

サイト分解 ELNES によるヤーン・テラー歪の検出

京都大学化学研究所 治田 充貴 倉田 博基 小松 寛 島川 祐一 磯田 正二

$\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ (LCSO) は現在のところ常圧において唯一 B サイト原子が秩序化した層状構造をとる珍しい酸化物であり, CuO_6 八面体がヤーン・テラー効果を受けて引き伸ばされ傾き, それを受けて SnO_6 八面体も傾いた構造をとる物質である⁽¹⁾ (Fig. 1(a)).

本研究は, STEM-EELS 法を用いて層状 LCSO 中の隣り合う Cu 位置と Sn 位置に電子ビームを置くことで, B サイトを分解した酸素 K-edge ELNES を測定し, Cu のヤーン・テラー効果による電子構造の変化を検出した結果である.

Fig. 1(b) に LCSO の HAADF-STEM 像を示す. Cu と Sn の原子カラムを Z-コントラストにより区別できていることがわかる. またそれぞれの B サイトから得られた実測 O-K 殻 ELNES を Fig. 2(a) に示す. 第一原理計算による結果との比較から, サイト分解された実験スペクトルはどちらも Cu と Sn の間に位置する酸素の寄与も含んでいることが分かった. また, 矢印で示される Cu の 3d バンドと混成した非占有の酸素の 2p バンド由来のプレピークが Cu からのサイト分解スペクトルだけに観測されていることが分かる. これは Fig. 2(b) に示したように Cu^{2+} (d^9) のヤ

ーン・テラー効果による e_g 軌道の分裂により, b_{1g} (dx^2-y^2) 軌道にのみ電子の空きが存在していることを示している. すなわち, この軌道は bc 面内に広がる軌道であるため, Cu とのみ結合した酸素には b_{1g} (dx^2-y^2) 軌道と混成した非占有の 2p バンドが存在するが, Cu と Sn の間に位置する酸素には Cu の 3d バンドと混成した非占有の 2p バンドがないことに起因することが分かった⁽²⁾.

本研究は学術創成 No. 19GS0207, 科研費 No. 19310071 ならびに日本学術振興会特別研究員制度 No. 20-145 の助成を受けて行われました. また電子顕微鏡用試料作製は東レリサーチセンターにご協力頂きました. この場をお借りしてお礼申し上げます.

文 献

- (1) M. T. Anderson and K. T. Poeppelmeier: Chem. Mater., **3** (1991), 476.
- (2) M. Haruta, H. Kurata, H. Komatsu, Y. Shimakawa and S. Isoda: Phys. Rev., B (2009) accepted.

(2009年7月11日受理)

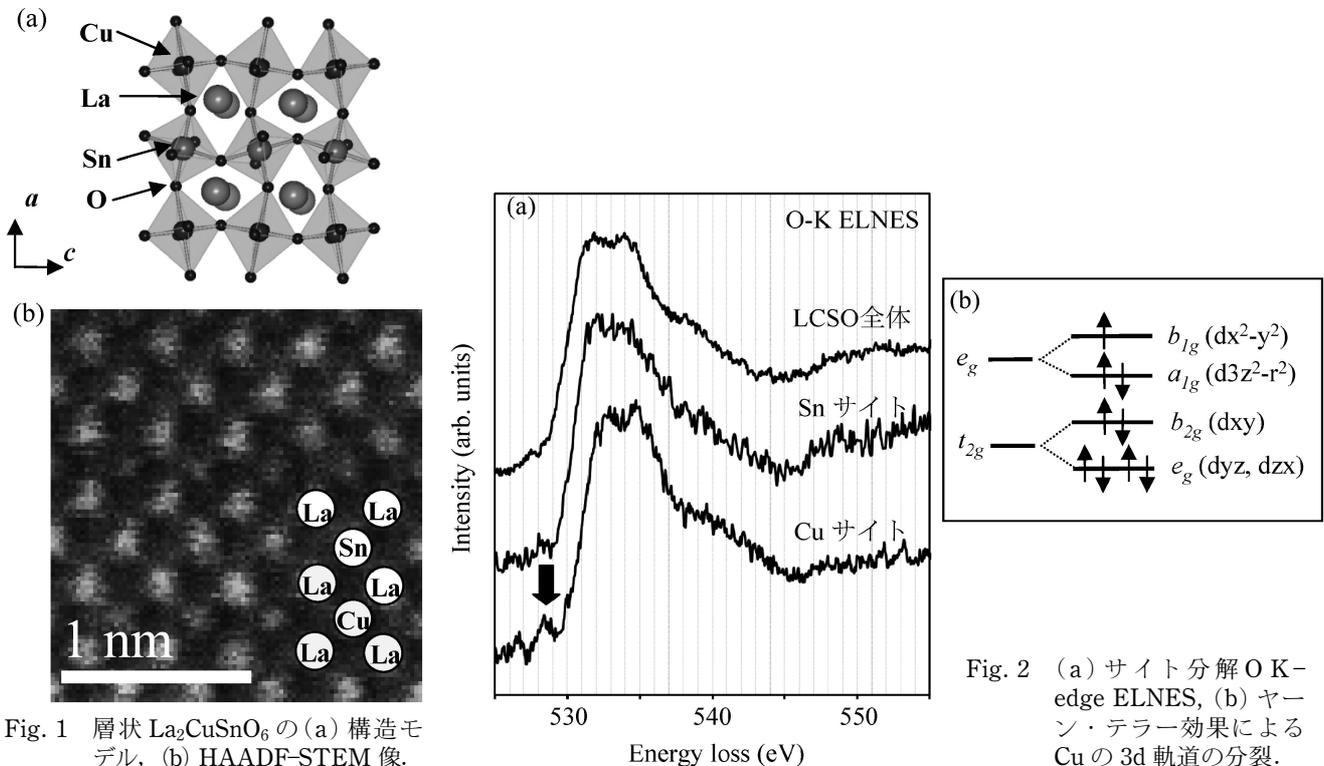


Fig. 1 層状 $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ の (a) 構造モデル, (b) HAADF-STEM 像.

Fig. 2 (a) サイト分解 O K-edge ELNES, (b) ヤーン・テラー効果による Cu の 3d 軌道の分裂.

Detection of Jahn-Teller Distortion by Using Site-resolved ELNES; Mitsutaka Haruta, Hiroki Kurata, Hiroshi Komatsu, Yuichi Shimakawa, Seiji Isoda (Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji)

Keywords: $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$, Jahn-Teller distortion, HAADF, STEM-EELS

STEM specimen preparation: ion milling

STEM utilized: JEM-9980TKP1 with a Cs corrector (200 kV)

Observation condition: HAADF-STEM, EELS