

蛍光 X 線ホログラフィー測定を用いた
 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ の B サイト元素選択局所構造解析
 B-site Element Selective Local Structural Analysis of Multiferroic Material
 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ Using X-ray Fluorescence Holography

井上雄登¹, 木村耕治^{1,*}, 八方直久², 林好一¹,
¹高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光

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

Yuto INOUE¹, Koji KIMURA^{1,*}, 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

$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ は B サイトに Fe^{3+} と Ta^{5+} がランダムに分布している $\text{A}(\text{BB}')\text{O}_3$ 型の複合ペロブスカイト構造を有し、キュリー温度 270 K 及びネール温度 (T_N)144 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[1]。また、外部電場を印加することで、電気分極と磁化を同時に誘起する電気磁気効果を示し、記録デバイスの新たな動作原理として応用が期待されている。この特性を理解するためには磁性イオン Fe^{3+} と非磁性イオン Ta^{5+} の挙動を理解する必要があり、それぞれを区別して構造情報を取得することが重要である。しかし、X 線回折では PFT の Fe と Ta を区別することは出来ず、元素選択した局所構造解析が行われていない[2]。そこで、本研究では蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)を PFT に適用した。

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。

先行研究では、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN)に XFH 測定を実施することにより、 T_N 付近での Fe-Pb の相関が弱くなることが報告されている。これは、構造と磁性が互いに強く影響を及ぼしあうことを示している[3]。

本研究では、 Nb^{5+} と同じ価数の Ta^{5+} を含有する、PFT に XFH を適用することにより、Fe 周辺および Ta 周辺の局所構造の温度依存性を調べた。特に、 T_N

付近の挙動変化に着目し、PFN との局所構造に差が生じるかに着目した。

2 実験

測定試料として、自己フラックス方で育成した PFT 単結晶を用いた。XFH 測定は BL6C にて実施した。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 $K\alpha$ 線と Ta の $L\alpha$ 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。冷却は窒素吹付け式のクライオクーラーによって行い、Fe の $K\alpha$ 線は 100 ~ 300 K を 25 K ステップで 9 点、Ta の $L\alpha$ 線は 100 ~ 300 K を 50 K ステップで 5 点測定した。各温度において、9.9, 10.4, 10.9, 11.4, 1.65, 11.9 keV の X 線を入射し、6 枚のホログラムを記録した。ホログラム 1 枚あたり、3 時

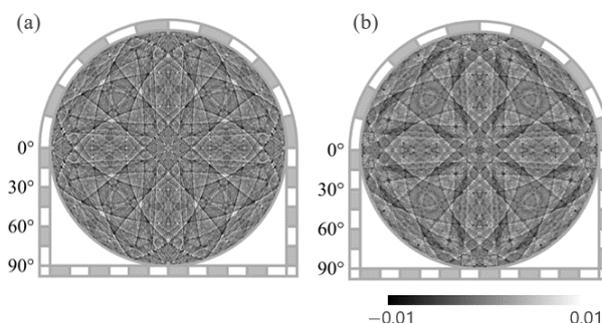


図 1 温度 300 K、入射 X 線エネルギー 9.0 KeV で記録した (a)Fe- $K\alpha$ (b)Ta- $L\alpha$ による PFT のホログラム。

間の測定が必要なため、全ての測定に、3 (hours) × 6 (energies) × 14 (temperatures) = 252 時間を要した。

3 結果および考察

図 1(a)に Fe-K α の、図 1(b) Ta-L α の温度 300 K、入射 X 線エネルギー9.9 keV で取得したホログラムを示す。明瞭な定在波線が得られたことから、質の良いデータが得られたことが確認出来る。他の温度、

入射エネルギーにおいても同様に質の良いホログラムを得ることが出来た。これらのホログラムから原子像再生を行った。

図 2 に 100 K および 300 K における Fe 周辺と Ta 周辺の Pb 面の原子像を示す。PFT の結晶構造から予測される Pb 原子の位置を黒い円で示した。円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出来る。他の温度でも同様に予測された位置に Pb の原子像を観測した。また、先行研究で確認されたような Pb の挙動変化[3, 4]を確認するために、最近接 Pb の 3 次元原子像を再生した。図 3(a), (b)に、Fe 周辺及び Ta 周辺における、反強磁性と常磁性のときの、最近接 Pb の 3 次元原子像をそれぞれ示す。Fe 周辺における、温度変化による最近接 Pb 原子像の形状変化は確認されなかったのに対し、Ta 周辺の原子像は、反強磁性転移相において、転移前の原子像を<111>方向に引き伸ばした形状であった。これらの結果は先行研究で得られた PFN の結果[3]と一致し、PFT が、B サイトに非磁性イオンが占有した際のスピンの向きは、PFN と同様の機構で決定し、それに伴い Ta 周辺の最近接 Pb の位置ゆらぎが増大したと考えられる[3, 4, 5]。

本実験では、Fe 周り及び Ta 周り、それぞれの元素の周辺の構造をモデルフリーで得ることが出来、これらの結果は回折実験や 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る。今後は原子像強度の観点からも最近接 Pb の挙動変化を定量的に評価するとともに、今回議論した最近接 Pb 以外の原子についても同様の構造変化が生じるかを調査する予定である。

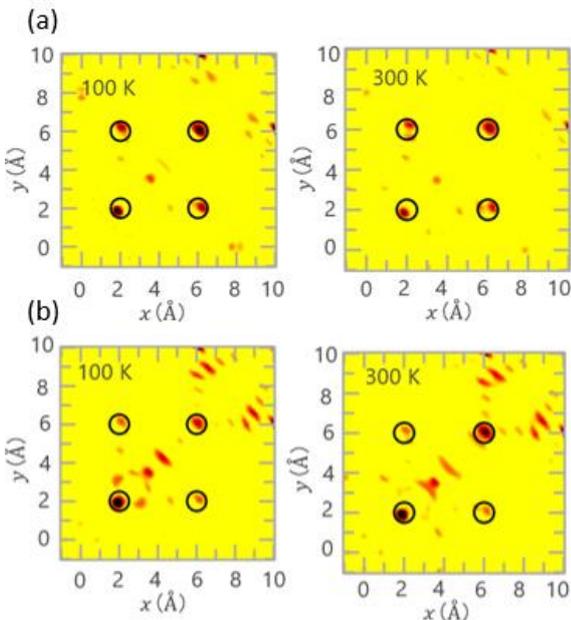


図 2 100 K, 300 K における(a)Fe 周辺(b)Ta 周辺の Pb 面の原子像。

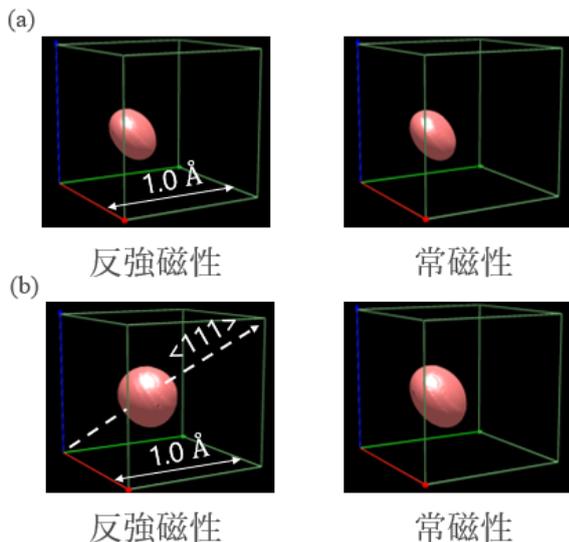


図 3 反強磁性相と常磁性相における(a)Fe 周辺 (b)Ta 周辺の最近接 Pb の 3 次元原子像。

4 まとめ

本研究では、マルチフェロイック物質 PFT の XFH 測定を実施し、Fe 周辺及び Ta 周辺の最近接 Pb の 3 次元原子像における形状変化の温度依存性について議論した。Fe 周辺の最近接 Pb は温度変化による形状変化は観測されなかったが、Ta 周辺の最近接 Pb はネール温度付近での形状変化が観測された。この結果は、従来の手法とは異なり、モデルフリーで観測されたものであり、PFT のわずかな構造変化に XFH 法が有効であることが示され、緒言の問題を解決に導くであろう。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] S. Nomura et al., J. Appl. Phys. 7, 600 (1967).
- [2] N. Lampis et al., J. Phys.: Condens. Matter 12, 2367 (2000).
- [3] K. Kimura et al.: Phys. Rev. B 104, 144101 (2021).
- [4] K. Kimura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 58, 100601 (2019).
- [5] I. P. Raevski et al.: Phys. Rev. B 80, 024108 (2009).