜方晶 Pnma の空間群を持つ GdFeO_3 型を仮定して構造を精密化することができた。誘電率で異状が見られた200K以下の低温である90Kまで測定を行ったが、 $\text{Pna}2_1$ への対称性の低下は見られなかった。このことから、200Kの異状は強誘電転移ではないことが分かる。 TeCoO_3 も同様の結果であった。一方 Fig 2 の TeNiO_3 は、室温で $a=7.49805$, $b=5.95475$, $c=5.21074$, $\beta=90.0169$ の単斜晶 $P2_1/n$ の結晶構造を持っていた。こ

れは YNiO_3 と同じ Ni が 2 サイトある構造だが、Ni1 サイトと Ni2 サイトのボンドバレンスサムはそれぞれ 1.72 と 1.88 で、 YNiO_3 で見つかっているような明確な電化不均化は観測されなかった。

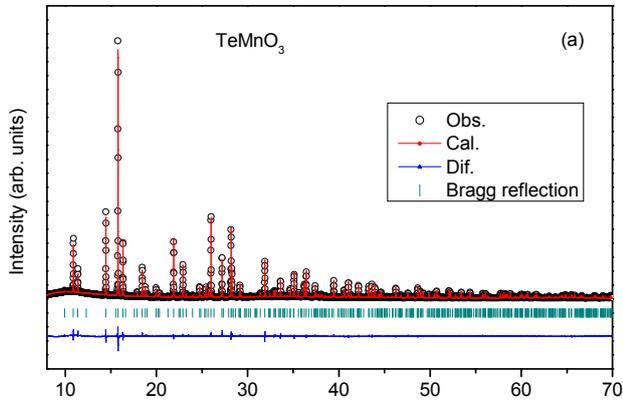


Fig.1 SXR D pattern of TeMnO_3

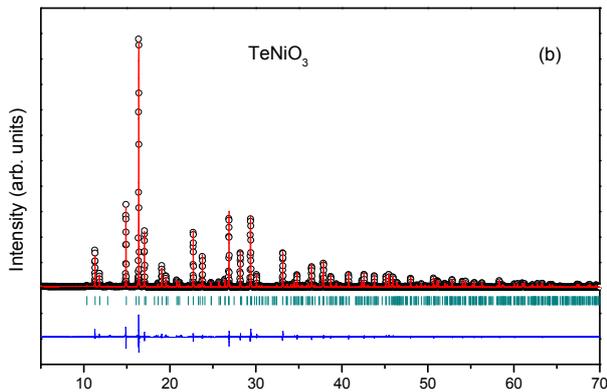


Fig. 2 SXR D pattern of TeNiO_3

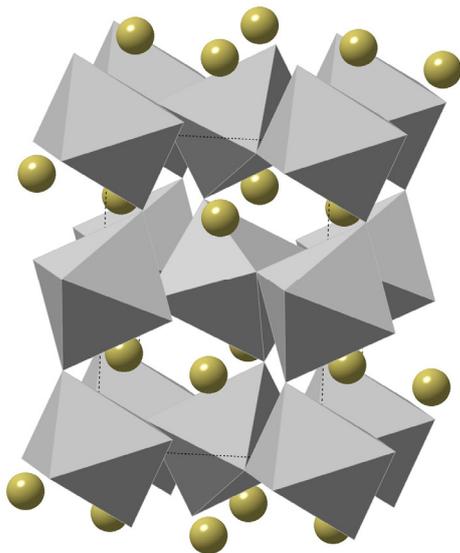


Fig. 3 Crystal structure of TeNiO_3 .

Fig. 3 に TeNiO_3 の結晶構造を示す。 YNiO_3 等、他のニッケルペロブスカイトと比べ、非常に大きく歪んでいることが分かる。これは Te の孤立電子対の働きによる物と思われる。また、参照物質として合成した TeZnO_3 の回折パターンは、 $a=7.96$, $b=5.26$, $c=13.07$, $\beta=101$ の単斜晶で指数づけすることができた。この物質についても構造を決定し、Te-O の配位環境を明らかにし、B サイトのイオンが変わることによって、Te-O がどのように影響を受けるのかを調べる必要がある。

今後の課題： 今後はまだ決定できていない TeZnO_3 の結晶構造を調べ、B サイトイオンの変化に対する結晶構造の移り変わりを明らかにしたい。

参考文献

- 1) K. Kohn, K. Inoue, O. Horie, S. Akimoto, J. Solid State Chem., **18** (1976) 27.