

マルチフェロイック物質 $\text{CeFe}_3(\text{BO}_3)_4$ のバルク物性と磁気構造解析

物質系専攻 47-166015 加藤 大揮

指導教員：益田 隆嗣

キーワード：マルチフェロイクス、磁性、中性子回折、遷移金属酸化物

[研究背景・目的]

磁気秩序と電気分極が共存するマルチフェロイック物質は、2003年の木村らによる TbMnO_3 における特異な電気磁気効果の発見以降[1]、この十数年精力的に研究されている。マルチフェロイック物質における電気磁気効果は電場による磁気モーメントの高速制御などの観点からデバイスへの応用が期待されているため、近年注目を集めている。

その中でも、 $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ は磁性イオンとして希土類イオン R^{3+} ($4f^n$) と鉄イオン Fe^{3+} ($3d^5$ $S = 5/2$) をもつ新しいタイプのマルチフェロイック物質として注目されている。

図 1 に $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の結晶構造を示す。結晶系は三方晶で、空間群は $R\bar{3}2$ である。 R サイトと Fe サイトはどちらも反転対称性が破れており、磁気秩序化に伴い極性を持つ対称性に低下する可能性がある。また、 $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ のマルチフェロイック特性は、希土類イオンの磁気異方性と希土類イオンと鉄イオン間の相互作用が重要な役割を担っており、そのため希土類イオンごとに多様な物性を示すことが、Kadomtseva らにより報告されている[2]。特に $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ と $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ のように容易面型の磁気異方性を有する物質では大きな電気磁気効果を示す傾向がある[3,4]。これまで様々な希土類イオンについて調べられてきたが、 $\text{CeFe}_3(\text{BO}_3)_4$ についてはほとんど報告がない。多結晶試料による磁化率と比熱の測定から 28 K で反強磁性転移を示すことが報告されているのみである[5]。また、単結晶を用いた報告例はない。

そこで本研究では $\text{CeFe}_3(\text{BO}_3)_4$ に注目した。最近、結晶性の高い $\text{CeFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の単結晶の合成に成功した。合成した単結晶試料を用いてバルク物性の測定を行った。また、マルチフェロイック物質では磁気構造と電気分極が密接に結びついており、磁気構造を明らかにすることが重要である。したがって、磁気構造を明らかにするために中性子回折実験による磁気反射の観測と、磁気構造解析を行った。

[実験方法]

$\text{CeFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の単結晶育成はフラックス法を用いた。比熱測定は、0.3 K ~ 50 K では自作の比熱測定システムを用い、2 K ~ 320 K ではカンタムデザイン社製の PPMS を用いて行った。磁化測定は市販の SQUID 磁束計を用いて行った。粉末中性子回折実験は ANSTO 附設の研究用原子炉 OPAL にある高分解能粉末中性子回折計 ECHIDNA を用いて行った。天然のホウ素は中性子吸収係数が大きいので、 ^{11}B に同位体置換した $\text{CeFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$ の単結晶をすりつぶしたものを 2.91 g 用いた。2.4395 Å の波長の中性子を得るために Ge311 モノクロメーターを用いた。

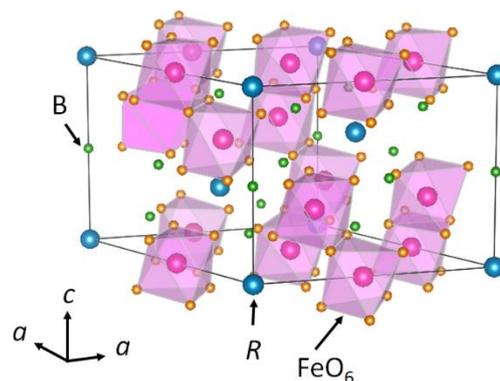


図 1 : $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の結晶構造。

[結果と考察]

図 2 に、 $\text{CeFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の比熱の温度依存性を示す。比熱測定では 29 K 付近に λ 型のピークが見られる。この結果は磁気相転移が 29 K で起こることを示唆しており、先行研究の結果[5]に矛盾しない。図 3 に磁場を c 軸に平行、及び垂直な方向に印加したときの磁化率を示す。磁場を c 軸方向に平行に印可した際は、転移温度以下では温度が下がるにつれて磁化率が大きくなり、磁場を c 軸方向に垂直に印可した際は、転移温度以下では温度が下がるにつれて磁化率は減少している。この結果は、 $\text{CeFe}_3(\text{BO}_3)_4$ において ab 面内にスピンの向いた反強磁性秩序をとること示唆する。

図 4 に 50 K と 3.7 K の粉末中性子回折パターンを示す。矢印で示しているピークは転移温度以下で現れているため、これらは磁気反射である。これらを指数付けした結果、磁気伝搬ベクトルとして $q_0 = (0,0,1.5)$ と $q_1 = (0,0,1.5 \pm \delta)$ の 2 つが決定された。また、3.7 K から 29 K までの回折プロファイルの温度依存性を測定した結果、 δ は温度が上がるにつれ小さくなることが分かった。得られた磁気反射のプロファイルから磁気構造解析を行った。この解析では、格子整合相と格子不整合相をそれぞれ独立な相として解析した。格子整合相は既約表現解析で磁気構造の候補を探索し、それらを元に Rietveld 解析を行った。最もよく実験結果を再現したのは、磁気モーメントが ab 面内では強磁性的に揃い c 軸方向に反強磁性的な配列をとるコリニア構造(図 5(a))であることがわかった。しかし、今回の実験ではスピンの ab 面のどの方向を向いているかは粉末試料のため区別できなかった。また、格子不整合相は格子整合相の結果から類推すると、スピンの ab 面内では強磁性的に揃って c 軸方向に伝搬するような proper screw 構造(図 5(b))が期待される。実際にこの 2 つの磁気構造を元に Rietveld 解析を行うと磁気反射をよく再現した(図 6)。全ての Fe^{3+} イオンが同じ大きさの磁気モーメントを持つことを仮定すると、コリニア構造と proper screw 構造は multiple- q 構造を形成しているのではなく、それぞれ別の磁気ドメインとして存在していると考えられる。

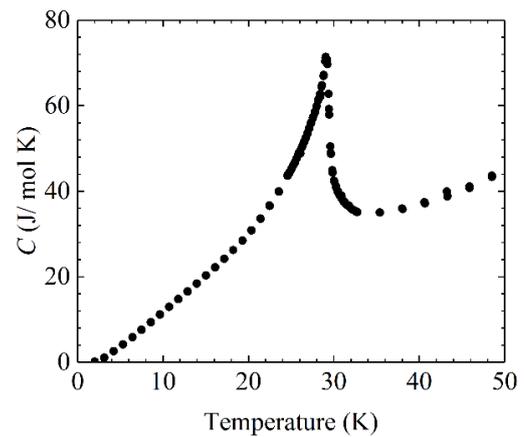


図 2: $\text{CeFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の単結晶の比熱の温度依存性。

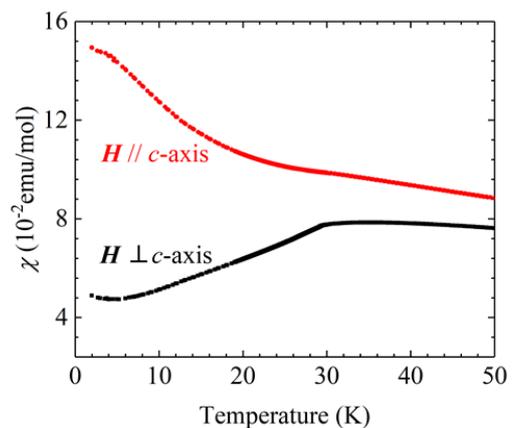


図 3: $\text{CeFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の単結晶の磁化率の温度依存性。

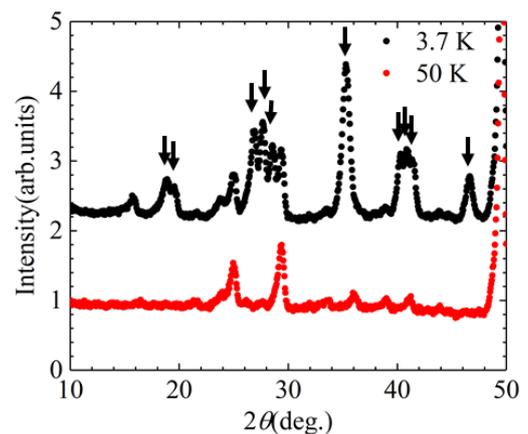


図 4: 3.7 K(黒点)、50 K(赤点)における $\text{CeFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の粉末中性子回折パターン。

[まとめ]

フラックス法を用い $\text{CeFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の単結晶試料を作製し、バルク測定及び中性子回折実験を行った。比熱測定では、29 K に相転移に伴う異常が観測した。また、磁化測定によって、磁場を c 軸に平行、及び垂直な方向に印加したときの磁化率のふるまいを調べた。その結果、磁気秩序相では ab 面にスピンの向いた反強磁性的な構造をとることが示唆された。

粉末中性子回折実験を行い、転移温度以下で $q_0 = (0,0,1.5)$ と $q_1 = (0,0,1.5 \pm \delta)$ の磁気伝搬ベクトルをもつ磁気反射を観測した。また、得られた回折パターンを、既約表現解析を用いて磁気構造解析を行った。その結果、 ab 面内では強磁性的に揃い c 軸方向に反強磁性的な配列をとるコリニア構造をとり、格子不整合相は磁気モーメントが ab 面内では強磁性的に揃って c 軸方向に伝搬するような proper screw 構造をとることがわかった。

今後の課題として電気分極の測定が挙げられる。本研究で $\text{CeFe}_3(\text{BO}_3)_4$ は容易面型の磁気構造を示すことが分かった。したがって、Nd や Sm の系と同様に大きな電気磁気効果を示す可能性がある。

[参考文献]

- [1] T. Kimura *et al.*, Nature (London) **426**, 55 (2003).
- [2] A. M. Kadomtseva *et al.*, Low Temp. Phys. **36**, 511 (2010).
- [3] A. K. Zvezdin *et al.*, JETP. Lett. **83**, 509 (2006).
- [4] Yu. F. Popov *et al.*, JETP. Lett. **111**, 199 (2010).
- [5] Y. Hinatsu *et al.*, J. Solid State Chem. **172**, 438 (2003).

[学会発表]

加藤大揮, 林田翔平, Maxim Avdeev, 浅井晋一郎, 益田隆嗣, 日本物理学会 2017 年秋季大会 23aE 31-5, 「マルチフェロイック物質 $\text{CeFe}_3(\text{BO}_3)_4$ のバルク物性と磁気構造」(口頭発表)

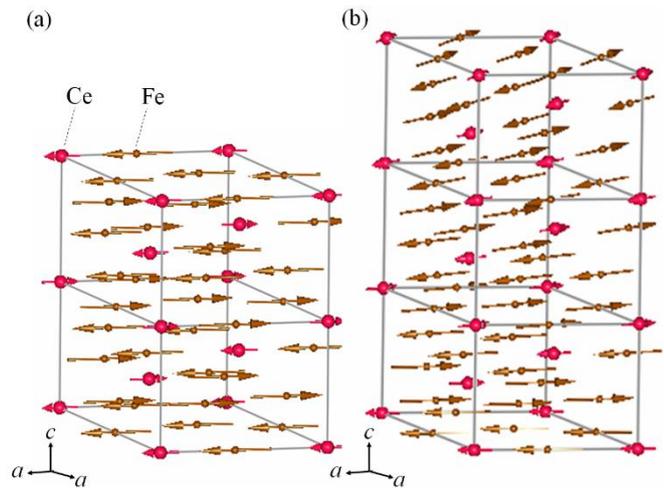


図 5: $\text{CeFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の(a)格子整合相, (b)格子不整合相の磁気構造。Ce の磁気モーメントのスケールは実際のを 20 倍した。

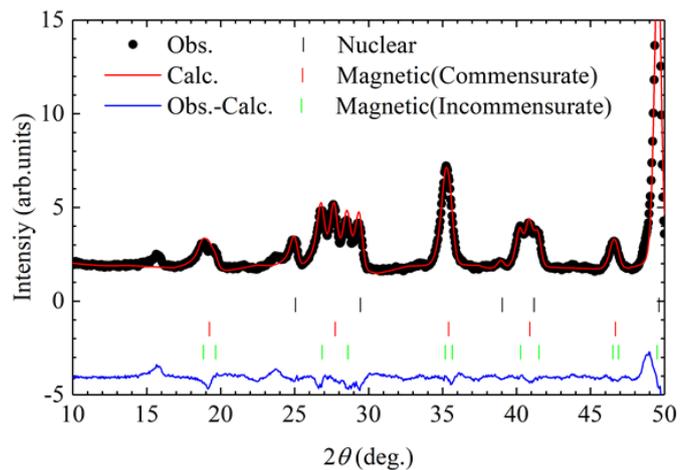


図 6: $\text{CeFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$ の 3.7 K における粉末中性子回折パターン。黒点は実験結果、赤線は計算曲線、青線は残差曲線、黒の縦棒は核散乱の反射の位置、赤、緑の縦棒はそれぞれ格子整合相、格子不整合相の磁気反射の位置を示す。