

京都大学化学研究所 D3 岡 研吾

課題番号：2009A1652

利用ビームライン：BL02B2

課題名：LiNbO₃ 型 FeTiO₃ における誘電異常の起源解明

目的及び研究背景

強磁性と強誘電性が共存する物質はマルチフェロイクスと呼ばれる。近年、このマルチフェロイクスは、物性物理としての興味にとどまらず、磁性と誘電性の相関を利用した新しいデバイスとしての応用の観点からも注目されている。現在らせん磁気構造に起因する強誘電性を持つマルチフェロイクスが多くの報告され、盛んに研究されている。しかし、これに対して本研究課題で研究対象とした LiNbO₃ 型化合物は、あらかじめ結晶学的に空間反転対称性が破れているために、陽イオンと陰イオンの電荷重心位置がずれることにより、数 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の大きな自発分極を持つ。

2008 年に、Fennie らによって、LiNbO₃ 型の FeTiO₃ が得られれば、 $80\text{-}100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の自発分極と、スピンキャンティングによる自発磁化が現れるということが予言された[1]。そこで我々は、良質のイルメナイト型 FeTiO₃ を高圧下で処理することにより、LiNbO₃ 型の FeTiO₃ を合成することを試みた。Kawai 型の二段圧縮型高圧合成装置を用いて 15GPa の高圧下で処理することで、LiNbO₃ 型の FeTiO₃ に構造相転移を起こすことに成功、Fennie の予言通り、120K の磁気転移温度を持つ弱強磁性体であることを確かめた。ところが誘電率温度変化を調べた結果(Fig.1)、磁気転移温度よりもはるかに高温の 270K に誘電率の異常を観察した。

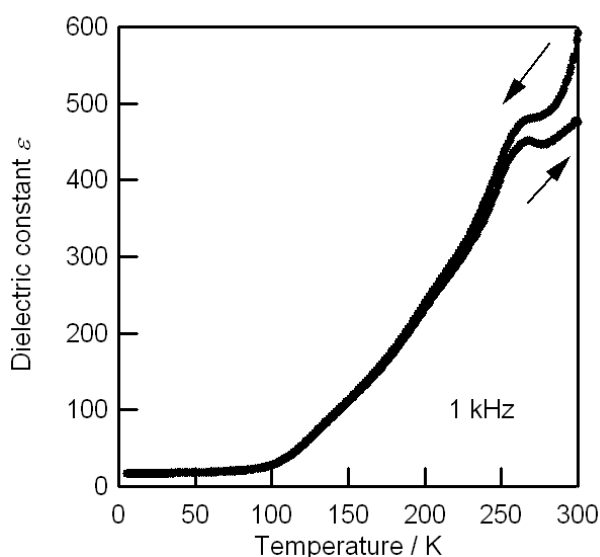


Fig.1 LiNbO₃ 型 FeTiO₃ 焼結体試料の誘電率温度変化。

室温で既に LiNbO_3 型の強誘電相であるので、この異常は強誘電転移によるものではない。イルメナイト型の FeTiO_3 では圧力印加によって Fe^{2+} と Ti^{4+} の間で電荷移動が起こることが指摘されており、今回見つけた誘電・格子異常が、温度誘起の電荷移動である可能性もある。本課題ではこの誘電率異常の起源を調べるために、BL02B2 に装備された大型デバイ・シェラーカメラを用いて分解能の高い粉末 X 線回折パターンを得、この温度付近における構造変化を詳細に調べるために行った。

実験

実験は BL02B2 に備え付けられていた窒素吹きつけ装置を用いて試料の冷却を行い、300 K から 100 K までの温度範囲で粉末の X 線回折パターンを測定した。測定に使用した X 線の波長は、 0.77812 \AA であった。

結果と考察

得られた 300 K での回折パターンをリートベルト解析したところ、 LiNbO_3 型の構造モデルを使用し、 $R_{\text{WP}} = 6.63 \%$ まで構造を精密化することができた(Fig.2)。

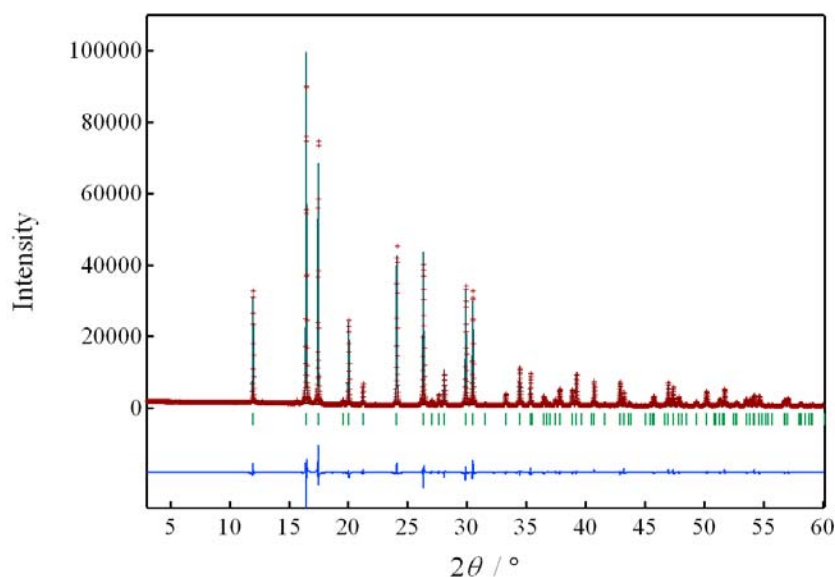


Fig.2 LiNbO_3 型 FeTiO_3 の室温放射光 X 線回折パターンのリートベルト解析結果。

よって、測定に使用した試料は単相かつ良質の LiNbO_3 型 FeTiO_3 試料である。Fig.3 に得られた粉末回折パターンのリートベルト解析で求めた格子定数の温度変化を示す。測定中のビームダンプにより、冷却過程のデータは連続的には 220 K までしか測定できなかったが、誘電率で異常の見られた温度範囲では測定で

きているため、220 K までの冷却データで解析を行った。誘電率に異常の見られた 270K より低温では、*a* 軸、*c* 軸共に、冷却するにつれて伸長するという、特異な振る舞いが観測された。このため、体積も 260K 以下で負の熱膨張を示す。

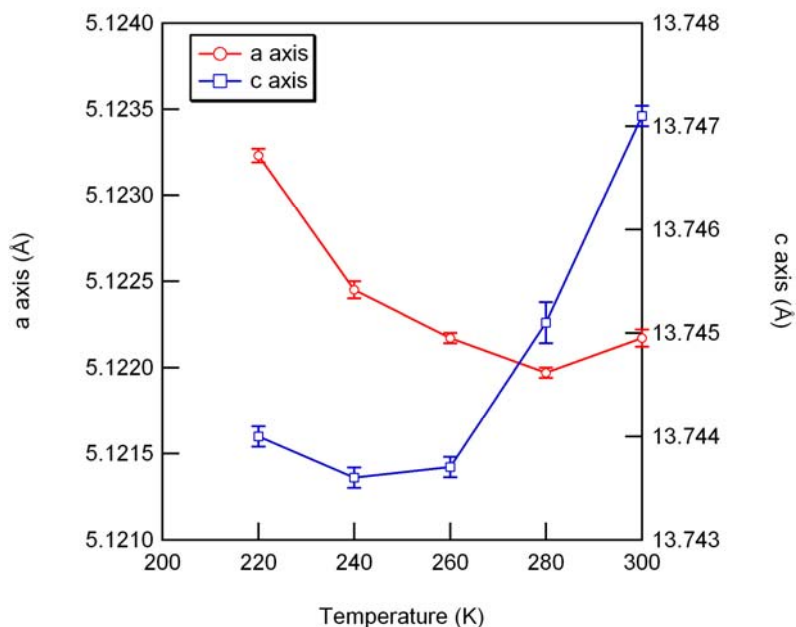


Fig.2 LiNbO₃ 型 FeTiO₃ の格子定数温度変化。

この原因を調べるため、100 K と室温の回折パターンの比較を行ったが、LiNbO₃ 構造からの空間群の変化を示す消滅則の変化は見られなかった(Fig.3)。

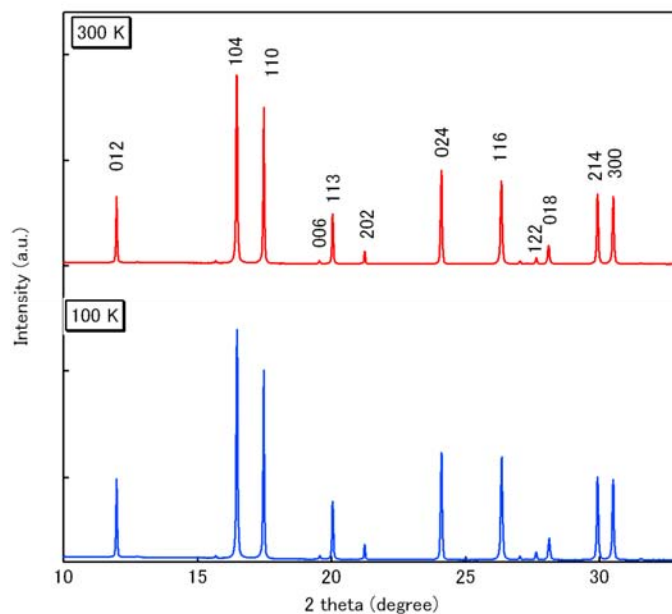


Fig.3 LiNbO₃ 型 FeTiO₃ 放射光 X 線回折パターンの 300 K 及び 100 K の比較。

以上より、この異常が結晶構造の変化に由来するものであるとは考えにくい。よって、先に述べたように、イルメナイト型の FeTiO_3 と同様に、圧力印加によって Fe^{2+} と Ti^{4+} の間で電荷移動が起こっている可能性が考えられる。この異常な格子定数の振る舞いが、 Ti^{3+} , Fe^{3+} からの電荷のずれによるものかは、現在解析中である。

[1] C. Fennie, Pys. Rev. Lett. 100, 167203 (2008).