

蛍光 X 線ホログラフィーを用いた
マルチフェロイック物質 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ の局所構造解析
Local Structural Analysis of Multiferroic Material $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$
Using X-ray Fluorescence Holography

木村耕治^{1,*}, 山本裕太¹, A. K. R. Ang¹, 八方直久², 林好一¹

¹名古屋工業大学大学院物理工学科,

〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

²広島市立大学大学院情報科学研究科,

〒731-3194 広島市安佐南区大塚東 3-4-1

Koji KIMURA^{1,*}, Yuta YAMAMOTO¹, Ang Antoni Kevin ROQUERO¹,
Naohisa HAPPO², and Kouichi Hayashi¹

¹Department of Physical Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya, Aichi 466-8555

²Department of Information Science and Technology, Hiroshima, City University, 3-4-1 Ozukahigashi, Hiroshima Asaminami-ku, Hiroshima

1 はじめに

$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN)は $\text{A}(\text{BB}')\text{O}_3$ 型の複合ペロブスカイト構造を有し、キュリー温度 385 K 及びネール温度 (T_N) 150 K 以下で、それぞれ強誘電性と反強磁性を示すマルチフェロイック物質である。ほとんどの物質では、磁気転移は構造変化と独立に生じるが、PFN では、 T_N において誘電率の大きな跳びが観測されている[1]。誘電性は原子レベルでは格子歪みに対応しているため、誘電率の跳びは、磁気転移によって何らかの構造変化が誘起されることを示している。このような磁性と誘電性の結合は、学術的な重要性を持つだけでなく、デバイスの新しい動作機構としても注目されている[2]。

PFN における磁性と誘電性の結合の起源を理解するには、 T_N 付近の構造の温度依存性を調べることが重要である。X 線回折[3]や中性子回折[4]に基づくリートヴェルト解析によると、 T_N において格子定数にわずかな跳び観測されており、スピン-格子結合が示唆される。中性子を用いた原子対相関関数(PDF)解析[5]では、 T_N 以下で、鉛の変位を取り入れた構造モデルを用いれば、PDF が良く再現されることが報告されている。XAFS 測定[6]による Fe まわりの局所構造解析も行われているが、Fe-O 結合長に大きな温度変化は観測されておらず、それよりも遠方の相関は詳しい議論をするに至っていない。

蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)は、特定元素まわりの 3 次元原子配列を可視化できる手法である。他の構造解析手法と比較して、モデルフリーで 3 次元構造が得られる、同じ B サイトを占める元素を分離して解析ができる、XAFS よりも遠方の構造情報が得られる、といったメリットがある。そこで、本研究では、XFH を PFN に適用し、Fe まわりの局所構

造の温度依存性を調べた。特に、 T_N 前後に構造変化が現れるかに着目した。

2 実験

測定試料として、フラックス法で育成した PFN 単結晶[7]を用いた。XFH 測定は、BL-6C で実施した。専用のゴニオメータに試料を取り付け、X 線照射によって発生する Fe の $K\alpha$ 線を、トロイダル型の結晶によって分光・集光し、アバランシェフォトダイオード検出器によってホログラムを記録した。冷却は窒素吹き付け式のクライオクーラーによって行い、100 K, 150 K, 200 K, 250 K, 300 K の 5 点でホログラムを測定した。各温度において、9.0 ~ 11.5 keV の範囲で入射エネルギーを 0.5 keV ステップで変化させ 6 枚のホログラムを記録した。ホログラム 1 枚当たり、3 時間の測定が必要なため、測定時間だけで、3 (hours) \times 6 (energies) \times 5 (temperatures) = 90 時間を要した。

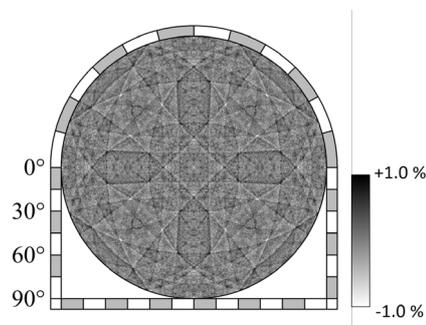


図 1 温度 100 K、入射 X 線エネルギー 9.0 keV で記録した PFN のホログラム。

3 結果および考察

図 1 に、温度 100 K、入射 X 線エネルギー 9.0 keV で取得したホログラムを示す。明瞭な定在波線が観測されたことから、質の良いデータを得られたことが確認できる。他の温度、入射エネルギーにおいて

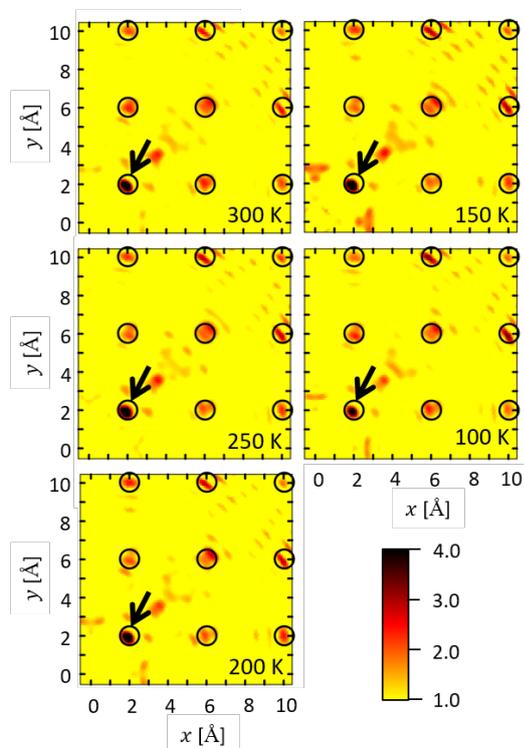


図 2 各温度における Fe まわりの Pb 面の原子

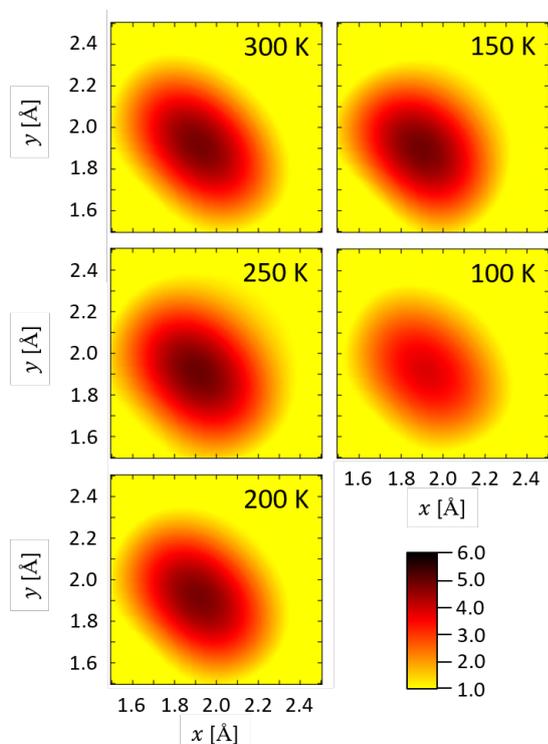


図 3 各温度における Fe まわりの第一近接 Pb 原子像。

も同様に質の良いホログラムを得ることが来た。これらのホログラムから、原子像再生を行った。

図 2 に各温度における Fe まわりの Pb 面の原子像を示す。PFN の結晶構造から予測される Pb 原子の位置を丸で示した。丸の位置に明瞭な原子像が観測され、妥当な結果が得られたことが確認できる。一方で、一見、温度による原子像の変化はほとんど生じていないように見える。そこで、矢印で示した第一近接の Pb 原子像を詳細に検討した。

図 3 に、第一近接の Pb 原子像の拡大図を示した。300 K ~ 150 K では、ほとんど変化していないのに対し、100 K の原子像は強度が弱いことが分かる。このことは、100 K の原子像のみ Fe-Pb 相関が弱くなっていることを示している。ネール温度が 150 K であることを考慮すると、磁気転移によって、Pb 位置の揺らぎが誘起されたと考えられる。Pb 位置の揺らぎは、従来の解析手法でも示唆されており[4, 5]、本結果とコンシステントである。

ここで、特筆すべき点は、モデルフリーの一次情報のみから、 T_N を境とした構造変化を検出することが出来た点である。これは、回折実験や PDF 解析に基づいて行われる、モデル構造を用いた議論よりも、直接的な観測結果であり、わずかな構造変化を検出する上での XFH の有用性を示している。

現在、原子像の強度や形状から、Pb の位置揺らぎの大きさや向きを定量的に評価することを検討している。

4 まとめ

本研究では、マルチフェロイック物質 PFN の XFH 測定を実施し、Fe まわりの Pb の原子像の温度依存性を議論した。ネール温度を境とした Pb 位置の揺らぎの増大を示す結果が得られた。この結果は、従来手法とは異なり、モデルフリーの一次情報で観測されたものであり、PFN のわずかな構造変化の検出に XFH 法が有効であることが示された。今後は、定量的な解析を進めていく予定である。

参考文献

- [1] Y. Yang *et al.*, *Phys. Rev. B* **70**, 132101 (2004).
- [2] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **6**, 13 (2007)
- [3] S. P. Singh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 242915 (2007).
- [4] S. Matheppanavar *et al.*, *Mater. Sci.* **50**, 4980 (2015).
- [5] I.-K. Jeong *et al.*, *Phys. Rev. B* **83**, 064108 (2011).
- [6] A. Mesquita *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 172907 (2012).
- [7] K. Yokochi *et al.*, *J. Flux Growth* **14**, 3 (2019).

成果

1. K. Kimura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 100601 (2019).

*kimura.koji@nitech.ac.jp