

研究課題別評価

1 研究課題名: 強相関遷移金属酸化物における光機能の探索

2 研究者氏名: 東 正樹

ポスドク研究員: 新高誠司 (研究期間 平成 14 年 4 月 ~ 16 年 2 月)

ポスドク研究員: 市川能也 (研究期間 平成 14 年 4 月 ~ 14 年 6 月)

ポスドク研究員: BELIK Alexei (研究期間 平成 16 年 2 月 ~ 16 年 6 月)

3 研究の狙い:

遷移金属酸化物は、磁性・電気伝導・超伝導など様々な物性を示す、機能性材料の宝庫である。また、磁気抵抗効果のように、二つの特性の相関によって現れる機能は、特に注目を集めている。本研究では、この遷移金属酸化物において、高压合成法、マイクロエマルジョン法による微粒子合成といった化学的手法を駆使して、磁性と光機能を併せ持つ材料を開発することを目標とした。具体的には、磁性と強誘電性・2次の非線形光学効果が共存する、ビスマス・鉛-3d 遷移金属ペロブスカイト、それを発展させた強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ 、透明一次元反強磁性体 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ の非線形光学効果、そして磁気光学効果を持つ、ビスマス置換イットリウム鉄ガーネット微粒子の研究を行った。

4 研究成果:

(1) 磁性強誘電体 ビスマス・鉛-3d 遷移金属ペロブスカイトの研究

$\text{Bi}^{3+} \cdot \text{Pb}^{2+}$ の持つ $6s^2$ 孤立電子対のために反転対称性が破れ、強誘電性・2次の非線形光学効果と、3d 遷移金属の持つ磁性が共存すると期待される。しかしながら、 BiFeO_3 以外の合成には数 GPa の高压が必要なために研究が進んでおらず、また、光学測定に必要な単結晶も得られていなかった。これらについて良質の試料を合成、放射光X線と中性子粉末回折による構造解析と物性評価を行った。

(1-1) BiCrO_3 、 BiMnO_3

BiCrO_3 が、 BiMnO_3 と同じ単斜晶 (空間群 $C2$) の結晶構造を持つ、反強磁性強誘電体 (反強磁性転移温度: 116K、強誘電転移温度: 440K) であることを見出した。 BiMnO_3 においては、 Mn^{3+} が $t_{2g}^3 e_g^1$ の電子配置を持ち、 e_g 軌道の秩序配列のために強磁性が生じているのに対し、 BiCrO_3 では、 Cr^{3+} が e_g 電子を持たず、そのような軌道秩序が生じないために反強磁性体である、として理解できる。また、放射光X線を用いた、圧力下での化学反応その場観察に基づき、 BiMnO_3 の 100 μm 角程度の単結晶試料を得ることに成功した。

(1-2) BiCoO_3 、 PbVO_3

これらの化合物が、正方晶の PbTiO_3 型構造を持つ事を見出した。 BiCoO_3 は半導体的な電気伝導を示すが、 PbVO_3 は良い絶縁体で、結晶構造からは 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ という、 PbTiO_3 を凌駕する飽和分極が期待される。

(1-3) BiNiO_3

BiNiO_3 は三斜晶に歪んだ結晶構造を持つ反強磁性絶縁体で、空間群が $P-1$ であることから常誘電体であった。ここではビスマスが Bi^{3+} と Bi^{5+} に不均化しており、そのため Ni が3価ではなく、2価になっていることを見出した。ペロブスカイトの B サイトを占める Fe^{4+} や Ni^{3+} の金属絶縁体転移を伴う電荷不均化や、 BaBiO_3 におけるビスマスの3価と5価への不均化はよく知られているが、A サイトでの電荷不均化が見つかったのはこれが初めてである。また、圧力印可・昇温・Bi の La^{3+} での一部置換によって、この不均化が解け、絶縁体 金属転移が起こることもわかった。

(2) 強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の発見

e_g 電子を持つ磁性イオンと持たない磁性イオンを酸素を介して配置した場合、両者の間には強磁性的な相関が働くことに気づき、 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の合成を行った。その結果、設計通り、 $\text{BiMnO}_3 \cdot \text{BiCrO}_3$ と同様の単斜晶の単位格子の中で、 $\text{Ni}^{2+}(t_{2g}^3 e_g^2)$ と $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3)$ が岩塩型に配列した、強磁性 (転移温度 140K) 強誘電体 (転移温度 490K) を得ることができた。粉末焼結体の他、単結晶薄膜の育成にも成功している。

(3) 透明一次元反強磁性体 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 高压相の非線形光学効果

$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 高压相は緑色に着色した透明の一次元反強磁性体である。バルク試料を用いて透過配置の実験ができる特長を生かし、Nd-YAG レーザーを用いた z-scan 法でこの物質の非線形光学効果を調べた。その結果、 $\lambda = 530\text{nm}$ において、 $1.7 \times 10^{-9}\text{esu}$ という AlGaAs 等の半導体と同等の非線形屈折率 (n_2) と、 $6.5 \times 10^{-12}\text{esu}$ という、 Sr_2CuO_3 や Ca_2CuO_3 と比べて遜色ない $\text{Im}(\chi^{(3)})$ ($\chi^{(3)}$ の虚部) を持つことが分かった。また、この物質に関連して、 PO_4 基含む一次元反強磁性体の探索を行い、 $\text{SrCuP}_2\text{O}_7 \cdot \text{PbCuP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrFe}_2(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ の磁性を明らかにした。

(4) ビスマス置換イットリウム鉄ガーネット微粒子の作製

通信波長に吸収を持たず、大きなファラデー効果を示すことから光アイソレータなどに利用されるビスマス置換イットリウム鉄ガーネットを微粒子化し、屈折率の近い透明媒質中に分散させることで、安価に磁気光学デバイスを得ることを試みた。マイクロエマルジョン法によって 3nm 程度の前駆体粒子を作り、それを 700 °C で熱処理することで、 $\text{Y}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ として $x=2$ までの試料を得ることができた。これは、エピタキシャル薄膜以外では最大のビスマス置換量である。しかしながら、前駆体粒子を SiO_2 で被覆することで熱処理による凝集を防ぐ試みはうまくいかず、独立な微粒子を得ることはできていない。

5 自己評価:

ビスマス・鉛-3d 遷移金属ペロプスカイトについては、高压を用いて合成可能な全ての化合物の構造解析と基礎物性の評価を終え、結晶構造と磁性・誘電性の関連を明らかにすることが出来た。 BiNiO_3 におけるビスマスの電荷不均化と、加圧・昇温・元素置換で不均化を抑制した際の絶縁体-金属転移の発見、 BiCoO_3 、 PbVO_3 において示唆された、 $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ を超える誘電分極など、予期しなかった成果も多い。また、一連の研究で得た知見をもとに、強磁性強誘電体を得るための物質設計指針-ビスマス・鉛ペロプスカイトにおいて、 e_g 電子を持つ磁性イオンと持たない磁性イオンを岩塩型に配列する一を確立し、 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ が強磁性 (転移温度 140K) 強誘電体 (転移温度 490K) であることを確認した。しかしながら、本来の目的である、これら高压安定相の単結晶試料を得て、光学測定によって磁性・強誘電ドメインの観測を行う、というところまでは到達することが出来なかった。これは、合成の際に用いる白金のカプセルとビスマスの反応を、最後まで抑えることが出来なかったためである。しかしながら、 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ については、ここへ来て単結晶薄膜が得られるようになってきたので、今後この試料を用いたさらなる研究の展開を行いたい。また、 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ に続く新しい強磁性強誘電体 (例えば $\text{Pb}_2\text{M}^{p+}\text{M}^{q+}\text{O}_6$) についても、順次合成を行う予定である。

残念ながら、それ以外のテーマである、一次元反強磁性体の非線形光学効果、磁性微粒子ベースの磁気光学材料については中途半端で、目立った成果を挙げることが出来なかった。特に後者にはかなりの労力を投入したのだが、肝心の単分散微粒子の合成で躓いてしまった。

当然ながらポスドクの参加は非常に有効であった。しかしながら、研究室内に他の予算で雇用されたポスドクが多数存在していたため、ポスドク間の待遇格差 (金銭面だけでなく、テーマ選択の自由についても) に気を遣うことも多かった。

6 研究総括の見解:

強磁性、反強磁性、絶縁性、金属、更には超伝導を示す相が微妙にせめぎ合っている遷移金属酸化物は、機能性材料としても大変注目されている。東氏は新奇な遷移金属酸化物を高圧合成法を武器として、次々に作製することに成功してきた。

このプロジェクトで特筆すべき成果の第一は、強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の発見である。これは理詰めに設計し、強磁性(転移温度 140 K)と強誘電性(転移温度 490 K)を同時に示す稀有な結晶の作製に成功したもので、その光学測定の結果が楽しみである。

第二の成果は、 BiMO_3 ($M = \text{Cr, Mn, Co, Ni} \cdots$)そして PbVO_3 の物質群である。これらは数 GPa の高圧でのみ合成が可能となるのだが、東氏は良質の試料を合成して構造を決定、さらに BiMnO_3 については単結晶の作製に成功した。これらの物質の強誘電性に加えて多様な磁気特性の解明まで行った。第三には透明一次元反強磁性体 $(\text{VO}_2)_x\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶を作製し、同時に非線形光学測定し、AlGaAs 半導体系と同程度の非線形係数を得ている。

極めて稀にしか存在しない強誘電体・強磁性体の発見は、電場(磁場)で磁気(電気)分極を反転するメモリーの夢を抱かせる物質系であり、この光学特性を始めとする物性の解明が待たれる。東氏においては、更に新しい強磁性・強誘電体の開発と、その物性測定が継続できる体制が組み立てられることを期待したい。

7 主な論文等:

主な論文

1. M. Azuma, T. Saito, S. Ishiwata, H. Yoshida, M. Takano, Y. Kohsaka, H. Takagi and W. Utsumi, Single-Crystal Growth of Transition Metal Oxides at High Pressures of Several GPa, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, (2002) 11321-11324.
2. S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata and K. Kato, High Pressure Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of New Ni(II) Perovskite BiNiO_3 , *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 3733-3737.
3. A.A. Belik, M. Azuma, and M. Takano, Short-range and Long-range Magnetic Ordering in SrCuP_2O_7 and PbCuP_2O_7 , *Inorg. Chem.* **42** (2003) 8572-8578.
4. M. Azuma, T. Saito, I. Yamada, Y. Kohsaka, H. Takagi and M. Takano, Single Crystal Growth of $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ and Related Compounds at High Pressures of Several GPa, *Journal of Low Temperature Physics*, **131**, (2003) 671-679.
5. T. Uchino, A. Sakoh, M. Azuma, S. Kohara, M. Takahashi, M. Takano and T. Yoko, Anelastic Compression of Nanometer-Sized Silica Particles under High Pressure: A High-Energy X-Ray Diffraction Measurement, *Phys. Rev. B*, **67**, (2003) 092202-1-092202-4.
6. T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano and Y. Tokura, Magnetocapacitance Effect in Multiferroic BiMnO_3 , *Phys. Rev. B*, **67**, (2003) 180401(R)-1-4.
7. S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, Suppression of A Site Charge Disproportionation in $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$, *Physica B*, **329-333**, Part II (2003) 813-814.
8. M. Azuma, T. Saito, S. Ishiwata, I. Yamada, Y. Kohsaka, H. Takagi and M. Takano, Single Crystal Growth of Transition Metal Oxides at High Pressures of Several GPa, *Physica C* **392-396** (2003) 22-28.
9. M. Azuma, H. Yoshida, T. Saito, T. Yamada and M. Takano, Pressure-Induced Buckling of Spin Ladder in SrCu_2O_3 , *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 8244-8246.
10. T. Hanaguri, C. Lupien, Y. Kohsaka, D.-H. Lee, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi & J. C. Davis, Discovery of a 'Checkerboard' Electronic Crystal State in Lightly Hole-Doped $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, *Nature*, **430** (2004) 1001-1004.

11. A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano and B.I. Lazoryak, $\text{SrFe}_2(\text{PO}_4)_2$: Ab Initio Structure Determination with X-Ray Powder Diffraction Data and Unusual Magnetic Properties, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 4311-4318.
12. A.A. Belik, M. Azuma and M. Takano, Characterization of Quasi-One-Dimensional $S=1/2$ Heisenberg Antiferromagnets $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ with Magnetic Susceptibility, Specific Heat, and Thermal Analysis, *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 883-888.
13. S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, Crystal structure and dielectric and magnetic properties of BiCrO_3 as a ferroelectromagnet, *Solid State Ionics*, **172** (2004) 557-559.
14. J. Kikuchi, K. Motoya, T. Saito, M. Azuma and M. Takano, NMR Characterization of Spin-1/2 Alternating Antiferromagnetic Chains in the High-Pressure Phase of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, *J. Phys.:Condens. Matter*, **16**, (2004) L167-L172.
15. A. A. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa and M. Takano, New Member of PbTiO_3 Family: Synthesis, Structure, and Properties of PbVO_3 , *Chem. Mater.* **17** (2005) 296-273.
16. M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa and M. Takano, A Designed New Ferromagnetic Ferroelectric $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ 投稿中
17. S. Ishiwata, M. Azuma, M. Hanawa, Y. Moritomo, Y. Ohishi, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, I. Terasaki, and M. Takano, Observation of melting of A-site charge disproportionation in BiNiO_3 , 投稿中

総説

1. 東 正樹、高野幹夫、GPa 領域での遷移金属酸化物単結晶育成、日本物理学会誌、**57** (2002) 492-799.
2. 東 正樹、齊藤高志、新高誠司、石渡晋太郎、神田浩周、山田幾也、高野幹夫、内海渉、放射光X線回折を利用した高圧合成研究、固体物理、**38** (2003) 141-150.
3. 東 正樹、幸坂祐生、山田幾也、Belik Alexei、高木英典、高野幹夫、高圧下での酸化物単結晶育成と新物質探索、応用物理、**74** (2005) 27-31.

特許

1. 東 正樹、山田幾也、 BiMnO_3 結晶およびその合成方法、科学技術振興事業団、特開2002-217230
2. 東 正樹、新高誠司、正方晶 BiCoO_3 及びその製造方法、科学技術振興機構、特願2003-336507
3. 東 正樹、寺嶋孝仁、高田和英、橋坂昌幸、石渡晋太郎、壬生 攻、島川祐一、高野幹夫、強磁性強誘電体及びその製造方法、国立大学法人 京都大学、特願2004-261629

受賞

粉体粉末冶金協会研究進歩賞 「高圧合成法を用いた新しい遷移金属酸化物の探索と単結晶育成」、平成 14 年 5 月

招待講演、依頼講演

1. “Single Crystal Growth of Perovskites and Related Compounds at Several GPa”, MRS 2002 Spring Meeting, San Francisco, U.S.A., 2002 年 4 月 1 日-5 日
2. “Single Crystal Growth of $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ and Related Compounds at High Pressure of Several GPa”, 2002 International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors, Hsinch, Taiwan, 2002 年 8 月 13 日-18 日

3. “Single Crystal Growth of Transition Metal Oxides at High Pressures of Several GPa”, 15th International Symposium on Superconductivity (ISS2002), Yokohama, Japan, 2002 年 11 月 11 日-13 日
4. 「遷移金属酸化物の高圧合成－新物質の探索と単結晶の育成－」 日本材料学会第 157 回高圧力部門委員会 平成 15 年 12 月 15 日
5. 「高温高圧その場観察の遷移金属酸化物単結晶育成への応用」 SPring-8 利用技術に関する Workshop 15 年 12 月 19 日
6. 「放射光回折実験に基づく圧力下での酸化物単結晶育成」 日本高圧力学会 未来を拓く高圧力科学技術セミナーシリーズ(28) 「放射光と高圧科学」16 年 1 月 23 日
7. 「Bi,Pb-3d 遷移金属ペロブスカイト」 分子研研究会「Multiferroic/Chiral material の物性－強誘電磁性体と磁気光学効果の新展開－」16 年 7 月 17 日