

磁性強誘電体ビスマス・鉛-3d 遷移金属ペロブスカイト

Bi, Pb-3d Transition Metal Perovskites as Magnetic Ferroelectrics.

東 正樹

京都大学化学研究所

Masaki Azuma

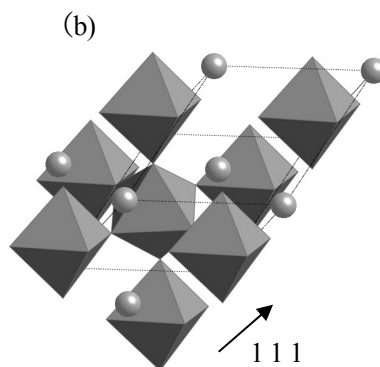
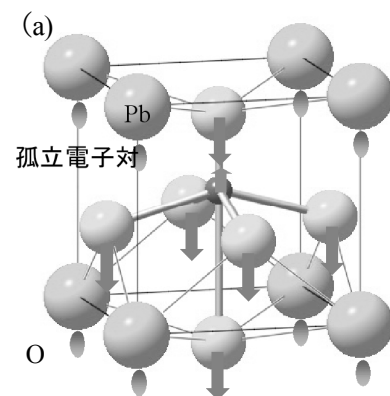
Institute for Chemical Research, Kyoto University.

1. はじめに

磁性と強誘電性の共存する材料は Multiferroics*と呼ばれ、次世代メモリ材料、センサー材料等への応用の期待から、現在盛んに研究されている。メモリ材料とした場合、電荷のある無し、又は磁石の S・N の 2 通りで表される情報をそれらを掛け合わせた 4 通りで表現出来るため、 4^n (n は記憶子の数) の情報を記録できることになり、容量が飛躍的に増大する。また、誘電特性と磁性の相関が強く、電場によって磁化の向きをコントロールできるならば、消費電力を劇的に低減した磁気メモリを実現できる。しかしながら、現実の磁性強誘電体は珍しく、また、ほとんどが磁化の小さい反強磁性である。

磁性強誘電体の候補物質として、ビスマス・鉛と、磁性を持つ遷移金属元素を組み合わせた酸化物(代表的な物としてはペロブスカイト)が考えられる。強誘電性は反転対称のない、歪んだ結晶構造がもたらす性質である。3 価のビスマス・2 価の鉛は強い共有結合性のために酸素を引きつけようとするし、また、 $6s^2$ の孤立電子対が立体障害として働くため、歪んだ結晶構造を安定化する傾向がある。実際、ペロブスカイト PbTiO_3 は非磁性であるものの代表的な強誘電体であるし、 BiFeO_3 は $T_N=643\text{ K}$, $T_C=1103\text{ K}$ の反強磁性強誘電体であることが知られている。

PbTiO_3 の結晶構造を図 1 (a) に示す。ここでは上記のように、酸素イオンが Pb^{2+} の孤立電子対を避けるように変位し、さらに、近づいた方の Pb イオンと強く共有結合するため、陽イオンと陰イオンの重心に不一致が生じる。



これが電気分極の起源である。一方の BiFeO_3 は、図 1 (b) の様な菱面体晶の構造をしている。ここでは 111 と記した方向に誘電分極があるのだが、その大きさは $5\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と、 PbTiO_3 の $58\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に比べるとはるかに小さい。この BiFeO_3 につ

図 1. PbTiO_3 (a) と BiFeO_3 (b) の結晶構造。

* multiferroics という言葉は、実はきちんと定義されていない。二つ以上の「強性」が共存する物質だが、自発磁化と自発分極を併せ持つ、すなわち弱強磁性を含むのが一般的であろう。本文中では磁性と強誘電性、と書いたが、この「磁性」という言葉も、磁石につくものを指すのか、長距離秩序を持たないものまで含むのか、なかなか曖昧である。

いては、最近になって SrTiO_3 基板上にエピタキシャル成長させた薄膜が PbTiO_3 構造をとり、そのために、室温で $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ という非常に大きな誘電分極と、自発磁化のある弱い強磁性を併せ持つことが報告され、注目を集めている[1].

常圧で合成できる $\text{Bi} \cdot \text{Pb}$ -3d 遷移金属ペロブスカイトはこれら 2 つだけだが、高压合成による探索が 1960-70 年代に盛んに行われ、 BiMO_3 ($\text{M}: 3d$ 遷移金属元素) のうち $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ [2,3], 並びに PbCrO_3 [4]が合成できることが報告された。しかしながら、 BiMnO_3 が $T_c=110 \text{ K}$ の強磁性体、それ以外が反強磁性体であることは分かっていたものの、残念ながら当時の実験技術では、高压合成で得られる少量の試料を用いては、十分な構造解析や物性測定を行うことが出来ていない。この BiMnO_3 については 1999 年、阿藤らによって、粉末中性子回折を用いた構造解析が行われて強磁性強誘電体であることが判明し、この分野が活発化するきっかけとなった[5].

我々は得意とする高压合成と、放射光 X 線粉末回折による構造解析を用いて、これら一連の $\text{Bi} \cdot \text{Pb}$ -3d 遷移金属ペロブスカイトの研究を行った。その結果、 BiCrO_3 , BiCoO_3 , BiNiO_3 , PbVO_3 の構造と物性を明らかにし、さらに、その過程で得られた知見を用いて設計した、新しい強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の合成に成功した。これらの成果を紹介する。

2. BiCrO_3 と BiMnO_3

BiCrO_3 の合成は、 Bi_2O_3 と Cr_2O_3 を原料に、 4GPa $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ で行った[6]. 図 2 は合成に用いるキュービックアンビル型高压装置と、その試料部である。SPRING-8 のビームライン BL02B2 の大型デバイシェラーカメラを用いて行った放射光 X 線粉末回折実験の結果、室温で図 3 (a) の、 BiMnO_3 と同様の結晶構造を持つことが分かった。空間群が $C2$ なので、 b 軸（紙面に垂直）方向に自発分極を持つ。点電荷を仮定して、構造パラメータから計算した分極値（結晶を等方的なイオンの集まりとし、理想位置からの変位と電荷の積を計算）は約 $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。また、これらはそれぞれ 770 K , 440 K で図 3 (b) の GdFeO_3 型（反転対称あり）へと構造相転移を起こす。反転対称のない構造からある構造への変化であるから、この転移は強誘電転移に対応している。

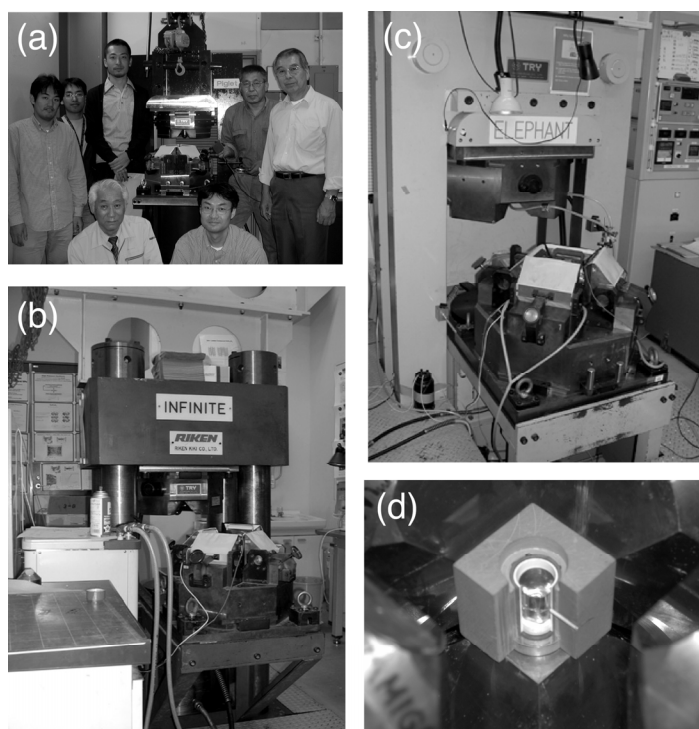


図 2. キュービックアンビル型高压合成装置 Piglet (a), Infinite (b), Elephant (c) と Elephant の試料部 (d).

室温での結晶構造を詳しく比較すると、面白い事が分かる。図 3 (c) は BiMnO_3 の結晶構造の一部である。単位胞には BiMnO_3 というユニットが 4 つ入っており、 Mn には 3 つの結晶学的サイトが存在する。それぞれの Mn イオンは 6 つの酸素が形成する 8 面体のほぼ中心に位置するのだが、その Mn-O 距離は等しくない。図中で太く描いてあるのは長い Mn-O 結合である。3d 遷移金属ペロブスカイトに

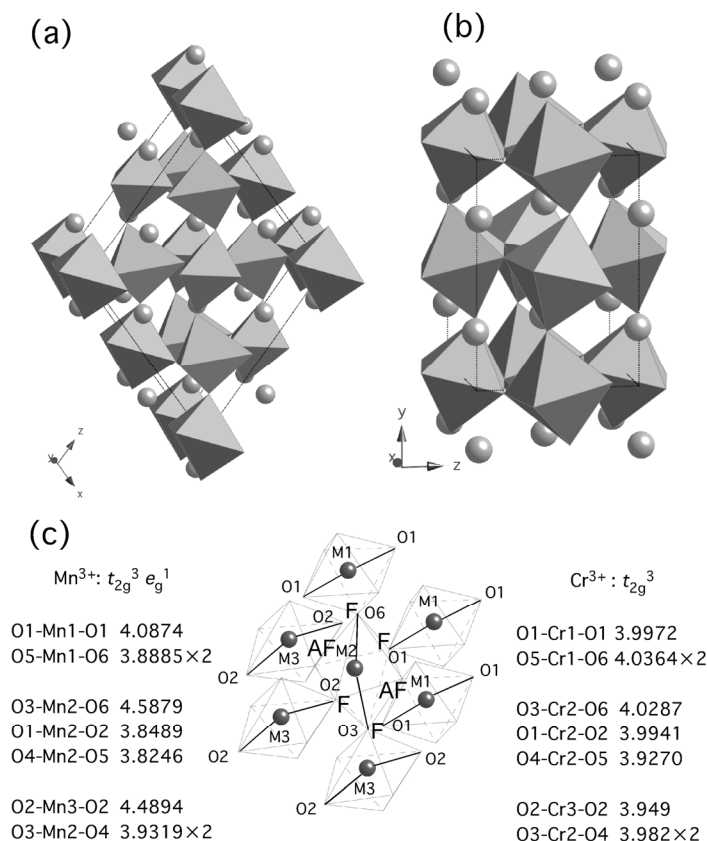


図 3. BiMnO₃, BiCrO₃ の室温 (強誘電) 相 (a) と高温 (常誘電相) (b), MO₆ 面体の結合 (c).

作用が働くことが知られている。これが BiMnO₃ の強磁性の起源である[7]。一方、我々が決定した BiCrO₃ の結晶構造においては、それぞれの 8 面体内の 3 つの O-Cr-O 結合長はほぼ等しい。これは Cr³⁺ の電子配置が t_{2g}^3 でヤーンテラー歪みが存在しないため、BiMnO₃ のような軌道秩序も生じない。このため BiCrO₃ は強磁性体ではなく、 $T_N=116$ K の反強磁性体である。

3. PbVO₃ と BiCoO₃

鉛-3d 遷移金属ペロブスカイトとしては、PbTiO₃ の他には PbCrO₃ が立方晶の反強磁性体であるとの報告があるだけである。PbMnO₃ は面共有で連なるオクタヘドロンを含む、ヘキサゴナルペロブスカイトと呼ばれる構造で、いわゆるペロブスカイト構造ではない。バナジウムは周期表でチタンとクロムの間に存在し、PbVO₃ もペロブスカイト構造を取ることが期待されたので、高圧合成を試みた。出発原料は $4\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ で、合成条件は $6\text{GPa} \cdot 1000^\circ\text{C}$ である。放射光 X 線粉末回折実験の結果、PbVO₃ は空間群 $P4mm$ の PbTiO₃ 型構造を持つことが分かった[8]。結晶構造を図 4 に示す。室温で $a=3.80391 \text{ \AA}$, $c=4.67680 \text{ \AA}$ であるから、正方晶歪みの大きさを表す c/a は 1.229 と、代表的な強誘電体

においては、8 面体型結晶場の効果のために 5 つの d 軌道は 3 つの t_{2g} 軌道と 2 つの e_g 軌道に分裂している。Mn³⁺ の電子配置は $t_{2g}^3 e_g^1$ であるので、2 つある e_g 軌道のうち、 $d_{3z^2-r^2}$ に相当する軌道だけが一つの電子で占有される。その結果、 $d_{3z^2-r^2}$ が指す方向の 2 つの酸素イオンは Mn イオンから遠ざかって $d_{3z^2-r^2}$ 軌道のエネルギーを下げ、逆に $d_{x^2-y^2}$ が指す方向の 4 つの酸素イオンは Mn イオンに近づく (ヤーンテラー効果)。すなわち、長い Mn-O 結合は、 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道の方向を示している。 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道は 3 次元的な秩序を持っており、直線的な Mn-($d_{3z^2-r^2}$)-O-($d_{3z^2-r^2}$)-Mn という、強い反強磁性的相互作用を媒介する結合は存在しない。図中に F と書いたところでは、片方の Mn は酸素の方に $d_{3z^2-r^2}$ 軌道に向けているが、もう一方の Mn の $d_{3z^2-r^2}$ 軌道はそれに直交している。このような場合、二つの Mn イオンのスピン間には強磁性的な相互

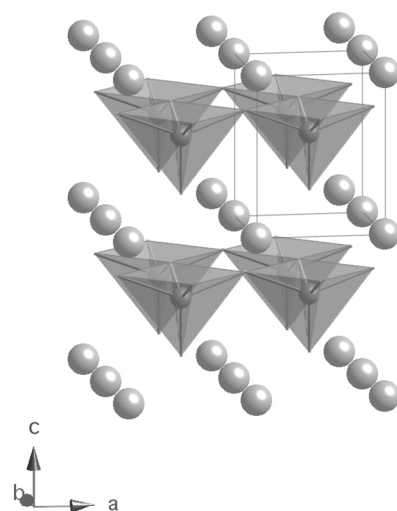


図 4. PbVO₃, BiCoO₃ の結晶構造。大きな丸が Pb(Bi), V(Co) は酸素のピラミッド中に位置する。

である PbTiO_3 ($c/a=1.064$) よりさらに大きい。このため、点電荷を仮定した分極の計算では、 $101 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ という非常に大きな値が見積もられる（同様に計算した PbTiO_3 の分極は $57 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）。結晶構造の特徴は、酸素の作る 8 面体の中心からの V^{4+} の変位が大きく、8 面体と言うよりは、ピラミッド型の配位になっていることである。同様のピラミッド型の配位は $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ などでも見られるので、これは V^{4+} の特性を反映していると思われる。残念ながらこの大きな歪みのため、抗電場も大きく、粉末焼結体試料を用いた測定では、分極の反転は観測されていない。また、酸化されて $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ になる 600 K 以下では、強誘電転移に伴う立方晶への構造変化も観測されていない。この構造転移は圧力を印加することで起こすことができる。圧力下での粉末 X 線回折実験の結果、3.5 GPa で正方晶への転移があることが判明した。この際、絶縁体-金属転移も起こる。

また、 BiCoO_3 も同様の PbTiO_3 型構造を持つことが分かった[9]。こちらでは点電荷から見積もった分極は $120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に達する。この物質は $T_N=470\text{K}$ の反強磁性体であるが、残念ながら絶縁性が悪く、強誘電体としての特性は期待できない。

4. BiNiO_3

RNiO_3 (R : 希土類元素) は、希土類元素の種類によって系統的に金属-絶縁体 (M-I) 転移の温度を変える。小さい希土類元素である $R = \text{Lu-Ho}$ の場合、室温では単斜晶絶縁体で、高温で斜方晶金属となる。絶縁体化は、 $2\text{N}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{(3+\delta)+} + \text{Ni}^{(3-\delta)+}$ と表される電荷不均化のためであると考えられている。M-I 転移温度 (T_{MI}) は R が大きくなるに従って低下して行き、 LaNiO_3 だけは最低温まで菱面体晶の構造と金属伝導を保つことが知られている。 BiNiO_3 は RNiO_3 の一つとして見た場合、 Bi^{3+} のイオン半径が La^{3+} のそれとほぼ同じ大きさであることから菱面体晶、又は立方晶であることが期待される。一方 BiMnO_3 と似て（共に e_g^1 電子構造）、強磁性強誘電体である可能性もある。

市販の NiO は反応性が悪く、また Ni_2O_3 という試薬は入手不能なため、試料は以下のようにして用意した。まず、 Bi_2O_3 と金属 Ni を硝酸に溶かす。それを蒸発乾固し、得られた粉末を空气中 750°C で熱分解して、微粒子の酸化物原料を得た。そこに重量比で 20% の KClO_4 を混ぜ込み、金カプセルに封入、6 GPa 1000°C の条件下、30 分熱処理することで BiNiO_3 が得られた[10]。

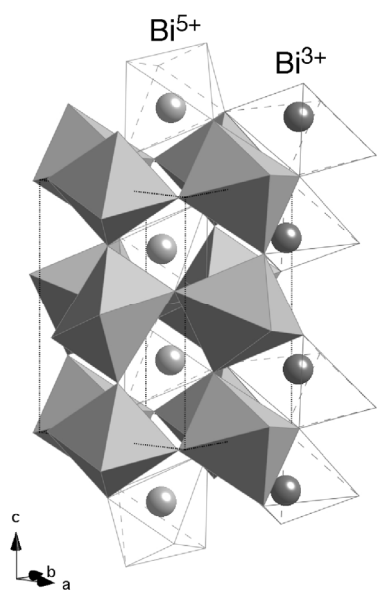


図 5. BiNiO_3 の結晶構造。

放射光 X と中性子粉末回折を用いた構造解析の結果は、我々の予想を裏切るものであった。この化合物の室温構造は、図 5 に示す通り、単位胞こそ GdFeO_3 型と同じペロブスカイトの $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$ だが、三斜晶に歪んでおり、ビスマス、ニッケルにはそれぞれ 2 つ、4 つのサイトが存在する。原子間距離から bond-valence sum を計算したところ、2 つのビスマスはそれぞれ 3 価と 5 価に不均化しており、そのためニッケルが 2 価に還元されていることが明らかになった。すなわちこのペロブスカイトは $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ ではなく、 $\text{Bi}^{3+}_{1/2}\text{Bi}^{5+}_{1/2}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ だったのである。このため、系はスピン 1 を持つ反強磁性絶縁体である。理想的なペロブスカイト構造においては、A サイトのイオンは酸素に 12 配位されているが、構造の歪みと共に配位数は減少する。一方 BaBiO_3 に見られるように、大きい A サイトイオンと組み合わせると、酸素イオンとの強い共有結合性のため、Bi はしばしば B サイトに安定化されうる。 BiNiO_3 においては、A サイトに居ながらも Bi^{3+} 、 Bi^{5+} はそれぞれ酸素イオンを近くにひき寄せ、酸素 6 配位の歪んだ 8 面体の中に入って

いる。それぞれの 8 面体は稜共有の 2 量体を形成している。ビスマスの一部ランタンで置換した $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ では Bi^{3+} と Bi^{5+} への不均化が解けて、温度誘起の絶縁体—金属転移が生じる[11]。この際に、低温（絶縁体）の三斜晶構造から高温（金属）の GdFeO_3 型構造へと構造相転移を伴うことも確かめている。

5. デザインされた新しい強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$

以上の様に探索した $\text{BiMO}_3 \cdot \text{PbMO}_3$ は、 BiMnO_3 以外すべて反強磁性体で、磁気メモリー材料には適さない。金森-Goodenough 則によって強磁性が期待される直線的な遷移金属-酸素-遷移金属配置には、図 6 に示す 2 通りがある。このうち (a) は BiMnO_3 で実現している軌道秩序で、これは物質設計で引き起こせる類のものではない。しかしながら、もう 1 つの (b) の配置— e_g 電子を持つ磁性イオンと持たない磁性イオンを、酸素を挟んで配置する—は、ペロブスカイト構造において、2 種のイオンを互い違い（岩塩型）に配置すれば実現できる。こうした化合物は一般にダブルペロブスカイトと呼ばれ、2 種のイオンの配列は、両者の電荷とイオンサイズの違いに依存する。電荷、イオンサイズの差

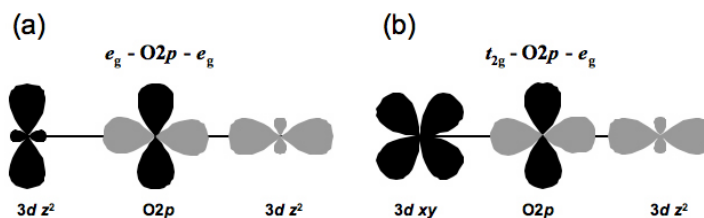


図 6. 強磁性相関が期待されるイオン配置。

が不十分な場合、2 種のイオンはランダムに配置されるが、電荷の差が 2 以上あり、さらにサイズの違いが適当であれば両者は岩塩型に配列することが知られている（サイズの違いが大きすぎると、配列は層状になる）。

Mn^{4+} は Cr^{3+} と同じく t_{2g}^3 の電子

配置で e_g 電子を持たないので、 e_g 電子を持つ 2 価のイオンと組み合わせれば強磁性体が得られると期待される。

こうしたことをふまえ、 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ は強磁性強誘電体になるという期待のもとに合成実験を行った[20]。原料は $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{NiO}$ 、合成条件は $6\text{GPa} \cdot 800^\circ\text{C} \cdot 30$ 分、その後 Mn と Ni の秩序化の度合いを上げるため、室温まで数時間かけて徐冷している。得られた試料の粉末 X 線回折パターンは $\text{BiMnO}_3 \cdot \text{BiCrO}_3$ のものと非常によく似ており、実際同様の格子定数を仮定して指数づけが出来たの

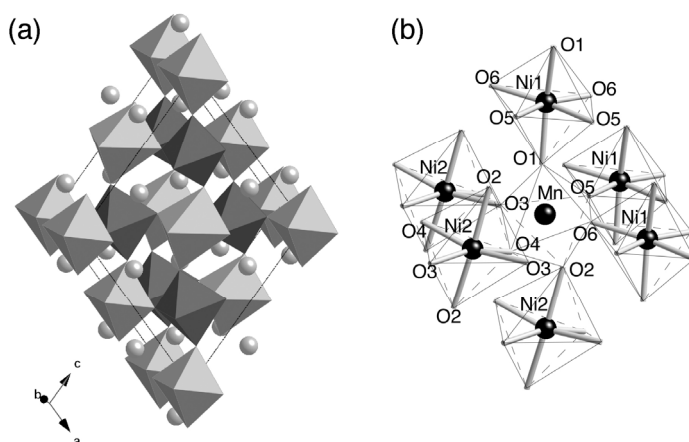


図 7. $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の結晶構造 (a). 淡いのが NiO_6 、濃いのが MnO_6 8 面体。 NiO_6 と MnO_6 の結合 (b). 太線は e_g 軌道。

で、 $\text{BiMnO}_3 \cdot \text{BiCrO}_3$ の構造を初期構造としてリートベルド解析を行い、構造パラメータを精密化した。前述の通り、 $\text{BiMnO}_3 \cdot \text{BiCrO}_3$ 構造には結晶学的に 3 つの遷移金属 (M) サイトがある。単位胞に含まれる遷移金属は 4 つで、その内訳は M1 が 1 つ、 M2 が 2 つ、 M3 が 1 つである。精密化した M-O (M は Ni 又は Mn だが、この時点ではどちらがどちらか不明) 結合長に注目すると、 M2 サイトの

結合長が M1-O, M3-O に比べ短かった。これは, M2 の価数が M1, M3 に比べて高いことを示しており, M2 が Mn^{4+} , M1, M3 が Ni^{2+} であることが分かる。

こうして決定した $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の結晶構造が図 7 (a) である。設計通り, $\text{BiCrO}_3 \cdot \text{BiMnO}_3$ と同様の単位胞に, Ni^{2+} と Mn^{4+} が岩塩型に配置している。

高温での X 線回折実験の結果, 図 8 (a) に示すような, 強誘電転移に対応する構造相転移が観測された。高温相の構造は BiMnO_3 , BiCrO_3 と同じ GdFeO_3 型だが, B サイトを 2 種類の元素が規則配列するために対称性が低下し, $P2_1/n$ の単斜晶になっている。また, 図 8 (b) に示すように, 誘電率は 495 K に極大を示し, 強誘電転移温度 (T_{CE}) がこの温度であることが分かった。

前述した様に, $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ では e_g^2 電子配置の Ni^{2+} と t_{2g}^3 の Mn^{4+} が岩塩型に規則配列しており, 図 7 (b) に示すように, 空の e_g 軌道を持つ Mn^{4+} を囲むのは, 全て e_g 軌道が占有された Ni^{2+} である。このため, $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ は期待通りの強磁性体であった。図 9 に示すように, T_C は 140 K, 5T での磁化は $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ あたり $4.2 \mu_B$ である。 Mn^{3+} はスピ

ン 3/2, Ni^{2+} がスピン 1 であるから, この値は期待される $5 \mu_B$ よりは少し小さい。これは Mn と Ni の秩序配列が完全ではなく, 一部に反強磁性的な Ni-O-Ni や Mn-O-Mn 結合があるためだと考えている。しかしながら, Mn^{3+} と Ni^{3+} のスピン (2 と 1/2) が反強磁性的に並んだ場合に期待される $3 \mu_B$ よりは有意に大きく, 逆磁化率の切片 (ワイス温度) が正であることと併せて, 酸化状態が $\text{Bi}_2\text{Ni}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ で, 強磁性体であることが確認された。

以上のように, $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ は設計通りの強磁性強誘電体であった。ここで用いた, 「ビスマスダブルペロブスカイトにおいて, 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ことで強磁性強誘電体を得る」というアイデアは, 他の磁性イオンの組み合わせでも実現可能である。現在も物質探索を継続中である。

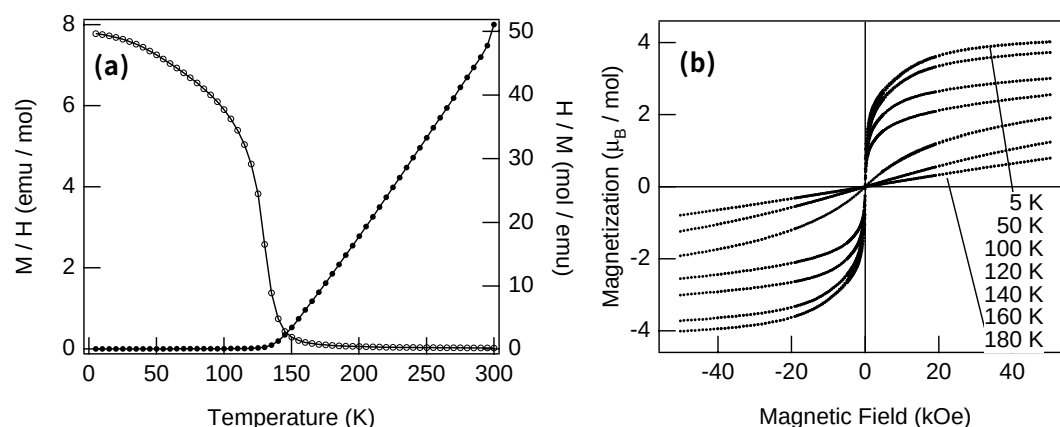


図 9. $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の磁化率と逆磁化率温度依存性 (a), 等温磁化曲線 (b).

6. おわりに

この研究は多くの方々の協力のもとにおこなわれています。ビスマス、鉛ペロブスカイトの研究の一部は現理研の新高誠司博士，現物材機構の Alexei Belik 博士，現早稲田大学の石渡晋太郎博士の手による物です。また， $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の開発は大学院生の高田和英君によって行われました。SPring-8 BL02B2 での粉末X線回折は名大工の西堀英治講師，坂田誠教授，JASRI の高田昌樹主席研究員と加藤健一氏の協力を得て行っています。この研究の一部は科学研究費補助金（文部科学省中核的研究拠点（COE）形成プログラム「京都大学元素科学研究拠点」を含む）と科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業（さきがけ研究）の補助を受けて行われました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh: *Science*, **299**, 1719 (2003).
- [2] F. Sugawara, S. Iiida, Y. Syono, S. Akimoto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **25**, 1553 (1968).
- [3] Yu. Ya. Tomashpol'skii, E. V. Zubova, K. P. Burdina, Yu. N. Venevtev: *Sov. Phys. –Crystallogr.*, **13**, 859 (1969).
- [4] W. L. Roth, R. C. DeVries: *J. Appl. Phys.*, **38**, 951 (1967).
- [5] T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Syono: *J. Solid State Chem.*, **145**, 639 (1999).
- [6] S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata: *Solid State Ionics*, **172**, 557 (2004).
- [7] A. Moreira dos Santos, A. K. Cheetham, T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba, C. N. R. Rao: *Phys. Rev. B*, **66**, 064425 (2002).
- [8] A. A. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa, M. Takano: *Chem. Mater.*, **17**, 269 (2005).
- [9] 新高誠司，東正樹，高野幹夫，西堀英治，高田昌樹，坂田誠：日本物理学会講演概要集 第 59 巻 第 1 号 27aXB-3, p. 511 (2004).
- [10] S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kato: *J. Mater. Chem.*, **12**, 3733 (2002).
- [11] S. Ishiwata, M. Azuma, M. Hanawa, Y. Moritomo, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, I. Terasaki, M. Takano: *Phys. Rev. B*, **72**, 045104 (2005).
- [12] M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa, M. Takano: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8889 (2005).