

変調構造とそのドメインを活用した新機能性材料の 創成に向けた、その場構造観察・計測による基礎研究

名古屋工業大学 大学院工学研究科 浅香 透

In Situ Structural Observation and Measurement for Fundamental Research
Toward the Development of Novel Functional Materials
Utilizing Modulated Structures and Their Domains

Toru Asaka
Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology

変調構造を示す強誘電体 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と低温で磁気秩序を示す不定比化合物 Cr_{1-x}S に対して、透過型電子顕微鏡と単結晶 X 線回折を用いて、結晶構造およびドメイン構造の観測を行った。 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ に対しては強誘電性ドメインと変調構造ドメインの観測を行い、それらの相関を調べた。 Cr_{1-x}S については、 $x \sim 0.167$ の試料に対して、電子回折および単結晶 X 線回折により、二次元面内における Cr の濃度変調を見出した。さらに、この物質に対して、温度変化および磁場印加その場電子回折を行い、結晶構造に対する磁場効果を調べた。その結果、本物質のらせん磁気秩序に起因して、磁場印加により周期的な格子歪みが導入されることを明らかにした。また、 $x \sim 0.333$ の試料において、既報とは濃度変調の様式が異なる新規の多形を見出した。

We observed the crystal structure and domain structure of the materials with modulated structures: the ferroelectric material $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, and the non-stoichiometric compound Cr_{1-x}S , which exhibits magnetic order at low temperatures, using transmission electron microscopy and single-crystal X-ray diffraction. For $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, we observed ferroelectric domains and modulated structure domains and investigated their correlation. For Cr_{1-x}S , we found Cr concentration modulation in a two-dimensional plane using electron diffraction and single-crystal X-ray diffraction for the $x \sim 0.167$ compound. Furthermore, we investigated the effect of the magnetic field on the crystal structure of this material by performing in-situ electron diffraction with temperature variation and magnetic field application. As a result, we revealed that periodic lattice distortion is introduced by magnetic field application due to the helical magnetic order of this material. In addition, we found a novel polymorph with a different mode of concentration modulation than previously reported in the $x \sim 0.333$ compound.

1. はじめに

磁区構造を利用した大容量高速記録デバイスのように、ドメインやドメイン壁を利用したエレクトロニクス・スピントロニクスデバイスが近年、精力的に研究、開発されている。ドメインは強磁性体や強誘電体のようなフェロイック物質に典型的にみられるが、結晶構造や化学組成の周期的なゆらぎが付加した結晶構造（変調構造）においても結晶学的ドメインが形成されることがある。変調構造とは、元の格子に対して格子の周期よりも長い周期の変調が加わった構造であり、変調構造を持つ結晶は準結晶などと同じく非周期結晶に分類される。変調構造を表現するためには高次元結晶学が必要であるが、実空間においては変調波に基づいた原子位置や原子濃度の周期的変化として観測することができる。複雑な構造をもった無機化合物においては、配位多面体を単位とした結合距離や結合角など多彩な構造自由度をもち、それらが変調構造の要素となることで、特徴的な変調構造が観測されることが多い。このような変調構造は変調のない構造からは予測さ

れない物性の発現の起因になりうると考えられる。たとえば磁性イオンを含んだ物質に濃度変調を導入すれば、スピン密度波に類似の状態を実現できる可能性がある。

強誘電体として知られる $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ は位置変調型の非整合変調構造をもつことで知られている¹⁾。この変調構造は Sr の原子変位と NbO_6 八面体の tilting で特徴付けられる。このような変調構造はドメイン構造をもち、ドメイン内では格子の周期の整数倍となる整合変調構造をもつが、周期的にドメイン壁が導入され、全体として非整合変調構造を示す。我々の単結晶 X 線構造解析では、そのドメイン壁では基本構造の対称性では説明できない結晶方位に電気分極が現れる局所構造が示された。つまり、変調構造やそのドメイン構造が強誘電性に影響を与える可能性が示唆される。

不定比化合物である Cr_{1-x}S は NiAs 型結晶構造を基本として、原子サイトにおける Cr の濃度に変調が生じることで、様々な結晶構造を示す²⁾。また、その多彩な濃度変調型結晶構造を反映して、特徴的な磁性および磁気構造を示す³⁾。

以上のように、変調構造をもった無機化合物では、その結晶構造やドメイン構造に関して特異なナノ物性が発現する可能性があり、変調構造とそのドメイン構造の利活用は機能性材料の新たな設計方針となりうる。そこで本研究では、異なる種類の変調構造と特徴的な電気・磁気物性をもつ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (位置変調・誘電性) と Cr_{1-x}S (濃度変調・磁性) を対象試料とし、それぞれの結晶構造およびドメイン構造について透過型電子顕微鏡を用いた実空間観察と単結晶 X 線回折を用いた逆空間測定の相補的解析を高精度で行うことで、それぞれの変調構造およびそのドメイン構造の局所的挙動および特徴を定量的に調べた。また、 Cr_{1-x}S に対して、温度変化および磁場印加その場計測を行い、結晶構造に対する磁場効果を調べた。

2. 実験方法

評価に用いた $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 単結晶は浮遊帯域熔融法により育成した。また、 Cr_{1-x}S については、Cr 粉末と S 粉末を目的物質の化学量論比になるように計りとり、それらの混合粉末を石英管に真空封入し、973~1273 K の温度で焼成を行い、多結晶を得た。

得られた試料について透過型電子顕微鏡 (TEM) 法と単結晶 X 線回折により、組織と結晶構造の評価を行った。TEM では、電子回折法、暗視野法、高分解能走査透過電子顕微鏡法などを行った。TEM は日本電子製 JEM-2100Plus および JEM-ARM200F を用い、加速電圧は 80 kV あるいは 200 kV で実験を行った。単結晶 X 線回折には Bruker AXS 製 D8 VENTURE を用い、 $\text{MoK}\alpha$ 線 (50 kV, 1 mA) で回折強度測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 層状ペロブスカイト強誘電体の強誘電ドメインと変調構造ドメインの相関

合成した $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 単結晶について、電子顕微鏡法と単結晶 X 線回折により分極がある結晶構造と位置変調型の変調構造を確認した。

強誘電性と変調構造のそれぞれに起因したドメイン構造を表す暗視野 TEM 像を Fig. 1 に示す。Fig. 1(a) は 002 反射を用いた暗視野像で、周りより明るい小部分とそれより暗い大きい領域からなっている。ここで、幅広の線状コントラストは等厚干渉縞と呼ばれるもので、結晶の外形に起因

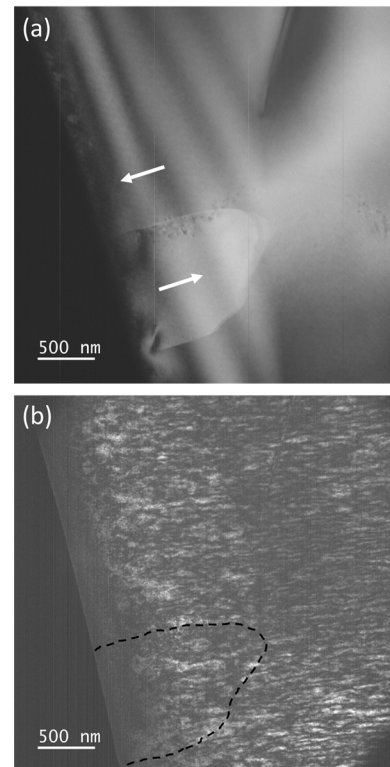


Fig. 1 Dark-field TEM images formed with (a) 002 and (b) $\frac{1}{2}01$ diffraction spots, respectively.

したものである。電子回折パターンにおいて、002 反射と中心対称の位置にある $00\bar{2}$ 反射を用いた暗視野像では、002 反射の暗視野像で明るい小部分は周り的大領域より暗くなり、コントラストが逆転した。このことから、小部分と大領域は強誘電性の 180° ドメイン構造であると判断された。自発分極の向きは c 軸方向に沿った図中の矢印の向きのとおりである。ここで、ドメイン壁についてはおおよそ c 軸方向に沿った 180° ドメイン壁であるが、一部、head-to-head ドメイン壁になっていることがわかる。このようなドメイン壁は荷電ドメイン壁になっている可能性がある。

Fig. 1(b)は変調構造に起因した反射 $\frac{1}{2}01$ 反射を用いた暗視野 TEM 像である。細かい筋状の白い領域が変調構造の整合ドメインを表す。整合ドメイン間の黒い筋はおおよそ等間隔で並んでいるが、これらの箇所では整合ドメインでの原子変位の位相が反転している。これを **discommensuration** と呼ぶが、これが本系の非整合変調構造の起因であることを変調構造ドメインの直接観察から明らかにした。

Fig. 1(b)の黒点線は Fig. 1(a)の強誘電性ドメイン壁に対応するものである。これと、変調構造ドメインを比較したが、特徴を見出すことができなかった。このことは強誘電性ドメインと変調構造ドメインの相関が弱いことを表している。これは強誘電性ドメインが数～数十マイクロメートルの大きさを持つのに対して、変調構造における整合ドメインの幅が数十ナノメートルとなっており、それらのスケールの違いが関係するかもしれない。

3.2 不定比化合物 Cr_{1-x}S の変調構造と新規結晶相

Cr_{1-x}S ($x \sim 0.167$) の組成をもち Cr_5S_6 と表される化合物の結晶構造を透過型電子顕微鏡法と単結晶 X 線回折法 (Fig. 2) により調べた。 Cr_5S_6 の構造は NiAs 型構造を基本として、Cr rich 層と Cr poor 層が交互に配列し、さらに Cr poor 層において、Cr サイトと空孔サイトが秩序配列するものが報告されている²⁾。電子回折パターンで調査した結果、消滅則は既報の三方晶 $P\bar{3}1c$ を示唆したものであった。単結晶 X 線回折データを用いて精密構造解析を行った結果、Cr poor 層の Cr サイトの占有率は 1 ではなく一部欠損しており、一方、空孔サイトも一部 Cr が占有することがわかった。つまり、Cr の占有率に、既報との差異が見られた。本研究で得られた結晶構造モデルでは Cr poor 層内の Cr の占有率の濃度が 2 次元的に周期的に変化する濃度変調型の変調構造とみなされる。本研究で得られた Cr_5S_6 試料の磁気測定を行ったところ、既報⁴⁾と同様、305 K 以上で常磁性、158 K から 305 K の間でフェリ磁性、158 K 以下で反強磁性を示した。このことから、上記の結晶構造解析結果は本研究試料に固有のものではなく、過去に研究されてきた Cr_5S_6 に共通のものである可能性がある。また、本試料は反強磁性転移温度近傍で、5%程度の磁気抵抗効果を示した。

次いで、 Cr_{1-x}S ($x \sim 0.333$) の組成をもつ Cr_2S_3 について結晶構造解析を行った。本物質については三方晶単純格子と三方晶菱面体格子の 2 種類の多形が報告されている²⁾。我々は合成時の Cr と S の量比を調整することで、 Cr_2S_3 の新しい 3 種類目の多形を合成することに成功した。得られた多結晶体に対して、様々な結晶方位から電子線を入射し、電子回折パターンを取得し、空間群を決定した (Fig. 3)。さらに、合成した多結晶体から単結晶をピックアップし、単結晶 X

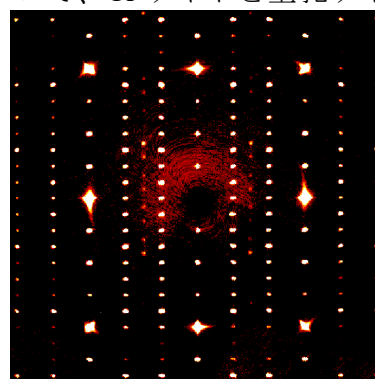


Fig. 2 The $h0l$ precession image of Cr_5S_6 .

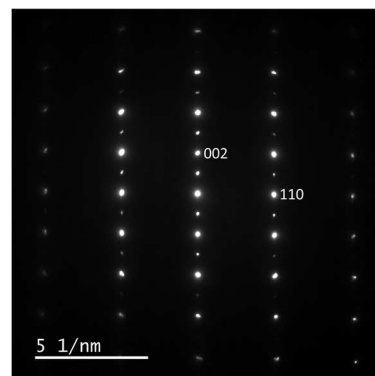


Fig. 3 The $[\bar{1}10]$ -zone axis selected area electron diffraction (SAED) pattern of Cr_2S_3 .

線回折データを取得し、精密結晶構造解析を行った。解析の結果、本系は三方晶単純格子をもち、Cr について濃度変調を示すことが分かった。既報の 2 種の多形が Cr_5S_6 と同様、Cr と空孔が秩序配列した Cr poor 層と Cr サイトが充填した Cr rich 層が交互積層した構造であるのに対し、本研究で見出された多形は 2 種類の Cr poor 層を有する。それぞれの Cr poor 層はその層内での Cr/空孔比が異なる。それぞれを Cr poor 層 1, Cr poor 層 2 とすると、Cr poor 層 1–Cr rich 層–Cr poor 層 2–Cr rich 層の積層様式をもつ。

本研究で得られた Cr_2S_3 について磁気測定を行ったところ、低温でクラスターガラス様の磁性を示すことが分かった。既報の多形は低温で反強磁性やフェリ磁性を示すことが報告されており^{5,6)}、本研究で見出された多形が新規結晶相であることが確認された。

3.3 Cr_5S_6 の磁場誘起構造変化

Cr_5S_6 について、TEM を用いて低温電子回折のその場計測を行った (Fig. 4)。00/ 系統反射列を励起した状態で、試料を室温から冷却していくと、反強磁性転移温度以下で $l=2n+1$ の禁制反射位置 (Fig. 4(b) の赤矢印で示した位置) に回折スポットが確認された。この観測より、反強磁性転移に伴う構造相転移が考えられた。しかしながら、単結晶 X 線回折計により同様の温度で回折パターンを取得したところ、当該位置において回折スポットは確認されなかった。ここで、TEM を用いた電子回折実験と単結晶 X 線回折計を用いた実験では、試料位置での磁場環境に違いがある。単結晶 X 線回折計では、試料は地磁気以上の磁場にはさらされない。一方、本研究用いた TEM では、試料は磁界レンズである対物レンズから生じる 2~3 T の磁場にさらされる。磁場の影響を検証するため、我々は独自技術であるゼロ磁場電子回折法⁷⁾により、電子回折パターンの取得を行った。Fig. 5 に 90 K で取得した [100] 晶帯軸入射ゼロ磁場電子回折パターンを示す。00/ 反射列をみると $l=2n+1$ の禁制反射は現れていないことがわかる。以上の結果より、通常の電子回折実験で観測された禁制反射位置での回折スポットは磁場により結晶構造が変調を受けた結果現れたと考えられた。

上述したように Cr_5S_6 は ~160 K 以下で反強磁性相であるが、この相はらせん磁気構造をもつと報告されている⁸⁾。らせん磁気構造に磁場が印加されるとその磁気構造は変調を受けることが知られている⁹⁾。また、磁気モーメントと結晶構造が結合して、磁気モーメントの変化により、格子歪みや原子変位が生じることがある^{10,11)}。我々は本系においては、らせん磁気構造に対して、らせん軸と垂直方向からの磁場印加により、局所的な交換歪みが導入され原子変位が生じることで、本系の結晶対称性の一部である c グライド対称性が破れ、禁制反射位置に回折スポットが生じたと考えた。このような局所交換歪みによる結晶構造の変化については、らせん磁気構造をマルチフェロイック物性の起因とする六方晶フェライトにおいても観測されている¹²⁾。

4. まとめ

本研究では位置変調型の変調構造をもつ強誘電体 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ における変調構造ドメイン

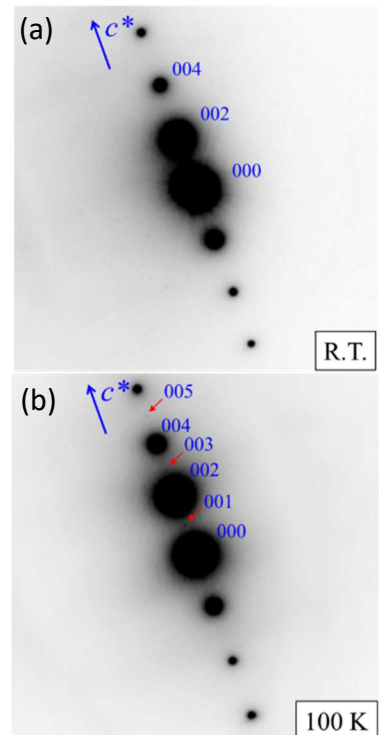


Fig. 4 The 00/ systematic diffraction spots of Cr_5S_6 , taken at (a) 300 K and (b) 100 K.

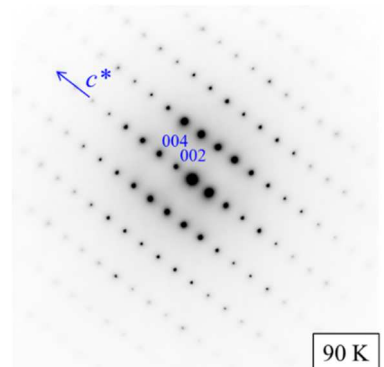


Fig. 5 The zero-field [110]-zone axis SAED pattern of Cr_5S_6 , taken at 90 K.

と強誘電性ドメインの相関を透過型電子顕微鏡法により調べた。本系においてはそれらのドメイン間の相関は弱いものと考えられた。濃度変調型の変調構造をもつ Cr_{1-x}S については、 Cr_5S_6 の精密結晶構造解析を行い、その構造の特徴を明らかにした。さらに電子回折の低温、磁場印加その場計測を行い、磁場誘起構造相転移を観測した。本系は金属的な電気伝導を示すため、誘電体を基本としたマルチフェロイック物質とは対照的なものと言える。磁場により構造と電気抵抗率が変化することから、磁歪材料や高感度磁気センサーなどへの応用が期待できる。また、 Cr_2S_3 組成の物質において新規結晶相を発見し、本系がクラスターガラス様の磁性を示すことを明らかにした。クラスターガラスは準安定状態であり温度や磁場により状態を精密制御できる可能性がある。これにより多値メモリーへの応用が考えられる。また、クラスターガラスは、スピングラスと同様、その非線形応答や履歴依存性、緩和ダイナミクスによりニューロモルフィック材料としても期待される。

5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて実施されたものです。ここに同助成会に深く感謝の意を表します。本研究の遂行にあたり、名古屋工業大学の漆原大典氏、福田功一郎氏には有益な議論と多大なるご協力を賜りました。また、本研究に精力的に取り組んでくれた学生諸氏に深く謝意を表します。

6. 参考文献

- 1) P. Daniels, R. Tamazyan, C. A. Kuntscher, M. Dressel, F. Lichtenberg, S. Van Smaalen, *Acta Crystallogr. B* 58, 907 (2002).
- 2) F. Jellinek, *Acta Crystallogr.* 10, 620 (1957).
- 3) C. N. R. Rao and K.P.R. Pisharody, *Prog. Solid State. Chem.* 10, 207 (1976).
- 4) K. Dwight, R. W. Germann, N. Menyuk, and A. Wold, *J. Appl. Phys.* 33, 1341 (1962).
- 5) C. F. van Bruggen, M. B. Vellinga, and C. Haas, *J. Solid State Chem.* 2, 303 (1970).
- 6) A. Maignan, Y. Bréard, E. Guilmeau, and F. Gascoin, *J. Appl. Phys.* 112, 013716 (2012).
- 7) T. Asaka, N. Abe, T. Kudo, K. Fukuda, K. Kimoto, Y. Matsui, N. Ishizawa, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* 110, 125502 (2013).
- 8) B. van Laar, *Phys. Rev.*, 156, 654 (1967).
- 9) N. Momozawa and Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 62, 1292 (1993).
- 10) H. Ohsumi and K. Tajima, *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 1883 (1998).
- 11) Y. Kida, K. Tajima, Y. Shinoda, K. Hayashi, and H. Ohsumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 68, 650 (1999).
- 12) T. Asaka, X. Z. Yu, Y. Hiraoka, K. Kimoto, T. Hirayama, T. Kimura, and Y. Matsui, *Phys. Rev B* 83, 130401(R) (2011).