

主論文の内容の要旨

学位申請者 氏名	相見 晃久	ローマ字 氏名	Akihisa Aimi
-------------	-------	------------	--------------

論文題名

磁性イオンを含むペロブスカイト関連極性酸化物の合成と構造、磁気および誘電特性

内容の要旨

1. 序

現在、機能性酸化物は電子部品、照明などに実用化されている。機能性酸化物の性質は構成元素および構造により決まるため、組成、構造、物性の相関を明らかにすることは新規材料の開発につながる。機能性酸化物によく見られる構造の一つにペロブスカイト型構造がある。 ABO_3 の組成を持つ斜方晶系ペロブスカイト型酸化物の構造を Fig. 1(a)に示す。頂点共有した BO_6 八面体骨格を持ち、その隙間を A カチオンが占有する。ペロブスカイト型酸化物は、構造を歪ませることで様々なイオンを収容することができ、組成の自由度が大きい。組成の自由度の高さと構造歪みに起因して、圧電性を示す $Pb(Zr, Ti)O_3$ ¹、強誘電性を示す $BaTiO_3$ ²、イオン伝導性を示す $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ ³、超伝導性を示す $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ⁴、磁気抵抗効果を示す $(La, Sr)_{x+1}Mn_xO_{3x+1}$ ⁵ など、様々な機能を持つ物質が見出されており、幅広く研究が行われている。

ペロブスカイト関連構造の一つに $LiNbO_3$ 型構造がある。 $LiNbO_3$ 型構造は頂点共有した BO_6 八面体骨格を持つという点で、ペロブスカイト型構造に類似している⁶。 $LiNbO_3$ 型構造を Fig. 1(b)に示す。 $LiNbO_3$ 型構造の大きな特徴として極性を持つことが挙げられる。そのため、 $LiNbO_3$ 型酸化物は極性構造に起因した強誘電性、焦電性、圧電性、非線形光学効果などの性質を示し、学術的、工

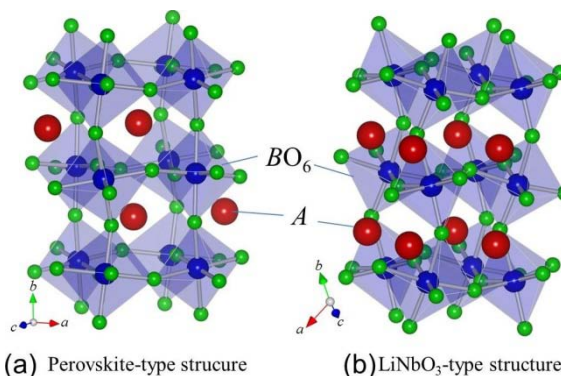


Fig. 1 Structures of Perovskite-type (a) and $LiNbO_3$ -type (b) ABO_3 .

業的に興味深い物質群である。

また、 LiNbO_3 型酸化物は、ペロブスカイト型酸化物のように多様な組成に起因した様々な物性の発現が期待される。高压下で合成される LiNbO_3 型酸化物には、 MnTiO_3 ⁷、 MnSnO_3 ⁸、 FeTiO_3 ⁹、 GaFeO_3 ¹⁰ 等磁性イオンを含む物質も存在し、これらは強磁性と強誘電性を併せ持つマルチフェロイクスの候補として考えられる。しかし、常圧で合成できる LiBO_3 ($B = \text{Nb}, \text{Ta}$)を除き¹¹、 LiNbO_3 型酸化物の物性の研究はほとんど行われておらず、磁気電気相互作用のような複合特性のみならず、磁性や誘電性などの基礎的な物性や構造などもほとんど調べられていない。

そこで本研究ではマルチフェロイクス候補として磁性イオンを含む LiNbO_3 型酸化物に着目し、 MnBO_3 ($B = \text{Ti}, \text{Sn}$)、 $\text{Mn}(\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3$ ($B = \text{Nb}, \text{Ta}$)、 $\text{Zn}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ の合成および物性測定を行った。また LiNbO_3 型 MnTiO_3 -ペロブスカイト型 CaTiO_3 の固溶系の合成を行い、その結果極性を示す新規 A サイト秩序型二重ペロブスカイト酸化物 $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ が得られ、この物質の構造解析および物性測定を行った。これらの結果から、ペロブスカイト型関連酸化物における組成、構造、物性の関係を考察した。

2. LiNbO_3 型 MnBO_3 ($B = \text{Ti}, \text{Sn}$) の磁気電気効果

LiNbO_3 型 MnBO_3 ($B = \text{Ti}, \text{Sn}$) は、すでに Syono らにより合成および磁性の報告があるが^{7,8}、マルチフェロイクス候補として着目した研究は行われていない。そこでこれらの物質がマルチフェロイクス候補となることを確かめるため、合成、結晶および磁気構造解析、磁性、比熱と誘電性の測定を行った。

LiNbO_3 型 MnBO_3 ($B = \text{Ti}, \text{Sn}$) はイルメナイト型 MnBO_3 を原料として 7.7 GPa、750–800°C、30–120 分の条件で合成した。構造解析から、二次 Jahn-Teller 活性イオンである Ti^{4+} を含む MnTiO_3 は、 MnSnO_3 より大きい自発分極を持つことがわかった。磁性測定から MnBO_3 ($B = \text{Ti}, \text{Sn}$) は低温で弱強磁性を示すこと、その磁気転移温度はそれぞれ 28 K、53 K であることがわかった。また構造解析から、磁気転移温度は Mn-O-Mn 結合角度に依存することが明らかになった。中性子回折測定による磁気構造解析の結果、磁気格子と化学格子の大きさは一致しており、磁気モーメントは ab 面内で強磁性的、 c 軸方向で反強磁性的配列をしていることが示された。誘電率温度依存性の測定から、磁気転移温度において誘電率の異常が観測され、これらの物質が磁気電気相互作用を示すことが明らかとなった。 LiNbO_3 型酸化物において磁気電気相互作用を観測したのは本研究が初めてであり、 LiNbO_3 型酸化物がマルチフェロイクス候補物質であることを明らかにした。

3. LiNbO_3 型 MnTiO_3 単結晶の育成

LiNbO_3 型 MnTiO_3 では、焼結密度が低く絶縁性が乏しいため強誘電性の確認が出来ていない。そこで絶縁性を向上させ強誘電性を確認することを目的として、 LiNbO_3 型 MnTiO_3 単結晶の育成を試みた。 LiNbO_3 型 MnTiO_3 の単結晶育成に関して Ko らによりイルメナイト

型 MnTiO_3 単結晶を原料とした高温高压処理による LiNbO_3 型構造への相転移が既に行われている¹²。しかし、この方法では約 $70 \mu\text{m}$ の非常に小さい双晶結晶しか得られていない。そこで、本研究では育成条件の最適化により、大型の MnTiO_3 単結晶の育成を試みた。

イルメナイト型 MnTiO_3 単結晶の高温高压処理および高压下での融液からの単純固化法により単結晶の育成を行った。また高温高压下での相転移挙動を調べるために、高温高压下において X 線回折測定を行った。高温高压下 X 線回折測定から、 LiNbO_3 型 MnTiO_3 は高温高压下でペロブスカイト型構造をもち、常圧まで減圧する際に LiNbO_3 型構造へ転移することが明らかになった。イルメナイト型 MnTiO_3 単結晶の高温高压処理では、イルメナイト-ペロブスカイト相転移時に多結晶化してしまい、 LiNbO_3 型 MnTiO_3 単結晶は得られなかった。高压下単純固化法による単結晶の育成では、 7 GPa 、 1700°C の条件で MnTiO_3 を融解させ、 $2.5^\circ\text{C} / \text{min}$ の速度で徐冷することで、 1 mm を超える MnTiO_3 結晶が育成できた。しかし、得られた結晶はクラックが多く、強誘電性の確認は出来なかった。

4. LiNbO_3 型 $\text{Mn}(\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3$ ($B = \text{Nb}, \text{Ta}$), $\text{Zn}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ の合成、構造および物性

MnBO_3 ($B = \text{Ti}, \text{Sn}$) は磁気電気相互作用を示したが、磁気電気相互作用が発現する温度が MnSnO_3 で 53 K 以下と非常に小さい。そこで、磁気特性の向上を目指し、磁性イオンが含まれるサイトに着目し、新規 LiNbO_3 型酸化物の合成を行い、構造および物性を調べた。 $\text{Mn}(\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3$ は A, B 両方のサイトに、 $\text{Zn}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ は B サイトにのみ磁性イオンが含まれる。

高压合成の結果、空間群 $R3c$ に属し LiNbO_3 型構造を持つ新規相が得られた。磁性測定の結果、 A, B 両方のサイトに磁性イオンを含む $\text{Mn}(\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3$ ($B = \text{Nb}, \text{Ta}$) はそれぞれ約 $170, 150 \text{ K}$ 以下で弱強磁性を示した。一方 B サイトにのみ磁性イオンを含む $\text{Zn}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ は低い磁気転移温度を示した。得られた結果から、 A, B 両方のサイトに磁性イオンを含むことで、高い磁気転移温度をもつ物質の設計が可能であることがわかった。また $\text{Mn}(\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3$ ($B = \text{Nb}, \text{Ta}$) はどちらも低温で弱強磁性の消滅というスピントロポロジー転移的な挙動¹³を示した。

5. A サイト秩序型二重ペロブスカイト $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ の合成と構造、強誘電性

LiNbO_3 型 MnTiO_3 は絶縁性の低さと大きい抗電場により強誘電性の確認が出来ていない。マルチフェロイクス全般に言えることだが、磁性イオンを含む物質は価数の変わりやすさと欠陥のできやすさに起因してリーク電流が生じやすい。そこで絶縁性の向上を目的として、 MnTiO_3 - CaTiO_3 固溶系の合成を試みた。 Ca^{2+} は非磁性イオンであるため、磁性イオンに起因する電気伝導の寄与が小さくなると考えられる。またイオン半径が Mn^{2+} に比べて大きいことから、格子が広がり Ti が変位するスペースが大きくなり抗電場が小さくなると予想される。

CaTiO_3 と MnTiO_3 を原料に用い、 7.7 GPa 、 1200°C 、 30 分の条件で高压合成を行ったとこ

ろ、 $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ の組成で格子定数 $a = 7.5376(7) \text{ \AA}$ 、 $c = 7.6002(12) \text{ \AA}$ をもつ正方晶系新規相が得られた。そこで $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ の構造解析および誘電性、磁性、第二高調波発生(SHG)、示差走査熱量測定(DSC)を行った。そして SHG 測定と単結晶 X 線構造解析により $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ は極性空間群 $P4_2mc$ に属し、A サイトカチオンである Ca と Mn が 1 次元的に秩序化したペロブスカイト型構造をもつことを明らかにした。Mn²⁺はシフトした平面 4 配位と四面体配位という二種類の配位環境をとる。この空間群に属する酸化物は他に見つかっておらず、この構造は本研究で初めて見出された新規構造である。構造パラメータから計算した自発分極は $24 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ となり、代表的なペロブスカイト型強誘電体である BaTiO_3 の自発分極($18 \mu\text{C} / \text{cm}^2$)を上回った。P-E ヒステリシスループ測定から、この物質が室温で強誘電性を示すことが明らかとなった。誘電率、SHG および DSC の温度依存性から、630 K において強誘電-常誘電二次相転移が起こることが示された。常誘電相では $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ は空間群 $P4_2/nmc$ に属し、平面 4 配位の Mn のシフト方向の秩序化に由来する秩序無秩序型強誘電相転移があることがわかった。 $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ の極性の起源に関して、 TiO_6 八面体中での c 軸方向への Ti のシフトおよび平面 4 配位の Mn の c 軸方向へのシフトの秩序化がその要因であることが示された。既存の A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物では、A サイト秩序と B サイトカチオンのシフトが反強誘電的にカップリングするため極性は生じない。A サイト秩序と B サイトシフトの協奏という強誘電性発現機構は本研究で初めて見出された。

本研究ではマルチフェロイクス候補として磁性イオンを含む LiNbO_3 型酸化物に着目し、 MnBO_3 ($B = \text{Ti}, \text{Sn}$)が磁気電気効果を示すこと、A、B サイト両方に磁性イオンを含む場合高い磁気転移温度を示すことを明らかにした。そして新規 A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ を見出し、この物質が強誘電性を示すことを明らかにした。ここで A サイト秩序と B サイトシフトの協奏というこれまでにない強誘電性発現機構が明らかになった。これらの結果は高い磁気転移温度を持ち強誘電性を示すマルチフェロイクスの設計指針として有用である。

引用文献

- (1) Sawaguchi, E. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1953**, *8*, 615.
- (2) Wul, B. *Nature* **1945**, *156*, 480.
- (3) Inaguma, Y.; Liquan, C.; Itoh, M.; Nakamura, T.; Uchida, T.; Ikuta, H.; Wakihara, M. *Solid State Commun.* **1993**, *86*, 689.
- (4) Wu, M. K.; Ashburn, J. R.; Torng, C. J.; Hor, P. H.; Meng, R. L.; Gao, L.; Huang, Z. J.; Wang, Y. Q.; Chu, C. W. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 908.
- (5) Moritomo, Y.; Asamitsu, A.; Kuwahara, H.; Tokura, Y. *Nature* **1996**, *380*, 141.
- (6) Navrotsky, A. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2787.
- (7) Syono, Y.; Akimoto, S.; Ishikawa, Y.; Endoh, Y. *J. Phys. Chem. Solids* **1969**, *30*, 1665.

- (8) Syono, Y.; Sawamoto, H.; Akimoto, S. *Solid State Commun.* **1969**, *7*, 713.
- (9) Leinenweber, K.; Linton, J.; Navrotsky, A.; Fei, Y.; Parise, J. B. *Phys. Chem. Miner.* **1995**, *22*, 251.
- (10) Arielly, R.; Xu, W. M.; Greenberg, E.; Rozenberg, G. K.; Pasternak, M. P.; Garbarino, G.; Clark, S.; Jeanloz, R. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 094109.
- (11) Matthias, B. T.; Remeika, J. P. *Phys. Rev.* **1949**, *76*, 1886.
- (12) Ko, J. D.; Prewitt, C. T. *Phys. Chem. Miner.* **1988**, *15*, 355.
- (13) Ozdemir, O.; Dunlop, D. J. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2008**, *9*, Q10Z01.