

# 磁性イオンをもつリラクサー誘電体における 磁性と誘電性の新規関係

お茶の水女子大学 基幹研究院自然科学系 左右田稔

Novel Relationship between Magnetic and Dielectric Properties in Relaxor Magnet

Minoru Soda  
Ochanomizu University

磁性イオンを持つリラクサー誘電体のひとつである  $\text{YbFeCoO}_4$  単結晶に対する中性子回折実験を行った。核散漫散乱と磁気散漫散乱から見積もられる各相関長の温度変化は、polar nanoregion (PNR) と磁気相関が関係していることを示している。磁性イオンを持つリラクサー誘電体では、リラクサー誘電性と磁性が密接に結びついており、PNR 起源のナノ磁性が実現していることが期待される。

Nano-magnetism was found in relaxor ferroelectrics having magnetic ions  $\text{YbFeCoO}_4$ . The temperature dependence of the nuclear and the magnetic correlation lengths estimated by our neutron diffraction measurements indicate the polar nanoregion (PNR), which governs the relaxor ferroelectric property, affects the magnetic ordering significantly. The resulting magnetic nano-domains induced by PNR is very unique because of the connection between dielectric and magnetic properties.

## 1. はじめに

横滑り螺旋磁気構造などの特異な磁気構造をもつ相への転移と同時に、強誘電相への転移を示すマルチフェロイック物質が注目されている。<sup>1-3)</sup> これらは(反)強磁性と強誘電性が共存しているのでマルチフェロイックスと呼ばれる。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スパイラル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。<sup>4,5)</sup> 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もつ物質を探索することも重要である。

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た。リラクサー誘電体は、広い温度領域で大きな誘電率を示すとともに、その誘電率がゆるやかな温度変化と顕著な周波数依存性をもつ物質群であり、その物性を説明するため、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いる。<sup>6-8)</sup> 我々は、磁性イオンをもつリラクサー誘電体を研究対象とし、リラクサー誘電性の起源である PNR と磁性の関係を調べた。 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  や  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  など代表されるリラクサー誘電体のほとんどは磁性イオンを含まないため、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。しかし、そういった物質が全く無いわけではなく、ペロブスカイト系  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$  や三角格子系  $\text{LuFeMeO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Cu, Co, and Mg}$ ) などではリラクサー的振舞いが観測されており、これら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。我々は、 $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$  や  $\text{LuFeCoO}_4$  単結晶に対するマクロ測定や中性子実験を行い、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。<sup>9-11)</sup> これは新規起源の超常磁性である。本研究では、室温付近でより大きな強磁性成分、大きな誘電率をもつ新たな磁性イオンをもつリラクサー誘電体を探索するため、 $\text{YbFeCoO}_4$  の研究を行った。<sup>12,13)</sup>  $\text{YbFeCoO}_4$  では、 $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Co}^{2+}$  がランダムに三角格子を形成しており、2 次元的な結晶構造を持っている。 $\text{YbFeCoO}_4$  は、誘電率にリラクサー的振舞いを示すとともに、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  が磁性を担う。 $(\text{Yb}^{3+}$  も磁性を持つイオンだが、 $f$  電子系であるためここでは考慮しない。) さらに、 $\text{YbFeCoO}_4$  の研究結果は、 $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$  や  $\text{LuFeCoO}_4$  で観測された PNR 起源のナノ磁性が、磁性イオンをもつリラクサー誘電体における共通な物性かどうかとも明確にできると期待される。

## 2. 実験方法

$\text{YbFeCoO}_4$  単結晶を Floating Zone (FZ) 法で作成した。原料粉末  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  を各 mol 比で秤量、混合した後、rod に成形し、 $1000^\circ\text{C}$ 、24 時間焼成した。得られた rod を用いて、FZ 法により単結晶を空气中で作成した。その後、単結晶を酸素ガス中で  $500^\circ\text{C}$ 、50 時間アニール処理を行った。さらに、単結晶の一部を砕いた粉末 X 線回折実験から試料が単相であることを確認した。

磁化  $M$  の測定には Quantum Design 社の SQUID を用いた。中性子回折実験は、日本原子力研究所 JRR-3 の 4G (GPTAS) を用いて行った。中性子エネルギーを  $E_i = 30.5$  meV、コリメーター条件を  $40'$ -flatMono-PG- $40'$ -sample- $40'$ -flatAna- $40'$  とし、モノクロメーター、アナライザーには Pyrolytic graphite (PG) の 002 反射を用いた。単結晶は、散乱面を ( $HHL$ ) 面に軸立てし、Al サンプルホルダーに熱交換ガスの He を入れて封入した。温度コントローラーには、Displex 型高温冷凍機を用いた。なお本稿では、 $\text{YbFeCoO}_4$  試料の空間群を Rhombohedral の  $R\bar{3}m$ 、格子定数を  $a=b=3.41\text{\AA}$ 、 $c=25.19\text{\AA}$  としてミラー指数を記述する。

## 3. 結果と考察

$\text{YbFeCoO}_4$  単結晶に対して測定した磁化の温度依存性 ( $H=100\text{Oe}$ ) を Fig.1 に示す。測定は零磁場中冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) で行っており、磁場を  $c$  軸方向に印加している。 $T_{c1}=80\text{K}$  以下で ZFC と FC に差が出ていることがわかる。

$\text{YbFeCoO}_4$  単結晶を用いた中性子散乱実験を行った。核散乱である  $Q=(1,1,0)$  まわりと磁気散乱である  $Q=(1/3,1/3,L)$  まわりにおいて温度  $T=30\text{K}$  で測定した中性子強度マップをそれぞれ Fig.2(a)、2(b) に示す。 $Q=(1,1,0)$  まわりでは Butterfly 型の核散漫散乱が観測されている。リラクサー誘電体の起源である PNR は、Bragg 反射周りの核散漫散乱として観測されるため、 $\text{YbFeCoO}_4$  においても PNR の存在が期待される。一方、 $(1/3,1/3,L)$  まわりでは、 $L$  方向に延びた磁気散乱が観測されており、この系が 2 次元的な磁気相関を持っていることを示している。これらの核・磁気散漫散乱の形状は、 $\text{LuFeCoO}_4$  で観測さ

れた散漫散乱の形状と類似している。<sup>10)</sup>

Figure 2 (c)、2 (d) に  $Q = (1, 1, 0)$  付近の  $(H, H, 0.4)$ -scan、 $Q = (1/3, 1/3, 0)$  付近の  $(H, H, 0)$ -scan のプロファイルをそれぞれいくつかの温度で示す。核散漫散乱は高温まで観測されているが、磁気散乱は温度上昇とともに  $T = 200$  K 付近で消失していることがわかる。また、観測された磁気反射の幅は、分解能より広く、三角格子面内方向も短距離秩序であることを示唆する。

Figure 3 (a) に  $Q = (1/3, 1/3, 0)$  付近の  $(H, H, 0)$ -scan のプロファイルから見積もった磁気散乱の積分強度の温度依存性を示す。温度下降において、 $T_{c2} = 200$  K で磁気反射が出現しており、 $T_{c2}$  以下で磁気秩序が形成されていることがわかる。この温度は、磁化の温度変化で異常が観測れた  $T_{c1} = 80$  K よりとても高温である。Figure 3 (b) に  $Q = (1, 1, 0)$  まわりの核散漫散乱と  $(1/3, 1/3, 0)$  まわりの磁気散乱から見積もられた相関長の温度変化を示す。この相関長は、分解能で補正した  $(H, H, 0)$  方向のプロファイル幅から見積もったものである。 $T_{c2}$  付近では、核相関長と磁気相関長は同程度のナノサイズになっており、磁気相関が PNR によって制限され、ナノサイズの磁気ドメインが形成されていると考えられ

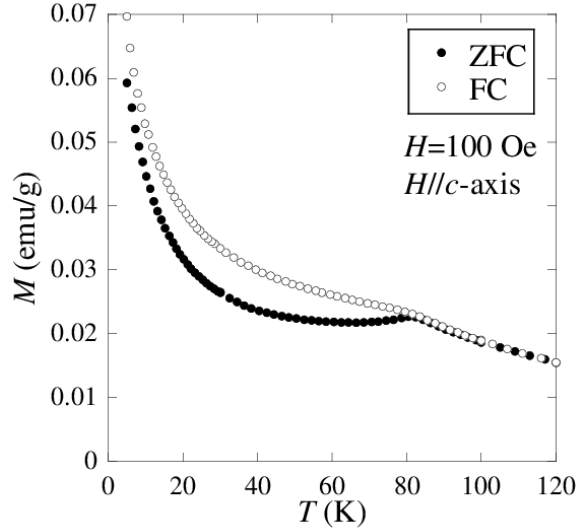


Fig.1 Temperature dependence of the magnetization in  $\text{YbFeCoO}_4$  with  $H//c$ .

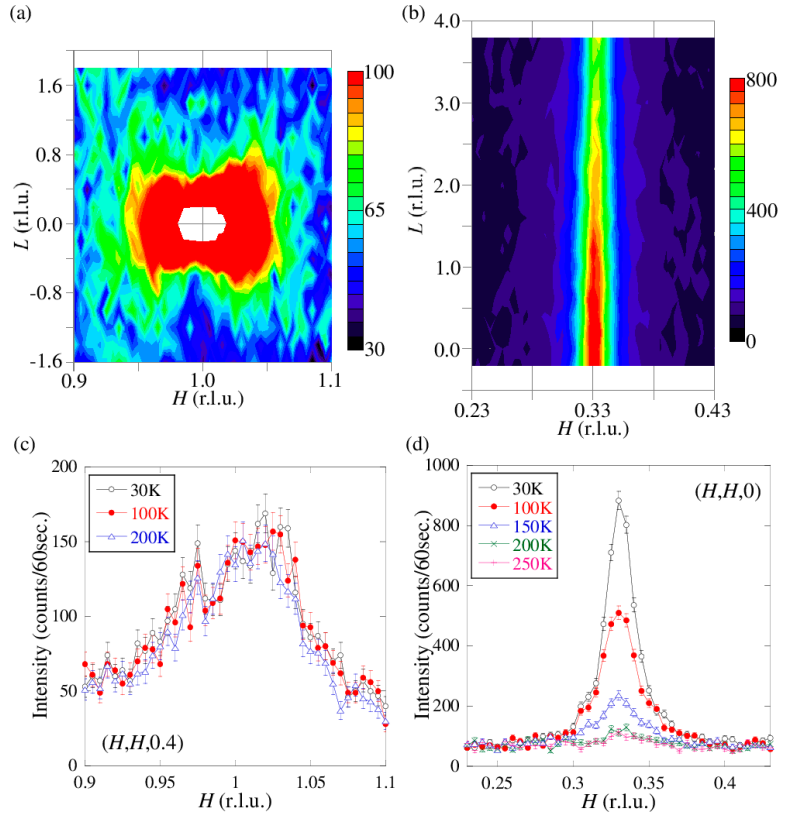


Fig.2 (a) Contour map of neutron intensity at  $T = 30$  K around  $Q = (1, 1, 0)$ . (b) Contour map of neutron intensity at  $T = 30$  K around  $Q = (1/3, 1/3, L)$ . (c) Neutron profiles around  $Q = (1, 1, 0)$  for typical temperatures. Profiles are the  $H$ -dependence at  $(H, H, 0.4)$ . (d) Neutron profiles around  $Q = (1/3, 1/3, 0)$  for typical temperatures. Profiles are the  $H$ -dependence at  $(H, H, 0)$ .

る。 $T_{c2}$  以下では、磁気相関の成長に伴い、磁気相関長は長くなっているが、核散漫散乱から見積もられる相関長も変化している。これは、磁気相関の成長に伴い、PNR が影響を受けていることを示しており、リラクサー誘電性と磁性が密接に関係していることを示唆する。また、 $(1-x)$   $\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$  や  $\text{LuFeCoO}_4$  の研究結果<sup>9,10)</sup>から、 $T_{c1} < T < T_{c2}$  において超常磁性等のナノ磁性が発現していることが期待されるが、 $\text{YbFeCoO}_4$  単結晶に含まれるわずかな強磁性不純物によって明確には確認できていない。今後、 $\text{YbFeCoO}_4$  だけでなく様々な磁性イオンを持つリラクサー誘電体における電気磁気効果などの研究分野の開拓が期待される。

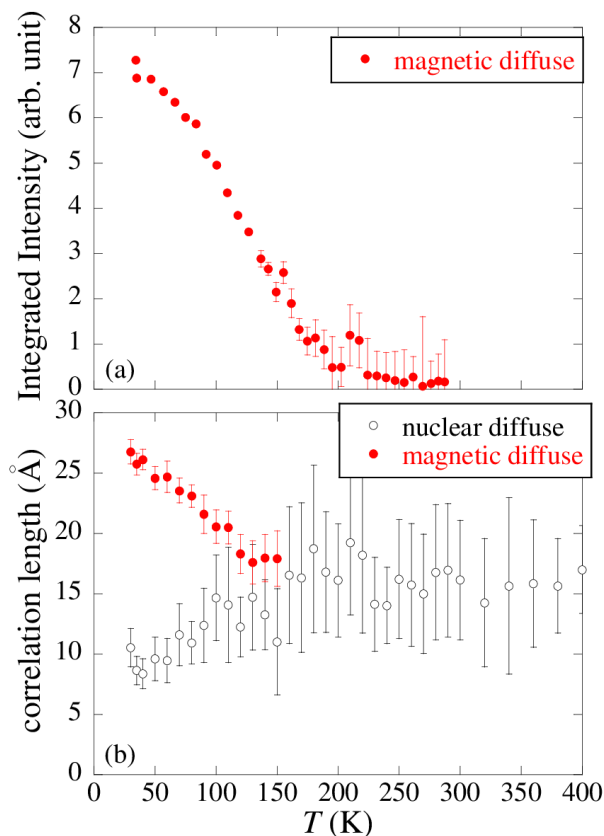


Fig. 3 (a) Temperature dependence of the integrated intensities of the magnetic reflection at  $(1/3, 1/3, 0)$ . (b) Temperature dependence of the nuclear and the magnetic correlation lengths estimated from the profile widths along  $(H, H, 0)$ .

#### 4. まとめ

磁性イオンを持つリラクサー誘電体  $\text{YbFeCoO}_4$  単結晶に対する中性子回折実験を行った結果、核散乱、磁気散乱ともに散漫散乱が観測された。核散漫散乱の観測は、リラクサー誘電性の起源である PNR の存在を示唆している。さらに、核散漫散乱の相関長から見積もられる PNR のサイズは、磁気相関長と密接に関係している。磁性イオンを持つリラクサー誘電体では、PNR 起源のナノ磁性が共通物性として期待される。

#### 5. Acknowledgement

本研究は、令和 4 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。中性子散乱実験は、東京大学物性研究所の一般課題(課題番号 23506)において行われたものである。本研究は、お茶の水女子大学の小林星華、小野友莉、東北大学的那波和宏、金城克樹、佐藤卓(敬称略)との共同研究であり、小林星華が主な実験・解析を行っている。

#### 参考文献

- 1) T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- 2) M. Fiebig, *J. Phys. D* **38**, R123 (2005).
- 3) W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).

- 4) H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
- 5) M. Mostovoy, Phys. Rev. Lett. **96**, 067601 (2006).
- 6) A. A. Bokov, and Z.-G. Ye, J. Mater. Sci. **41**, 31 (2006).
- 7) G. Burns, and F. H. Dacol, Phys. Rev. B **28**, 2527 (1983).
- 8) L. E. Cross, Ferroelectrics **76**, 241 (1987).
- 9) M. Soda, M. Matsuura, Y. Wakabayashi, and K. Hirota, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 043705 (2011).
- 10) M. Soda and T. Masuda, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 034713 (2016).
- 11) M. Soda and T. Masuda, J. Phys.: Conf. Ser. **828**, 012001 (2017).
- 12) K. Yoshii, N. Ikeda, Y. Matsuo, Y. Horibe, and S. Mori, Phys. Phys. Rev. B **76**, 024423 (2007).
- 13) Y. Matsuo, S. Mori, A. Hirata, K. Yoshii, and N. Ikeda, J. Phys.: Conf. Ser. **200**, 012128 (2010).