

# 原子対相関関数 (atomic Pair Distribution Function : PDF) を用いた 結晶性物質の局所構造解析

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門

樹神克明、飯久保智 (現東北大 WPI)、  
社本真一

## 1. はじめに

「PDF 解析」という手法は、従来は結晶周期性の短いアモルファスや液体などに適用されてきたものである。これらの物質ではその周期性の長さによって回折パターンにあらわれるピークは広がってしまうので、逆格子空間の情報だけでこれを解析するのは難しい。そこで回折パターン  $S(Q)$  (正確には回折データを原子数およびその散乱長で規格化した散乱関数) を以下の式を用いてフーリエ変換する。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int Q[S(Q) - 1] \sin Qr dr$$

こうして得られる原子対相関関数 (PDF)  $G(r)$  は、大雑把な言い方をすれば、ある原子から  $r$  だけ離れた位置に存在する原子の数、あるいは確率を示す。これは実空間の関数であり、周期性に依存しないので、完全な結晶周期性をもたない物質についてもその構造を議論することが可能である。そこで最近では有限の周期性しかもち得ないナノ粒子の構造解析にも適用されている<sup>1-3)</sup>。

その一方で最近では強相関電子系と呼ばれる物質群のバルク結晶内に存在する局所的な構造ひずみの観測にもこの手法が用いられている<sup>4-6)</sup>。バルク結晶性物質の場合にはもともとシャープなブラッグピークが存在するために、局所構造歪みによるブロードな散乱は見落とされがちである。しかし回折データから試料からの寄与のみを取り出して、それを PDF に変換してやれば、局所構造歪みを見落とすことはない。そのような研究例として飯久保が中心になって行った巨大負熱膨張物質  $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ <sup>6)</sup>、樹神が中心になったマルチフェロイック物質  $\text{BiMnO}_3$ <sup>4)</sup> についての研究結果を紹介する。

## 2. 巨大負熱膨張物質 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$

$\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$  は逆ペロブスカイトと呼ばれる結晶構造 (図 1) をもつ。まず (Cu, Ge) サイトが立方体を形成している。そして通常のペロブスカイト構造とは「逆に」遷移金属である Mn 元素が八面体を形成し、その中心に N 元素が存在する。理研の竹中らは  $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$  が  $x \sim 0.5$  の組成において室温付近で非常に大きな負の熱膨張率をもつことを発見した<sup>7)</sup>。負の熱膨張とは、通常物質が温度上昇によって体積が膨張するのとは逆に、体積が収縮する

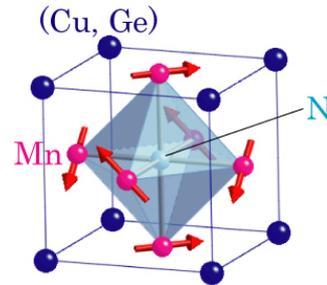


図 1  $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$  の結晶構造と磁気構造

ことを意味する。よって例えば負の熱膨張率をもつ物質を通常物質と混ぜることにより、温度による体積変化を制御した材料をつくることができる。そのためこの物質は基礎物理だけでなく、応用上も興味もたれている。

この物質の負熱膨張のもとになっているのは磁気体積効果である。これは金属磁性体が温度下降によってその磁気モーメントが長距離秩序をもつと同時に体積膨張が生じる現象のことである。この系についてみると、 $x \sim 0.15$  付近の試料では約 150K で反強磁性長距離秩序が生じ、それにともない温度に対して非常に急激な体積膨張が生じる。 $x$  を増加させていくと、磁気転移温度は増大するとともに体積膨張が温度に対して緩やかになっていく。そして  $x \sim 0.5$  の組成で約 270K から 350K という広い温度範囲で約  $-2 \times 10^{-5}/\text{K}$  という、これまでの物質で最高の負熱膨張係数が実現される。この磁気体積効果は少なくとも  $x \leq 0.7$  の組成までは生じることが確認されている<sup>7)</sup>。我々はこの系についてまずは中性子粉末回折実験、核磁気共鳴実験を行った。その結果、磁気体積効果が観測される試料では、①全温度領域で結晶構造は立方晶を保ちさらに図 1 に矢印で示すような反強磁性磁気構造をとること<sup>8)</sup>、②体積膨張と秩序磁気モーメントの成長の温度依存性がよく対応していることがわかった<sup>6,9)</sup>。

上の結果から、この物質では  $x$  を変えても結晶構造および磁気モーメントの配列は変化せず、磁気モーメントの成長の温度変化にのみ変化が生じていることがわかる。そこで我々は Cu を Ge で置き換えることによって生じるであろう構造の歪みに着目した。我々はこの系の局所構造を調べるために、ロスアラモス国立研究所の全散乱装置 NPDF を用いて粉末回折実験を行い、得られた回折データから PDF を導出

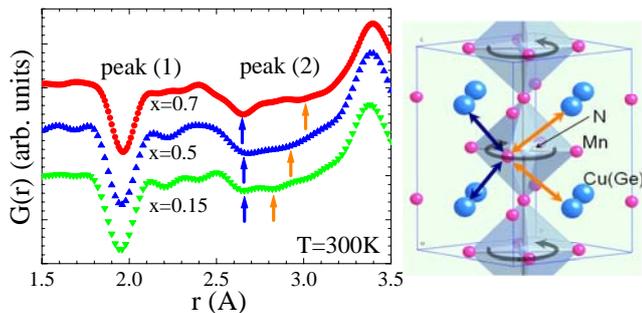


図2  $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$  で得られた PDF とこれから予想される局所構造歪み

した (図2左)。1.9 Å 付近の下向きのピーク(1)は Mn と N の相関を表し、2.8 Å 付近のピーク(2)は Mn 同士および Mn と Cu (Ge) の相関の足し合わせを表す。ピーク(1)は1本で鋭いものの、ピーク(2)は矢印のように2つに分裂してみえる。前者は Mn 八面体はその形を保っていること、後者はそれが右図に示すように回転して Mn-Cu (Ge) 間距離に長短が生じたことを示す。この Mn 八面体の回転は平均の構造としては観測されないことから、周期性をもたない局所的な構造歪みであることがわかる。さらに図中の矢印からわかるように、 $x$  が大きく昇温による体積収縮が緩やかな試料ほど Mn-Cu (Ge) 間距離の長短の差が大きい、すなわち Mn 八面体の回転が大きいこともわかった。この結果、従来考慮されてこなかった局所構造歪みが磁気体積効果の緩和に大きく関係していることが明らかになった。

### 3. マルチフェロイック物質 $\text{BiMnO}_3$

マルチフェロイック物質とは強磁性と強誘電性とが共存した物質である。基礎物性としてはこのような複数の分極が共存するメカニズムに、応用面では磁場 (電場) によって電気分極 (磁気分極) を制御できることから新しいデバイス材料として興味もたれ、現在さかんに研究が行われている<sup>10)</sup>。 $\text{BiMnO}_3$  もこのような物質のひとつとしてこの 10 年ほどの間研究が行われてきた。この系はペロブスカイト構造をもつが、高温から空間群  $Pbnm$  の正方晶に歪んでいる。そして 770K 付近で単斜晶へと構造相転移を示す<sup>11)</sup>。このとき空間群は  $C2$  となり<sup>12)</sup>、反転対称性が失われることによって強誘電性を示す<sup>13)</sup>。そして約 110K で強磁性磁気秩序が生じ、これ以下の温度域では強誘電性と強磁性が共存するマルチフェロイック状態になる<sup>14,15)</sup>。

さてこの系の結晶構造については上記のように考えられてきたわけだが、最近になって A. A. Belik らによって結晶構造の再検討がなされた<sup>16,17)</sup>。それによると 300K での粉末中性子回折パターンは  $C2$  より対称性の高い空間群  $C2/c$  でよく記述できる<sup>16)</sup>。し

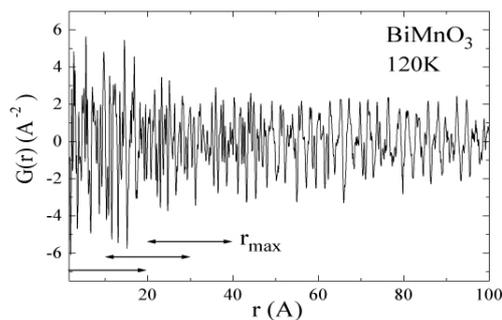


図3 120K で得られた  $\text{BiMnO}_3$  の  $G(r)$

かし  $C2/c$  は反転対称性をもつので強誘電性はもちえない。そこで電子線回折によってより詳細に結晶対称性を調べてみると、非常に弱いながらもやはり  $C2$  の対称性に対応するブラッグスポットが観測された。しかし同時に  $C$  面心対称性を破るような弱くブロードな反射も観測された<sup>17)</sup>。我々はこれらの結果から、 $\text{BiMnO}_3$  では以下のことが生じていると予想した。この系の平均構造は反転対称性の破れは弱いながらも空間群  $C2$  で記述できる。しかしこの平均構造は  $C$  面心対称性が破れた  $P2_1$  あるいは  $P2$  で記述される微小なドメインから構成されている。ただしこれが平均構造とならないのは (すなわちブラッグスポットにならないのは)、微小ドメインの  $C$  面心対称性の破れ方が一種類でなく、複数種類のドメインが存在するためと考えられる。実際にこのような状態が生じているかどうかを調べる目的で、我々は粉末全散乱装置 NPDF を用いて得られた回折データを対相関関数に変換し、構造解析を行った<sup>4)</sup>。

図3に120Kで得られた  $\text{BiMnO}_3$  の対相関関数  $G(r)$  を 100 Å まで示す。このデータから実際に  $P2_1$  あるいは  $P2$  の対称性をもつ微小なドメインが存在するかどうかを調べる。その際問題になるのは微小ドメインの大きさである。ドメインサイズより大きい距離での原子対相関は当然ドメイン間をまたがったものになるから、ドメイン内の構造を調べるにはドメインサイズより十分小さい距離  $r$  までのデータで解析を行う必要がある。逆にドメインサイズより十分

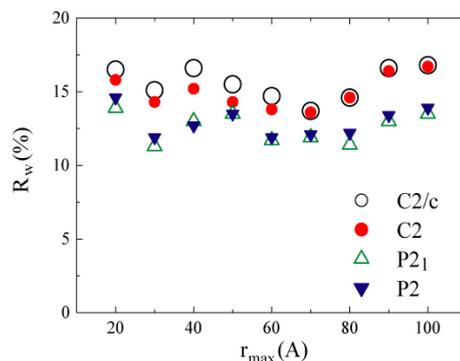


図4 boxcar refinement で得られた  $R$  因子の  $r_{\text{max}}$  依存性

大きい  $r$  領域での原子対相関は多数のドメインからの寄与を平均したものになるので、これは平均構造を反映する。よってこのような微小ドメインがある場合には解析するデータの距離を変えることによりドメイン内構造から平均構造にわたる結晶構造、さらにドメインサイズの設定が可能である。ここでは図3に示すように20Åの範囲でその最大距離  $r_{\max}$  を10Åずつずらしながら  $G(r)$  のフィッティングを行った (boxcar refinement と呼ばれる)。フィッティングの際にはここまで名前の挙げた  $C2/c$ 、 $C2$ 、 $P2_1$ 、 $P2$  の4種類の空間群を用いた。このような解析を  $20 \leq r_{\max} \leq 100$  Å について行って得られた  $R$  因子の  $r_{\max}$  依存性を図4に示す。まず  $C2/c$  と  $C2$  を比べてみると、後者の方が対称性が低いためにフィッティングパラメータが2倍近く多いにもかかわらず、得られた  $R$  因子にはほとんど違いがないことがわかる。しかしさらに対称性の低い  $P2_1$ 、 $P2$  の場合 (このときフィッティングパラメータの数は  $C2$  の約2倍になる) には前者と比べて明らかに  $R$  因子は小さくなっており、さらにその傾向が  $r_{\max}=100$  Å までみられる。このことからやはり  $P2_1$  あるいは  $P2$  の対称性をもつドメインが存在していること、さらにそのドメインサイズは100Åより十分大きいことがわかった。

上記の結果から図3に示した  $G(r)$  は低対称ドメイン内の構造をみていると考えてよいから、すべての  $r$  のデータを用いて構造解析を行った。空間群  $P2_1$  および  $P2$  で得られたフィッティング結果を図5に示す。カラーで色分けしてもわかりにくいほど、両者とも同様に実験結果を再現できている。 $R$  因子はそれぞれ15.2%、15.1%である。次に最初に考えた推測に立ち戻り、異なる  $C$  面心対称性の破れをもつドメインについて考えた。もっとも簡単に思いつくのは、上の解析で得られた構造と比べて、逆方向に原子が  $C$  面心の位置からずれたドメインである。そのようなドメインの構造パラメータを用いて  $G(r)$  を計算したところ、上記の値とほとんど等しい  $R$  因子が得られ、そのようなドメインも存在し得ることがわ

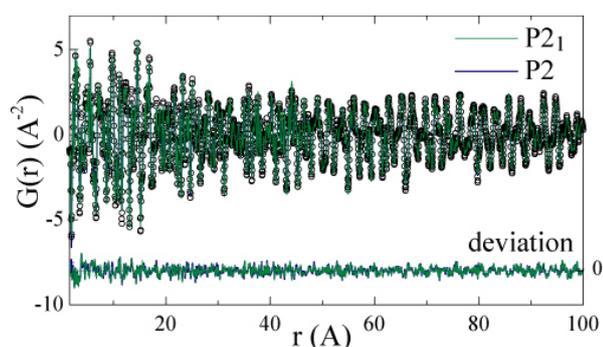


図5  $P2_1$  (緑線) および  $P2$  (青線) を用いてフィッティングした結果

かった。これらの結果から以下の結論が得られた。この系は空間群  $P2_1$  あるいは  $P2$  のドメインの集合体から成っており、そのドメインサイズは100Åより十分大きい。しかし  $C$  面心対称性の破れ方が異なるドメインが最低でも2種類、ランダムに存在しているために、回折データでみえる平均構造は  $C2$  の対称性をもつように「見える」ということである。

## 謝 辞

ここで紹介した研究のうち、負熱膨張物質については竹中康司氏 (理研、名大工)、高木英典氏 (理研) および瀧川仁氏 (東大物性研)、またマルチフェロイック物質については Alexei Belik 氏、室町英治氏 (ともに物材機構) との共同研究です。これらの方々に感謝いたします。またこれらの共同研究は、物材機構、理研及び原子力機構の三機関で2006年12月に締結した「量子ビームテクノロジーの先導的研究開発に関する研究協力協定」の次世代機能性材料に向けた量子複雑現象の解明を目的とした研究の一部として行われました。

## 文 献

- 1) V. Petkov *et al.* Phys. Rev. B 69 (2004) 85410.
- 2) M. Gateshki *et al.* J. Phys. Chem. B108 (2004) 14956.
- 3) S. Iikubo *et al.* to be submitted.
- 4) K. Kodama *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 124605.
- 5) X. Qiu *et al.* Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 177203.
- 6) S. Iikubo *et al.* Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 205901.
- 7) K. Takenaka and H. Takagi, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 261902.
- 8) S. Iikubo *et al.* Phys. Rev. B 77 (2008) 020409(R).
- 9) K. Kodama *et al.* to be submitted.
- 10) 例えば T. Kimura *et al.* Nature 426 (2003) 55.
- 11) T. Kimura *et al.* Phys. Rev. B 67 (2003) 180401.
- 12) T. Atou *et al.* J. Solid State Chem. 145 (1999) 639.
- 13) A. Moreira dos Santos *et al.* Solid State Commun. 116 (2002) 49.
- 14) F. Sugawara *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. 25 (1968) 1553.
- 15) E. Ohshima *et al.* Solid State Commun. 116 (2000) 73.
- 16) A. A. Belik *et al.* J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 971.
- 17) T. Yokosawa *et al.* Phys. Rev. B 77 (2008) 024111.