

共鳴 X 線散乱で見つけた誘電体

池田 直 助高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1

要旨 三角格子希土類鉄混合原子価酸化物 RFe_2O_4 について、共鳴散乱により鉄イオンの電荷秩序構造をたしかめた。その結果この物質は、電子の規則配列に起源を持つ強誘電体であることが判った。

強誘電体は一度電圧を加えると、電圧を取り去った後も結晶が持つ電気分極が変化せず、結晶表面の電荷信号を保ち続ける性質がある。この性質を利用し電子デバイスに広く応用されている。強誘電体の性質の主たる起源は一对の陽イオンと陰イオン原子が、双極子を持つ対称に位置が変位していることにある。

強誘電体の放射光研究は、イオン変位に伴う局所構造の変調を観測することや、あるいは変位の消長にともなう構造相転移の観測などに主力がある。一方共鳴散乱実験は、イオンが持つ電子の励起状態での電荷数や対称性の情報を引き出す手法であり、強相関電子系によく用いられる手法という印象がある。本文はちょうどその境界領域的な実験の紹介であり、共鳴散乱による電荷秩序構造の決定と、それから導かれる双極子状の電子配列が強誘電性を現す、という報告である。この結果この物質はイオン変位ではなく、電子の規則配列による超格子構造によって現れる強誘電体であることが判ったので紹介したい¹⁾。

ここで述べる RFe_2O_4 ($R=Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) は三角格子面の積み重なった希土類鉄層状酸化物である²⁾。この物質は酸素欠損量 δ の量によって物性が大きく変化する。Fig. 1 に RFe_2O_4 の結晶構造を示す。三角格子を形成する希土類と鉄イオンが交互に積層している。三角格子の位置は 3 種類あって各イオンはそれぞれ対応する位置にありそれを a, b, c で表している。各陽イオン層の間に酸素三角格子層があり、また鉄イオンにはほぼ同じ平面に三角格子を形成する酸素イオンがある。このため鉄イオンは酸素 5 配位になっている。鉄イオンの三角格子層は二枚ずつ積層し、これを便宜上 w 層と呼ぶことがある。この鉄三角格子層の同一のサイトには、同数の Fe^{2+} と Fe^{3+} が存在する。

三角格子上の同数の Fe^{2+} と Fe^{3+} について考える。平均価数 $Fe^{2.5+}$ から考えた場合、 Fe^{2+} と Fe^{3+} はそれぞれ、電子の過剰（負電荷）、欠損（正電荷）に当たる。このため電子が局在傾向にある場合、相互に隣接配置することがエネルギー的な利得となる。その結果三角格子上の反強磁性 Ising Spin と類似な電荷間相互作用のフラスト

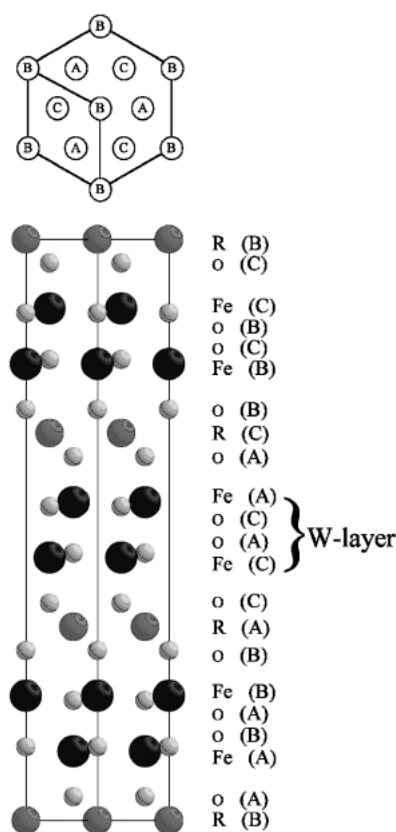


Fig. 1 RFe_2O_4 の結晶構造。高対称状態では $R-3m$ の対称を取るが、この図は Hexagonal で書いている。三角格子を積層する位置は、a, b, c の 3 通りがあり、それを上部の六角形に示している。C 軸方向に積層する各イオンの三角格子は abc を付けて区別している。鉄イオンが二枚積み重ねる位置を、W-layer と呼んでいる。

レーションが起こると考えられる。この様子を Fig. 2 に示す。Fig. 2a は、三角格子上の電荷がその周囲にある電荷と相互作用する様子を描いたものである。この相互作用 j を負においた場合（正電荷と負電荷が隣り合いたい場合）、系全体としてどのような波数が安定になるか、2a の相互作用をフーリエ変換し逆空間にプロットしたのが Fig. 2b である。図には対応する実空間単位格子と逆空間単位格子

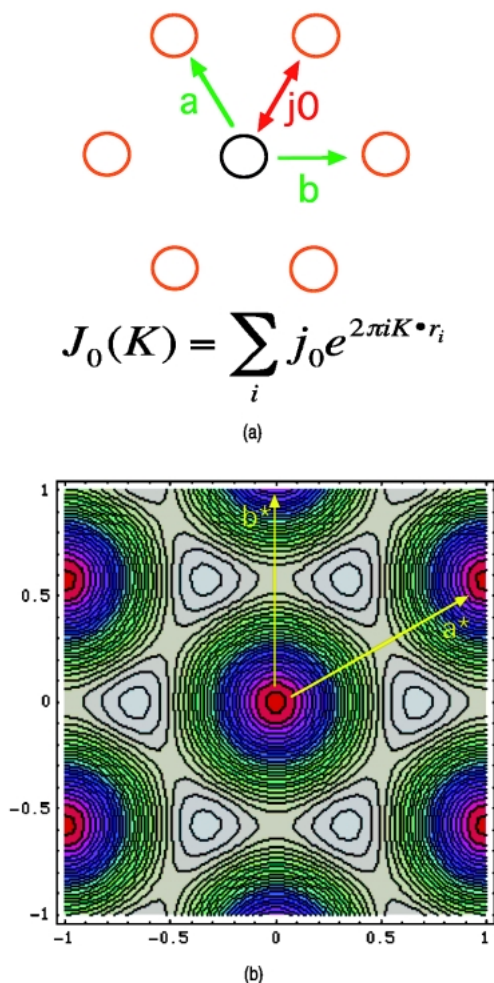


Fig. 2 三角格子上的電荷のフラストレーションを示す図。(a)最近接相互作用 j_0 ($J < 0$) を考える。(b)相互作用の大きさを逆空間にプロットしたもの。(1/3 1/3)に相当する位置に極小ができる。

を示してある。Fig. 2b で (1/3 1/3) に極小が現れ、三角格子内で(110)方向に3倍周期の電荷の波が立てばエネルギー的に安定であることが判る³⁾。

これから、電荷のフラストレーションのために三角格子平面内、110方向に3倍に広がった Fe^{2+} と Fe^{3+} の超格子構造が出現することが予想される。このような電荷の超格子構造の確認には共鳴 X 線散乱実験が最適である^{4,5)}。

共鳴散乱実験は、イオンの電子が内殻順位から非占有外殻順位へ叩き上げられるエネルギーレベルに相当する X 線がイオンに入射する際、その固有の吸収過程を利用する実験である。どのイオンがどのようなエネルギーで固有の吸収をするかは、広く調べられている。たとえば佐々木テーブル (<http://lipro.msl.titech.ac.jp/scatfac/scatfac.html>) に記述がある⁶⁾。

イオンの X 線吸収端付近での吸収スペクトルの詳細な構造を調べることで、注目するイオンの隣接配位の情報や、イオンの電子占有状態に関する情報を得ることができる。そういった実験は吸収による実験であるが、ここでは

それに“直交”する吸収端を利用した回折実験について説明する。

回折実験は、並進対称を持つ原子(結晶)からのブラッグ散乱の信号強度を観測する。回折点の強度 I は、構造因子 F の二乗で表される。構造因子 F の式には、散乱の起源となる原子の位置の情報と、原子が X 線をどれだけ反射することができるかを表す量、原子散乱因子 f を含む。 f は基本的には原子が持つ電子数に比例する。

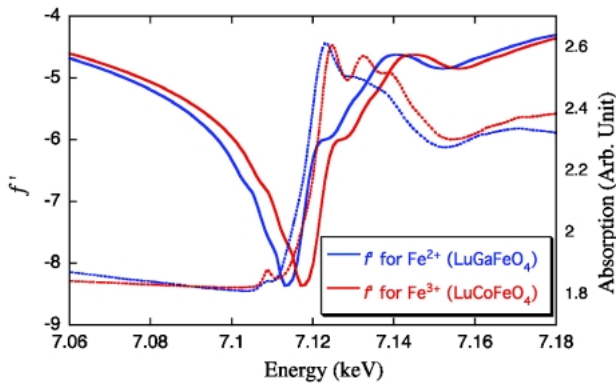
原子散乱因子は、吸収端付近で特異的な強度変化を示す。光を交流電場と考えそれに対するイオンからの応答を原子散乱因子とするなら、吸収過程では応答係数の同相成分と 90° 成分(損失項)に当然異常が見られる。この同相成分を f' 、 90° 成分を f'' と称している。 f' は損失項 f'' と Kramers-Kronig の関係で結ばれる。 f' は吸収端近傍で値が小さくなり、見かけ上イオンの電子数が減るかのように振る舞う。 f'' は吸収端での吸収量から見積もることが出来る。この f' と f'' 項のため、ブラッグ回折点の強度はイオンの吸収端付近で特徴的な減衰と振動のあるエネルギー変化を示す。この効果を積極的に利用した様々な実験が行われている⁷⁾。

一般に超格子点であれば、その強度を示す構造因子は、超格子を構成するイオンの原子散乱因子の“差”で表される。これを NaCl 構造について考えてみる。NaCl の場合、回折指数が全奇数点の強度は、Na の原子散乱因子と Cl の原子散乱因子の差で表されるため回折強度が弱い。この効果は同形物質である KCl の回折線を Cu ターゲット光源で測定するとき顕著に現れる。これは原子散乱因子の異常分散項のせいで、K イオンの原子散乱因子が Cl のそれと同程度になってしまい、全奇数点の強度が非常に小さくなってしまふからである。

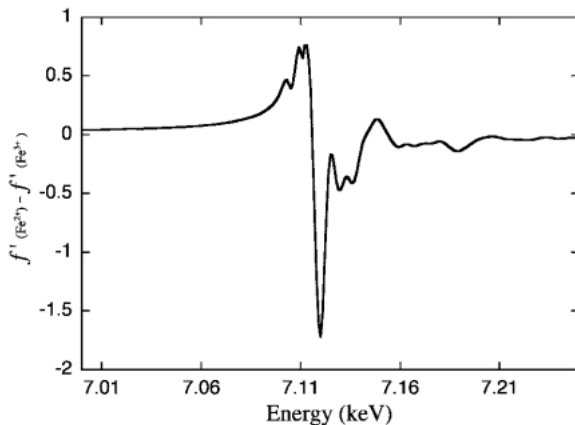
この様子を、K と Cl イオンが仮想的に同じイオン種であると仮定して考えてみる。このとき単位格子は NaCl 構造の 1/8 の体積の単純立方格子ということになる。この仮想的な小さな立方格子を出発点に考えれば、仮想的なイオンが K イオンと Cl イオンに分離し、規則配列して NaCl 型に超格子配列をとるなら、単純立方格子から見れば単位胞は 8 倍の体積になり、(1/2 1/2 1/2) という超格子回折点が登場することになる。そしてその超格子回折点の強度(構造因子)は K イオンと Cl イオンの原子散乱因子の差で表されることになる。

このように超格子点回折強度が、イオン種の原子散乱因子の差で表されることは、電荷の超格子構造の解明にとっては好都合である。以下では RFe_2O_4 の話しに戻りながら、電荷超格子構造の決定について述べる。

吸収共鳴エネルギー(吸収端)は、イオンの価数状態に応じて僅かに変化することが知られている。このため価数の異なるイオンが超格子構造を作る場合、その回折線強度のエネルギー依存は、 f' の効果だけを抜き出して考えれば、それぞれの価数状態の原子散乱因子の f' の差で表され



(a)



(b)

Fig. 3 鉄 K 吸収端付近での RFe_2O_4 における異常分散項。(a) LuGaFeO_4 と LuCoFeO_4 から求めた Fe^{3+} , Fe^{2+} の f' と f' 。(b) Fe^{3+} と Fe^{2+} の f' の差を表したものを。

るため特徴的な形になる。

RFe_2O_4 の電荷秩序を調べる共鳴散乱実験のためにまず、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の f' のエネルギー変化を知らなければならぬ。 f' は、吸収測定から求めた f'' を Kramers-Kronig 変換によって決定する。異常分散項は、注目するイオンについて近傍イオンの配位状態に強く依存するため、 RFe_2O_4 の同形物質のうち、 Fe^{2+} と Fe^{3+} だけを持つ、 LuGaFeO_4 と LuCoFeO_4 を合成しそれぞれについて吸収端測定を行った。Fig. 3a に LuGaFeO_4 と LuCoFeO_4 から求めた f'' と f' を示す。これから酸素 5 配位の場合の Fe^{2+} と Fe^{3+} の吸収端は、4 eV 程度ずれていることが判る。

前述の様に、電荷の規則配列による超格子構造があるなら、その回折点である超格子点のエネルギー変化曲線は、 Fe^{2+} と Fe^{3+} それぞれの f' の差で表されているはずである。これを Fig. 3b に示す。

これらのデータを基に、 LuFe_2O_4 の超格子点強度の、鉄 K 吸収端近傍での共鳴散乱実験を行った。Fig. 4 に回折線 (1/3 1/3 5.5) のエネルギー変化を示す。実際のデータは、吸収端側の高エネルギー領域で強度の急激な減少を

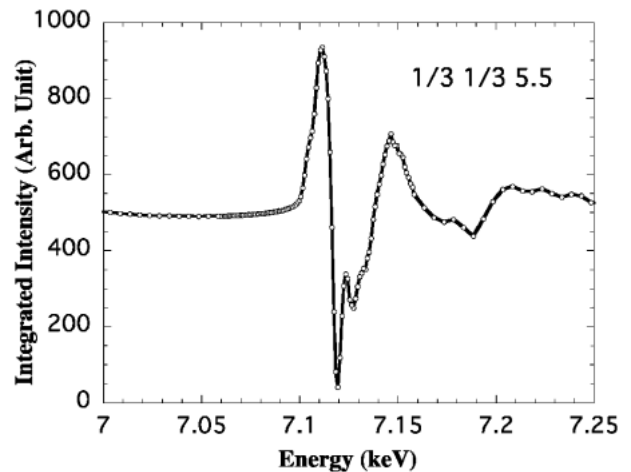


Fig. 4 LuFe_2O_4 の 15 K での (1/3 1/3 5.5) のエネルギー変化。データは吸収補正後のもの¹⁾。

示すが、図のデータはそれに対し吸収補正をしている。

Fig. 4 の結果は、Fig. 3b に良く符合し、この超格子点が Fe^{2+} と Fe^{3+} の規則配列によって存在することを表す。 RFe_2O_4 の超格子点座標は一般に $(n/3 m/3 1/2+1)$ と記述できる (n, m, l は整数)²⁾。つまりこの物質の超格子単位胞は少なくとも三角格子平面内で 3 倍の規則構造をとることが判る。この電荷秩序超構造模型を Fig. 5 に示す。この 3 倍の超構造単位胞を考えると、そこには 6 つの鉄イオンの座席が存在している。ここに同数の Fe^{3+} と Fe^{2+} が配位することになる。 Fe^{2+} は Fe^{3+} より電子が一つ多いだけであるから、6 つの座席に 3 つの電子を配置させる問題になる。この 20 通りを検討してみると、いずれも Fig. 5 に示すような配置が基本として現れることがわかる。

この配置は 2 層ある鉄の三角格子層について、片側に Fe^{2+} が多く、もう一方に Fe^{3+} が多いことになる。前述の様に Fe^{2+} は電子過剰で負電荷を、 Fe^{3+} は電子欠損と考えるため正電荷を帯びると考えられ、この配列は双極子を構成することになる。これが回折線を伴うほどの長距離秩序を形成していることは、強誘電性の発現を示唆する。

この RFe_2O_4 の誘電応答は以前に調べられていた^{8,9)}。Fig. 6a に LuFe_2O_4 の低周波数交流誘電率の測定結果をまとめたものを示す。330 K 付近に分散を伴った極大があり、その温度以下には広い範囲で誘電分散が見られる。

強誘電体として考えるならば、330 K の極大は強誘電性秩序が発生する温度に対応し、また低温側での分散は分域壁移動に伴う分散過程に対応している。低温側の分散は、昇温過程で見たとき、低周波数誘電率ほど低温から増大する。一度増加した誘電率は一定になる。とくに温度変化の肩が現れるところでは、誘電率の損失項： ϵ'' に極大が観測され、系固有の揺らぎが存在することが判る。この緩和過

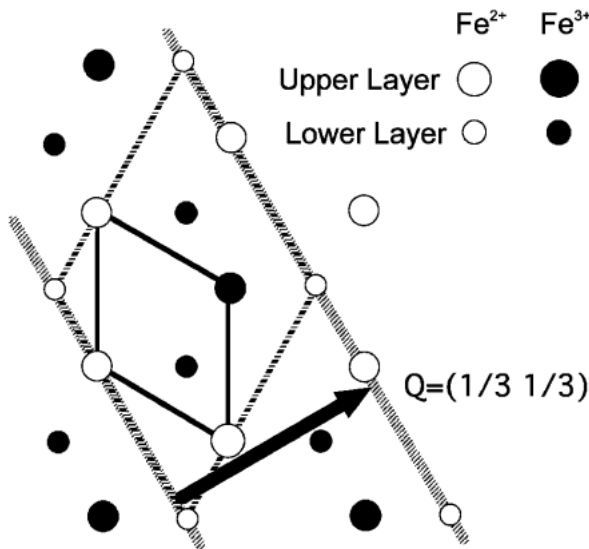
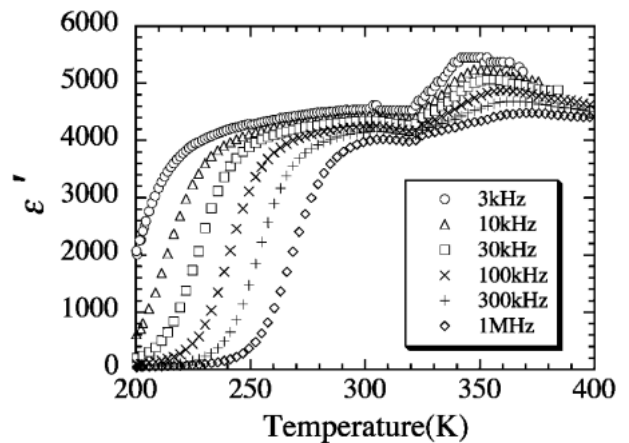


Fig. 5 W-layer 内の Fe^{3+} と Fe^{2+} の配置。実線で示した単位胞に対し、超格子は点線の大きさを持つ。上段と下段の鉄イオンはそれぞれ大きい丸と小さな丸で示している。超格子にともない $1/3 \ 1/3$ の方向に電荷ストライプの波面が現れる。

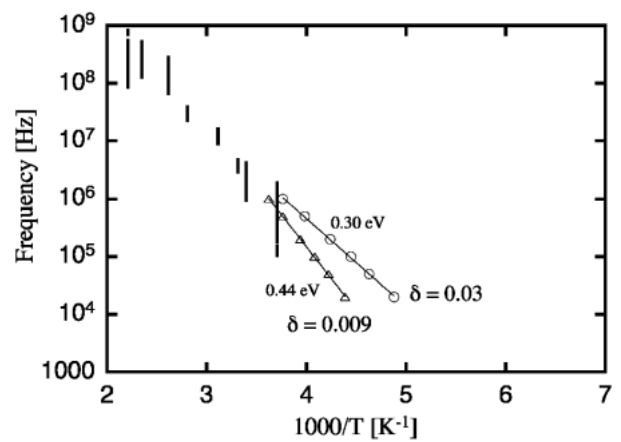
程はほぼデバイ型の単緩和分散であり、強誘電体の分域壁移動過程であればそれが単純なプロセスで進行することが示されている。Fig. 6b に、緩和の固有時間の温度変化を示す。図は固有時間の逆数を周波数でプロットしている。データはほぼ良い直線に乗り、熱活性化型の緩和であることを示す。活性化エネルギーは 0.3 eV ほどである。この値は通常の誘電体に見られる分域壁移動の活性化エネルギーに比べて小さな値である。緩和の固有周波数の温度変化を高温側に外挿してゆくと、以前にメスbauer分光で求められていた、 Fe^{3+} の電荷揺らぎ周波数に一致する¹⁰⁾。(Fig. 6b の高温側の縦線領域) つまりこの誘電分域壁の移動過程は、 Fe イオンの電荷揺らぎによって実現していることを示唆する。

330 K 付近では、回折実験によると超格子点が消失する温度になっている¹¹⁾。正確にはこの温度より高温では、 $(n/3 \ m/3 \ L)$ (n, m は整数, L は連続数) で記述できる、ブラッグロッドが逆空間中に観測される。つまりこの高温領域では、三角格子面内の秩序は存在するが、三角面間方向の秩序がない二次元秩序になっている。そして 330 K 以下でブラッグロッドが収縮し超格子点が現れ、 c 軸方向にも秩序が存在する。前述の様にこの秩序は Fe^{2+} と Fe^{3+} の電荷秩序である。

330 K 以下では焦電気電流測定から見ると、自発分極が存在することが確かめられている⁹⁾。Fig. 7 に焦電気電流の温度積分結果を示す。図は正電場による冷却後と負電場による冷却後の焦電気測定の結果を載せる。この図からこの物質は 330 K 以下で自発分極が存在し、その値が外部電場により反転できていることを示す。



(a)



(b)

Fig. 6 LuFe_2O_4 の低周波数誘電率⁹⁾。(a) 300 K 以下にデバイ分散が見え、330 K 付近に緩和を伴う誘電率の極大が見える。(b) 誘電分散の固有時間の温度変化。酸素欠損量 δ による活性化エネルギーの違いがある。図の縦プロットはメスbauer分光実験から見積もった、鉄イオンの電子の揺らぎ頻度¹⁰⁾。

これらの結果をまとめると、

- 1) 330 K 以下では電荷秩序が現れ、その秩序構造は電気分極の存在を許す。
- 2) 外部電場によりマクロな分極が発生し、またその方向が電場の符合で反転できる。
- 3) 分域反転過程は鉄イオンの電子交換で行われる。

この3点からこの物質が、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の規則配列、あるいは Fe イオン上の双極子対称を持つ電子分布から現れる強誘電体であると結論することが出来る。

前述の様に、強誘電体の教科書を見ると、強誘電秩序の発現には、陽イオンと陰イオンが双極子上に配置することで現れると記述されている。(しかし最近、水素系誘電体の電子密度解析から、水素イオン核とその周りの電子分布により電気双極子が現れる様子が報告されているので¹²⁾、この表現はちょっと断定的すぎるかもしれない。)

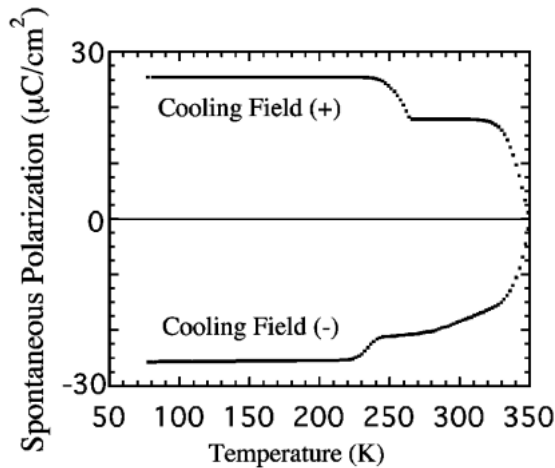


Fig. 7 焦電気電流の温度積分から求めた LuFe_2O_4 単結晶の c 軸方向自発分極の温度変化⁹⁾。

ここに報告した強誘電性の起源は、電子が双極子対称を持つことで現れる強誘電性であり、そのようなカテゴリーから外れた強誘電体である。

電子の配置に起源を持つ強誘電性には魅力的な可能性がある。初めに述べた様に、強誘電性は様々な分野に应用されている。そのなかでイオン変位型誘電体はまさに主役であるが、イオン変位が起源である故に、その変位に制限が加わる場合、特性の発現に支障が出る場合がある。たとえば薄膜材料等において、基盤の結晶格子との整合がうまくゆかない場合、イオン変位量が制限され分極の発生が充分でない事態も起こりうる。あるいは分極反転を膨大な回数にわたり繰り返すと、何らかの損失過程が格子に不可逆な痕跡を残し分極反転を妨げる確率が出てくる。一方電子の存在で記述できる分極であれば、電子移動だけで分極の反転が可能であり、そのような基盤格子との整合を心配する必要が無いだろうし、また格子系との結び付きが弱いことも、電荷の充放電回数を飛躍的にのばす可能性がある。そういった意味で今回見いだした強誘電性の原理は、応用上役立つものを作れるかもしれない。

RFe_2O_4 に見いだされた強誘電性は電子配列型と称して良いだろう。この誘電性は今までの強誘電体と異なる原理であるために新奇な応用が期待される。そのような応用の

広がりと言う意味でも興味深いのが、一方で電荷のフラストレーションと言う、d 電子自由度とその競合を基に発生しているところも興味深い。こう言った誘電性はまだまだ膨大に典型物質が存在していると考えられる。また RFe_2O_4 に限っても、この誘電性は見いだされたばかりであり、基礎物性の解明すら不十分である。この記事を引きかけにして多くの方に電子配列型の誘電性に興味を持っていただきたい。

参考文献

- 1) N. Ikeda, *et al.*: Nature **436**, 1136–1138 (2005).
- 2) N. Kimizuka, E. Muromachi and K. Siratori: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 13. (eds Gschneidner, K. A. Jr & Eyring, L.) 283–384 (Elsevier Science, Amsterdam, 1990).
- 3) Y. Yamada, S. Nohdo and N. Ikeda: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3733–3736 (1997); 山田安定: 結晶学会誌 vol. **42**, 420 (2000).
- 4) S. Sasaki: Rev. Sci. Instrum. **66**, 1573 (1995).
- 5) H. Nakao, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **85**, 4349 (2000).
- 6) S. Sasaki: KEK Report (1989) No. 88–14.
- 7) 水木純一郎: 固体物理 vol. **39**, 143 (2004).
- 8) N. Ikeda, *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 4556 (1994).
- 9) N. Ikeda, *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1526 (2000).
- 10) M. Tanaka, *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 760 (1984).
- 11) N. Ikeda, *et al.*: Physica B241–243, 820 (1998).
- 12) 野田幸男: 中性子と X 線による水素結合型誘電体の水素結合の本質, 日本物理学会概要集 Vol 60 No. 2 p. 824. (2005.9.21, 同志社大学 京田辺).

● 著者紹介 ●



池田 直

高輝度光科学研究センター利用研究促進
部門構造物性グループ動的構造チーム
チームリーダー SPring8 BL02B1 担当
E-mail: ikedan@spring8.or.jp
専門: 固体物性

【略歴】

理学博士, 早稲田大学理工研究センター
講師の後, 高輝度光科学研究センター。
現職主幹研究員。BL02B1 の BL 担当と
してビームライン高度化ユーザー支援な
どを行っている。

Ferroelectricity from charge ordering in RFe_2O_4

Naoshi IKEDA Japan Synchrotron Radiation Research Institute
1-1 Koto Mikazuki-cho Sayo-gun, Hyogo 679-5198 Japan

Abstract We report a result of the resonant X-ray scattering experiment on charge frustrated system, RFe_2O_4 . The charge structure indicates the formation of ferroelectricity from ordered electrons.