

ニオブ酸リチウム型構造をもつ遷移金属酸化物の磁気構造

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

藤田晃司・河本崇博

【研究目的】近年、磁性イオンを含んだニオブ酸リチウム (LN) 型酸化物は強磁性と強誘電性を併せもつマルチフェロイック物質として注目を集めている。しかし、既存の LN 型磁性酸化物の磁気点移転は室温以下であるため、室温以上の磁気転移点をもつ LN 型磁性酸化物の合成が重要な課題とされている。申請者らは最近、15GPa、1450°C の高温高压条件下で ScFeO_3 を合成した。放射光 X 線回折パターンから空間群は $R3c$ (LN 型、極性) か $R\bar{3}c$ (コランダム型、非極性) のどちらかであることがわかったが、Sc と Fe の X 線散乱能が類似しているため結晶構造を一義的に決定することは困難であった。そこで、光第二高調波発生 (SHG) および高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡 (HAADF-STEM) 観察を併用し、SHG 活性であること、および、HAADF 像においてカチオンの秩序配列が観察されたことから、空間群は極性の $R3c$ と結論付けた。また、磁化測定から室温で弱強磁性的挙動を示すことが確認された。すなわち、新物質 ScFeO_3 は室温で強磁性および強誘電性を併せもつマルチフェロイック物質である。

本課題では、新奇室温マルチフェロイック物質 ScFeO_3 の粉末中性子回折 (NPD) を測定し、結晶構造および磁気構造解析を行った。

【実験方法、使用装置・実験測定条件】高压合成試料に対して ANSTO の Wombat で NPD 測定を行った。測定波長は $\lambda = 2.7168 \text{ \AA}$ である。約 20mg の試料をバナジウム管に入れて、Wombat 設置の冷凍機とヒーターを使って 4K から 650K の間で温度を変化させた。

【結果の概要】図 1 に示す 5K での NPD パターンには、LN 型結晶構造に帰属される核反射由来のピークに加えて、 G 型反強磁性に起因する磁気散乱ピークが存在した。JANA2006 を用いてリートベルト解析を行ったところ、LN 型構造 ($R3c$) を仮定したモデルで信頼度因子は十分収束した。Sc と Fe のカチオン配列についても、占有率の変化によってフィッティング結果は改善されないため、LN 型構造に特徴的な秩序配列が最も妥当な構造である。磁気構造に関しては、鉄当たりの磁気モーメントは $\sim 5\mu_B$ であり、モーメントに向きが六方晶系の ab 面内に並行であると仮定したとき、最もフィッティングの結果が良くなった。これは、 $\text{Fe}^{3+} (d^5)$ が高スピン状態であることを示しており、メスバウアースペクトルの解析結果ともよく一致する。温度を上昇させると、300K や 450K

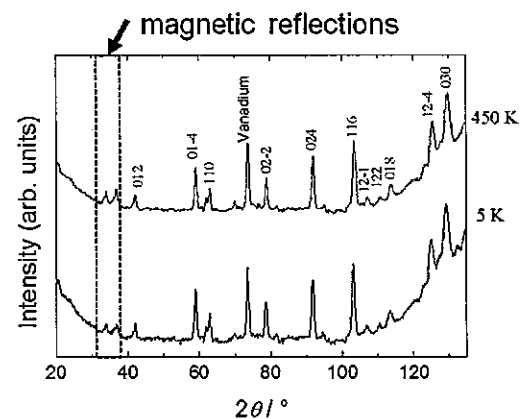


図 1: 5K と 450K で測定した ScFeO_3 の NPD パターン ($\lambda = 2.7168 \text{ \AA}$)

(図 1) では磁気ピークが存在するが、550K 以上では磁気ピークの強度は消失した。これは、ネール温度 (T_N) が 550K 付近であることを示しており、磁化測定の結果とも一致する。磁化測定の結果によれば、LN 型 ScFeO_3 は T_N 以下で弱強磁性的挙動を示す。NPD、メスバウアー効果、および磁化測定の結果から、磁気モーメントが ab 面内でキャントしており、弱強磁性が現れることが明らかになった。