研究論文

Bi_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃ における電荷秩序と孤立電子対効果若崎 翔吾¹, 西久保 匠¹, 酒井 雄樹^{2,1}, Hena Das¹, 東 正樹^{1,2*}¹ 東京工業大学大学院フロンティア材料研究所, 〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259.² 神奈川県立産業技術総合研究所, 〒243-0435 海老名市下今泉 705-1.**Charge Ordering and Lone Pair Effect in Bi_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃**Shogo WAKAZAKI¹, Takumi NISHIKUBO¹, Yuki SAKAI^{1,2}, Hena DAS¹ and Masaki AZUMA^{1*}¹ Materials and Structures Laboratory, Tokyo Tech, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan.² Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology, 705-1 Shimoimaizumi, Ebina 243-0435, Japan.

Received September 4, 2019; Revised October 17, 2019; Accepted; October 17, 2019

ABSTRACT

Mn perovskite oxides with half-integer valence (3.5+) exhibit charge ordering (CO) that is the origin of intriguing properties such as the colossal magnetoresistance effect. Although CO melts below the room temperature in most of the compounds, Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ preserves the CO state up to 475 K. It is such explained that 6s² lone pair of Bi stabilizes the charge ordering. 6s² lone pair has a steric activity and disturbs the electron transfer through the Mn-O-Mn bond. In this study, we replaced Sr by Pb with 6s² lone pair, and investigated the properties of Bi_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃ in order to clarify the contribution of 6s² lone pair to the CO. Synchrotron XRD measurement clarified the presence of superlattice structure originating from CO and orbital ordering (OO) up to 500 K. The CO state was preserved up to 550 K, much higher than Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃. It is confirmed that increase in the fraction of ions with lone pair at the A site of Mn perovskite makes the CO state stable.

KEY WORDS

charge ordering, orbital ordering, Mn perovskite, lone pair, DFT calculation, high pressure synthesis

1 緒 言

A サイトに 3 価の希土類元素と 2 価のアルカリ土類金属元素を半分ずつ持つ Mn ペロブスカイトにおいて、平均価数 3.5 の Mn が 3 価および 4 価に分かれて秩序化する電荷秩序が報告されており、その性質が精力的に研究されてきた¹⁾。これらの系が示す超巨大磁気抵抗効果は、磁気センサーなどへの応用が期待されている。

例えば La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ (LCMO) においては、低温での電荷・スピン・軌道の 3 つの秩序形成が報告されている²⁾。LCMO は、150 K 以下では電荷と軌道が秩序化した構造（空間群：*P2₁/m*, $a \approx \sqrt{2}a_p$, $b \approx 2\sqrt{2}a_p$, $c \approx 2a_p$, a_p は単純ペロブスカイトの格子定数）を持ち、外部磁場により電荷秩序を破壊すると絶縁体金属転移を示す。しかしながら、150 K 以上では軌道秩序、電荷秩序が順次融解するため、室温ではこの超巨大磁気抵抗効果が起こらず、応用が困難であった。

2001 年、A サイトに孤立電子対を有する Bi³⁺ を持つ Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ (BSMO) において、電荷秩序融解温度が 525 K と、室温を大きく超える事が報告された³⁾。A サイトの孤立電子対が、電荷秩序に伴う Mn 八面体の格子ひずみを安定化したと考えられている。また、BSMO の Sr²⁺ を、Bi³⁺ と同様に孤立電子対を有する Pb²⁺ で置換した Bi_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃ の高圧下での合成も報告されているが、室温以上での物性測定及び電荷秩序の有無の検証はされていない⁴⁾。本研究では、Pb²⁺ の孤立電子対によって電荷秩序が安定化され、転移温度が向上する事を期待して、Bi_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃ の第一原理計算による検討と、高圧合成試料を用いた詳細な構造・物性評価を行った。その結果、BSMO を超える 550 K まで電荷秩序が維持されることがわかった。

2 試料及び実験方法

本研究では、Bi_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃ の安定構造の評価及び孤立電子対の寄与を検証するため、DFT 計算の手法を用いて構造最

* Corresponding author, E-mail: mazuma@msl.titech.ac.jp

適化を行った。計算には VASP コードを用い、ポテンシャルには PBE 汎関数を導入した。強相関電子を近似する DFT + U 法を用い、Mn の U の値を 3.9 eV とした。これらの条件で、報告されている BSMO の構造モデルの Sr 位置を Pb で置換し、構造最適化を行った。

Bi_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃ の高压合成は、Bi₂O₃、PbO、PbO₂、Mn₂O₃ (いずれもレアメタリック社製、純度 99.9% 試薬) を原料として行った。Bi₂O₃ については、水酸基や炭酸基の影響を取り除くために、300°C で 12 時間乾燥させたものを用いた。これらの原料を目的組成に対して化学量論比で秤量し、メノウ乳鉢で良く混合した。この混合物を直径 3.6 mm、高さ 5 mm の金カプセルに封入し、キュービックアンビル型高压合成装置を用いて 6 GPa、1000°C の条件で 30 分熱処理を行って、多結晶焼結体試料を得た。

300 K から 600 K までの高温での放射光 XRD (SXRD) パターンを、SPring-8 BL19B2 ビームラインに備え付けられた大型デバイシェラカメラ (ステップ間隔: 0.01 Å) を用いて測定した。入射ビームの波長は $\lambda = 0.420111$ Å に単色化して用いた。リートベルト解析による結晶構造の精密化にはソフトウェア RIETAN-FP⁵⁾ を用いた。

電気伝導度を測定するため、高压合成した試料を円柱状に加工し、表面を紙やすりで鏡面になるまで研磨した。その後 5 mA、30 分の条件で金スパッタリングを施し、表面上に 4 つの Au 電極を形成した。エポキシ硬化性銀ペーストを用い、電極上に直径 0.1 mm の銅線を接着させ、150°C で 30 分焼成した。試料を ProboStat 炉にセットし、4 端子法を用いて室温 ~ 550°C の範囲で連続的に電気伝導度を測定した。測定にはソースメーター (KEITHLEY 2450) を用いた。

3 結果および考察

Fig. 1 (a) に DFT 計算により得られた安定構造を示す。Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ は室温では空間群 $Pnma$ をもつ $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$ の構造だと報告されていたが、Bi_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃ について本計算で b 軸方向に単位格子を拡張して構造最適化を行ったと

ころ、Fig. 1 (a) に示す様に、Mn⁴⁺ が a 軸方向に反平行に変位した空間群 $P2_1/m$ 、 $\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 2a_p$ の構造が得られた。格子定数は $a = 5.65536$ Å, $b = 11.17987$ Å, $c = 7.71118$ Å, $\beta = 90.3566^\circ$ であった。この計算から Mn³⁺ と Mn⁴⁺ の電荷秩序が安定して存在することが示唆された。また同時に Mn³⁺ は 3d⁴ 電子状態で Jahn-Teller 活性を持つため、 b 軸方向に dz² 軌道が秩序化して、Mn³⁺ 八面体が交互に伸長方向を変えて配列している軌道秩序が見られた。この両秩序に伴い Mn⁴⁺ 八面体が反平行に変位するため、単位格子が b 軸方向に 2 倍になる。同様の b 軸に沿って軌道秩序を示す構造は、La_{0.333}Ca_{0.666}MnO₃ において報告されている⁶⁾。

Fig. 1 (b) に VESTA⁷⁾ を用いてシミュレーションした XRD パターンを示す。軌道秩序に伴い、 $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$ の単位格子に対し、(1 1/2 0), (1 0 1), (1 1/2 1) の 3 つの特徴的な超格子ピークが低角側に現れることが予測された。

Fig. 2 (a) は高压合成で得られた多結晶試料の 300 K における SXRD パターンの Rietveld 解析結果である。SXRD パターンは DFT 計算で求められた単斜晶 (空間群 $P2_1/m$) の安定構造を用いて良く再現され、格子定数は $a = 5.566$ Å, $b = 11.129$ Å, $c = 7.569$ Å であった。精密化された構造パラメータを Table 1 に、結晶構造を Fig. 2 (b) に示す。DFT 計算では各サイトに 1 つの元素のみ配置できるため Bi, Pb を秩序化した構造を得たが、構造解析の結果より、Pb/Bi1, Pb/Bi2, Pb/Bi3, Pb/Bi4 サイトの Bond-Valence-Sum (BVS)⁸⁾ がそれぞれ +2.180, +1.972, +2.073 +2.310 と差がなく、A サイトは秩序を形成しないことが示された。また計算で予測された低角側の超格子ピークも確認された。これは室温においても軌道秩序・電荷秩序を有していることを示しており、BSMO と同様に安定した電荷・軌道秩序構造を持つことが分かった。Mn1 サイトと Mn2, Mn3 サイトは岩塩型に配列しており、BVS が +3.588, +2.990, +3.058 であることから、Mn1 が 4+, Mn2, 3 が 3+ である事が確認された。Mn³⁺-O-Mn³⁺ 角は 151.643°, Mn⁴⁺-O-Mn⁴⁺ 角は 149.872°, Mn⁴⁺-O-Mn³⁺ 角は 154.636° と大きく歪んでおり、バンド幅が狭く局在状態を安

Fig. 1 (a) Crystal structure optimized by DFT calculation and (b) Simulated SXRD super reflections originating from orbital ordering.

Fig. 2 (a) Experimentally refined crystal structure with OO and CO at 300 K and (b) Result of Rietveld analysis at 300 K.

定化する構造となっていることが予想される。A サイト-酸素間距離は最も短い所で 2.263 Å, 長い所で 3.308 Å と大きく異なっている。これは A サイトの Bi/Pb が有する空間異方性を持つ孤立電子対が特定の方向の酸素との結合を妨げ、歪んだ構造を安定化しているからであると考えられる。

Fig. 3 (a) に超格子ピークの温度変化の様子を示す。これらのピークはメインピークの 1/1000 程度の強度であった。室

温付近から 500 K の範囲では超格子ピークが確認されたが、それ以上の温度域では消失していた。500 K までは軌道秩序が維持されていることを示しており、BSMO の 475 K を超える結果が得られた。525 K から 550 K での構造を Fig. 3 (b) に示す。Mn³⁺ の軌道秩序の消失に伴い、単位格子が b 軸方向に 1/2 の大きさとなっているが、Mn³⁺/Mn⁴⁺ の電荷秩序は残っているため、単斜晶構造 ($P2_1/m$) を取っている。さらに 575 K 以上では Fig. 3 (b) の直方晶構造 ($Pnma$) へと構造転移し、電荷秩序も消失していた。電荷秩序系では、A サイトのイオン半径が小さいほど Mn のバンド幅が狭くなり、秩序が安定される傾向が知られているが、Bi/Pb はイオン半径が大きいためこの傾向には当てはまらないため、この秩序の安定性向上は Sr への Pb 置換によるものであり、孤立電子対が軌道秩序を安定化するという仮説を支持している。

Fig. 4 に格子定数の温度依存性を示す。軌道秩序が維持されていた 300 K から 500 K の温度域では c 軸方向に縮んだ構造を取っている。これは Mn-O-Mn 角が小さく、酸素八面体が大きく傾斜しているためである。Fig. 4 から、軌道秩序が融解した 525 K 以上では c 軸のひずみが急激に緩和していることが分かる。同様の秩序融解に伴う格子定数変化は、BSMO においても確認されている³⁾。

Fig. 5 に焼結体試料の抵抗率の温度依存性を示す。全体として温度上昇に伴い抵抗率が減少する半導体的な挙動を示した。単調減少傾向にあるが、500 K 及び 590 K 近傍で傾きに変化がみられた。これらの温度はそれぞれ構造解析でわかった軌道秩序の融解、電荷秩序の融解に対応している。500 K において、軌道秩序の融解と同時に c 軸方向のひずみが緩和し始め、Mn³⁺-O-Mn³⁺ 及び Mn⁴⁺-O-Mn⁴⁺ 角が 180° に近づき、バンド幅が広がった結果、抵抗率がより減少し始めたと考えられる。また、590 K 以降の電荷秩序が融解したと考えられる相においても金属的な挙動は示さず、昇温に伴い抵抗率

Table 1 Crystallographic Parameters of Bi_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃ at RT Refined from synchrotron XRD Pattern.

atoms	site	g	x	y	z	U_{iso} ($\times 10^{-2} \text{ \AA}^2$)
Mn1	4f	1	0.4870	-0.0054	0.2440	1.370
Mn2	2c	1	0	0	1/2	0.633
Mn3	2a	1	0	0	0	0.904
Bi/Pb1	2e	1	0.0105	1/4	0.25140	1.328
Bi/Pb2	2e	1	-0.0083	1/4	0.7478	2.156
Bi/Pb3	2e	1	0.5120	1/4	0.0075	1.088
Bi/Pb4	2e	1	0.4911	1/4	0.5047	0.951
O1	4f	1	0.2038	-0.0382	0.3637	1.582
O2	4f	1	0.2114	0.0429	0.1216	1.624
O3	4f	1	0.7060	0.4752	0.1278	0.477
O4	4f	1	0.2994	0.0202	0.6241	1.868
O5	2e	1	1.0367	1/4	0.4808	4.333
O6	2e	1	0.5414	1/4	0.7796	2.132
O7	2e	1	0.4711	1/4	0.2785	2.618
O8	2e	1	-0.0347	1/4	0.9694	2.794

Space group $P2_1/m$, (No. 11), $V = 468.9866(5) \text{ \AA}^3$. R values (%): $R_{wp} = 7.158$, $R_B = 2.013$, $R_f^2 = 11.677$

Fig. 3 (a) Temperature dependence of superlattice peaks. (b) *P2₁/m* structure at 525 K with CO only and *Pnma* structure at 575 K without OO and CO.

Fig. 4 Temperature dependence of lattice parameters.

Fig. 5 Temperature dependence of resistivity.

は減少した。Mn は平均価数の 3.5 価を取っているものの、Bi/Pb の孤立電子対は存在しており、Mn-O-Mn 結合角が小さく、バンド幅が狭くなっているため、高温域でも金属的な挙動を示さないのだと考えられる。A サイトに孤立電子対を有する Mn ハーフドープペロブスカイト化合物は、高い電荷秩序の安定性を有するが、孤立電子対により誘起される構造歪みが大きいと、外部磁場による金属-絶縁体転移や巨大磁気抵抗効果の発現は困難であると考えられる。

4 結 言

本研究では、Mn ペロブスカイト化合物における電荷秩序への孤立電子対の影響を検証するため、A サイトに孤立電子対を持つ Bi_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃ の DFT 計算および高压合成を行った。DFT 計算より、Mn³⁺ の d_{z^2} 軌道が Jahn-Teller 歪を引き起こし、ストライプ状の軌道・電荷秩序構造を持つことが導かれた。合成した試料の SXRD パターンには軌道秩序由来の超格子ピークが観測され、室温で電荷・軌道秩序を形成していることが明らかとなった。昇温すると、525 K で軌道秩序の融解が観測された。さらに 575 K で電荷秩序の融解が示唆

されたが, 金属-絶縁体転移は観測されなかった。これは, 孤立電子対による Mn-O-Mn 結合の折れ曲がりが大きいためだと考えられる。

文 献

- 1) C. N. R. Rao, A. Arulraj, A. K. Cheetham, B. Raveau: J. Phys.: Condens. Matter, **12** (2000) R83-R106.
- 2) S. Mori, C. H. Chen, S. -W. Cheong: Nature, **392** (1998) 473-476.
- 3) J. L. García-Muñoz, C. Frontera, M. A. G. Aranda, A. Llobet, C. Ritter: Phys. Rev. B, **63** (2001) 064415.
- 4) I. O. Troyanchuk, M. K. Karpuk, O. S. Mantyskaya, H. Szymczak: Crystallography Reports, **49** (2004) 626-630.
- 5) F. Izumi, K. Momma: Solid State Phenom., **130** (2007) 15-20.
- 6) P. G. Radaelli, D. E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong, M. Marezio: Phys. Rev. B, **59** (1999) 14440.
- 7) K. Moma, F. Izumi: J. Appl. Cryst., **44** (2011) 1272-1276.
- 8) I. D. Brown: The Chemical Bond in Inorganic Chemistry, Oxford University Press (2002).