

強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の強誘電転移温度の圧力依存

Pressure Dependence of the Ferroelectric T_C of

a Ferromagnetic Ferroelectric $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$

東 正樹^{A,B}、高田 和英^A、齊藤 高志^A

Masaki Azuma^{A,B}, Kazuhide Takata^A, Takashi Saito^A

^A 京都大学化学研究所、^B 科学技術振興機構 さきがけ研究

^AInst. Chem Res., Kyoto Univ., ^BJST-PRESTO

次世代メモリ材料として期待される強磁性強誘電体である、 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の高圧合成に成功した。この物質は大気圧下、485K で強誘電転移を起こす。単結晶や良質焼結体試料合成のためには、合成条件である 6GPa 1000°Cでの結晶構造に関する知見が必要である。1GPa の圧力下での粉末X線回折実験の結果、強誘電転移温度 (T_{CE}) は圧力印加に伴って下降することが分かった。

We have succeeded in preparing new ferromagnetic ferroelectric perovskite $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ by means of a high pressure synthesis at 6 GPa. It has ferroelectric and ferromagnetic T_C 's at 485 and 140 K, respectively. XRD study at high pressure revealed that the ferroelectric T_C decreases under high pressure of 1GPa. This information will be utilized for high-pressure synthesis of high-quality polycrystalline samples and single crystals of this new material.

本文

磁性と強誘電性の共存する材料は、次世代メモリ材料、センサー材料等への応用の期待から、盛んに研究されている。メモリ材料として使えば、電荷のある無し、又は磁石の $\mathbf{S} \cdot \mathbf{N}$ 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、ほとんどが磁氣的応答の小さい反強磁性である。

強誘電性は反転対称の無い構造に伴う性質であるから、磁性と強誘電性の共存する化合物を探索する手っ取り早い手段は、共有結合性が強く、空間的に張り出した $6s^2$ 孤立電子対を持つ $\text{Bi}^{3+} \cdot \text{Pb}^{2+}$ を、遷移金属元素と組み合わせることである。前者に構造歪みを、後者に磁性を担わせようというわけである。また、金森—グッドイナフ則によれば、 e_g 電子を持つイオンと持たないイオンを酸素を挟

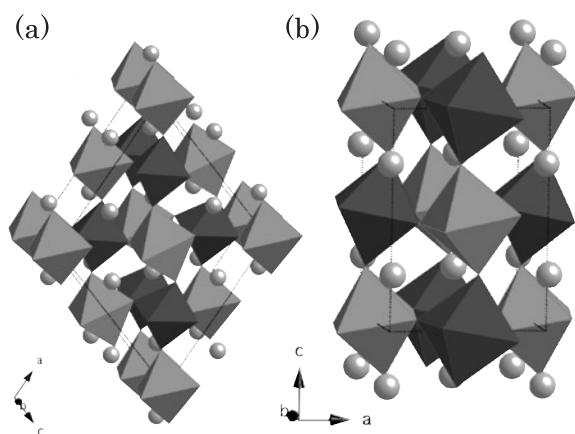


図1 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の室温（強誘電）相(a)と高温（常誘電）相(b)の結晶構造。薄い（大きい）八面体が Ni^{2+}O_6 、濃い（小さい）八面体が Mn^{4+}O_6 。

んで配置すると、両者の間に強磁性的な相関が働く。すなわち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）に配置することが出来れば、強磁性絶縁体が得られると期待されるのである。こうした物質設計に基づき、新しい強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の高压合成に成功した。

図1(a)はBL02B2の大型デバイシェラカメラを用いた粉末構造解析で決定した、 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の室温構造である。この構造は強磁性強誘電体として注目されている BiMnO_3 の3つのMnサイトを Ni^{2+} と Mn^{4+} 選択的に占有したもので、設計通り、反転対称性を持たない空間群 $C2$ の単斜晶の単位格子中で、大きな NiO_6 八面体と小さな MnO_6 八面体が岩塩型に配列している事が分かる。この物質は485Kに強誘電転移点を持ち、高温では図1(b)の構造を取る。高温相は GdFeO_3 を少し単斜晶に歪ませた構造で、対称性が $P2_1/n$ に低下することで遷移金属のサイトが2種類になり、 Ni^{2+} と Mn^{4+} が秩序配列する。

この物質は6GPaの高压下で合成されるため、良質の焼結体試料や単結晶合成のためには、圧力下での構造についての知見を得るこ

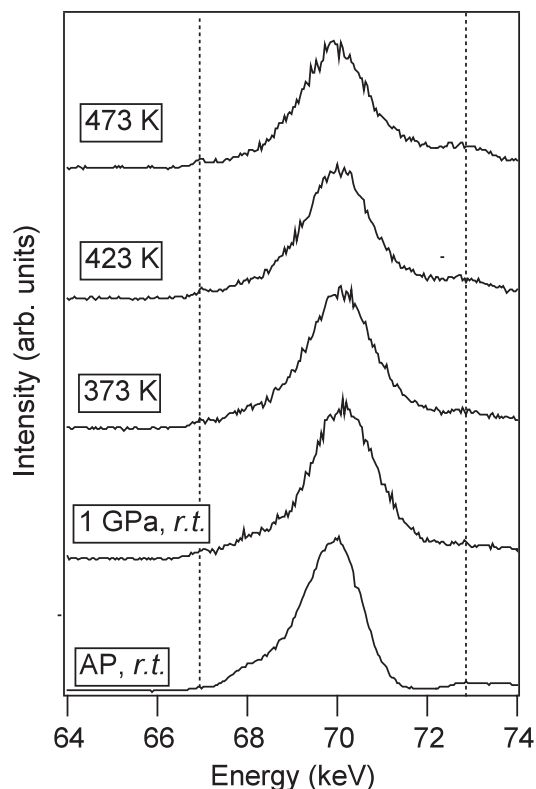


図2 1GPaの圧力下での粉末X線回折パターン

とが必要である。本研究では、SPAM2を用いたエネルギー分散粉末X線回折によって、高压下での構造相転移を観察した。図2は1GPaの圧力下の粉末X線回折パターンである。実験は白色光モードで行い、 2θ は4.5度に固定した。室温の回折パターンにはメインピークの底角側に肩が見えており、これは $C2$ 構造に特徴的なピークである。423Kではこのピークは消失し、代わりに72.9keVに新しいピークが出現している。これは $P2_1/n$ の常誘電相への転移を示しており、1GPaの高压下では強誘電転移温度が低下したことを示している。

Reference

M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa and M. Takano, A Designed New Ferromagnetic Ferroelectric $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$, submitted to J. Am. Chem. Soc