

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19340098

研究課題名（和文） s電子を利用した特異な磁性・電気伝導・誘電現象の探索

研究課題名（英文） Search for unusual magnetic, electric and dielectric phenomena with contributions of s-electrons

研究代表者

東 正樹（AZUMA MASAKI）

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：40273510

研究成果の概要（和文）：Bi の 6s 電子は化合物の結晶構造やバンド構造に大きく作用し、電気的特性に影響を与える。こうした Bi イオンを A サイトに配置したペロブスカイト化合物において特異な磁性・電気伝導・誘電現象の探索を行い、 $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ における長距離磁気秩序の不在や、 $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ におけるサイト間電荷移動による絶縁体-金属転移と負の熱膨張、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ における圧電特性の増大などを見いだした。

研究成果の概要（英文）：6s electrons of Bi greatly act on the crystallographic structure and the banded structure of a compound, and affect the electrical property. We searched for unusual magnetic, electrical and the dielectric properties in the perovskite compound where such Bi ion was arranged on A-site. Several peculiar phenomena such as absence of the long-range magnetic order in $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$, an insulator to metal transition accompanied with a negative thermal expansion in $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ and the enhancement of the piezoelectric property in $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ were found.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2008 年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2009 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関電子系、電子・電気材料、放射線・X線・粒子線、物性実験

1. 研究開始当初の背景

ITO や BaBiO_3 、 PbTiO_3 の例に見られるように、In, Bi, Pb の 5s, 6s 電子は化合物の結

晶構造やバンド構造に大きく作用し、電気的特性を決定づける。これらのイオンを遷移金属と組み合わせた場合、アルカリ土類や希土

類などの単純なカウンターカチオンとは違い、両者が絡み合った特異な物性の発現（例えば磁性と強誘電性の共存やサイト間電荷移動）が期待できる。しかしながら、こうした s 電子の働きを積極的に機能性物質の開発に取り入れようという、包括的な研究は存在しなかった。一方申請者らは、こうした性質を持つ Bi を含むペロブスカイトとして、 PbTiO_3 型構造を持ち、 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の大きな誘電分極が期待できる BiCoO_3 と PbVO_3 や、 e_g 電子を持つ磁性元素と持たない磁性元素が岩塩型に秩序配列することで両者に強磁性的な相関が働いている強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ 、 Bi が 3 価と 5 価に不均化した $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ という特異な酸化状態を持つ BiNiO_3 等を合成していた。

2. 研究の目的

上記の状況を受けて、本研究では以下の 5 目的を設定して、物質探索・物性測定・電子状態計算が連携した研究を行った。

(1) 強磁性と強誘電性が共存する、新しいダブルペロブスカイトを探ること。ペロブスカイト構造の A サイトに結晶構造を歪ませ、強誘電構造を安定化させる Pb^{2+} 、 Bi^{3+} を配置、B サイトに磁性を持つ 2 種類の遷移金属イオンを岩塩型に秩序配列することで、強誘電性と強磁性、またはフェリ磁性を共存させる。

(2) これまで報告のない PbMnO_3 や PbFeO_3 を合成すること。

(3) 構造解析で示唆された、 BiNiO_3 における $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Bi}^{2+}\text{O}_3 \rightarrow \text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ で表される圧力誘起電荷移動を、放射光 X 吸収や発光で検証する。

(4) LuFe_2O_4 をはじめ、 ErFe_2O_4 や YFe_2O_4 では電荷秩序による強誘電相の出現と磁気秩序について多くの研究があるのに対し、良質試料合成の困難から、その構造パラメータや磁性さえ明らかになっていなかった InFe_2O_4 における、電荷秩序と磁気秩序の関係を明らかにし、期待される電気磁気効果や磁気抵抗効果を検証すること。

(5) BiCoO_3 、 PbVO_3 における強大な強誘電歪みは、 d^1 、 d^6 高スピンという電子配置に特有の、一種のヤーンテラー効果による物である。このことを検証すると共に、同様に非鉛系の強誘電体であると期待される、 BaVO_3 を合成すること。

3. 研究の方法

高压合成の手法を用いて試料を合成し、放射光 X 線と中性子回折で結晶構造、特に圧力

下での構造変化を調べるとともに、構造と物性のつながりを研究した。

(1) 申請者らが発見した新しい強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ においては、ペロブスカイトの A サイトに Bi が存在することで強誘電性が、B サイトに e_g 電子を持つ Ni^{2+} と e_g 電子を持たない Mn^{4+} が岩塩型に秩序配列することで強磁性が発現している。一方フェリ磁性体には室温を超える磁気転移温度を超える物が多数存在するので、高压合成の手法を用いてフェリ磁性が期待される $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ を合成し、電気的・磁気的特性を調べた。

(2) PbMnO_3 は強誘電性が期待できるペロブスカイト構造ではなく、 MnO_6 八面体が両共有した、いわゆるヘキサゴナルペロブスカイトである。既存の 1500 トン高压合成装置に大型のアンビルトップを装着、川井式と呼ばれる 2 段式加圧を行うことで、15GP での合成実験を行えるように改造、 PbMnO_3 をペロブスカイト構造に変換することを試みた。

(3) 構造解析から示唆された $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Bi}^{2+}\text{O}_3 \rightarrow \text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ の圧力誘起サイト間電荷移動を放射光 X 線吸収実験で確かめると共に、この物質の圧力-温度相図を明らかにし、 Bi を一部 La^{3+} で置換した $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ で見つかった温度誘起の金属化との関係を調べた。

(4) 真空の封管中、固相反応で合成後、不純物の Fe_3O_4 を磁気的に分離、再焼結する、という方法で良質粉末試料を合成し、放射光 X 線と誘電率測定によって電荷秩序と誘電特性を調べた。

(5) 圧力下での中性子回折による構造解析と、X 線発光分光で BiCoO_3 の圧力下での常誘電相への構造相転移と、それに伴って期待されるスピン状態変化を調べた。また、菱面体晶の BiFeO_3 との固溶体を高压合成法で作成して結晶構造変化を調べた後に、化学溶液法で薄膜を作成し、強誘電・圧電特性を調べた。

4. 研究成果

各項目の成果を以下に列記する。

(1) 新しいダブルペロブスカイト $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ を合成、磁化と MCD 測定から、これが室温以上の転移温度をもつフェリ磁性体であることを確かめた。また、合成条件によって $\text{Fe}^{3+}/\text{Re}^{5+}$ の秩序化の割合が変化し、それに伴って飽和磁化にも違いが出ることを見いだした。

(2) 15GPa の高压力下で、ペロブスカイト

PbMnO₃ の合成に世界で初めて成功した。8GPa で合成した試料は 6h 型のヘキサゴナルペロブスカイトで、それを 15GPa で再加圧することでペロブスカイト構造へ転移した。

(3) BiNiO₃ の圧力下中性子回折実験から、4GPa で Bi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Bi²⁺O₃ → Bi³⁺Ni³⁺O₃ で表されるサイト間電荷移動が起こり、絶縁体-金属転移が生じることを見いだした。また、放射光 X 線吸収実験で、Ni の価数変化を確認した。さらに、2GPa 程度のマイルドな圧力下では、温度上昇によって同様のサイト間電荷移動が起こること、この際にペロブスカイト構造の骨格を作る Ni-O ボンドが縮むため体積が 2.6% 収縮する、負の熱膨張が起こることを見いだした。Bi_{0.95}La_{0.05}NiO₃ では同様の現象が常圧で起こる。

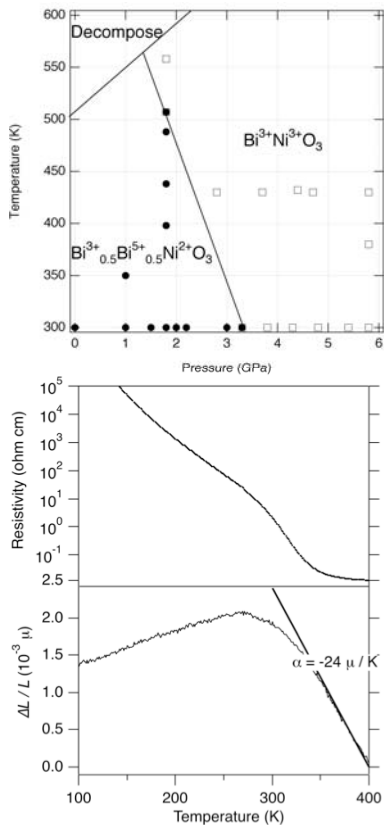


図 1 BiNiO₃ の圧力-温度相図と、Bi_{0.95}La_{0.05}NiO₃ の電気抵抗、熱膨張係数温度依存性

(4) InFe₂O₄ の純良試料を合成、放射光 X 線回折で 2Fe^{2.5+} → Fe²⁺+Fe³⁺ の電荷秩序に対応する超格子ピークを観察した。また、電荷秩序の成長が遅く、誘電率が冷却速度に大きく依存することを見いだした。

(5) BiCoO₃ が圧力下では GdFeO₃ 型の斜方晶

へと構造相転移し、その際に高スピン→低スピンのスピン状態転移も起こることを見いだした。また、この BiCoO₃ が、BiFeO₃ との間に、代表的な圧電材料である PbZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT) と同様の、正方晶-菱面体晶の固溶体を作ることを見いだした。化学溶液法で作製した薄膜は両者の相境界で圧電定数の極大を示し、その値は BiFeO₃ の 2 倍の 100pm/V に達した。非鉛の圧電材料として期待している。さらに、15GPa の高圧下で、世界で初めてペロブスカイト BaVO₃ の合成に成功した。

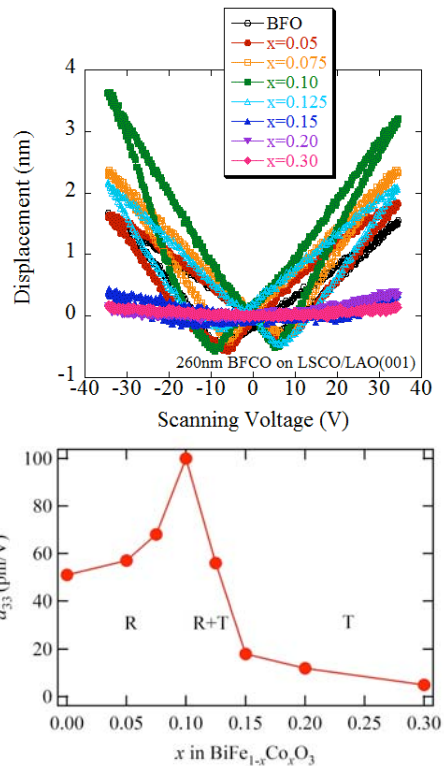


図 2 BiFe_{1-x}Co_xO₃ 薄膜の電界-変位曲線と、圧電定数の組成依存性

上記以外にも、当初予定していなかった、二つの大きな成果を得た。

(1) BiNiO₃ と同様のサイト間電荷移動が LaCu₃Fe₄O₁₂ において、昇温で生じることを見いだした。ここでは室温の LaCu³⁺₃Fe³⁺₄O₁₂ から LaCu²⁺₃Fe^{3.75+}₄O₁₂ への変化が絶縁体→金属転移と 1% の体積収縮を伴って 393K で起こる。

(2) 水熱法を用いて、新しい酸窒化物 Bi₃Mn₄O₁₂(NO₃) を合成した。ここでは MnO₆ 八面体が辺共有でつながった S=3/2 のハニカム層が、ビスマス、又は NO₃ 基で隔てられている。反強磁性ハニカム格子の基底状態は長距離秩序だが、この物質はワイス温度が -238K であるのに対し、少なくとも 0.4K までは秩序化しない。これは、反強磁性的な次

近接相互作用によってフラストレーションが起こるためだと考えられる。

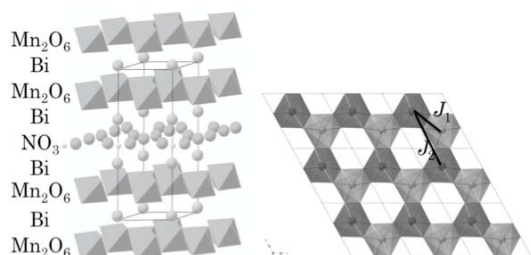


図 3 フラストレートした $S=3/2$ ハニカム格子反強磁性体 $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ の結晶構造

こうした成果を受けて、平成 22 年度からは基盤研究(A)「ビスマスの特性を活かした機能性材料の開発」を開始している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 40 件)

- ① Y. Nakamura, M. Kawai, M. Azuma, and Y. Shimakawa, Crystal Structures and Electric Properties of $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiCoO}_3$ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 051501. 査読あり
- ② Mizumaki, M., N. Ishimatsu, N. Kawamura, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, and T. Uozumi, Direct observation of the pressure-induced charge redistribution in BiNiO_3 by x-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **80**, (2009) 233104-1-233104-4. 査読あり
- ③ O. Smirnova, M. Azuma, N. Kumada, Y. Kusano, M. Matsuda, Y. Shimakawa, T. Takei, Y. Yonesaki and N. Kinomura, Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ Oxynitrate Comprising $S = 3/2$ Honeycomb Lattice, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, (2009) 8313-8317. 査読あり
- ④ Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka and Y. Shimakawa, Temperature-induced A–B intersite charge transfer in an A-site-ordered $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ perovskite, *Nature*, **458**, (2009) 60-63. 査読あり
- ⑤ K. Nishimura, M. Azuma, S. Hirai, M. Takano and Y. Shimakawa, Synthesis and Physical Properties of Double Perovskite $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$, *Inorg. Chem.*, **48**,

(2009) 5962-5966. 査読あり

- ⑥ K. Oka, I. Yamada, M. Azuma, S. Takeshita, K. H. Satoh, A. Koda, R. Kadono, M. Takano, and Y. Shimakawa, Magnetic ground-state of perovskite PbVO_3 with large tetragonal distortion, *Inorg. Chem.* **47**, 7355-7359 (2008). 査読あり
- ⑦ K. Oka, M. Azuma, N. Hayashi, S. Muranaka, Y. Narumi, K. Kindo, S. Ayukawa, M. Kato, Y. Koike, Y. Shimakawa, M. Takano, Charge and magnetic orderings in the triangular-lattice antiferromagnet InFe_2O_4 , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, (2008) 064803. 査読あり
- ⑧ M. Azuma, S. Carlsson, J. Rodgers, M. G. Tucker, M. Tsujimoto, S. Ishiwata, S. Isoda, Y. Shimakawa, M. Takano and J. P. Attfield, Pressure-Induced Intermetallic Valence Transition in BiNiO_3 , *J. Am. Chem. Soc.*, **129** 11443-114436 (2007). 査読あり

[学会発表] (計 30 件)

- ① M. Azuma, Frustrated $S=3/2$ Honeycomb Antiferromagnet $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$, International Conference on Magnetism, Superconductivity and Phase Transitions in Novel and Complex Materials 2009 平成 21 年 11 月 12 日 カルカタ、インド
- ② 東 正樹 「巨大な正方晶歪みを持つ PbTiO_3 型ペロブスカイト PbVO_3 と BiCoO_3 」 日本物理学会 2009 年秋季大会 平成 21 年 9 月 26 日 熊本大学
- ③ 東 正樹 「巨大な正方晶歪みを持つ PbTiO_3 型ペロブスカイト PbVO_3 と BiCoO_3 」 日本セラミックス協会 第 21 回 秋期シンポジウム 平成 20 年 9 月 18 日 北九州国際会議場
- ④ M. Azuma, PbVO_3 and BiCoO_3 with large tetragonal distortions, 7th Korea-Japan Conference on Ferroelectricity, 平成 20 年 8 月 8 日 済州国立大学 韓国
- ⑤ M. Azuma, Charge and Orbital Orderings in Some New Oxides, UC Santa Barbara Workshop on Frontiers in Complex Oxides, 平成 20 年 7 月 7 日 カリフォルニア大学サンタバーバラ校
- ⑥ 東 正樹 「新しい電荷不均化系の高圧合成とその圧力下物性」 日本物理学会 第 62 回年次大会 平成 19 年 9 月 23 日 北海道

大学

- ⑦ 東 正樹「ビスマスの特性を活かしたペロブスカイト化合物の磁性・誘電性・電気伝導制御」日本セラミックス協会 第20回秋期シンポジウム 平成19年9月13日 名古屋工業大学
- ⑧ M. Azuma, High Pressure Synthesis of Functional Transition Metal Oxides, ICMR Workshop on Functional Oxide Material, 平成19年8月22日 カリフォルニア大学サンタバーバラ校

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

- ① 名称: 圧名称: 圧電薄膜、圧電素子および圧電素子の製造方法
発明者: 久保田 純、高嶋健二、東 正樹、中村嘉孝、島川祐一、飯島高志、李 鳳淵
権利者: キヤノン株式会社、国立大学法人京都大学、独立行政法人産業技術総合研究所
種類: 特許
番号: 特願 2010-045907
出願年月日: 平成 22 年 3 月 11 日
国内外の別: 国内
- ② 名称: 圧電薄膜、圧電素子、圧電素子の製造方法、液体吐出ヘッドおよび超音波モータ
発明者: 久保田 純、武田憲一、林 潤平、島田幹夫、島川祐一、東 正樹、中村嘉孝、河合正徳
権利者: キヤノン株式会社、国立大学法人京都大学
種類: 特許
番号: 特願 2010-045907
出願年月日: 平成 22 年 3 月 2 日
国内外の別: 国内
- ③ 名称: 金属酸化物および圧電材料
発明者: 久保田純、三浦 薫、伊福敏博、林 潤平、東 正樹、スミルノワ オルガアレキサンドロワ、舟窪 浩、内田 寛、熊田伸弘、和田智志、飯島高志、岡村総一郎
権利者: キヤノン株式会社、国立大学法人京都大学、国立大学法人東京工業大学、学校法人上智学院、国立大学法人山梨大学、独立行政法人産業技術総合研究所、学校法人東京理科大学
種類: 特許
番号: 特開 2010-053024

出願年月日: 平成 21 年 7 月 24 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
特になし

6. 研究組織

(1)研究代表者

東 正樹 (AZUMA MASAKI)
京都大学・化学研究所・准教授
研究者番号: 40273510

(2)研究分担者

島川 祐一 (SHIMAKAWA YUICHI)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号: 20372550

齊藤 高志 (SAITO TAKASHI)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号: 40378857

水牧 仁一郎 (MIZUMAKI
MASAICHIRO)
財) 高輝度光科学研究センター・利用研究
促進部門動的構造グループ・副主任研究員
研究者番号: 60360830