

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15280

研究課題名（和文）二重K2NiF4型酸化物におけるカチオンオーダーと物性

研究課題名（英文）Cation-ordering and electronic properties of double K2NiF4-type oxides

研究代表者

山本 孟 (Yamamoto, Hajime)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50827045

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：異なるカチオンを組み合わせることで、新たな電子物性を生み出すことを目指した。特に本研究では、K2NiF4型構造およびその類縁構造であるペロブスカイト型構造における、カチオンオーダーやカチオンの組み合わせが生み出す新たな電子状態に着目した物性と機能に関する研究を行った。これらの研究を通して、次の2つの主な発見があった。(1-x)PbVO3-xBiCoO3における金属間の電荷移動に起因した極性構造制御、CaMn1-SbxO3における温度変化だけで磁化反転する現象を発見した。本研究を通じて、元素を巧みに並べることで、新しい電子物性や現象の舞台を作れることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題では、アクチュエータや振動発電、巨大負熱膨張材料への応用が期待される極性構造制御や次世代の磁気記憶素子やセンサへの応用が期待される温度による自発磁化方向制御など、カチオンオーダーやカチオンの組み合わせが生み出す新たな電子状態という基礎学術的な事象に注目しつつも、実社会への応用可能性を持つ発見をすることができた。

研究成果の概要（英文）：Novel electronic properties can be created by combining different cations and arranging them alternately in the crystal structure. In this study, we have focused on K2NiF4-type oxides and their related one, perovskite-type oxides, and have studied their various structural features and phenomena. We made two interesting findings: (1) control of a polar structure by an intermetallic charge transfer in (1-x)PbVO3-xBiCoO3, (2) temperature-controlled spontaneous magnetization switching in CaMn1-SbxO3.

研究分野：固体物理学 固体化学

キーワード：金属間電荷移動 電子軌道秩序 構造相転移 磁気相転移 カチオンオーダー

1. 研究開始当初の背景

K_2NiF_4 型酸化物において 2 種類のカチオン(遷移金属サイト)がオーダーした、二重 K_2NiF_4 型酸化物 $A_4M_A M_B O_8$ は、報告例が少なく未開拓の物質群であった。異種カチオンが配列することで、各カチオンだけの場合とは全く異なる物性が発現することがある。 K_2NiF_4 型構造は二次元性を持つため、カチオンの組み合わせと結晶構造の次元性の相乗効果による新奇物性の発現を期待した。

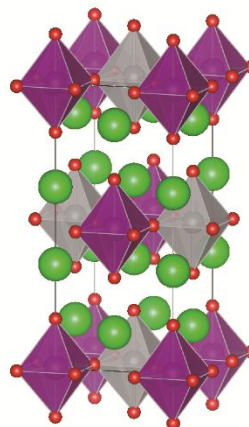


図1 二重 K_2NiF_4 型構造

2. 研究の目的

本研究では、二重 K_2NiF_4 型酸化物を開拓することを目的とした。具体的な物質としては、 $(La_{1/2}Sr_{1/2})_4Mn^{4+}M^{2+}O_8$ ($M = Co, Ni$) や $Sr_4Co^{3+}M^{5+}O_8$ ($M = Nb, Ta, Sb$) における新奇な磁気構造やスピン状態の実現を目指した。しかしながら研究を進める中で、結晶の二次元性に起因して、 K_2NiF_4 型構造ではカチオンオーダーが起こりにくいことが分かった。そこで、三次元的な特徴をもつ類縁構造であるペロブスカイト型構造にまで対象を拡げ、カチオンの配列が生み出す新奇物性の開拓を目指した。

3. 研究の方法

本研究課題で新たに超高压合成装置を開発・導入し、最大で約 11 万気圧までの超高压高温条件での試料作製を行った。このような超高压の発生は容易ではなく、我々は主に地球科学分野で用いられている Kawai 式(Walker 式モジュール)と呼ばれる方式を取り入れた。10 万気圧に達する超高压合成は、物質・材料科学領域では多くが未開拓である。作製した試料の結晶構造や磁気構造、電子状態を解析するために、KEK-PF や SPring-8、九州シンクロトロン光研究センターなどの放射光施設、および J-PARC などの中性子施設に設置された、回折装置や分光装置を利用した実験を行った。このような大規模施設で高精度の測定データをとることで、結晶構造や電子状態といった微視的な観点から物性発現メカニズムを議論することができた。

4. 研究成果

(1) 金属イオン間の電子の授受で極性構造の制御に成功

異なるカチオン(金属イオン)をある結晶構造内に共存させた際に、価電子軌道の深さ(広義の電気陰性度)の違いにより、それらの金属間で電荷の移動が起こることがある。本成果は、同一サイト内での異種カチオン間の電荷移動が創り出す新奇物性に関する成果である。

バナジウム酸鉛 $PbVO_3$ とコバルト酸ビスマス $BiCoO_3$ は、 $PbTiO_3$ と同じ正方晶ペロブスカイト型構造(極性)を持つ酸化物である。4 価のバナジウムイオンと 3 価のコバルトイオ

ンは、電子配置の効果で結晶構造を歪ませるヤーン・テラー効果を示すため、自発電気分極の値はそれぞれ $101 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ とおよび $126 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と巨大な値となる。本研究では、超高压合成法を用いて PbVO_3 と BiCoO_3 の固溶体 $(1-x)\text{PbVO}_3-x\text{BiCoO}_3$ の合成に初めて成功した。固溶比が 1:1 に近い組成 ($0.4 < x < 0.75$) では、各端成分の極性の正方晶相とは異なり、常誘電相が出現することを発見した (図 2)。KEK の放射光実験施設 フォトンファクトリーのビームライン BL-8B での放射光 X 線回折実験から、この常誘電相は体積の小さな立方晶ペロブスカイト型構造であり、結晶構造変化に伴い-8.7%もの巨大な体積変化が起こることを明らかにした。一方で、両端に近い組成 ($x < 0.4, x > 0.75$) では正方晶構造を保持し、固溶比の増加に伴って自発電気分極の値が徐々に減少することが分かった。

同じ結晶構造(対称性)を持つ強誘電体(焦電体)同士の固溶体では元の結晶構造を保つ。しかし、今回の発見はこれに相反することから、電子状態変化など特異な要因があると考えた。大型放射光施設 SPring-8 の軟 X 線光化学ビームライン BL27SU において、構成元素の電子状態を選択的に評価できる軟 X 線吸収分光実験を行ったところ、バナジウムイオンとコバルトイオンの間での電子の授受 (金属間電荷移動 $\text{V}^{4+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{V}^{5+} + \text{Co}^{2+}$) が起こっていることを発見した。この電荷移動により、ヤーン・テラー効果が不活性化されることが結晶構造変化の起源であると、突き止めた。本成果に関しては、原著論文 1 報を発表した。

さらに本研究では、同様の現象が起こることを期待して $(1-x)\text{PbVO}_3-x\text{BiCrO}_3$ においても研究を行った。この系では、金属間の電荷移動は起こらなかったが、温度変化での金属絶縁体転移と結晶構造相転移、それに伴う巨大な負熱膨張現象が観測された。この成果に関して、原著論文を投稿し、現在査読中である。

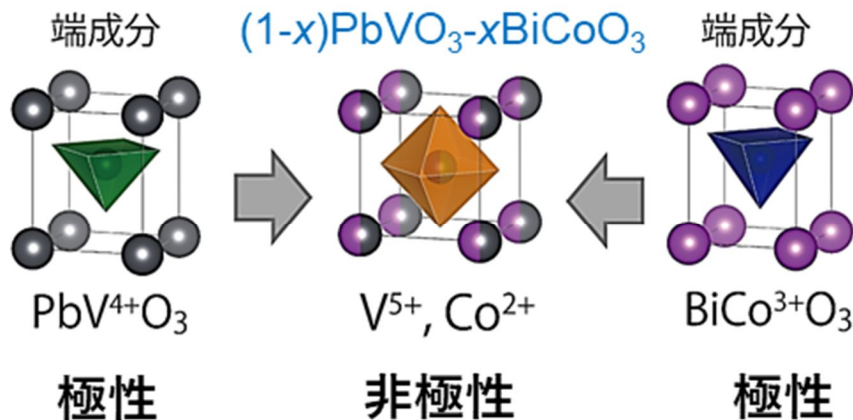


図 2 $(1-x)\text{PbVO}_3-x\text{BiCoO}_3$ 固溶体における極性-非極性構造変化と価数状態変化の模式図

(2) 温度変化で磁化反転する強磁性体の発見

電荷や電子軌道の自由度を持つカチオンでは、結晶構造中において電荷や電子軌道が周期的に整列することがある。結晶中に局所的な乱れや歪みが存在する場合には、この秩序が壊れ、複数の状態が共存した相分離状態が現れることがある。本成果は、このような相分離した電子状態が創り出す新奇物性に関する成果である。

ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{CaMn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3$ 多結晶において、温度変化によるリバーシブルな自発磁化反転現象 (温度変化だけで N 極と S 極が反転する磁石) を発見した (図 3)。このような現象は、熱磁気モーターや記憶素子などへの応用が期待される。

CaMn_{0.95}Sb_{0.05}O₃ 多結晶体を、通常の固相反応法を用いて合成した。磁場印加下でネール温度以下まで冷却(磁場ポーリング処理)をした後、磁場を印加せずにネール温度以下の 10-80 K の間で加熱と冷却を繰り返しながら磁化測定を行った。およそ 50 K を境に、自発磁化の符号が可逆的にスイッチングすることを発見した。この現象は、少なくとも 5 往復しても再現し、さらに 0.1 テスラの外部磁場を印加した状態でも観測された(温度変化でのリバーシブルな自発磁化反転現象)。

同様の現象は、N 型のフェリ磁性体においても観測される。フェリ磁性体では 2 つの磁気サイトが存在し、各磁気モーメントの大きさが逆転することで磁化反転が起こる。しかし、CaMn_{0.95}Sb_{0.05}O₃ には、磁気サイトは Mn の 1 つしかないため、このメカニズムでは説明がつかない。そこで J-PARC NOVA における粉末中性子回折と磁気構造解析、および第一原理計算を用いることで、その原理を解明した。CaMn_{0.95}Sb_{0.05}O₃ ではネール温度以下で、G 型反強磁性相と A 型反強磁性相の二種類の反強磁性相が共存(相分離)することが分かった。いずれの磁気相も、ジャロシンスキー・守谷相互作用による弱強磁性を示す。温度変化で各相の分率が変化することで磁化反転が起こる。A 型反強磁性相は e_g 電子軌道秩序に起因して出現する磁気相である。AC 磁化率からクラスターが成長する様子が見られ、低温にいくほど e_g 電子軌道秩序クラスターが成長し、A 型反強磁性相の割合が増加していくことが分かった。各相の自発磁化は静磁エネルギーを下げるために反対方向を向き、分率の変化に伴って全体の磁化反転が起こったと考えられる。本成果に関しては、原著論文 1 報を発表した。

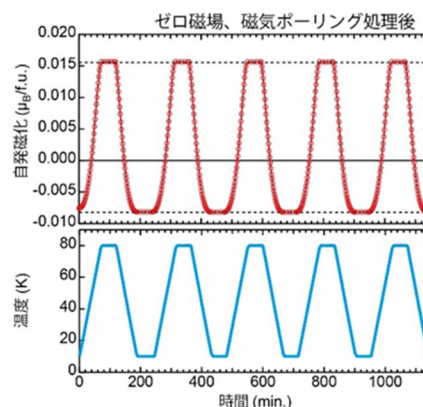
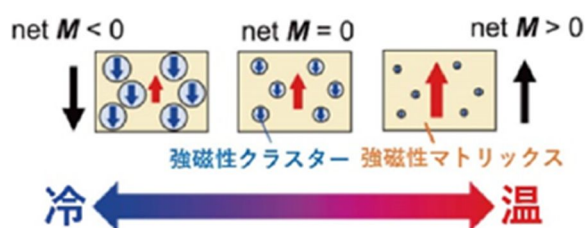


図 3 相分離した電子状態に起因するメカニズムの模式図(左)とリバーシブルな自発磁化反転現象(右)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamamoto Hajime, Toda Kaoru, Sakai Yuki, Nishikubo Takumi, Yamada Ikuya, Shigematsu Kei, Azuma Masaki, Sagayama Hajime, Mizumaki Masaichiro, Nitta Kiyofumi, Kimura Hiroyuki	4. 巻 32
2. 論文標題 Emergence of a Cubic Phase Stabilized by Intermetallic Charge Transfer in (1-x)PbV03-xBiCo03 Solid Solutions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 6892 ~ 6897
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.0c01934	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Hajime, Sekikawa Satoru, Taniguchi Haruka, Matsukawa Michiaki, Shigematsu Kei, Honda Takashi, Yamauchi Kunihiro, Ikeda Kazutaka, Otomo Toshiya, Sakakura Terutoshi, Azuma Masaki, Nimori Shigeki, Noda Yukio, Kimura Hiroyuki	4. 巻 117
2. 論文標題 Reversible thermally controlled spontaneous magnetization switching in perovskite-type manganite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 112404 ~ 112404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0017506	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 榎吉淳・木村宏之・山本孟
2. 発表標題 Bサイト置換による電子ドーピングをしたK2NiF4型Mn酸化物の合成と物性
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸田薫・山本孟・酒井雄樹・西久保匠・山田幾也・重松圭・東正樹・佐賀山基・水牧仁一朗・新田清文・木村宏之
2. 発表標題 PbV03-BiCo03固溶体における金属間電荷移動に伴う結晶構造変化
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 関川暁・山本孟・木村宏之・谷口晴香・松川倫明・東正樹・石井祐太・佐賀山基・本田孝志・大友季哉・山内邦彦
2. 発表標題 ペロブスカイト型CaMn _{1-x} Sb _x O ₃ の磁化反転起源の解明
3. 学会等名 2019年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 関川暁・石井祐太・山本孟・木村宏之・谷口晴香・松川倫明・東正樹・本田孝志・大友季哉・佐賀山基
2. 発表標題 ペロブスカイト型マンガン酸化物CaMn _{1-x} Sb _x O ₃ の磁化反転の起源の解明
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 相澤遥奈・山本孟・坂倉輝俊・木村宏之・岸本俊二・佐賀山基
2. 発表標題 原田石SrV ₄ +Si ₂ O ₇ におけるt _{2g} 軌道整列と一次元反強磁性
3. 学会等名 2019年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 相澤遥奈・山本孟・坂倉輝俊・木村宏之
2. 発表標題 原田石SrV ₄ +Si ₂ O ₇ における3d軌道整列と磁性
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 相澤遥奈・山本孟・戸田薫・山田幾也・野島勉・東正樹・酒井雄樹・西久保匠・木村宏之
2. 発表標題 ペロブスカイト型酸化物 (1-x)PbVO3-xBiCrO3 固溶体の結晶構造変化と金属間電荷移動
3. 学会等名 日本高圧力学会 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 戸田薫・山本孟・酒井雄樹・西久保匠・山田幾也・重松圭・東正樹・佐賀山基・水牧仁一郎・新田 清文・木村 宏之
2. 発表標題 PbVO3-BiCoO3 固溶体の金属間電荷移動による極性構造の制御
3. 学会等名 日本高圧力学会 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本孟・坂倉輝俊・JESCHKE O. Harald・壁谷典幸・落合明・岸本俊二・佐賀山基・相澤遥奈・関根大輝・松原正和・重松圭・東正樹・野田幸男・石川裕也・藤井裕・木村宏之
2. 発表標題 岡山県布賀に産出する逸見石の水素結合ネットワークと量子スピン揺らぎ
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本孟・関川暁・谷口晴香・松川倫明・重松圭・本田孝志・山内邦彦・池田一貴・大友季哉・坂倉輝俊・東正樹・二森茂樹・野田幸男・木村宏之
2. 発表標題 ペロブスカイト型マンガン酸化物における温度変化に伴うリバーシブルな自発磁化反転現象の発見とその原理の解明
3. 学会等名 日本中性子科学会年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

上記の他、査読付き国際雑誌論文に2件投稿し査読中である。

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------