

ノート

マルチフェロイック物質 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ の単結晶育成と
蛍光 X 線ホログラフィーによる構造評価横地恒平¹, 木村耕治^{1,*}, 玉置範一¹, 八方直久², 岩田 真¹, 林 好一^{1,3}¹名古屋工業大学物理工学科, 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所²広島市立大学情報科学研究科, 731-3194 広島県広島市安佐南区大塚東 3-4-1³名古屋工業大学材料科学フロンティア研究院, 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所Single Crystal Growth of a $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ Multiferroic Material and
Its Structural Evaluation by Using X-ray Fluorescence HolographyKohei YOKOCHI¹, Koji KIMURA^{1,*}, Norikazu TAMAOKI¹, Naohisa HAPPO², Makoto IWATA¹,
Kouichi HAYASHI^{1,3}¹Department of Physical Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology,
Gokiso, Showa, Nagoya, Aichi 466-8555²Department of Information Science and Technology, Hiroshima City University, 3-4-1 Ozukahigashi,
Hiroshima Asaminami-ku, Hiroshima 731-3194³Frontier Research Institute for Materials Science, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya,
Aichi 466-8555

Received April 8, 2019; E-mail: kimura.koji@nitech.ac.jp

X-ray fluorescence holography was applied to a single crystal of the $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) multiferroic material in order to investigate the three dimensional local structure around Fe atom. The single crystal of PFN was grown with the flux method and the crystals with a typical size of about 4 mm was obtained. It was found that the atomic image intensity of first nearest Pb atom is weaker at 100 K than at room temperature. This behavior is in contrast to the usual case in which the atomic image intensities increase with decreasing temperature because of the suppression of thermal vibrations. Therefore, the present results indicate that the lattice distortion increases by cooling, which should relate to the multiferroic properties of PFN.

Key Words: X-ray Fluorescence Holography, Multiferroic Materials, Synchrotron Radiation

1. はじめに

電気磁気効果とは電場を加えた時に磁化を生じ磁場を加えた時に分極を生じる現象であり, 新たな動作原理に基づく低消費電力メモリや多値メモリへの応用が期待されている。しかし発現温度が低い, 効果が小さいなどの問題がありその詳細な機構は解明されていない。その解明にむけてマルチフェロイック材料が盛んに開発されている。マルチフェロイック材料の開発には主に, ナノサイズの強磁性体と強誘電体を混合する, 一化合物の各構成元素に役割分担させる, という 2 通りの方法が存在する。本研究では後者におけるペロブスカイト酸化物 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) に着目した。PFN はキュリー点 (≈ 380 K) 以下では強誘電性, ネール点 (≈ 150 K) 以下では反強磁性を示すマルチフェロイック物質である。中性子回折実験によると[1], 室温では単斜晶(空間群 Cm)で, 格子定数が $a = 5.68$ Å, $b = 5.67$ Å, $c = 4.03$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 89.82^\circ$ であり, 低温では特に晶系の変化は生じない。一方, キュリー点以上では, 立方晶(空間群 $Pm\bar{3}m$)で, 格子定数は $a = b = c = 4.014$ Å である[2]。従来の研究により, Pb は原子位置をシフトさせることで, 強誘電性を誘起する役割を持つことがわかっている。また, ネール点における誘電率の大き

な変化が観測されていることや[3], Pb を介した Fe 間の超交換相互作用が示唆されていること[4]などから, PFN のマルチフェロイック特性を強化していくためには Pb のシフトについて理解することが重要である。

本研究では, フラックス法で育成した PFN 単結晶に蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)を適用した。XFH とは, ホログラフィーの技術を原子のスケールに適用した実験手法の 1 つである。XFH では, 物質に X 線を照射した際に発生する蛍光 X 線を利用する。その蛍光 X 線(参照波の役割)と, それが周りの原子に散乱されたもの(物体波の役割)との干渉が, Fig.1 (a) のように起こる。これにより, 蛍光 X 線の強度が検出器を置く角度によってわずかに変化する。これは通常のホログラフィーと同じ原理のため「ノーマルモード」と呼ばれている。また, XFH にはもう 1 つの測定モードがある。ノーマルモードを時間的に逆回しにしたように見えるため「インバースモード」と呼ばれている。Fig.1 (b) のように物質への入射 X 線(参照波)と, それが原子に散乱されたもの(物体波)との干渉が起こる。入射 X 線の向きを変えるとこの干渉の具合が変化するために, 蛍光を発生する原子へ入ってくる X 線の強度もわずかに変化する。これにより, 発生する蛍光 X 線の

強度も変化する。これを記録することでホログラムを得ることができる。ノーマルモードでは、物体波と参照波の波長が蛍光 X 線を発する原子固有のものに限定されるが、インバースモードでは自由自在に選択することが可能となる。最近の実験ではこの特徴を生かして、同じ試料に対して入射 X 線の波長を少しずつ変えて、複数のホログラム(5~10 ぐらい)を測定している。これを後から合成再生処理をすることで、ホログラフィー技術が潜在的に抱える「双画像問題」を軽減することができる[5]。なお、ホログラム振動の大きさは元の蛍光 X 線強度と比較して 0.1 % と極めて小さいことや複数の入射エネルギーで測定を行うことから、本手法には、高強度かつエネルギー可変な放射光線源が必須である。

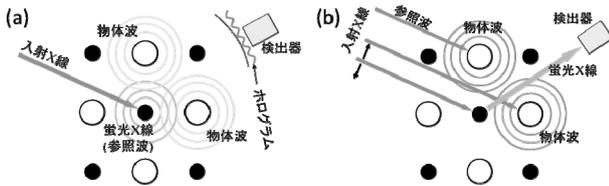


Fig.1 Principle of XFH. (a) Normal mode. (b) Inverse mode.

これまで行われてきた原子対相関関数解析[6]や X 線吸収微細構造測定[7]といった構造評価では粉末試料を用いており、1 次元的な情報しか得られなかった。しかし、XFH 法では単結晶試料を用いており、選択した原子周りの 3 次元的な情報を得ることができる。PFN と同様の典型的なリラクサー強誘電体である $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ に対してこの手法が適用され、3 次元局所構造の解明に成功している[8]。特に、PFN の場合、同じ B サイトを占める Fe と Nb を区別することが可能であり、磁性を担う Fe に注目した解析が可能である。以上のことから、本手法を PFN 単結晶に適用することで、Pb 位置のシフトに関して有用な知見が得られると期待される。

2. 実験方法

PFN 単結晶は PbO の自己フラックス法で育成した。原料の PbO 粉末 5.08 g, Fe_2O_3 粉末 0.91 g, Nb_2O_5 粉末 1.51 g にフラックスとして PbO を 22.5 g 加え、白金ルツボに封入した。その後マッフル炉にて昇温し 1423 K で 2 時間保持した後、 $3.0 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ で 1223 K まで冷却、さらに $5 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ で 1073 K まで冷却した。その後、白金ルツボを取り出し、過剰なフラックス PbO を硝酸で除去することで、育成した結晶を取り出した。電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分光により、組成が $\text{Pb}_{0.99}\text{Fe}_{0.63}\text{Nb}_{0.65}\text{O}_{2.72}$ であることを確認した。また、背面反射ラウエ法による結晶方位観察、X 線回折(XRD)による相同定を行った。XRD は SPring-8 の BL02B2 で実施し、X 線の波長には 0.46 \AA を用いた。さらに、超高感度磁化率測定装置 (QUANTUM DESIGN 株 MPMS) により磁化率測定を行った。測定温度は 100~200 K, 温度 step は 2 K である。

得られた結晶を用いて、XFH 実験を行った。実験は、SPring-8 の BL13XU で実施した。測定温度は 100 K 及び 300 K である。測定角度範囲について、入射角 θ は $0^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$ の 1° ステップ、回転角 ψ は $0^\circ \leq \psi \leq 360^\circ$ の 0.25° ステップである。入射 X 線のエネルギーは 9.0 keV, 測定 X 線は Fe-K α 線 (6.4 keV) である。検出器としてアバランシェフォトダイオード検出器を使用した。分光結晶としてトロイダル型分光結晶を用いた。

3. 結果と考察

フラックス法により得られた結晶の一つを Fig.2(a) に示す。PFN 結晶は黒色を呈しており、4 mm 程度の多面体状結晶であった。得られた結晶のラウエ写真を Fig.2(b) に示す。白い点が斑点状になっているのが見られ、単結晶となっていることが確認できる。また試料の測定中心部分は(100)面であることがわかった。同時に育成した結晶を粉末にすりつぶして測定した XRD パターンを Fig.2(c) に示す。明瞭な PFN 由来のピーク見られ、単相であることが確認できた。また、Fig.3 に磁化率測定の結果を示す。温度が上がるほど磁化率が減少し、156 K 付近でブロードなピークが見られる。このことから、ネール点は 156 K であることがわかる。また、PFN は 20 K 以下でスピングラス(磁気モーメントの向きがバラバラに凍結される磁性の特異な状態)となる。低温になるほどその磁性状態に近づくため、磁化率が増加すると考えられる。

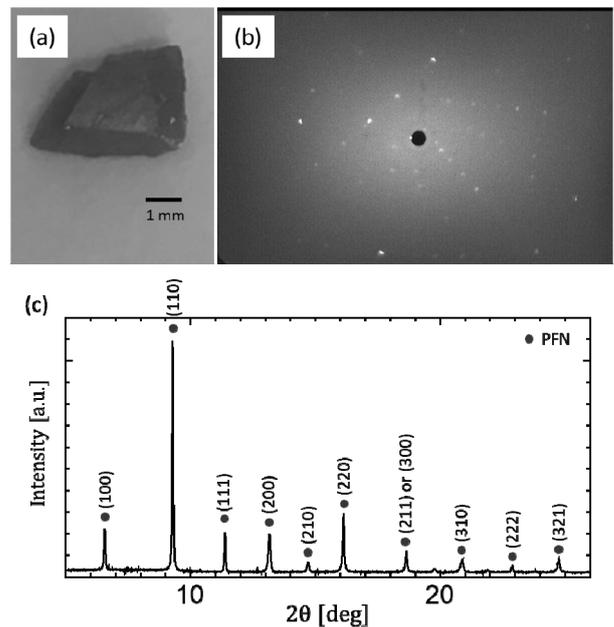


Fig.2 (a) PFN crystal grown with the flux method. (b) Laue and (c) XRD patterns of the grown PFN.

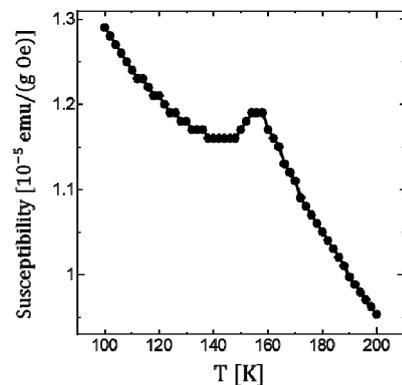


Fig.3 Temperature dependence of the magnetic susceptibility of the grown PFN.

Fig.4(a), (b) に XFH 実験より得られた 100 K 及び 300 K における Fe-K α 線のホログラムを示す。どちらのホログラム

にも X 線定在波線が見られ、質の高いホログラムを測定することができた。100 K 及び 300 K における、Fe 中心の $Z=2 \text{ \AA}$ の面 [Fig.5(a)] を再生した 2 次元原子像を Fig.5(b) に示す。100 K、300 K の 2 次元原子像のどちらも丸印で示した Pb の理想原子位置には鮮明な原子像が見られた。通常、高温になるほど熱振動の影響により原子像の強度は下がるはずである。しかし、最近接の Pb の強度に着目すると、逆の結果を示していることがわかる。このことから、熱振動の影響よりも温度変化による格子歪みの影響が大きくなっていることが示唆される。現在、最近接の Pb の原子像の形状や強度をより詳細に検討することで、Pb シフトの向きや大きさを評価している。また、今回は入射エネルギーが 9.0 keV のホログラム一枚だけで像再生を行ったが、今後、複数エネルギーで実験を行い、より高精度の原子像を得る予定である。

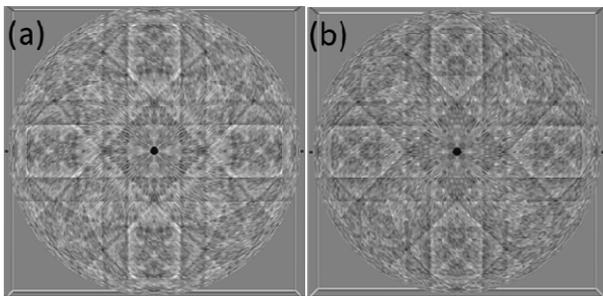


Fig.4 Fe-K α hologram of the grown PFN at (a) $T = 100 \text{ K}$ and (b) $T = 300 \text{ K}$. The energy of the incident X-ray is 9.0 keV.

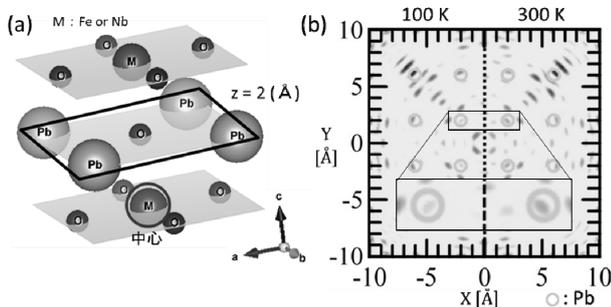


Fig.5 (a) Crystal structure of PFN. (b) Atomic images around emitter Fe on the (001) plane at $z = 2 \text{ \AA}$ at $T = 100 \text{ K}$ and $T = 300 \text{ K}$. Circles indicate the expected Pb positions.

PFN おける反強磁性やスピングラスといった磁気秩序は、超交換相互作用により生じると考えられている。その相互作用は主に $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ の結合に起因すると言われているが、 $\text{Fe}^{3+}\text{-Pb-Fe}^{3+}$ の結合によっても生じることが示唆されている

[4]。今後、 $\text{Fe}^{3+}\text{-Pb-Fe}^{3+}$ の結合と 3 次元的な Pb シフトの関連性を明らかにすることができれば、PFN の磁気秩序に関して有益な知見を得ることができる。そのために、より系統的かつ広い温度範囲で XFH 測定を行い、Pb シフトの温度依存性を調べることが必要である。また、その測定と合わせて磁性の評価を行い、磁性と歪みの変化がどのように対応しているのかを調べることで、 $\text{Fe}^{3+}\text{-Pb-Fe}^{3+}$ の結合の有無やその機構について明らかになると考えられる。

4. 結言

フラックス法により PFN の結晶育成を行った。その結果、4 mm 程度の多面体状結晶が得られ、ラウエ法により単結晶となっていることを確認した。得られた単結晶を用いて XFH 測定を行った結果、100 K における最近接の Pb 原子像の強度が、室温よりも弱いことが分かった。このことは熱振動の影響よりも温度変化による格子歪みの影響が大きいことを示唆している。今後、Pb シフトと磁気秩序との関連性を調べることで、磁性と誘電性の同時支配について有益な知見が得られると考えられる。

謝辞

本研究では名古屋工業大学の奥村圭二准教授、漆原大典助教、近藤陸弥氏、岐阜大学の和英弘准教授のご協力を得ました。ここに深く感謝の意を表します。本研究は、JSPS 科研費・新学術領域「3D 活性サイト科学」(課題番号: 2605006) の助成を受けたものです。XRD 測定、XFH 測定は、高輝度光科学研究センター (JASRI) の承認を得て、SPring-8 の BL02B2, BL13XU で実施しました (課題番号 2018B1297, 2018B1540)。

References

- 1) S. Matteppanavar, S. Rayaprol, K. Singh, V. R. Reddy, B. Angadi, *J. Mater. Sci.*, **2015**, *50*, 4980.
- 2) R. M. V. Rao, A. Halliyal, A. M. Umarji, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, *79*, 257.
- 3) Y. Yang, J.-M. Liu, H. B. Huang, W. Q. Zou, P. Bao, Z. G. Liu, *Phys. Rev. B*, **2004**, *70*, 132101.
- 4) I. P. Raevski, S. P. Kubrin, S. I. Raevskaya, V. V. Titov, D. A. Sarychev, M. A. Malitskaya, I. N. Zakharchenko, S. A. Prosandeev, *Phys. Rev. B*, **2009**, *80*, 024108.
- 5) K. Hayashi, P. Korecki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2018**, *87*, 061003.
- 6) I.-K. Jeong, J. S. Ahn, B. G. Kim, S. Yoon, S. P. Singh, D. Pandey, *Phys. Rev. B*, **2011**, *83*, 064108.
- 7) A. Mesquita, B. M. Fraygola, V. R. Mastelaro, J. A. Eiras, *Appl. Phys. Lett.*, **2012**, *100*, 172907.
- 8) W. Hu, K. Hayashi, K. Ohwada, J. Chen, N. Happo, S. Hosokawa, M. Takahasi, A. A. Bokov, Z.-G. Ye, *Phys. Rev. B*, **2014**, *89*, 140103(R).