

## ニオブ酸リチウム型固溶体 $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ ( $x = 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ ) の高温高压合成と磁気特性

京都大学 大学院工学研究科 材料化学専攻  
D2 秋月 康秀

(2010B1667:新規ニオブ酸リチウム型酸化物の精密結晶構造解析(BL02B2))

### 概 要

チタン酸化合物固溶体  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ )を 15GPa, 1100°Cの高温高压下で合成した。室温および低温 X 線回折測定を行い、Rietveld 解析による構造精密化の結果、ニオブ酸リチウム型構造をとり、格子定数と体積の  $x$  依存性が定量的に変化し、さらにネール温度付近で冷却にともなう格子収縮の変化に異常が現れるのを確認した。磁化測定および比熱測定の結果、ネール温度以下で弱強磁性的挙動を観測し、ネール温度の  $x$  依存性が定量的に変化することを確認した。ニオブ酸リチウム型構造では、イルメナイト型構造で見られたようなスピングラス的挙動が観測されなかつたことから構造相転移にともなって磁気構造も変化し、面間の相互作用のフランストレーリングが解消された結果長距離磁気秩序が形成されるようになる可能性が考えられる。

### 緒 言

チタン酸化合物  $\text{MTiO}_3$  は、結晶学的において、また物性物理学的においても興味深い性質を数多く持ち、古くから研究対象にされている。結晶学的には、M のイオン半径の大きさにより異なる結晶構造をとり、イオン半径の大きい M = Ca, Sr, Ba ではペロブスカイト型構造をとるが、イオン半径が小さい M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn では構造の歪みが大きくなり、イルメナイト型構造をとるようになる。どちらの構造をとるかどうかは、各イオン半径を用いて表される *tolerance factor* の値によって経験的に判断することができる。

一方、物性物理学的には、ペロブスカイト型チタン酸化合物は極めて優れた誘電特性をもち、特に  $\text{BaTiO}_3$  は実際に誘電材料として応用されていることはよく知られている。また、イルメナイト型チタン酸化合物については、M = Mn, Fe, Co, Ni における磁性の研究がされており、磁化率の温度依存性の測定により、いずれも反強磁性的挙動を示すことが分かれている。<sup>1</sup> しかし、Mn とその他 (Fe, Co, Ni) において磁化率の温度依存性が大きく異なり、磁気構造に違いがある。前者は面内、面間においてすべて反強磁性的相互作用が働いているのに対し、後者は、面内は強磁性的相互作用、面間は反強磁性的相互作用が働く。このため、前者と後者を固溶した系では、面内の相互作用が複雑になって磁気的フランストレーリングが生じる結果、 $\text{CoTiO}_3\text{-MnTiO}_3$  や  $\text{NiTiO}_3\text{-MnTiO}_3$  固溶体ではスピングラス的挙動を示すようになる。<sup>2</sup> さらに  $\text{FeTiO}_3\text{-MnTiO}_3$  固溶体では、c 軸方向に強い磁気異方性があり、1 次元イジングスピングラスであることが明らかにされている。<sup>3</sup>

高温高压下においてもチタン酸化合物には構造や物性両面において興味深い挙動を示すものがある。 $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{MnTiO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$  において高温高压合成を行うとイルメナイト型とは反転対称性が異なるニオブ酸リチウム型構造をとるようになる。<sup>4,5,6</sup> また、in situ X 線回折測定の結果から高温高压下では perovskite 型構造に相転移していることが確かめられており、加圧と減圧で異なる構造相転移をする、非常に興味深い挙動を示す。<sup>7</sup> ニオブ酸リチウム型構造では、反転対称中心が失われるためイルメナイト型とは異なる磁性を示すようになる。特に、 $\text{MnTiO}_3$  と  $\text{FeTiO}_3$  においては、低温で強磁性的挙動が観測されており<sup>8,9</sup>、Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用による弱強磁性の発現が指摘されている。<sup>10</sup> さらに、誘電性と磁性との相互作用の可能性について理論的にも実験的にも研究されており、いわゆる電気磁気効果を示す物質として、応用面でも期待できる。

一方、固溶体の高温高圧合成については  $\text{MgTiO}_3\text{-FeTiO}_3$ において *in situ* X 線回折測定の報告があり、 $\text{MgTiO}_3$  や  $\text{FeTiO}_3$  と同様にペロブスカイト型構造からニオブ酸リチウム型構造への相転移が観測されている。<sup>11</sup>

本研究報告では、ニオブ酸リチウム型  $\text{FeTiO}_3\text{-MnTiO}_3$  固溶体の高温高圧合成を行い、その結晶学的および物性物理学的評価により、特に磁性に関してイルメナイト型固溶体との違いについて比較および考察を行った。

## 実験

イルメナイト型固溶体  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ ) は、 $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ , そして  $\text{TiO}_2$  の粉末混合物を出発物質に用いて、以下の化学反応式で表わされる固相反応により Ar 雰囲気下 1200°C で 24 時間加熱して合成した。



合成した試料を Cu Ka 線を用いた X 線回折測定(XRD, RINT-2500, Rigaku, Japan)を行い、単相のイルメナイト型固溶体であることを確認した。高温高圧合成は、愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター (GRC) の Kawai 型マルチアンビルプレスを利用して粉末状のイルメナイト型固溶体を 15GPa 下 1100°C で 10 分加熱して行った。

高温高圧合成した試料について、SPring-8 の BL02B2 ビームラインを利用した室温および液体窒素および液体ヘリウムを用いた低温下のシンクロトロン X 線回折測定(SXRD)を行った。波長は 0.5195 Å を用いた。得られた回折パターンについて解析ソフト RIETAN-FP を利用した Rietveld 解析により構造精密化を行い、格子定数および体積を求めた。

磁気特性評価は、磁化測定と比熱測定により行った。磁化率は、Quantum Design superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer(MPMS)を利用してゼロ磁場冷却(ZFC)および 10Oe 磁場下冷却(FC)で 5~250K の範囲で測定した。比熱は、Physical properties measurement system (PPMS)を利用して 2~150K の範囲で測定した。

## 結果と考察

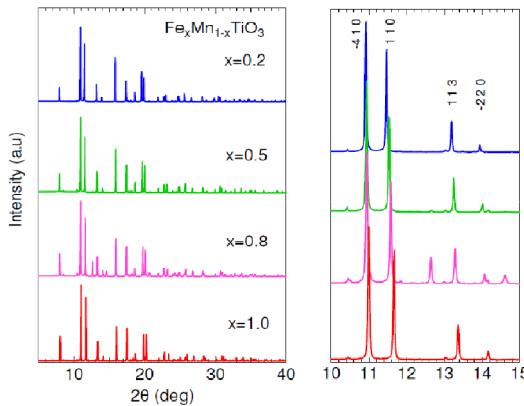


図 1. ニオブ酸リチウム型固溶体  $\text{Fe}_{x}\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ ) の SXRD 回折パターン

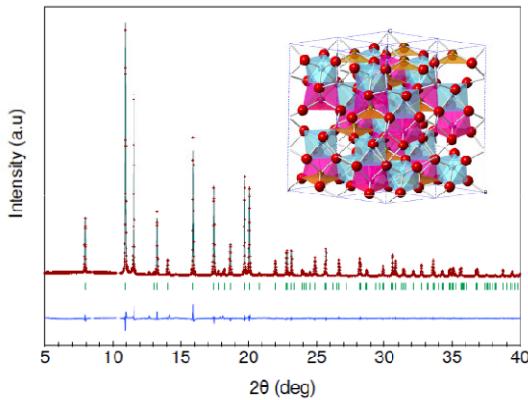


図 2. ニオブ酸リチウム型固溶体  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$  の Rietveld 解析による構造精密化とその結晶構造

図 1 に高温高圧合成した  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ ) の室温における SXRD 回折パターンを示す。ニオブ酸リチウム型構造(空間群 R3c)に由来するピークを観測し、ほぼ単相が得られたことを確認した。また  $x$  が増加するにつれて高角度側にピークシフトすることを観測し、定量的に変化することを確認した。図 2 に  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$  の Rietveld 解析を行った SXRD 回折パターンとその結晶構造を示す。低角度側でチタン酸化物と思われる不純物のピークが観測されたのでその部分は解析から外した。図 3 に同様の解析を行って得られた  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ ) の格子定数および体積の  $x$  依存性の結果を示す。結晶構造から  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_6$  と  $\text{TiO}_6$  の 8 面体が同じ層に混在していることが分かる。格子定数と単位格子体積は、いずれも  $x$  の増加とともに定量的に変化した。これは、イルメナイト型固溶体  $\text{FeTiO}_3\text{-MnTiO}_3$  や

$\text{ZnTiO}_3\text{-MnTiO}_3$ 、そしてニオブ酸リチウム型固溶体  $\text{FeTiO}_3\text{-MgTiO}_3$  と同様の結果であり、置換型固溶体であることを示すベガード則に従っていることが確認された。しかし  $x$  依存性については、格子定数  $a$  の値と体積は減少するが、 $c$  の値は増加するという結果になった。イルメナイト型固溶体  $\text{FeTiO}_3\text{-MgTiO}_3$  および  $\text{FeTiO}_3\text{-MnTiO}_3$  では、 $\text{FeTiO}_3$  の割合が増加するにつれて格子定数と体積はそれぞれ増加および減少する。<sup>12, 13</sup> また、ニオブ酸リチウム型固溶体  $\text{FeTiO}_3\text{-MgTiO}_3$  では、 $\text{FeTiO}_3$  の割合が増加するにつれて格子定数と体積はともに増加する。<sup>14</sup> これらの結果は、 $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  のイオン半径の大小関係が  $\text{Mg}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$  であることから説明できる。しかし、ニオブ酸リチウム型固溶体  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  の変化は、型固溶体  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  の変化は、いずれの変化とも異なる挙動であり、イオン半径の大小関係だけでは説明できない。これは Mn から Fe への置換にともなう結晶構造変化に異方性があることを示している。特にニオブ酸リチウム型において  $\text{FeTiO}_3\text{-MgTiO}_3$  と  $\text{FeTiO}_3\text{-MnTiO}_3$  で挙動が異なるが、両者で異なる点は、 $\text{Mg}^{2+}$  が非磁性イオンであるのに対して  $\text{Mn}^{2+}$  は磁性イオンである。したがって  $\text{FeTiO}_3\text{-MnTiO}_3$  ではイオン半径以外に  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$  の間で働く磁気相互作用が結晶構造に影響を与えており、その結果 Fe 置換に対する構造変化に異方性が現れる可能性が考えられる。

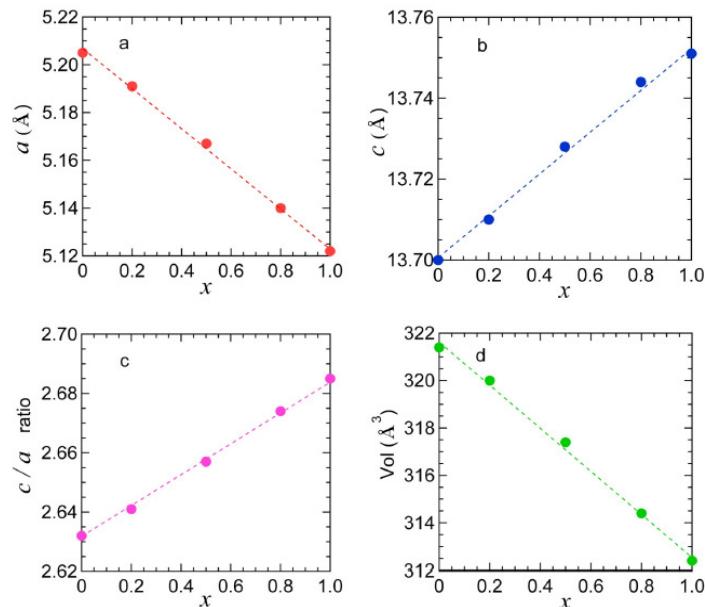


図 3. ニオブ酸リチウム型固溶体  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  の格子定数  $a$  (a),  $c$  (b),  $a/c$  (c) および単位格子体積(d)の  $x$  依存性

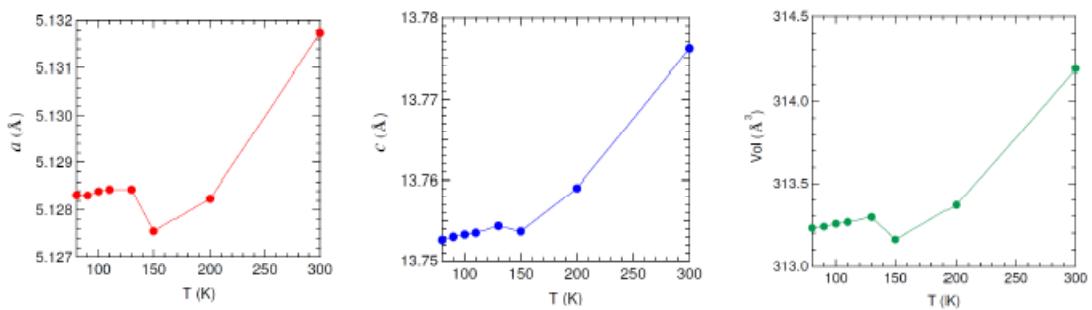


図 4. ニオブ酸リチウム型  $\text{FeTiO}_3$  の格子定数および単位格子体積の温度依存性

図 4 にニオブ酸リチウム型  $\text{FeTiO}_3$  の格子定数と単位格子体積の温度依存性の結果を示す。SXRD 測定は、液体窒素および液体ヘリウムを用いて室温から約 30 K まで冷却して行った。室温から約 150 K 付近までは冷却とともに規則的に

減少している。これは冷却にともなう通常の格子収縮であることを示している。しかし、150 K 以下では減少が止まり、特に格子定数  $a$  と単位格子体積は増加する結果となった。さらに低温では再び減少するがその変化率は 150 K 以上の時に比べて極めて小さくなっている。ニオブ酸リチウム型  $\text{FeTiO}_3$  のネール温度は約 110 K でありその温度に極めて近いことから、これはネール温度付近で結晶構造に何らかの磁気的影響が現れることを意味しており、磁気秩序形成にともなって生じる内部場が結晶構造に磁歪などの影響を与えていると考えられる。図 5(a) にニオブ酸リチウム型固溶体  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  の磁化率の温度依存性を示す。いずれの固溶体においても磁気相転移が見られ、FC 磁化率が急激に増加して強磁性的挙動を示す結果が得られた。また、図 5(b) にニオブ酸リチウム型固溶体  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$  の逆磁化率の温度依存性および磁化的磁場依存性を示す。ネール温度以上では直線的に増加してキュリー・ワイス型常磁性の挙動を示すことが分かる。この直線部分についてキュリー・ワイスフィッティングを行った結果、ワイス温度は約 -176 K となり、相互作用は反強磁性的であることを確認した。両端の  $\text{MnTiO}_3$  と  $\text{FeTiO}_3$  については、それぞれ 27 K, 110 K で常磁性から弱強磁性へ相転移することが報告されている。<sup>8,9</sup> したがって、固溶体の磁化率の変化も弱強磁性への相転移によるものと考えられる。ネール温度は、 $x$  が増加するにつれてそれぞれ約 50 K, 80 K, 100 K と連続的に上昇し、5 K での磁化率も増加する結果となった。イルメナイト型固溶体では、Mn から Fe へ置換すると途中で反強磁性相からスピングラス相へ転移するため、磁化率が不規則的に変化し、磁気転移温度もスピングラス相では下降するが<sup>3</sup>、ニオブ酸リチウム型ではスピングラス的挙動は観測されなかった。

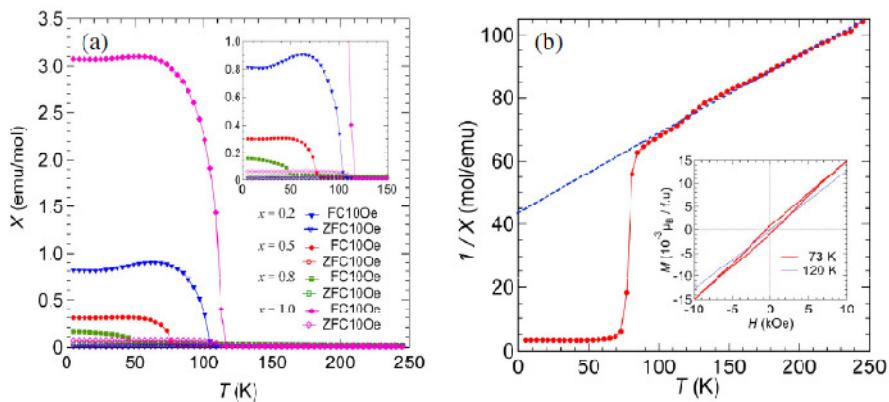


図 5. (a) ニオブ酸リチウム型固溶体  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  の磁化率の温度依存性と、(b)  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$  の逆磁化率の温度依存性および磁化的磁場依存性

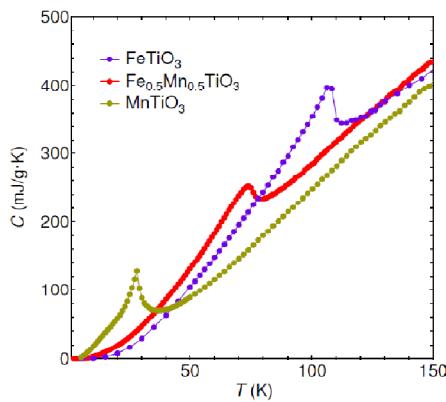


図 6. ニオブ酸リチウム型  $\text{MnTiO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$ , および固溶体  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$  の比熱の温度依存性

図 6 にニオブ酸リチウム型  $\text{MnTiO}_3$  と  $\text{FeTiO}_3$  および固溶体  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$  の比熱の温度依存性を示す。すべての試料においてネール温度に相当する温度でピークが観測された。イルメナイト型の  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$  の比熱測定では、磁気転移温

度以上の広範囲の温度に渡りブロードなピークが観測されている。<sup>15</sup> これは、長距離磁気秩序が形成されないことを示しており、異なる磁気相互作用が競合してスピングラス的挙動をとることを裏付けている。一方、ニオブ酸リチウム型  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$  については、 $\text{MnTiO}_3$  や  $\text{FeTiO}_3$  に比べるとややブロードなピークであるが、ピークを示す温度がネール温度にほぼ一致しており、それより高温側の変化に異常が見られず、 $\text{MnTiO}_3$  や  $\text{FeTiO}_3$  と同様の変化を示す。したがって、ニオブ酸リチウム型  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$  の磁性はイルメナイト型とは異なり、スピングラスではなく  $\text{MnTiO}_3$  や  $\text{FeTiO}_3$  と同様に弱強磁性を示すと考えられる。以上からニオブ酸リチウム型  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  では、Mn から Fe へ置換するにつれて弱強磁性の性質が  $\text{MnTiO}_3$  から  $\text{FeTiO}_3$  へ連続的に変化していくと考えられる。これは、ニオブ酸リチウム型  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  では異なる磁気相互作用が存在しないことを意味している。

表 1. Lithium niobate 型固溶体  $\text{FeTiO}_3\text{-MnTiO}_3$  の格子定数、体積、構造精密化パラメータおよびネール温度

	$\text{MnTiO}_3^*$	$\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{TiO}_3$	$\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$	$\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{TiO}_3$	$\text{FeTiO}_3$
$a$ (Å)	5.205(1)	5.191(1)	5.166(7)	5.140(0)	5.122(5)
$c$ (Å)	13.700(2)	13.710(0)	13.727(7)	13.744(3)	13.751(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	321.4(2)	319.9(6)	317.3(6)	314.4(8)	312.4(9)
$R_{WP}$ (%)		5.427	5.081	6.380	5.650
$R_p$ (%)		4.198	3.808	4.382	3.996
$S$		0.8943	1.052	1.295	1.148
$T_N$ (K)	27	50	80	100	110

(\* : 参照文献 5)のデータから抜粋)

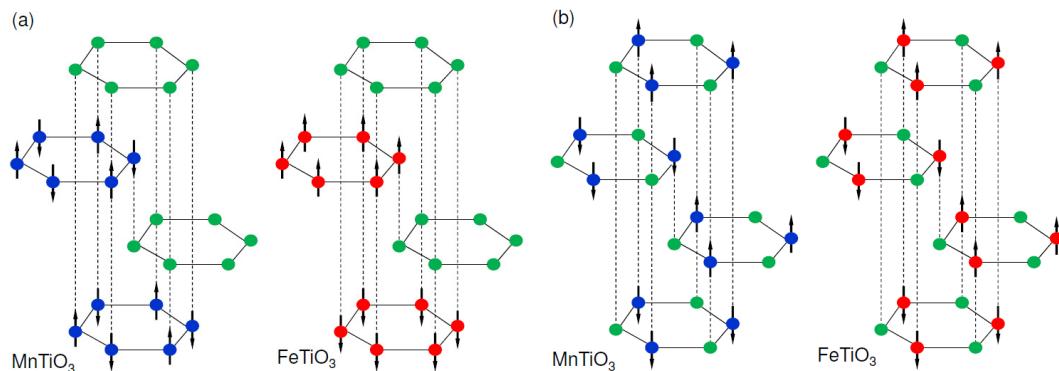


図 7.  $\text{MnTiO}_3$  と  $\text{FeTiO}_3$  の(a) イルメナイト型および(b) ニオブ酸リチウム型の磁気構造

イルメナイト型  $\text{MnTiO}_3$  と  $\text{FeTiO}_3$  の磁気構造を図 7(a)に示す。 $\text{MnTiO}_3$  では面内と面間ともに反強磁性的相互作用が働くのに対し、 $\text{FeTiO}_3$  では面内では強磁性的相互作用が働くが、面間では反強磁性的相互作用が働くことが分かる。したがって固溶体  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  では、この二つの相互作用が競合するようになり、磁気秩序形成が妨げられるため磁気転移温度が下がる。さらに磁気転移温度以下では、強磁性や反強磁性のような長距離秩序は形成されず、局所的な相互作用のみが働くスピングラスなどの短距離秩序が発現する。Yoshizawa らによる  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  の中性子散乱測定から、スピングラス相では  $\text{FeTiO}_3$  型の磁気構造と  $\text{MnTiO}_3$  型の磁気構造がともに存在することが確認されており、上に述べたことを裏付ける結果になっている。<sup>16</sup> 一方、ニオブ酸リチウム型では図 2 に示したように各層に Mn あるいは Fe と Ti が存在する。これはイルメナイト型の各層において、Mn あるいは Fe と Ti が互いに半分ずつ交換したと考えることができる。このとき面内において第一近接の Mn あるいは Fe が Ti と交換したと考ると、 $\text{MnTiO}_3$  では第一近接の反強磁性的相互作

用がなくなり、第二近接の強磁性的相互作用に変化する。一方、 $\text{FeTiO}_3$  では第一近接、第二近接いずれの場合も強磁性的相互作用なので変化は起こらない。したがっていずれの場合においても面内の相互作用は第二近接の強磁性的相互作用になる。一方、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$  の逆磁化率の変化から反強磁性的相互作用も存在するため、面間の相互作用は反強磁性的であると考えられる。以上から、ニオブ酸リチウム型では  $\text{MnTiO}_3$  と  $\text{FeTiO}_3$  の磁気構造は、図 7(b)に示すような、いずれも面内では強磁性的相互作用が働き、面間では反強磁性的相互作用が働くような構造をとるのではないかと考えられる。この場合、固溶体においても同じ磁気相互作用が働くため、イルメナイト型のような磁気相互作用の競合によるフラストレーションが解消されて長距離秩序相が形成されると考えられる。これは、ニオブ酸リチウム型  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  の磁気特性が  $x$  の変化に対して定量的に変化することとじつが合う。しかしこの系の磁気構造の詳細については、他に研究報告がないため、さらに検討する余地がある。今後、中性子回折測定などによる根本的な解明が期待される。

## 結論

ニオブ酸リチウム型固溶体  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ )を 15GPa, 1100°Cの高温高圧下で合成した。室温および低温下で SXRD 測定を行い、Rietveld 解析による構造精密化の結果、室温では格子パラメータの  $x$  依存性が定量的に変化することを確認した。また低温ではネール温度付近で格子パラメータの変化に異常が観測され、磁気相互作用による結晶構造への影響を示す結果を得た。磁化率および比熱測定の結果、ネール温度以下で弱強磁性的挙動を観測し、固溶体でも長距離磁気秩序が形成され、スピングラスのような局所構造は見られない結果が得られた。これは、Lithium niobate 型への構造相転移によって磁気構造が変わり、イルメナイト型で見られたような面間での磁気相互作用のフラストレーションが解消されたことを示していると考えられる。

**謝 辞** 高温高圧合成実験は、愛媛大学地球深部ダイナミクスセンター(GRC)の実験装置を利用させていただきました。シンクロトロン放射光実験は、財団法人 高輝度光科学研究センター SPring-8 を利用させていただきました。磁化測定は、京都大学低温物質科学研究センターの MPMS を、比熱測定は、同化学研究所極低温物性化学実験施設の PPMS を利用させていただきました。ここに各施設の関係者の方々に対し深くお礼を申し上げます。

## 参照文献

- 1) John J. Stickler, S. Keen, A. Wold, and G. S. Heller: Phys. Rev. **164** (1967) 765.
- 2) T. Kurihara, T. Komai, A. Ito, and T. Goto: J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 2057
- 3) A. Ito, and H. Aruga: Sol. Sta. Com. **66** (1988) 475
- 4) J. Ko and C. T. Prewitt: Phys. Chem. Min. **15** (1988) 355
- 5) N. L. Ross, J. Ko, and C. T. Prewitt: Phys. Chem. Min. **16** (1989) 621
- 6) A. Navrotsky: Chem. Mater. **10** (1998) 2787
- 7) L. C. Ming, Y. Kim, T. Uchida, Y. Wang, and M. Rivers: Ame. Min. **91** (2006) 120
- 8) Y. Syono, S. Akimoto, Y. Ishikawa, and Y. Endoh: J. Phys. Chem. Sol. **30** (1969) 1665
- 9) T. Varga, A. Kumar, E. Vlahos, S. Denev, M. Park, S. Hong, T. Sanehira, Y. Wang, C. J. Fennie, S. K. Streiffer, X. Ke, P. Schiffer, V. Gopalan, and J. F. Mitchell: Phys. Rev. Let. **103** (2009) 047601
- 10) C. J. Fennie: Phys. Rev. Let. **100** (2008) 167203
- 11) J. A. Linton, Y. Fei, and A. Navrotsky: Ame. Min. **84** (1999) 1595
- 12) J. A. Linton, Y. Fei, and A. Navrotsky: Ame. Min. **82** (1997) 639
- 13) X. Wu, S. Qin, and L. Dubrovinsky: J. Sol. Sta. Chem. **183** (2010) 2483
- 14) J. A. Linton, Y. Fei, and A. Navrotsky: Ame. Min. **82** (1997) 639
- 15) Y. Yamashita, H. Takano, Y. Miyako, H. Aruga, and A. Ito: J. De. Phys. **49** (1988) C8-1083
- 16) H. Yoshizawa, S. Mitsuda, H. Aruga, and A. Ito: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1988) 1416