

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20740171

研究課題名(和文) 磁性を起源とするリラクサー誘電体の探索

研究課題名(英文) relaxor ferroelectrics induced by magnetism

研究代表者

左右田 稔(SODA MINORU)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：40463905

研究成果の概要(和文)：、磁性イオンをもつリラクサー誘電体 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ に対するマクロ測定や中性子実験を行い、リラクサー誘電性と関連する polar nanoregion (PNR)起源のナノ磁気ドメインが超常磁性等の特異な磁性を実現していることを発見した。これはマルチフェロイックとは異なる磁性と誘電性の新規関係である。

研究成果の概要(英文)：A new class of superparamagnetism was found in relaxor ferroelectrics having magnetic ions $2/3\text{BiFeO}_3-1/3\text{BaTiO}_3$. The polar nanoregion (PNR), which governs the relaxor ferroelectric property, affects the magnetic ordering significantly, and the resulting magnetic nano-domains are the new origin of superparamagnetism. The superparamagnetism induced by PNR is very unique because of its inherent connection between dielectric and magnetic properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：固体物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：マルチフェロイック、磁性イオンをもつリラクサー誘電体、超常磁性

1. 研究開始当初の背景

磁石で代表される磁性体、コンデンサーなどで使用される誘電体では、それぞれ、原子スケールの磁気モーメント、電気分極が巨視的スケールの秩序構造が出現している。二つの秩序構造が共存する特殊な物質はマルチフェロイック物質と呼ばれる。マルチフェロイック物質に見られる電場による磁気秩序の変化、あるいはその逆に磁場によって電気分極が変化するという電気磁気効果は、微小消費電力の磁気記憶装置への応用も考え

られ、近年精力的な研究が行われている。これまでの研究により、多くのマルチフェロイック物質は螺旋磁気構造などの特異な磁気構造を起源とする強誘電性を持つ事が明らかになった。この方向での物質開発が進められている一方で、新たな誘電性と磁性の関係を探索することも重要である。本研究では、新たな磁性と誘電性の関係を探索する目的で磁性イオンをもつリラクサー誘電体に注目した。

通常の誘電体に見られないリラクサーを

特徴づける物性は、ゆるやかな温度(T)変化と顕著な周波数(f)依存性をもつ誘電率(ϵ)である。一方、基礎研究分野では、なぜこのような巨大な圧電・誘電応答が発現するのかという異常の起源、メカニズムの解明に向けて様々な研究が長年にわたり行われてきた。現在では、リラクサー特有の現象をすべて説明するような定説は未だ存在しないものの、リラクサー特性の起源は基本的には本質的な不均質構造が生み出す現象として理解されている。この不均質性をもたらずミクロな構造として、Polar Nanoregion (PNR)と呼ばれる“自発分極を持ちながらランダムな方向を向いた局所領域”の存在が広く認識されており、リラクサーの微視的な機構を解明する上で最も重要な概念であると考えられている。

2. 研究の目的

本研究では、磁性イオンをもつリラクサー誘電体に注目し、リラクサー誘電性の起源である PNR と磁性の新奇関係を探索した。磁性イオンをもつリラクサー誘電体の研究例は非常に少ないものの、そういった物質が全く無いわけではない。例えば、 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ や LuFeMeO_4 ($\text{Me}=\text{Cu, Co, and Mg}$)などでリラクサー的振舞いが観測されており、この系で磁性と誘電性に関係があれば非常に面白い物理が期待できる。

3. 研究の方法

磁性イオンをもつリラクサー誘電体 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 、 LuFeMeO_4 単結晶に対して誘電率・磁化測定、中性子回折実験を行い、誘電性と磁性の関係を明らかにした。

4. 研究成果

① $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ のリラクサー誘電性
 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BFO-BTO)を取り上げる。 $\text{BiFeO}_3(x=0)$ は、 $T_C \sim 1100$ K で強誘電転移、 $T_N \sim 650$ K で反強磁性転移を示し、室温で rhombohedral 構造を持つ。一方、 $\text{BaTiO}_3(x=1)$

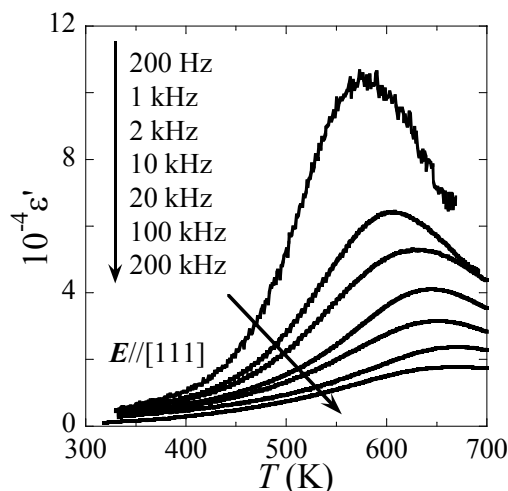


図1 2/3BFO-1/3BFO 誘電率。

は、 $T_C \sim 410$ K で強誘電転移を示し、室温で tetragonal 構造を持つ。一般的なリラクサー誘電体では、Morphotropic Phase Boundary (MPB) 近傍で誘電率が最大値を示し、BFO-BTO においても、 BiFeO_3 と BaTiO_3 の 2:1 の混晶である $x \sim 1/3$ (MPB)付近でのみ誘電率にリラクサー的振舞いが観測される。(図1)一方、MPB からわずかにはずれた $x=1/4$ 組成の $3/4\text{BiFeO}_3-1/4\text{BaTiO}_3$ (3/4BFO-1/4BFO)では、リラクサー誘電性を示さない。今回は、MPB 近傍でリラクサー誘電性をもつ $2/3\text{BiFeO}_3-1/3\text{BaTiO}_3$ (2/3BFO-1/3BFO)とリラクサー誘電性を示さない 3/4BFO-1/4BFO 単結晶を選び、中性子回折とマクロ物性を比較することでこの系のリラクサー誘電性と Fe^{3+} 起源の磁性の関係を詳しく見た。

② 核散漫散乱と PNR

2/3BFO-1/3BTO におけるリラクサー誘電性と PNR の関係を確認するため、中性子回折実験によって核散漫散乱を測定した。典型的なリラクサー誘電体では異方的な核散漫散乱が観測されており、核散漫散乱からリラクサー誘電性の起源である PNR のサイズ等が議論される。単結晶中性子回折実験を $T=10$ K~1000 K で行ったところ、2/3BFO-1/3BTO では 800 K 以下で Bragg 反射周りに異方的な核散漫散乱が観測された。2/3BFO-1/3BTO、3/4BFO-1/4BTO に対して測定したところ、リラクサー誘電性を示す 2/3BFO-1/3BTO のみで、散乱ベクトルに対して垂直方向に強い核散漫散乱が出現しており、核散漫散乱プロファイルから見積もられる相関長はおよそ 8 nm である。一方 2/3BFO-1/3BTO に対する透過型電子顕微鏡(TEM)測定では、rhombohedral の局所歪みをもった PNR が観測されており、その大きさは核散漫散乱から見積もられた相関長と一致する。観測された核散漫散乱は、温度上昇に伴い誘電率がピークを示す温度 600 K 付近から減少し始め、800 K で消失する。リラクサー誘電性を示す 2/3BFO-1/3BTO のみで観測されるこの核散漫散乱は、温度上昇によって消失し、TEM で観測された PNR と同等なサイズの相関長をもつため、PNR の存在を示していると結論付けられる。

③ $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ におけるナノ磁気ドメイン

2/3BFO-1/3BFO におけるリラクサー誘電性と PNR について上記で述べたが、次に Fe^{3+} 起源の磁性に注目する。2/3BFO-1/3BFO、3/4BFO-1/4BFO 両単結晶試料に対して中性子回折実験を行ったところ、逆格子点 $Q=(h'/2, h'/2, l')$ において磁気散乱が観測された。これらの磁気散乱の観測は、G-type (NaCl-type)反強磁性磁気構造が実現していることを示す。フィッティングによって得られ

た Fe^{3+} 磁気モーメントの大きさは $4.5 \pm 0.2 \mu_B$ であり、低温でほぼ全磁気モーメントが磁気秩序していることがわかる。

2/3BFO-1/3BFO、3/4BFO-1/4BFO 両試料において単純な G-type 反強磁性磁気構造が実現しているが、リラクサー誘電体 2/3BFO-1/3BTO における磁気反射の温度変化は単純ではない。1/2 1/2 1/2 磁気反射プロファイルから見積もられた積分強度と磁気相関長の温度変化を図 2(a)、図 2(b)に示す。リラクサー誘電性を示す 2/3BFO-1/3BTO では、リラクサー誘電性を示さない 3/4BFO-1/4BTO と比較して大きく積分強度が抑制されるとともに、磁気相関長の温度変化も大きく異なる。3/4BFO-1/4BTO では、幅広い温度域で長距離磁気秩序を示すが、2/3BFO-1/3BTO では、 $200 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$ の幅広い温度域で長距離磁気秩序を示さない。 $T=200 \text{ K} \sim 500 \text{ K}$ の範囲で温度上昇とともに磁気相関長が短くなっていき、 8 nm 程度まで短くなって縮小が止まる様子が観測された。通常の短距離磁気秩序は、 $(T - T_c) / T_c < 0.2$ (T_c =転移温度)の狭い温度域で観測されるため、2/3BFO-1/3BTO で観測されている磁気相関長の振舞いは特異である。

中性子回折実験結果を説明するため、G-type 反強磁性秩序が PNR やそのドメイン壁によって抑制されているというモデルを考える。磁気相関長の温度変化とともに核散漫散乱相関長から見積もられた PNR サイズを図 2(b)に示す。PNR サイズは幅広い温度域で 8 nm であり、磁気相関長も温度上昇に伴

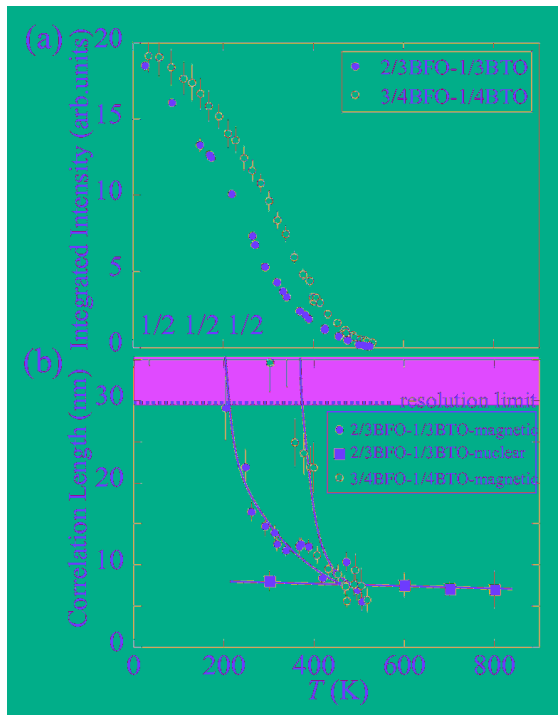


図 2 (a) BFO-BFO 磁気反射積分強度の温度変化。(b) 相関長の温度変化

い 8 nm に近づく振舞いが観測される。これらの結果は、 $T=500 \text{ K}$ 付近では磁気相関の成長が PNR 内に制限され、PNR サイズの磁気ドメインが形成されていることを示唆している。 $200 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$ の温度域では、温度下降に伴い PNR 間の磁気相関が徐々に発達していると考えられる。PNR やそのドメイン壁が短距離磁気秩序の原因であるため、PNR が存在するリラクサー誘電体 2/3BFO-1/3BTO のみでナノ磁気ドメインで観測され、PNR が存在しない 3/4BFO-1/4BTO では、磁気秩序の抑制や短距離磁気秩序は観測されない。リラクサー誘電性の起源である PNR によってナノ磁気ドメインが形成されていることは、2/3BFO-1/3BTO において新規な誘電性と磁性の関係が出現していることを示す。

④ PNR 起源の超常磁性

2/3BFO-1/3BTO 単結晶に対する中性子回折実験の結果は、数多くのナノ磁気ドメインが存在することを示唆しており、このような構造からは超常磁性など特異なマクロ磁性が期待される。2/3BFO-1/3BTO 単結晶に対して $T=300 \text{ K}$ 、 350 K で測定した磁化の磁場依存性を図 3 に示す。2/3BFO-1/3BTO の磁化曲線は、比較的低磁場で飽和するのにもかかわらず、残留磁化を持たない。磁化曲線を超常磁性モデル ($M=N\mu L(x)$: $x=\mu H/k_B T$) でフィッティングした結果を図 3 に実線で示す。ここで $L(x)$ 、 N 、 μ は、ランジュバン関数、粒子数、1 粒子の強磁性磁化を表す。 $T=350 \text{ K}$ では、 $\mu=2.3 \times 10^3 \mu_B$ の磁気モーメントを持つ $N=5.3 \times 10^{19}$ 個/mol の磁性粒子における超常磁性モデルで非常によく実験結果を再現することがわかる。これらの値は、Fe1 個当たりの強磁性モーメントが $0.3 \mu_B$ 、平均の磁気ドメインサイズ (V_{av} =全体積/粒子数)が $(8.9 \text{ nm})^3$ であることを意味する。中性子回折実験では、核散乱と重なる小さな強磁性成分 ($0.3 \mu_B/\text{Fe}$) は観測できないが、2/3BFO-1/3BTO はキャント反強磁性磁気構造を持っていると考えられ、その傾きは $5.5 \pm 1^\circ$ と見積もることができる。さらに磁化曲線から得られた磁気ドメインサイズは、中性子回折実験で得られた PNR サイズと一致しており、この系の超常磁性の起源が PNR によって形成されるナノ磁気ドメインであることを示している。

一方低温では、残留磁化が観測されるため、ランジュバン関数で磁化曲線を説明できない。磁化の温度変化でヒステリシスが観測される $T=200 \text{ K}$ 以下では、磁化の磁場変化においても残留磁化が観測される。この温度は超常磁性モデルにおけるブロッキング温度 (T_B) に対応する。磁性粒子サイズが変化しない通常の超常磁性では、ブロッキングは温度下降による熱揺らぎの減少によって説明される。しかし、この系におけるブロッキングは、磁

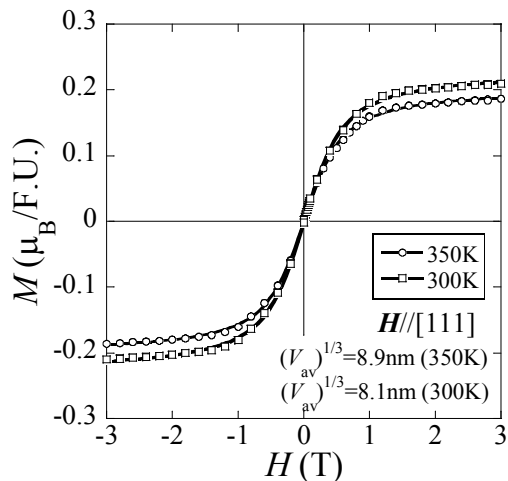


図3 2/3BFO-1/3BTO 磁化の磁場変化。

気相関長の温度変化を考慮する必要がある。磁気相関長が長くなることは、超常磁性モデルにおける磁性粒子のサイズが大きくなることに対応しているからである。一方 $T=400$ K 以下で長距離磁気秩序を示す 3/4BFO-1/4BTO では、 $T=350$ K においても残留磁化が観測されており、上記の考えを支持する。

2/3BFO-1/3BTO における超常磁性の起源について考えてみる。結晶構造に反転対称性がない場合、磁性イオンには Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用が働くことが期待される。例えば rhombohedral 結晶構造を持つ α - Fe_2O_3 では、DM 相互作用のため三回転軸に垂直方向に小さなキャント強磁性成分が観測される。磁性イオンを持つリラクサー誘電体においても、自発分極を持つ局所領域である PNR は反転対称性がないため、PNR 内の磁気モーメントには DM 相互作用が働く。2/3BFO-1/3BTO に対する TEM の結果から、この系の PNR は rhombohedral な局所歪みを持っていることがわかっており、DM 相互作用によって分極方向である [111] と垂直方向に磁気モーメントが傾き弱強磁性が現れる。[111] に垂直な磁気モーメント方向の自由度だけではなく、PNR の分極方向は $\langle 111 \rangle$ 方向の自由度も存在するため、2/3BFO-1/3BTO において超常磁性が出現すると考えられる。

磁性イオンを持つリラクサー誘電体 2/3BiFeO₃-1/3BaTiO₃ において発見された新規起源の超常磁性について述べた。リラクサー誘電性を示す 2/3BiFeO₃-1/3BaTiO₃ では、磁化に超常磁性の振舞いが観測され、磁化曲線から見積もられる磁性粒子サイズは、リラクサー誘電性を担う PNR サイズと一致する。さらに中性子回折実験では、磁気相関長が PNR によって抑制され、PNR サイズのナノ磁気ドメインが形成される様が観測される。これらの結果は、2/3BiFeO₃-1/3BaTiO₃ における超常

磁性は、PNR 起源のナノ磁気ドメインによって出現していることを示している。これは、室温以上で観測される新たな誘電性と磁性の関係であり、新規起源の電気磁気効果の可能性も期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① 左右田稔, 磁性イオンをもつリラクサー誘電体における新規起源の超常磁性, 固体物理 **46** 801 (2011). 査読有
- ② M. Soda, M. Matsuura, Y. Wakabayashi, and K. Hirota, Superparamagnetism induced by polar nanoregions in relaxor ferroelectric (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 043705. 査読有
- ③ M. Soda, T. Ishikura, H. Nakamura, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, Magnetic Ordering in Relation to the Room-Temperature Magnetoelectric Effect of Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁, Phys. Rev. Lett. **106**, 087201 (2011). 査読有
- ④ M. Soda, K. Kimura, T. Kimura, and K. Hirota, Domain rearrangement and spin-spiral-plane flop as sources of magnetoelectric effects in delafossite CuCrO₂, Phys. Rev. B **81** (2010) 100406(R). 査読有
- ⑤ M. Soda, K. Kimura, T. Kimura, M. Matsuura and K. Hirota, Electric Control of Spin Helicity in Multiferroic Triangular Lattice Antiferromagnet CuCrO₂ with Proper-screw Order, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 124703. 査読有

[学会発表] (計 15 件)

- ① M. Soda, Nanomagnetism in Triangular Lattice System LuFeMeO₄ (Me=Co and Mg) having Relaxor Property, 1st Asia-Oceania Conference on neutron scattering, Nov. 20-24 2011, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan
- ② M. Soda, Superparamagnetism induced by Polar Nanoregions in Relaxor Ferroelectrics having Magnetic Ions, ISAF-2011-PFM, July 24-27, 2011, The Westin Bayshore Hotel, Vancouver, Vancouver, Canada
- ③ M. Soda, Relationship between Relaxor-like Behavior and Antiferromagnetic Order in (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃, The 8th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, August 3-6, 2010, Egret Himeji, Himeji, Japan

[その他]

科学新聞, 2010 年 1 月 8 日掲載

プロパースクリュー磁気構造マルチフェロ
イクスの起源 - 大阪大の研究グループが
明らかに -

6. 研究組織

(1) 研究代表者

左右田 稔 (SODA MINORU)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：40463905