

2003 年度修士論文

$R\text{MnO}_3$ 結晶における誘電特性

理工学研究科 物理学専攻

博士前期課程

物質科学研究室

B0276006 長山 準

目次

第1章 序論

- 1.1 緒言
- 1.2 本論文の構成

第2章 誘電体

- 2.1 誘電体について
- 2.2 誘電率
- 2.3 電気分極
 - 2.3.1 分極率
 - 2.3.2 分極の種類
- 2.4 複素誘電率
- 2.5 誘電分散
 - 2.5.1 複素誘電率の周波数依存性
 - 2.5.2 デバイの理論
 - 2.5.3 コール - コールの円弧則
- 2.6 強誘電体
 - 2.6.1 強誘電体と反強誘電体
 - 2.6.2 自発分極の発生と分域構造
 - 2.6.3 変位型強誘電体と秩序無秩序型強誘電体

第3章 実験方法

- 3.1 単結晶作製
 - 3.1.1 焼結棒作製
 - 3.1.2 浮遊帯域熔融法(Floating Zone 法)
- 3.2 粉末 X 線リートベルト構造解析
- 3.3 背面反射ラウエ法
- 3.4 複素誘電率測定
- 3.5 高抵抗測定
- 3.6 焦電流測定
- 3.7 格子歪測定
- 3.8 磁化測定

第4章 RMnO₃ 結晶における誘電特性

- 4.1 はじめに
- 4.2 multiferroics における最近の研究
- 4.3 誘電性と磁性の交差相関
- 4.4 RMnO₃ 結晶の諸物性

4.4.1 LaMnO₃ 結晶の基礎物性

4.4.2 RMnO₃ の磁気構造

4.4.2 TbMnO₃ における強誘電分極の外部磁場制御

第5章 実験結果

5.1 RMnO₃ の結晶構造

5.2 高抵抗測定

5.3 斜方晶 RMnO₃ の複素誘電率測定 (周波数依存性)

5.4 斜方晶 RMnO₃ の複素誘電率測定 (温度・磁場依存性)

5.4.1 SmMnO₃

5.4.2 EuMnO₃

5.4.3 GdMnO₃

5.4.4 TbMnO₃

5.5 六方晶 RMnO₃ の複素誘電率測定(温度依存性)

5.6 考察

5.7 本章のまとめ

第6章 まとめと今後の課題

6.1 まとめ

6.2 今後の課題

参考文献

謝辞

第1章 序論

1.1 緒言

ペロブスカイト型マンガン酸化物の研究の歴史は古く、1950年代に Jonker、van Santen により、 LaMnO_3 にホールドープを行うと強磁性金属相が出現することが示されたことに端を発する[1]。このマンガン酸化物を含むペロブスカイト型遷移金属酸化物の研究が近年急激な発展を遂げた背景には、1986年のペロブスカイト類似構造を持つ銅酸化物における高温超伝導体の発見がある[2]。こうした流れの中で、ペロブスカイト型マンガン酸化物は、強磁性転移温度近傍で磁場を印加することにより電気抵抗率が数桁に及ぶ減少—超巨大磁気抵抗 (Colossal Magneto-Resistance:CMR) 効果[3]—を示すことから注目を浴び、ハードディスクの磁気読み取りヘッドなどの工業的な応用上の期待もあって、盛んに研究されている。

強相関電子系マンガン酸化物における CMR 効果は、伝導電子系と局在スピン系との間のフント則や近藤効果などの電子間の強い相関によって引き起こされる効果の中の代表的なものの一つである。しかし、その伝導電子系を局在電子系に置き換えたとき、すなわち電気伝導体を絶縁体(誘電体)に置き換えたときの効果および実験の報告例はほとんどない。一方、同じペロブスカイト型構造の局在電子系である BaTiO_3 は強誘電体として広く知られており、既にコンデンサーなどの実用的な応用は多岐に渡り、様々な分野で使われている。また、誘電体は結晶学的な格子による影響が強いことが知られている。つまり、マンガン酸化物における誘電体相は、フント則に代表される伝導および局在電子系と局在スピン系との相互作用に加え、軌道秩序などの電子系と格子系との相互作用にも影響し、新たな電子物性を示す可能性を秘めている。このようなマンガン酸化物における局在電子系からみた強相関電子系の新規電子物性を開拓することを本研究の大きな目的とした。特に、最近注目を集めている誘電性と磁性の交差相関をマンガン酸化物における磁場下誘電率測定から明らかにすることを本研究の主眼とした。

1.2 本論文の構成

- (2章) 本研究の研究テーマである誘電体について簡単に説明する。
- (3章) 本研究において実際に用いた実験方法である単結晶作製、粉末 X 線結晶構造解析、背面ラウエ法、複素誘電率測定、高抵抗測定、焦電流測定、格子歪測定、磁化測定について述べる。
- (4章) 最近の、誘電性と磁性の交差相関を示す物質、および本研究の研究対象である $RMnO_3$ 結晶の基礎物性について述べる。
- (5章) 本研究の実験結果である $RMnO_3$ 結晶の誘電特性について述べる。
- (6章) 本研究を通してのまとめと今後の課題を述べる。

第2章 誘電体

2.1 誘電体について

結晶を電気抵抗率によって分類すると、金属、半導体、絶縁体に大別することが出来る。絶縁体に外部電界を印加すると電気分極が生じ、この性質を誘電性と呼び、誘電性を議論するときには、絶縁体を誘電体という。誘電体はその電気絶縁性、電気分極性より、電気・電子工学分野での重要な材料として広く用いられる。最近では不揮発性である強誘電メモリとしても期待されている。誘電体は誘電率、分極率の温度依存性などから強誘電体、常誘電体、反強誘電体に分けることが出来、その特性の詳細は後に述べる。大きく分けた誘電体の三つの分類から、その利用目的は多岐にわたる。

2.2 誘電率

誘電体の代表的な電氣的性質の一つは誘電率である。静電容量 C の平行平板コンデンサーに誘電体が満たしており、印加直流電圧を V 、電極間に蓄えられる電荷を Q とすると、

$$Q = CV \quad (2.1)$$

という関係がある。また、電極間の距離を d 、電極の面積を A 、誘電体の誘電率を ϵ とすると、

$$C = \epsilon \frac{d}{A} \quad (2.2)$$

となる。真空を誘電体とみなすと静電容量 C_0 は、

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{d}{A} \quad (2.3)$$

となる。このとき、 C_0 は幾何容量といい、 ϵ_0 は真空の誘電率で

$$\epsilon_0 = 8.855 \times 10^{-12} \quad [\text{F/m}]$$

である。誘電体の誘電率と真空の誘電率の比は

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon_r \quad (2.4)$$

であり、 ϵ_r を比誘電率と呼ぶ。したがって、誘電体の誘電率 ϵ は次元を持った物質定数で、 ϵ_r は比誘電率と呼ばれる無次元量である。ある誘電体を用いて作られたコンデ

ンサーは、この比誘電率 ϵ_r を単に誘電率 ϵ と呼ぶことも多い。本論文でも、以下でそのような表現をすることがある。

2.3 電気分極

2.3.1 分極率

物質に外部から電場 E をかけたとき、誘電体を構成する原子または分子の中の正電荷は電界の方向に、負電荷は電界と反対の方向に変位して、双極子モーメントを誘起する。したがって、誘電体の表面には電界と反対の符号の電荷が表れる。この状態を分極しているという。分極 P はその大きさが誘電体中の電界 E に垂直な単位面積を通過する電荷量と等しく、その方向が電界と同じ向きのベクトル量である。

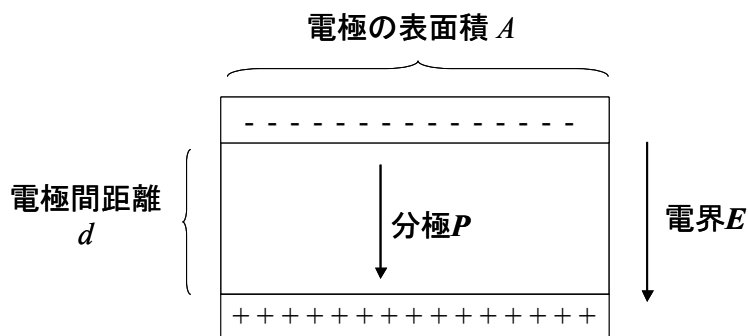


図 2.1 分極

また、電束密度 D と電場 E の関係式は次のように書くことができる。

$$D = \epsilon E \tag{2.5}$$

比誘電率が ϵ_r の誘電体中の電束密度 D は、

$$D = \epsilon_r \epsilon_0 E = \epsilon_0 E + P \tag{2.6}$$

と表せることができる。これは、電束密度と電界、分極の関係を示す重要な式である。これを比誘電率と分極の関係式として表すと、

$$\epsilon_r - 1 = \frac{P}{\epsilon_0 E} \equiv \chi \tag{2.7}$$

となる。ここで χ を電気感受率という。

2.3.2 分極の種類

均質な誘電体中での分極は、原子や電子などの振る舞いから三つに大別することができる。以下にその三つの分極を説明する。

(a) 電子分極

原子を構成する電子雲が電界の作用により、原子核に対する相対位置を変化させることに基づく分極である。(図 2.2 では電子雲の動きを、相対的に原子核が動いている様を描いている。)

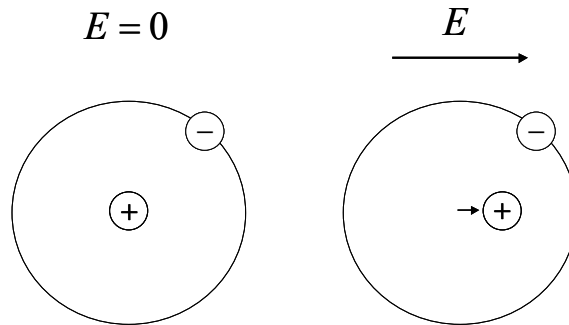


図 2.2 電子分極

(b) 原子分極(イオン分極ともいう。)

イオン結晶内の正および負のイオンのように、正に帯電した原子の相対位置の変化に基づく分極である。

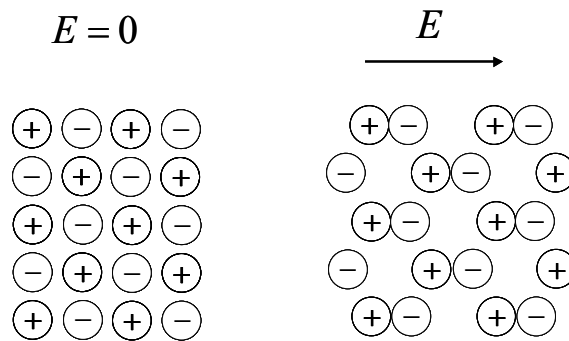


図 2.3 原子分極

(c) 双極子分極(配向分極ともいう。)

有極性分子の持つ電気双極子モーメントが電界の作用で向きを変えることに起因する分極である。電界が作用していないときは熱運動によってそれぞれ違う方向をとり、物質全体としての分極は0である。

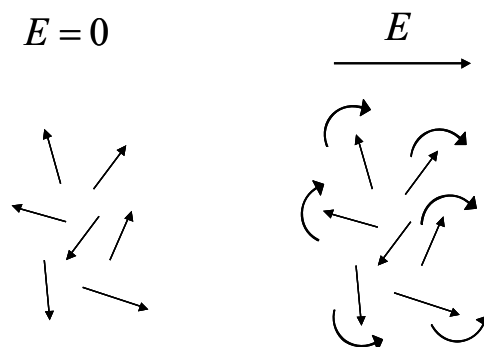


図 2.4 双極子分極(配向分極)

これら三つの分極のうち、電子分極と原子分極は電界の作用による正負電荷の変位が原因となるため、総称して変位分極ともいう。また、これに対して双極子分極は電気双極子モーメントの電界方向への配向が原因となるため、配向分極ともいう。

また、異なる二種以上の誘電体から構成される不均質な誘電体中では、異種誘電体の界面に表面電荷の蓄積が行われ、この分極を界面分極ともいう[4]。

2.4 複素誘電率

交流電界中の複素誘電率 ϵ^* は

$$\epsilon^* = \epsilon_r^* \epsilon_0 = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.8)$$

と定義でき、 ϵ_r^* は複素比誘電率、 ϵ' と ϵ'' はそれぞれ複素誘電率の実部と虚部で、誘電率と誘電損率と呼ばれる。(ϵ' と ϵ'' は実数で、 i は虚数単位を表す。)

誘電体を挟んだ C の静電容量を持つコンデンサーに角周波数 $\omega = 2\pi f$ の交流電圧

$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad (2.9)$$

を印加すると、印加電圧に対して 90° 位相の進んだ充電電流

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} = i\omega CV \quad (2.10)$$

が流れる。損失電流は

$$I_l = GV \quad (2.11)$$

となり、ここで G は直流の伝導成分と関係する交流伝導率(コンダクタンス)である。全電流は充電電流と損失電流の和

$$I = I_c + I_l = (i\omega C + G)V \quad (2.12)$$

となる。

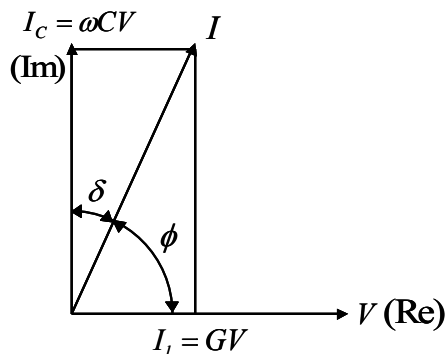


図 2.5 交流の場合の電圧と電流の関係。横軸は実軸(Re)、縦軸は虚軸(Im)に対応する。

全電流 I は I_c より δ だけ位相が遅れ、電圧より ϕ 位相が進む。これを等価回路に置き換えると図 2.6 のようになる。

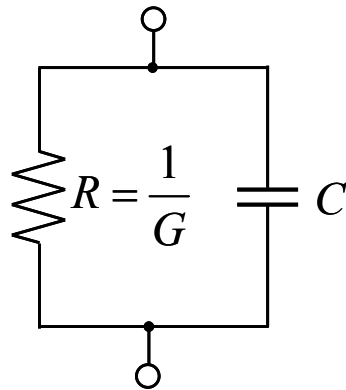


図 2.6 誘電体の等価回路

このとき、抵抗 R の逆数となる G を等価並列コンダクタンス、 C は等価並列容量とも呼ばれる。また、この等価並列容量 C は

$$C = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} C_0 = \epsilon_r' C_0 \quad (2.13)$$

のように表せる。また、両電流の比には

$$\tan \delta = \frac{|I_l|}{|I_c|} = \frac{G}{\omega C} \quad (2.14)$$

の関係がある。すなわち、 $\tan \delta$ は充電電流に対する損失電流の大きさの比を表しており、誘電正接と呼ぶ。また、角 δ は誘電損角と呼ぶ。損失と呼ばれるのはこの G の分だけジュール熱としてエネルギーが失われるためである。

式(2.12)で表される全電流 I を式(2.13)と(2.14)を用いて、

$$I = (i\omega\epsilon_r' C_0 + \omega\epsilon_r' C_0 \tan \delta)V \quad (2.15)$$

と表される。ここで式(2.8)と

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad (2.16)$$

$$\tan \delta \equiv \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (2.17)$$

とおくと

$$I = (i\omega\epsilon_r' + \omega\epsilon_r'')C_0V = i\omega\epsilon_r^* C_0V \quad (2.18)$$

となる。以上から本研究で主に扱う

$$\epsilon'_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \quad (2.19)$$

$$\epsilon''_r = \frac{G}{\omega C_0} = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} \quad (2.20)$$

を得る。

2.5 誘電分散

2.5.1 複素誘電率の周波数依存性

すでに述べたように、誘電体に電界を作用させたときに生じる分極は、電子分極、原子分極、双極子分極からなる。不均質構造をもつ場合には、これに界面分極が加わる。これらの分極は、静電界を作用させたときには、全てが同時に現れるが、紫外線のように周波数の高い電磁波に対しては、電子分極だけしか現れない。電磁波の周波数が赤外領域になると、電子よりもはるかに質量の重い原子も励起されることになり、電子分極のほかに原子分極も現れる。周波数がさらに低くなって、いわゆる電氣的周波数の領域に入ると、誘電体では、さらに双極子分極が加わることになる。そこで、電磁波の周波数を光学的領域まで拡張して、誘電率および誘電損率の周波数変化を考えると、模式的には図 2.7 のようになる。

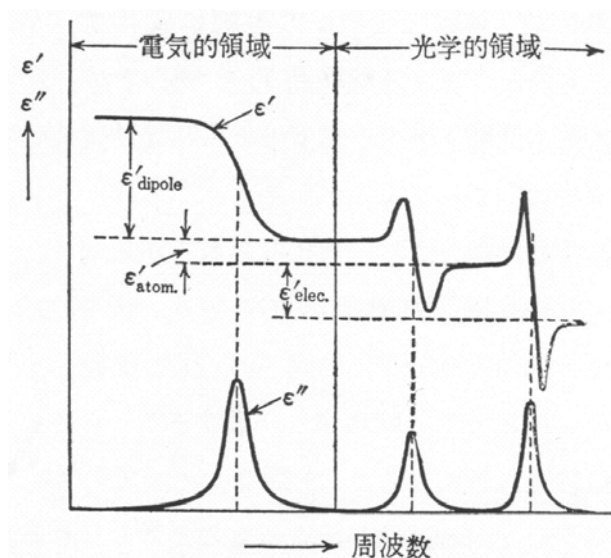


図 2.7 誘電率および誘電損率の周波数変化[5]

図中右から電子分極、原子分極、双極子分極の順で表されている。

誘電率は、光学的周波数領域から電氣的周波数領域へと周波数が減少するにつれて増大する。これは各種の分極が重なって現れるためである。また、誘電率はある周波数の

領域で著しく変化する。誘電率がこのように周波数によって変化する現象を誘電率の分散または誘電分散という。分散の原因が電子分極か原子分極かあるいは双極子分極かによってその現れ方が異なる。電子分極あるいは原子分極のように光学的周波数領域における分散は、いわゆる共鳴形の分散であり、電氣的周波数領域で現れる双極子分極による分散は、いわゆる緩和形の分散である。

一方、誘電損率は、誘電率の分散が起こる周波数領域で著しく大きくなり、周波数に対して山型の変化を示す。この傾向は定性的には、電子分極、原子分極、あるいは双極子分極のいずれにおいても変わらない。誘電体はこの誘電損率のピーク周波数でエネルギー吸収を生じ、この現象を一般に誘電体の吸収あるいは誘電吸収と呼んでいる。

2.5.2 デバイの理論

有極性分子が媒質中に分散しているような双極子分極を示す物質を考えると、電界が作用するとき生ずる分極は、個々の有極性分子が電界方向に回転する結果新たに生ずる双極子モーメントの和として与えられる。電気双極子を持つ分子の回転に際しては、例えば周囲の分子との間の衝突などによって、一種の抵抗を受けることになる。したがって、電界が時間的に変化する場合の有極性分子の回転運動は電界に対して遅れを示す。すなわち、分極と電界との間に位相差を生じることになる。これが双極子分極の緩和現象の分子論的機構に関する基本的概念である。双極子の回転による分散と吸収の理論は、最初有極性液体についてデバイによって提唱された。

有極性液体においては、電界が作用しないときは、個々の有極性分子の持つ双極子モーメントはブラウン運動のために無秩序な方向をとり、全体として双極子モーメントを示さない。電界が作用すると、周囲の分子との間の摩擦抵抗にさからって有極性分子を回転させようとする力とブラウン運動の作用とによって、統計的平衡状態を形成し、全体として、電界の方向に双極子モーメントを誘起する。デバイの理論はこのような考えのもとに、時間的に変化する電界が作用するときの分極現象を取り扱ったものである。理論がかなり複雑なので、まず結果のみを次に示す。

角周波数 ω のときの複素比誘電率 ϵ_r^* は次式で与えられる。これをデバイの式という。

$$\epsilon_r^* = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + i\omega\tau_0} \quad (2.21)$$

ただし、 ϵ_{r0} および $\epsilon_{r\infty}$ はそれぞれ $\omega_0 = 1/\tau_0$ に比べてきわめて低い周波数 ($\omega \rightarrow 0$) および高い周波数 ($\omega \rightarrow \infty$) における比誘電率、平均緩和時間 τ_0 は

$$\tau_0 = \frac{\epsilon_{r0} + 2}{\epsilon_{r\infty} + 2} \tau \quad (2.22)$$

である。ここで、 τ は物質固有の誘電緩和時間(後述する)である。式(2.21)の両辺を実数部と虚数部とに分離して整理すると、比誘電率および比誘電損率の周波数依存性を表す

次の式が得られる。

$$\epsilon_r' = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (2.23)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{(\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty})\omega\tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (2.24)$$

2.5.3 コール - コールの円弧則

式(2.23)と式(2.24)において ω を消去すると、 ϵ_r' と ϵ_r'' に関して円の方程式が得られ、その結果は図 2.8 のような半円になる(デバイ円)。ところが実際の誘電体について、種々の周波数で測定した ϵ_r' と ϵ_r'' とを図 2.6 と同様に、 $\epsilon_r' - \epsilon_{r\infty}$ 平面上にプロットすると、多くの場合は半円にならず、図 2.9 のような円弧になる。そして、円弧に対応する式として次の式が導かれる。

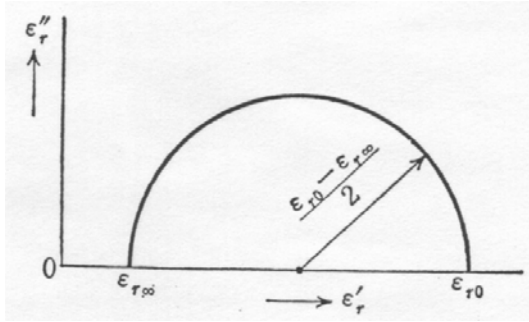


図 2.8 半円 (デバイ円) [5]

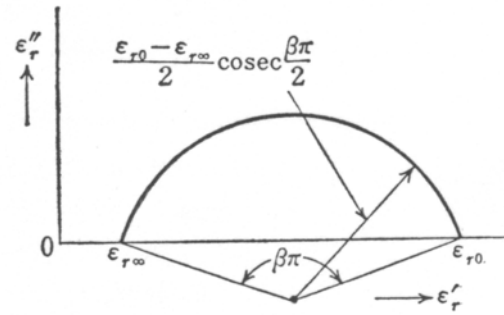


図 2.9 コール・コールの円弧[5]

$$\epsilon_r^* = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + (i\omega\tau_0)^\beta} \quad (2.25)$$

$$\epsilon_r' = \epsilon_{r\infty} + \frac{1}{2}(\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}) \left\{ 1 - \frac{\sinh \beta x}{\cosh \beta x + \cos(\beta\pi/2)} \right\} \quad (2.26)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{1}{2}(\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}) \frac{\sinh(\beta\pi/2)}{\cosh \beta x + \cos(\beta\pi/2)} \quad (2.27)$$

$$x = \ln \omega\tau_0 \quad (2.28)$$

ただし、 τ_0 は平均緩和時間、 β は0~1の間の定数で緩和時間の分布の程度を表す量で、分布のばらつきが大きい場合 $\beta=0$ に近くなり、小さい場合 $\beta=1$ に近づき $\beta=1$ が単一緩和時間で表せる単純なデバイの式に対応する。

$$\epsilon_r^* = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + i\omega\tau_0} \quad (2.29)$$

$$\epsilon_r' = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (2.30)$$

$$\epsilon_r'' = -\frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \omega \tau_0 \quad (2.31)$$

すなわち、上の(2.29)、(2.30)、(2.31)がデバイ円を表す。

2.6 強誘電体

2.6.1 強誘電体と反強誘電体

永久双極子を持つ分子からなる誘電体に外部電界を印加すると、永久双極子は電界の方向に配向しはじめ、平均として電界方向に誘電分極が現れる。電界を取り去ると、熱擾乱のために永久双極子の向きはばらばらとなり、双極子分極(配向分極)は消失する。

しかし、ある物質では永久双極子間の静電的相互作用が強く、外部電界がなくても永久双極子が互いに平行に、あるいは反平行に並んだ場合に自由エネルギーが極小になるという場合がある。前者の場合には、外部から電界を印加しなくても誘電分極が生じており、これを自発分極 P_s という。自発分極をもつ誘電体のなかには、外部電界を P_s と逆向きに印加したとき P_s の向きを逆転できるものがある。このような物質は強誘電体と呼ばれる。永久双極子が互いに反平行に配列している場合には、自発分極は現れないが、双極子の配列に規則性があるため、誘電的特性は通常の誘電体とは異なり強誘電体と関連がある。このような物質を反強誘電体と呼んでいる。

永久双極子がどのように配列するかは、その物質の結晶構造が関係する。結晶はその対称性によって 32 の結晶族(点群)に分類されるが、そのうち 11 は対称中心をもつことが知られている。このような中心対称性結晶は非極性物質である。この結晶に一樣な応力を加えれば、結晶格子内の電荷を変位させることはできるが、その対称性のために分極は現れない。しかし、この結晶に電界を印加すれば正負の電荷は電界方向に、互いに逆向きに変位するために、結晶は変形する。この変形は電界の向きを変えても変わらず、したがって、電界があまり強くなければ歪は電界の二乗に比例する。これを電気歪と呼ぶ。電気歪は結晶、非晶質とを問わず、事実上全ての固体にみられるものである。

残りの 21 の結晶族は対称中心をもたないが、そのうちの 20 の結晶族では応力を加えると電気分極が発生することが知られている。これを圧電効果と呼ぶ。この効果は一次の効果である。

圧電性の 20 の結晶族のうち 10 は自発分極をもっている。通常は空気中のイオンが表面に付着したり、あるいは結晶内部の伝導度のため表面に電荷はあらわれていないが、自発分極の大きさは温度の関数であるから、結晶の温度を変化させると自発分極の大きさが変化し、表面に電荷が現れる。このような現象を焦電効果という。

強誘電体は、焦電性結晶族に含まれる。多くの焦電性結晶では電界を印加しても絶縁

破壊にいたるまで自発分極の向きが変わらないが、中にはあまり大きくない外部電界を印加することにより自発分極の向きが反転するものがあり、これを特に強誘電体と呼んでいる。したがって、強誘電体は、強誘電性のみならず、焦電性、圧電性をもあわせ持っている。また、この自発分極はある温度に達するとエントロピー項がまさってきて、熱運動により自発分極が消滅する。この温度を T_c (キュリー温度)という。

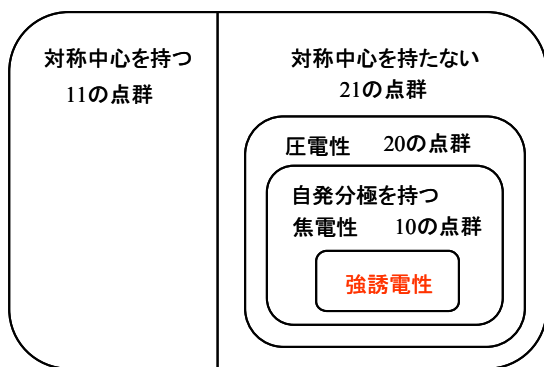


図 2.10 32 の点群

2.6.2 自発分極の発生と分域構造

強誘電体の自発分極は外部電界によって反転できる。したがって、全分極(P)は電界(E)の多価関数となり、強磁性体における磁化(M)と、外部磁場(H)の曲線と同様に図 2.11 に示したようなヒステリシス曲線を描く。

強誘電体では、外部電界が存在しなくても永久双極子が互いに平行に配列していることは先に述べたが、結晶内の永久双極子が全部同一方向に向けば、まわりの空間に大きな静電エネルギーが蓄えられる。このエネルギーを少なくするために、特別の場合を除き、外部電界のない状態で強誘電体結晶は多くの分域にわかれ、一つに分域内では双極子は一方向に整列しているが、隣接する分域内の双極子の配向方向とは 90° あるいは 180° の角をなし、結晶全体としては分極が現れない。これも強磁性体における磁区構造と同様に考えることができる。

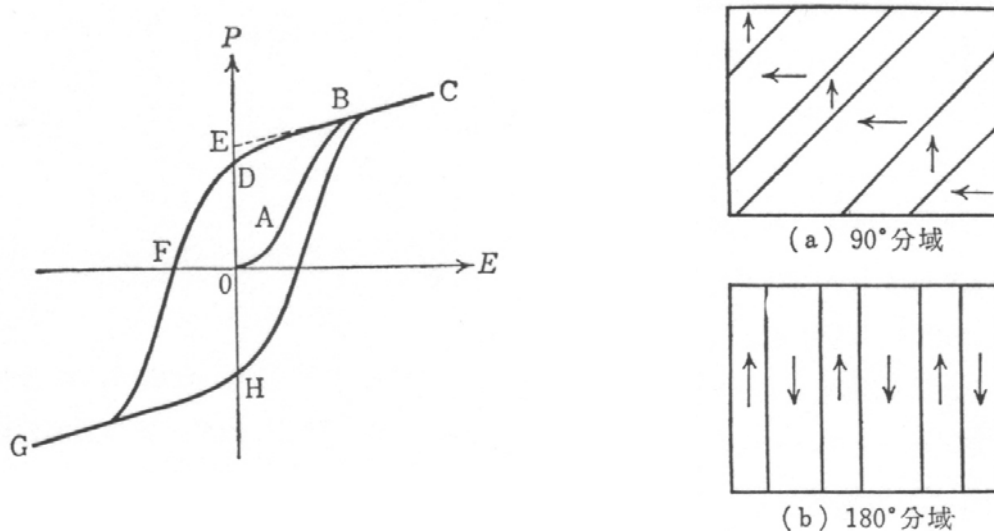


図 2.12 強誘電体の分域構造[5]

図 2.11 強誘電体のヒステリシス曲線[5]

2.6.3 変位型強誘電体と秩序無秩序型強誘電体

(1) 永久双極子

秩序無秩序型(**order-disorder type**)では各格子点に反転可能な永久双極子が存在して、これが OD 相転移をするのに対し、変位型ではイオンが高温相で対称性の高い位置に存在し、低温相で対称性の低い位置に自発変位することによって電気的中性を破り自発分極が発生する。

(2) 分極反転

強誘電体が強誘電相にあるときには、自由エネルギーには二つの極小点がある。変位型では、この二重極小はイオンの変位によって生じており、イオンはその一つの極小位置にあって、外部電界や応力を受けない限りもう一方の極小位置に移ることはない。この一つの極小点からもう一方に移る遷移を分極反転という。さらに常誘電相になると二重極小は消失し単一の極小点のみとなる。OD 型では常誘電相においても二重極小あるいは多重極小が存在しており、ただ両方の極小点にイオンの存在する確率が等しいために自発分極がゼロになっている。

(3) 相転移温度の圧力依存性

OD 型強誘電体に静水圧を加えると、双極子間の相互作用が増大して、強誘電状態にある方がエネルギーが低くなるから強誘電相温度領域が広くなり、 T_c が上昇することが期待される。一方、変位型では、静水圧を加えると格子力の非線形のためにイオン間の反発力が増大し、2.3.2 で述べた原子分極(イオン分極)による分極率が小さくなり、したがって分極しにくくなって(誘電的にかたくなって)、常誘電相の温度領域が増大する。すなわち、 T_c は下降することが期待される。

(4) 一般化されたソフトモードの概念

構造相転移をする結晶では、格子振動のうちある特定のモードが相転移点に近づくにつれ、その固有振動数がしだいに減少し、ついにはゼロになる。このような不安定性は、このモードの原子の変位に対する復元力が弱く(やわらかく)なることに起因するので、これをソフトモードと呼ぶ。一般には、変位型強誘電体では、常誘電相でソフトモードが存在すると考えられ、強誘電体の格子振動の研究も多く行われている。また、OD 型の構造相転移ではソフトモードは存在しないと一般的に考えられている[6]。

第3章 実験方法

3.1 単結晶作製

本実験に使用した試料は全て浮遊帯域溶融法 (Floating Zone method) によって結晶成長させた単結晶試料である。今回注目した RMnO_3 結晶における詳しい単結晶作製法について以下に記述する。

3.1.1 焼結棒作製

FZ 法によって RMnO_3 結晶を作製する上で、その Feed Rod・Seed Rod となる焼結棒を最初に作製する。純度 99.9%の R_2O_3 ($\text{R}=\text{La}\sim\text{Yb}$)、 Mn_3O_4 の粉末を所定の比率に秤量し、メノウ乳鉢によりエタノールを加えた湿式混合をする。エタノールが蒸発した後アルミナ製のるつぼに入れ、電気炉を用い空気雰囲気中約 1000°C で 12 時間仮焼する。均一に固相反応させるために仮焼を 2~3 回繰り返す。この仮焼と仮焼の間には湿式混合の代わりに乾式混合を行う。この後、均一の密度になるようにゴム風船に詰め、コールドプレスを用い 1875kgf/cm^2 程度の圧力を掛け、約 $100\text{mm}\times\phi 60\text{mm}$ の原料棒を作製する。最後に空気雰囲気中において 1400°C で約 48 時間本焼を行う。

3.1.2 浮遊帯域溶融法 (Floating Zone 法)

前節で作製した焼結棒を浮遊帯域溶融法を用い単結晶に成長させる。浮遊帯域溶融法には赤外線加熱単結晶製造装置 (NEC マシナリー, SC-M15HD) を使用した。図 3.1 に示すように赤外線加熱単結晶製造装置はハロゲンランプからの光を双楕円型反射鏡を用いて集光することで焦点の温度を約 2000°C 近くまで加熱することが出来る。また、試料を石英管中に配置することで結晶成長雰囲気を制御することが可能である。焼結棒を Feed Rod と Seed Rod に分け、図 3.1 のように上部に Feed Rod を下部に Seed Rod を配置し、同時に下方へ移動させることで焦点で Feed Rod が溶け、Seed Rod 上に単結晶が成長していく。このときに、上下の Rod は溶融体を安定に保つことと、試料の不均一をなくすために逆回転させている。 RMnO_3 結晶においては、結晶成長雰囲気は $\text{Ar } 2.5\text{atm}$ 、上部の Feed Speed を $4\sim 6\text{mm/h}$ 、下部の Feed Speed を $10\sim 15\text{mm/h}$ とした。

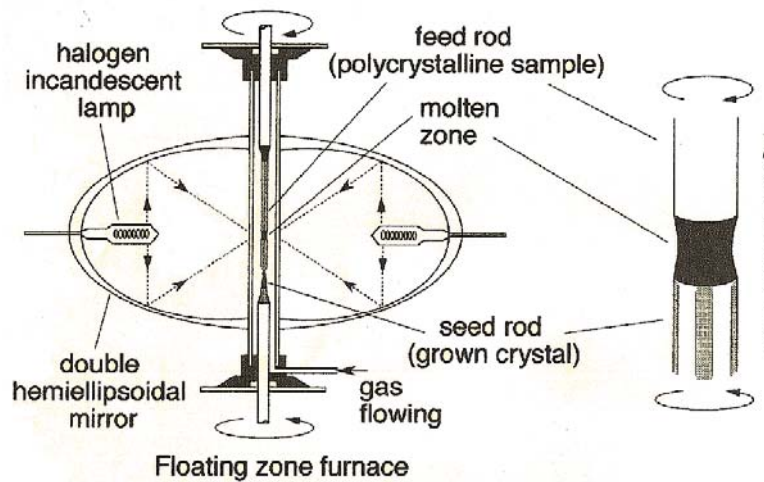


図 3.1 FZ 炉および結晶成長の概念図

3.2 粉末 X 線リートベルト構造解析

Floating Zone 法により作製された単結晶に不純物が含まれているかどうか、さらにその格子定数の決定を行うために粉末 X 線リートベルト構造解析を行った。作製した単結晶を粉砕し粉末 X 線回折装置にかけ、ピーク強度データを得た。X 線回折装置は理学電機社製の RINT2100 を使用し、管電流 40mA、管電圧 40kV で測定を行った。ステップスキャン方式によりステップ幅 0.02° (2θ)、計数時間 2~10 秒で $20\sim 110^\circ$ (2θ) の範囲でスキャンを行い、ピーク強度データを収集した。

リートベルト法

リートベルト解析では、全粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、実測パターンを当てはめる [7]。すなわち、 i 番目の測定点 (回折角: 2θ) に対する観測強度を y_i 、計算強度を $f(2\theta_{i,x_1,x_2,x_3,\dots}) \equiv f_i(\mathbf{x})$ 、統計的重みを $\omega_i (= 1/y_i)$ としたとき、残差二乗和 $S(\mathbf{x})$

$$S(\mathbf{x}) = \sum_i \omega_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2 \quad (3.1)$$

を最小とする 1 組の可変パラメーター \mathbf{x} を非線形最小二乗法により精密化する。

回折角 $2\theta_i$ における理論回折強度 $f_i(\mathbf{x})$ はブラッグ反射の強度とバックグラウンド関数 $y_b(2\theta_i)$ の和

$$f_i(\mathbf{x}) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i) \quad (3.2)$$

に等しい。ここで s は回折装置や測定条件に依存する種々の定数を全て吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$ はブラッグ - ブレンターノ光学系における平板試料表面の粗さの補正因子、 $A(\theta_i)$ は吸収因子、 $D(\theta_i)$ はブラッグ - ブレンターノ型光学系において照射幅が一定となるように発散角を可変にした自動発散スリットを利用したときの補正因子、 K はブラッグ反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 m_K はブラッグ反射の多重度、 F_K は結晶構造因子、 P_K は試料の選択配向を補正するための選択配向関数、 $L(\theta_K)$ はローレンツ・偏光因子、 θ_K はブラッグ角、 $\phi(\Delta 2\theta_{iK}) \equiv \phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す。リートベルト解析における観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるための尺度として重要な因子を以下に示す。

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum w_i \{y_i - f_i(\mathbf{x})\}^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

$$S = \frac{R_{WP}}{R_e} = \left[\frac{\sum w_i \{y_i - f_i(\mathbf{x})\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

N は測定データの数、 P は精密化するパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差二乗和 $S(\mathbf{x})$ に等しい R_{WP} である。ただし R_{WP} の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、統計的に予想される最小の R_{WP} に等しい R_e と R_{WP} とを比較するための指標 S がフィットの良さを示す実質的な尺度として役立つ。 $S = 1$ は精密化が完璧であることを示し、 S が 1.3 より小さければ、満足すべき解析結果といて差し支えない。我々のデータでは、例えば RMnO_3 結晶で $S = 1.3 \sim 3$ の値が得られており、実験室系の X 線源で取得したデータとしては比較的よいフィッティングが得られていると言える。

3.3 背面反射ラウエ法

単結晶試料の結晶方位は背面式ラウエ法によって決定した。X線発生装置には粉末X線構造解析と同様に理学電機社製のRINT2100を使用し、管電流20~30mA、管電圧20~30kVで測定を行った。また、管球には構造解析で用いた銅(Cu)とは違う、タングステン(W)を用いた。

コリメーターでしぼられた連続X線が単結晶試料に入射すると、散乱されたX線のうち波長および回折角がブラッグの条件をみたすものが、フィルム上にラウエスポットと呼ばれる斑点群を形成する。斑点群は結晶の対称性を反映している。ある結晶軸に沿って結晶を切り出せるように、ゴニオメーター上の結晶の方位は自在に変えられるようにセットされている。図3.2に測定例を示す。これはGdMnO₃結晶の*Pbnm* settingの*ab*面を表している。

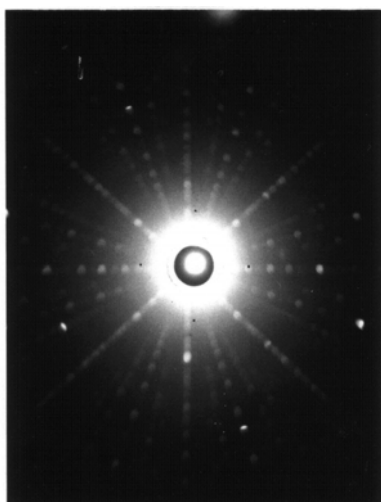


図 3.2 GdMnO₃ 結晶の *ab* 面

3.4 複素誘電率測定

複素誘電率測定に用いる試料はダイヤモンドカッターにより、約 $2 \times 2 \times 0.5 \text{mm}^3$ 程度の大きさの平行平板型に切り出し、両平面に焼き付け銀ペーストを用い電極を形成した。測定装置はアジレント・テクノロジー社製 HP4284A LCR メーターを用いた。測定原理は前章図 2.6 のような等価回路を想定し、試料の等価並列容量 C と等価並列コンダクタンス G とを測定し、式(2.19、20)から比誘電率 ϵ_r' および比誘電損率 ϵ_r'' を計算した[8]。LCR メーターからの延長ケーブルは特性インピーダンス 50Ω の同軸ケーブルを用い、自作のプロブの先まで延ばした。測定ケーブルの接続は図 3.3 のような 4 端子対法を

用いた。これは図 3.4 に示すように測定ケーブルの内部導体を流れる電流と、シールド導体を流れる電流が同じ大きさでしかも逆向きに流れるので、内部導体の電流が発生する磁界をシールド導体の電流による磁界で打ち消す。したがって、測定ケーブルの外に磁界が発生しないので、電圧検出ケーブルと信号電流ケーブルの誘導結合がない。これにより低インピーダンス測定範囲を拡大することが出来る。

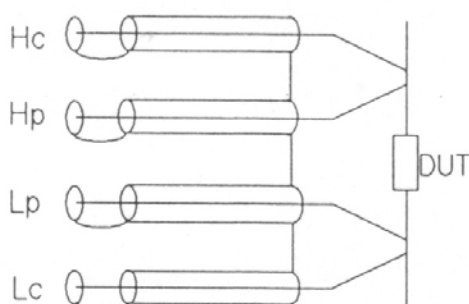


図 3.3 四端子対法の接続方法 (Hc は電流 high 端子、Hp は電圧 high 端子、Lp は電圧 low 端子、Lc は電流 low 端子、DUT は試料)

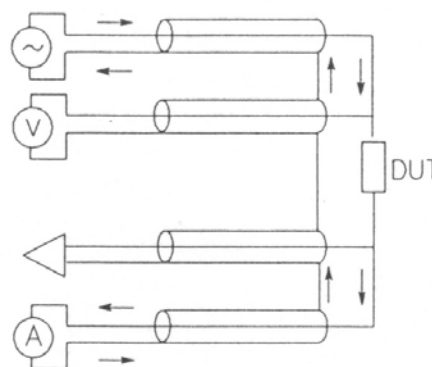


図 3.4 四端子対法の概念図 (丸の中に波線は発振器、Ⓥは電圧計、三角形はアンプ、Ⓐは電流計を表している。)

延長ケーブル分の補正は、LCR メーターの OPEN/SHORT 補正機能を使い、ケーブル長 2m で行った。補正後、誘電率の低温での温度依存性が広く知られている代表的な量子常誘電体である SrTiO_3 を測定した結果、ほぼ文献値と同等の値を示した。測定条件は、等価並列容量 C_p と等価並列抵抗 R_p を測定する C_p - R_p モード、信号レベル電圧 10V、自動レベルコントロール ON である。さらに LabVIEW[®] を用いて全自動で測定することの出来るようにプログラミングも行った。低温および外部磁場下での測定は JMT 社製 GM 冷凍機型超伝導マグネット(最大 8T)を用いた。温度調節は 2 台の Lake Shore 社製 340 Temperature Controller を用いて、クライオスタットに付属のヒーターと自作のプローブに巻いたマンガンヒーターを PID 制御することで行った。温度計は Lake Shore 社製 Cernox[®] を用い、試料の近くに置くことによって、温度計の温度と試料の温度がずれないようにした。

3.5 高抵抗測定

高抵抗測定は、絶縁体である RMnO_3 の電氣的性質を知るために行った。通常の電気

抵抗測定は試料に電流を印加し、そこに発生する電圧を測定し、オームの法則から電気抵抗率を求めている。しかし、電気抵抗が高い絶縁体では電流を印加しにくく発生する電圧は非常に大きく測定が困難である。そこで、通常の高抵抗測定で用いられる電圧印加、電流測定で行った。また、 RMnO_3 は電気抵抗が十分高いため電極の接触抵抗を無視できるので、複素誘電率測定と同様の平行平板型の試料を用い二端子法で行った。

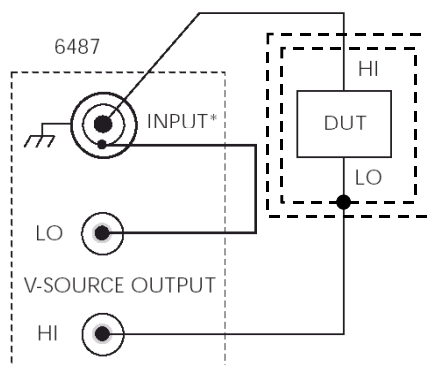


図 3.5 高抵抗測定の試料との接続。電流 INPUT LO 端子(3 軸ケーブルの真中)と電圧 OUTPUT LO 端子をプローブのサンプルスペース内で接続し、電圧 OUTPUT HI 端子は試料およびノイズシールドと接続した。

測定装置は 20fA までの微小電流を測定可能で 505V までの高電圧印加可能な KEITHLEY 社製の 6487 Picoammeter/Voltage Source を用いた。付属の 3 軸ケーブルを使い図 3.5 のように試料に接続した。また、好ましくない信号が入り込むのを防ぐためと安全のためにノイズシールドと安全シールドを施した。複素誘電率測定と同様に高抵抗測定用のプローブを自作した。このとき、ノイズシールドはサンプルスペース全体とし、安全シールドはクライオスタット全体とした。サンプルスペースには絶縁材料であるマイカ板を貼り付け、微小電流を測定するための環境を作った。 10V 以上の高電圧を印加するときは安全のため装置背面パネルの interlock を ON にする必要がある。低温での温度調節は複素誘電率測定と同様である。

3.6 焦電流測定

強誘電体をもつ自発分極 P_S を測定するために、強誘電体の性質の一部である焦電性

を利用し、その焦電流を測定した[9]。強誘電体は定常状態では強誘電相においても外部からの電荷や内部の電気伝導によってその表面電荷は中和されている。一般に、強誘電体の自発分極 P_s は温度の上昇に伴って減少しキュリー温度 T_c で消滅する。このような場合、温度の増加は自発分極の変化により試料表面の電荷中和を破ることになり、電荷が出現する。この電荷量の変化を電圧あるいは電流として測定すれば自発分極の温度特性が得られる。また強誘電体は、すでに図 2.11 で説明したように自発分極に基づく多分域構造を有するので抗電界(図 2.11 の F 点)以上の直流電界を印加し、分域を一方向に揃える分極処理(ポーリング)をしておく必要がある。 T_c 以上で直流バイアスを印加したまま温度を下降させ試料を強誘電相に転移させる。転移させた後、直流バイアスを切り、この状態の試料を一定温度 T_0 で長時間短絡状態に置き、強誘電体試料中の残留電流を十分放電させ、自発分極を過大評価しなようにすることが必要である。実際の実験では T_0 =約 5.2K、放電時間約 30 分で行った。このとき、焦電流 i_p は以下の式で表せる。

$$i_p = \frac{dQ}{dt} = A \frac{dP_s}{dt} = A \left(\frac{dP_s}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (3.6)$$

ここで、自発分極の温度 T による変化率 dP_s/dT は焦電係数と呼ばれている。 A は電極面積、 dT/dt は温度変化率である。

焦電流測定についても試料は平行平板型を利用し、測定装置とプローブも高抵抗測定と同じものを使った。ポーリング電圧は通常+150V、温度変化率は 5K/min とした。またポーリング電圧-150V を印加したときに+150V のときと反対向きの焦電流が流れる物質は、外部電界によって自発分極の向きが反転することから、強誘電体であるといえる。

また、外部磁場変化での自発分極 P_s は厳密な意味での焦電流ではないが、式(3.6)の温度 T を外部磁化 H で置き換えて求めた。典型的な磁場変化率 dH/dt は 0.0125T/s で行った。

3.7 格子歪測定

結晶の変形、格子の変化を探るためにストレインゲージを用いた歪測定を行った。ストレインゲージは共和電業社製低温用箔歪ゲージ、ゲージ長 0.2mm、ゲージ抵抗約 120 Ω を用いた。歪ゲージは金属抵抗素子の抵抗値変化により、被測定物の表面歪を測定するものである。一般に金属材料の抵抗値は外部から力が与えられ、伸ばされれば増加し、圧縮されれば減少する性質を持っている。例えば最初の長さ L のものが ΔL だけ伸びたとして(そのときの「歪」は $\Delta L/L$ である)最初 R であった抵抗値が ΔR だけ変化したとすれば、次の関係が成り立つ。

$$\frac{\Delta R}{R} = K_s \frac{\Delta L}{L} \quad (3.7)$$

K_S はゲージ率といい、歪ゲージの感度を表す係数で、一般用の歪ゲージに用いられている銅・ニッケル系やニッケル・クロム系合金では 2 に近い値になる。ゲージはゲージ加圧用治具ゲージメイト G-MATE、接着剤 PC-6 を用い、80°C1 時間 130°C2 時間、150°C 2 時間の熱処理で試料に貼り付けた。測定は二端子法で、1mA の電流を流し、発生する電圧を測定し、電気抵抗 R を求めた。今回用いた歪ゲージは一軸用のもので、ある結晶軸に沿って貼り付け、その方向の一軸歪を測定した。

3.8 磁化測定

磁化測定にはお茶の水女子大学古川研究室の Quantum Design 社製の SQUID 帯磁率測定装置 MPMS-1S および、産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター十倉研究グループの PPMS-9 に付属の交流帯磁率測定装置を用いた。この装置では磁場は ±1T(MPMS-1S)、±9T(PPMS-9)まで印加でき、1.8K から 400K までの範囲で温度調節が可能である。磁化の温度依存性は通常ゼロ磁場で冷却(ZFC)した後、磁場 5000Oe を印加し、昇温過程で測定を行った。磁化の磁場依存性は目標の温度まで ZFC し、温度が一定になってから磁場掃引を行った。

第4章 $RMnO_3$ 結晶における誘電特性

4.1 はじめに

近年「multiferroics」という言葉が盛んに使われるようになってきた。これは(反)強誘電相、(反)強磁性相、強弾性相が同時に存在する物質群を指す言葉である。このような物質群は、複数の相を持つことから大容量のメモリーや外部電場でコントロールできる強磁性共鳴素子、磁性を持つ圧電素子など、多くの応用例が知られている。multiferroicsの最初の発見は1966年の強磁性強誘電体ニッケルヨウ化ボラサイト $Ni_3B_7O_{13}I$ が最初であり、比較的新しい研究分野である[10]。最近では、強相関電子系である遷移金属酸化物の強磁性強誘電体 $BiMnO_3$ [11]が注目され、様々な研究がなされている。また、誘電性と磁性の相関は古くから研究されており、六方晶反強磁性強誘電体 $YMnO_3$ [12,13,14]や希土類マンガ氧化物 RMn_2O_5 [15,16]、量子常誘電体 $EuTiO_3$ [17]、強磁性体 $SeCuO_3$ 、反強磁性体 $TeCuO_3$ [18]などが挙げられる。

一方、巨大磁気抵抗効果で知られる $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ などの母物質のモット反強磁性絶縁体である斜方晶 $RMnO_3$ は最近その複雑な磁気構造が明らかになり[19]、希土類イオンのイオン半径が小さくなるにしたがって $GdFeO_3$ 型歪(斜方晶歪)が大きくなり、スピン・フラストレーションが増大し、不整合相を持つことが報告された。その中の $TbMnO_3$ では強誘電体相の存在が見出され、さらにその自発分極の向きが外部磁場によって変化するという興味深い報告がされている[20]。

本研究は、すでにその磁気構造が明らかになっている $RMnO_3$ ($R=La\sim Yb$)の R サイト依存性を誘電性からその電子状態を調べるとともに、誘電性と磁性の交差相関を明らかにすることを目的とした。

4.2 multiferroics における最近の研究

近年、注目されている multiferroics の1つとして $BiMnO_3$ が挙げられる。最初 Hill らによって、強く歪んだペロブスカイト構造を持つ $BiMnO_3$ のバンド構造計算がなされ、この強磁性体は強誘電体になるだろうと予想された[10]。単結晶 $BiMnO_3$ については木村らによって報告されている[11]。この $BiMnO_3$ 結晶における Mn^{3+} イオンの電子状態は、

軌道秩序で有名な LaMnO_3 と同じように、 $t_{2g}^3 e_g^1$ (スピン量子数 2) である。また、その A -site イオンである Bi^{3+} のイオン半径 (1.24 Å) は La^{3+} のイオン半径 (1.22 Å) と近い値である。それにもかかわらず BiMnO_3 は後述する A -type 反強磁性体 LaMnO_3 とは対照的に 105K 以下で強磁性を示す。また、結晶学的な視点から強誘電転移温度 T_E は 750~770K であると考えられている。つまり、 BiMnO_3 は二種類のキュリー温度、強磁性転移温度 T_M と強誘電転移温度 T_E を持つ。 Bi^{3+} イオンが $6s^2$ の孤立電子対を持つ BiMnO_3 の結晶構造は、中心対称性を持たない単斜晶 ($C2$) である。その残留分極については多結晶体 BiMnO_3 においては 87K で約 $750 \mu\text{Cm}^{-2}$ であるという報告がされている [21]。 BiMnO_3 が強誘電体 PbTiO_3 と同じような極性構造をとる上で、その $6s^2$ の孤立電子対が重要な役割を果たしているのではないかと考えられている。同じ強磁性強誘電体である BiFeO_3 も $6s^2$ の孤立電子対を持つ [22]。図 4.1 は木村らによる BiMnO_3 の磁化、比熱および、誘電率の温度依存性の測定結果 [11] を表している。この図から強磁性転移温度において誘電率がわずかに変化していることが分かる。これは磁気秩序が誘電率を抑えていると考えられる。外部磁場を印加したときは、その強磁性転移温度での誘電率の変化が徐々になくなる。これらのことから磁性と誘電性の相関が示唆される。また、比熱は強磁性転移温度で飛びを示し、温度ヒステリシスを示さないことから、この強磁性相転移は二次相転移であると考えられる。

二次相転移におけるギンツブルグーランダウ理論を用いて、スモレンスキーは $T_M \ll T_E$ である強誘電磁性体の磁気秩序における誘電異常の起源を現象論的に説明している。強誘電磁性体において、熱力学ポテンシャルエネルギー Φ は次のように書ける。

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 - PE + \alpha' M^2 + \frac{\beta'}{2} M^4 - MH + \gamma P^2 M^2 \quad (4.1)$$

P と M はそれぞれ電気分極と磁化を表し、 Φ_0 、 α 、 β 、 α' 、 β' 、 γ は P 、 M によらない定数で温度の関数である。いくつかの磁性強誘電体は $\gamma P^2 M^2$ という形の交換磁気電気相互作用の項が許される。このために BiMnO_3 において強磁性と強誘電性が共存し得ると考えられている。

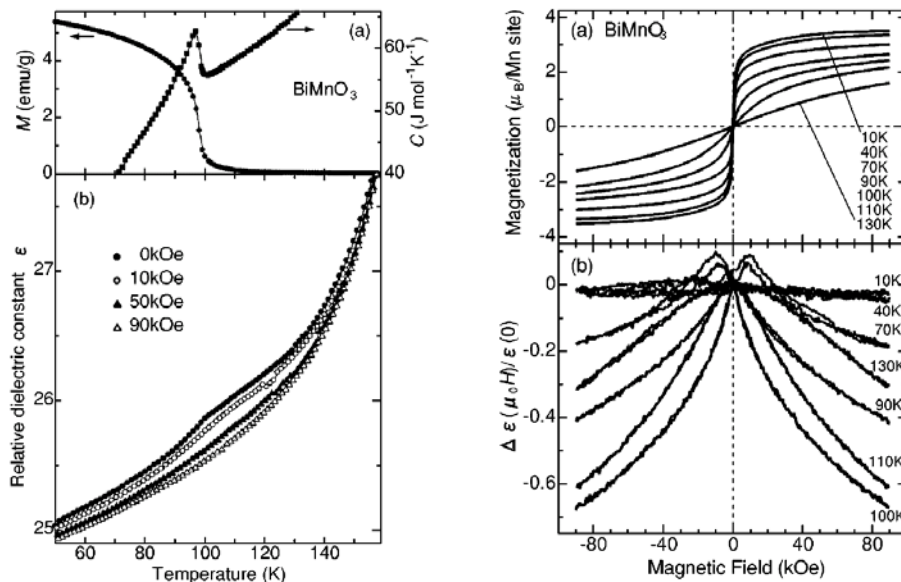


図 4.1 BiMnO₃ の磁化率(上)、比熱(上)、誘電率(下)の温度依存性[11]

図 4.2 BiMnO₃ の $M-H$ 曲線と Magnetocapacitance[11]

4.3 誘電性と磁性の交差相関

本来相関のないものに相関があることを交差相関と言う。通常物質では、スピンの影響する磁性と、電荷・格子が影響する誘電性は本来相関しないはずである。しかし、誘電性と磁性の交差相関についてもいくつか報告されている。中でも六方晶反強磁性強誘電体 $R\text{MnO}_3$ は広く知られている[12,13,14]。結晶構造は Mn^{3+} の面内に3つ、頂点に2つの酸素イオンが配している六方晶 $P6_3cm$ である。それらの MnO_5 は互いに二次元的につながり、図 4.3 に示すように Mn^{3+} が三角格子を作っている。

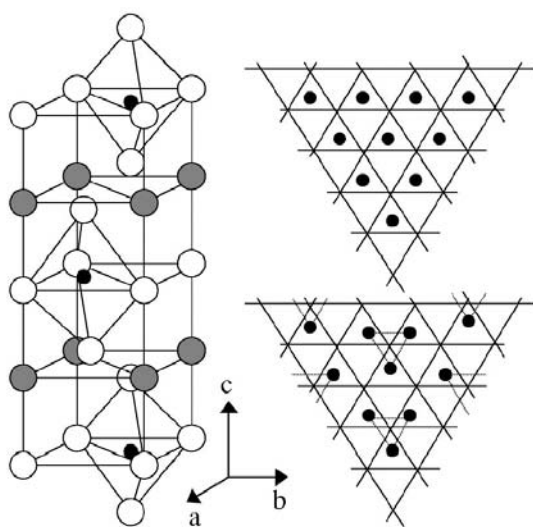


図 4.3 左:YMnO₃ の結晶構造($P6_3cm$)、右:YMnO₃ の ab 面内の Mn「trimers」[12]

このような結晶構造では様々な個性的な歪を伴う。一つは図 4.3 の右に示すように、一つの酸素イオンに囲まれる3つの Mn^{3+} イオンが酸素イオンの方向にシフトし、Mn「trimers」を形成する。もう一つは強誘電分極を c 軸方向(三

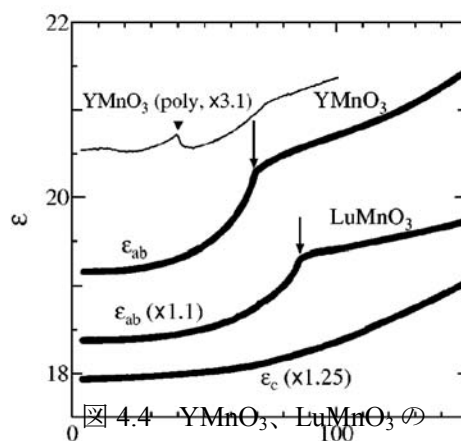


図 4.4 YMnO₃、LuMnO₃ の誘電率の温度依存性[12]

角格子と垂直な方向)に引き起こすイオンの変位である。これらの組成では強誘電相転移温度が 900K 以上とかなり高いため、強誘電体メモリーなどの応用に使われることが期待されている。また、Mn スピンの磁性を考えると、 120° 構造では 70~130 K で反強磁性的に整列するということが知られている。強誘電相において Mn スピンが整列するということから、誘電性と磁性の相関について興味を持たれている。図 4.4 は勝藤らによる YMnO_3 と LuMnO_3 の誘電率の温度依存性測定結果[17]である。反強磁性相転移温度(それぞれ $T_N=70\text{K}$ 、 86K)において、誘電率の減少が見られる。これも BiMnO_3 と同様、磁気秩序によって誘電率が抑えられていると考えられる。

また、量子常誘電体 EuTiO_3 でも誘電性と磁性の交差相関が報告されている[17]。この物質は、 SrTiO_3 や CaTiO_3 と同様に量子常誘電性を示し、5.5K において Eu の $4f$ 電子のスピンの反強磁性的に磁気秩序することが知られている。図 4.5 は勝藤らによって報告されている EuTiO_3 の誘電率と帯磁率の逆数の温度依存性[17]である。磁気秩序を示す 5.5K で誘電率の減少を確認することが出来る。

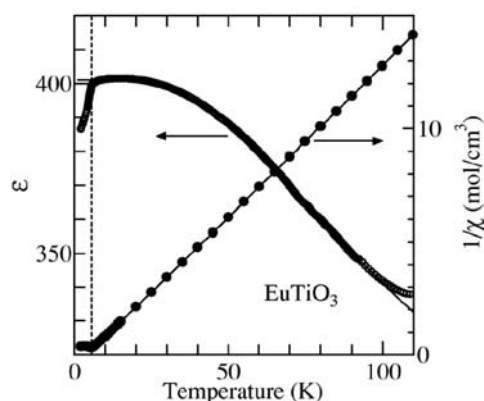


図 4.5 EuTiO_3 の誘電率と逆帯磁率の温度依存性[17]

4.4 RMnO_3 結晶の諸物性

4.4.1 LaMnO_3 結晶の基礎物性

本研究の対象物質である RMnO_3 を議論する上で、その典型例であり基礎物性がよく知られている LaMnO_3 をまず始めに説明する[23]。

結晶構造は図 4.6 に示すように酸素イオンの作る八面体の中心に Mn^{3+} イオンが配置され、この MnO_6 八面体ユニットが各コーナー酸素を共有して 3 次元的なネットワークを作っている。一方、 La^{3+} イオンはこのネットワークの、いわば「隙間」に配置されているため、この La^{3+} イオンをイオン半径の違う他の希土類イオンに置換してもネットワーク自体を直接的には破壊しない。また、実際には La^{3+} イオンはその隙間を埋めるのに十

分なイオン半径を持っておらず、 MnO_6 正八面体を支えきれなくなり Mn-O-Mn の結合角 α が 180° よりも小さくなり歪を持ってしまう。この歪のために、ユニットセルが図 4.6 に示したような単純ペロブスカイト型構造(立方晶 $Pm3m$)から図 4.7 のような歪を持った斜方晶 $Pbnm$ となる。この歪を GdFeO_3 型歪(斜方晶歪)と呼ぶ。

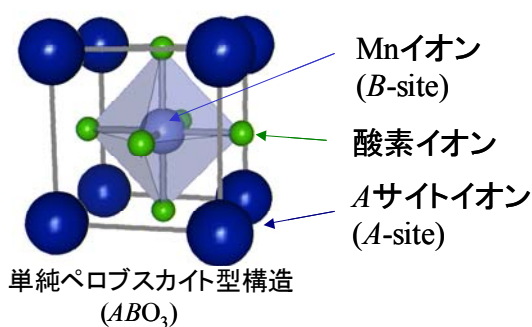


図 4.6 単純ペロブスカイト構造(立方晶 $Pm3m$)

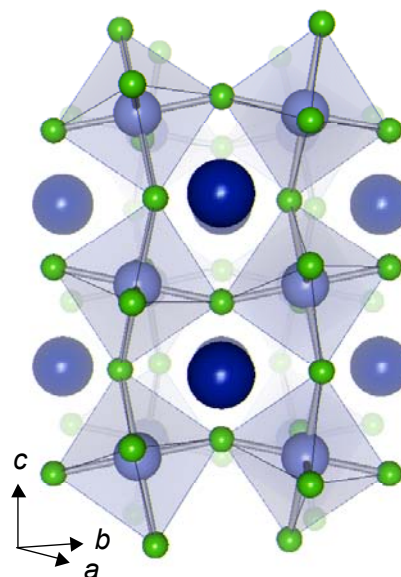


図 4.7 歪を持ったペロブスカイト構造(斜方晶 $Pbnm$)

次に Mn^{3+} の電子状態について述べる。中心に位置する Mn^{3+} イオンは 5 重縮退した $3d$ 軌道が酸素イオンの作る結晶場のために、酸素方向を避けた 3 つの t_{2g} 軌道 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) と、酸素方向にのびた 2 つの e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$) に分裂する。 $3d$ 遷移金属イオンの場合、通常、この結晶場分裂 (1eV) に比べてフント結合 (2eV) の方がエネルギーが大きいので、ここに 4 つの $3d$ 電子をフントの規則に従ってつめてゆくと、 Mn^{3+} イオンは、 $3d^4: t_{2g}^3 e_g^1$ 、スピン量子数 $S=2$ の電子配置(高スピン状態)をとる。 t_{2g} 軌道はエネルギー的に深い位置にあって、酸素イオンの $2p$ 軌道との混成も小さいのでバンド幅が狭く、それゆえ $S=3/2$ の局在スピンを形成する。一方、 e_g 軌道は酸素イオンの $2p$ 軌道と強く混成し、主にその電子が Mn サイト間のホッピング過程により遍歴性を獲得し電気伝導を担うと考えられている。ただし、よく知られているように、 LaMnO_3 は各 Mn サイトあたりちょうど 1 つの伝導電子があることに相当し、同一 Mn サイト上で感じるクーロン反発力、つまり強い電子相関効果のためにその基底状態は、反強磁性転移温度 $T_N=150\text{K}$ を持つ反強

磁性 Mott 絶縁体である。

MnO_6 が正八面体の場合は e_g 軌道は 2 重縮退しているのだが、奇数個(LaMnO_3 の場合は 1 個)の電子が入る場合は、Jahn-Teller 効果によって縮退が解けエネルギーが低い軌道に電子が入る。Jahn-Teller 効果とは、対称性の高い分子がひずむことによってその対称性が低下しエネルギーが下がる効果のことで、これにより電子状態の縮退が除かれ電子の占有エネルギーをより低くすることができる。この効果により、図 4.8 の右に示すように MnO_6 正八面体が Z 軸方向に伸びた菱面体に歪み、 $d_{3z^2-r^2}$ 軌道のクーロン反発力が弱まり、エネルギーが低くなりこの軌道に電子が入ることになる。

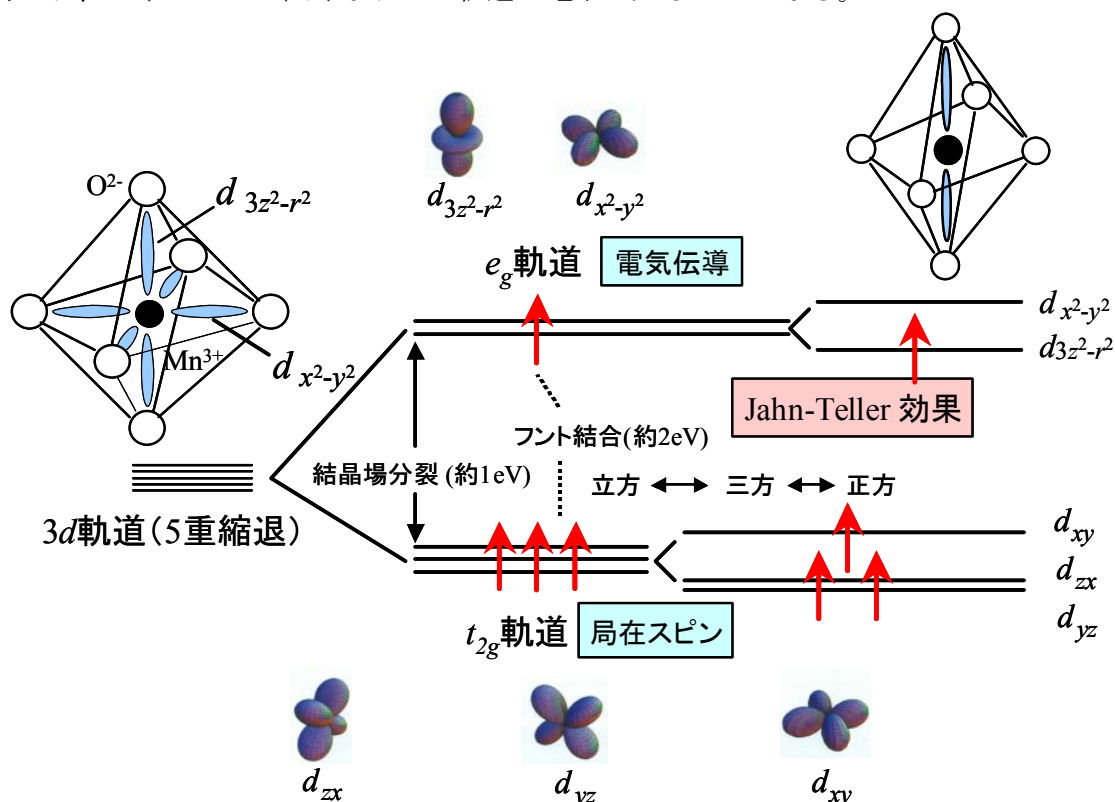


図 4.8 $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ イオンの $3d$ 軌道の電子状態の模式図

最後に軌道の自由度について説明する。 LaMnO_3 では図 4.9 のような軌道秩序状態が実現しており、面内で酸素方向に伸びた 2 つの軌道($3x^2-r^2$ 軌道と $3y^2-r^2$)が各サイトごとに交互に整列した状態となっている。一方、 c 軸方向には同じ軌道秩序のパターンを持った面が重なって、軌道のストライプ構造が出来ている。ここで、 e_g 軌道の 2 つの自由度を擬スピン(pseudospin)の上向き、下向きに対応させると、 e_g 電子は電荷 $-e$ とスピン量子数 $S=\pm 1/2$ に加えて、擬スピン量子数 $\tau=\pm 1/2$ の属性を持つことになる。これらの概念を用いて LaMnO_3 の基底状態を表現すると、磁気秩序状態は(t_{2g} も含めて) $S=2$ を持つ

層状(*A-type*)反強磁性、軌道秩序状態は、面内は反強性、面間は強性(磁気構造でいうところのいわゆる *C-type*(鎖状反強磁性構造))、ということになる。

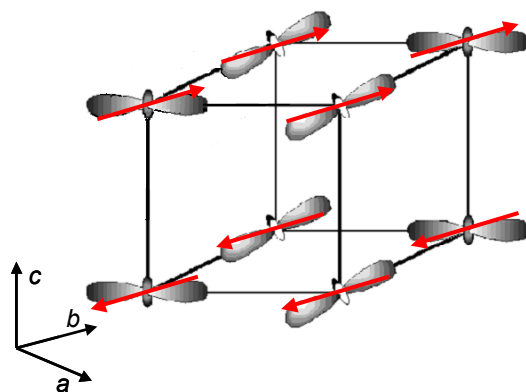


図 4.9 LaMnO₃ のスピン秩序と軌道秩序(*Pbnm* setting)

4.4.2 RMnO₃ の磁気構造

RMnO₃ における軌道構造と磁気構造のイオン半径依存性は木村らによって明らかとなった[19]。イオン半径を小さくしていくと、最も顕著な効果は Mn-O-Mn のボンド角 ϕ が減少することによる MnO₆ 八面体の歪み(GdFeO₃ 型歪み)の増大である。

最初に軌道構造のイオン半径依存性について説明する。前述したように LaMnO₃ は、面内では Mn から見て 2 つの酸素方向のボンド長が異なり静的な Jahn-Teller 歪みが存在するため 2 つのうちエネルギーが低い軌道に e_g 電子が入ることになる。図 4.9 に示すように、LaMnO₃ では軌道秩序状態が実現しており、面内で酸素方向に伸びた 2 つの軌道($3x^2-r^2$ 軌道と $3y^2-r^2$) が各サイトごとに交互に整列した状態となっている。この軌道秩序は 750K 付近の高温で溶ける。この軌道融解温度 T_{00} はイオン半径が小さくなるにしたがって、単調に増加する。つまり、GdFeO₃ 型歪の増加に伴い軌道整列状態が安定化していると解釈されている。

次に磁気構造のイオン半径依存性について説明する。まず、LaMnO₃ では前述したように面内は強磁性的、面間は反強磁性的にスピンの整列した *A-type*(層状)反強磁性である。その反強磁性相転移温度 T_N はイオン半径が小さくなるにしたがって、低温側にシフトする。また、イオン半径を La から Ho まで小さくすると、*A-type* 反強磁性から”up-up-down-down”のスピンの配列を持つ *E-type* 反強磁性に変化する (図 4.11 参照)。さらに、*A-type* から *E-type*

に変化する間である Tb、Dy は不整合相を持つ。これらを図 4.10 の磁気相図[19]に示す。これらの軌道縮退と大きな $GdFeO_3$ 型歪を持つ系では、軌道整列と第二近接超交換相互作用が合わさり、大変興味深い磁気転移が引き起こされる。

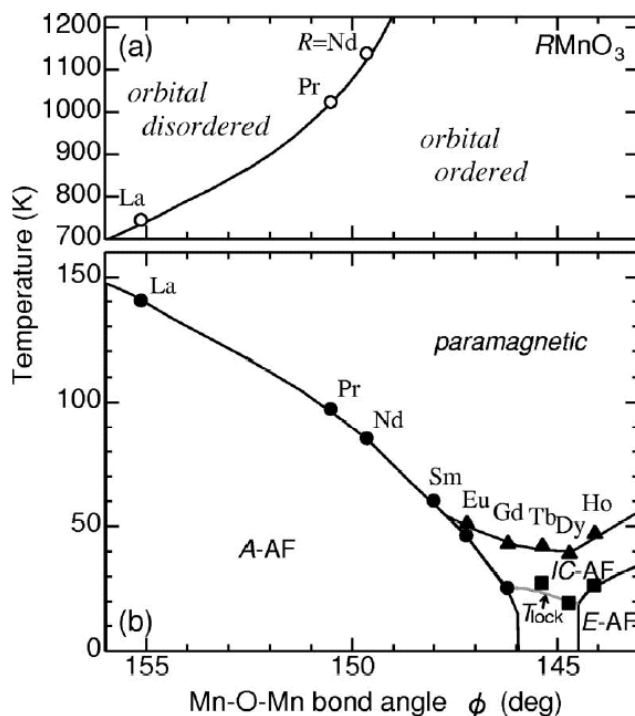


図 4.10 $RMnO_3$ の磁気相図[19]

その $RMnO_3$ の興味深い磁気構造について詳しく説明する。La~Nd までは磁化が飛びをもって増加する温度が A-type 反強磁性相転移温度 T_N である。磁化の増加は Dzyaloshinsky-守谷の相互作用による弱強磁性(寄生強磁性)であると考えられている。しかし、Tb と Dy はそのような磁化の飛びが確認出来ない。Sm では、比熱の飛びと A-type 反強磁性相転移温度 T_N がよく一致する。Eu の注目すべき特徴は比熱の 46K での鋭いピークと 51K での飛びである。46K での鋭いピークは一次相転移を示唆する。Gd~Dy では、40K 付近でむしろブロードなピークが見られる。また、18~26K においても一つのブロードなピークが見られる。これらの組成間の $TbMnO_3$ で、中性子回折の実験によってそのスピン構造の温度変化が報告されている。 $TbMnO_3$ において観測された 42K の比熱と磁化のピークは、波数ベクトル $(0, k_s, 0)$ を持って Mn スピンがサイン波的に整列し始める温度と一致する。この $T_N(42K)$ での変調波数 k_s は約 0.295 と不整合であり、約 30K 以下でほとんど一定 ($k_s=0.28$) となる。この変調波数 k_s が”ロック”される温度 (T_{lock}) は 27K であり比熱で見られたもう一つのピークと一致する。また、この不整合サイン波的磁気構造は b 軸方向に伝播する。さらにイオン半径が小さい $HoMnO_3$ では、Munoz らが多結晶体 $HoMnO_3$ において約 26K で不整合整合磁気相転移が起

こると報告している[24]。この HoMnO_3 の整合相での変調波数は $k_s=1/2$ であり、 ab 面内で”up-up-down-down”のスピンの構造をとる E -type の反強磁性構造(図 4.11 参照)と認識できる。

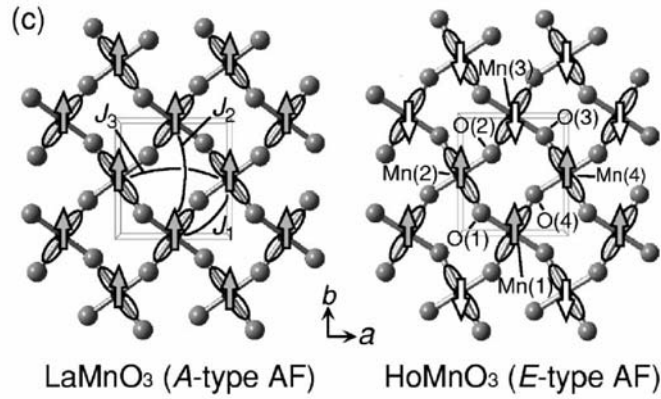


図 4.11 LaMnO_3 と HoMnO_3 の ab 面内のスピン・軌道状態[19]

これら RMnO_3 の複雑な磁気構造を説明するには、まず GdFeO_3 型歪みが小さい LaMnO_3 の軌道整列と A -type 反強磁性を考える必要がある。 LaMnO_3 では、最近接の e_g 軌道のスピンの間に強磁性的な超交換相互作用(図 4.11 中の $J_1 > 0$)と、最近接の t_{2g} 軌道のスピンの間には反強磁性的な超交換相互作用が働いている。後者は c 軸方向に顕著である。 RMnO_3 においては、イオン半径を小さくすることによって GdFeO_3 型歪みが大きくなり、 e_g 電子の飛び移りが減少することにより強磁性的な相互作用が弱くなる。さらに GdFeO_3 型歪の増大により、 b 軸方向の反強磁性的第二近接超交換相互作用(図 4.11 中の $J_2 < 0$)と a 軸方向の強磁性的第二近接超交換相互作用($J_3 > 0$)が顕著になる。これらの最近接超交換相互作用($J_1 > 0$)と第二近接超交換相互作用($J_2 < 0$, $J_3 > 0$)の競合により、不整合相が存在する複雑な磁気構造になっていると考えられる。これは一般的には ANNNI(Axial Next-Nearest-Neighbor Ising)モデルとして知られ、Bak and von Bohem により明らかにされた。また、その κ - T 相図(κ は競合のバランスを示すパラメーター)の無限の整合相と不整合相からなる非常に劇的な様相は、その複雑さから、”悪魔の花”と呼ばれている[25]。

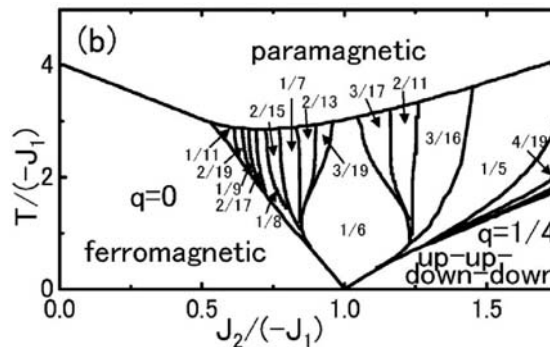


図 4.12 二次元の磁気相図[19]

4.4.2 TbMnO₃における強誘電分極の外部磁場制御

TbMnO₃は前節のRMnO₃の一つで、低温において変調波数が格子定数に対して不整合(Incommensurate, IC相)から整合(Commensurate, C相)に変化するIC-C転移(ロックイン相転移)を示す物質である。このIC-C転移に伴い強誘電転移することはRb₂ZnCl₄などのA₂BX₄系物質において知られている。最近、このTbMnO₃においてもIC-C転移に伴い強誘電転移することが木村らによって明らかになった[20]。このIC-C転移温度($T_{\text{lock}}=27\text{K}$)、反強磁性転移温度($T_N=41\text{K}$)において磁化、比熱、変調波数、誘電率、自発分極が図4.13[20]のように変化する。

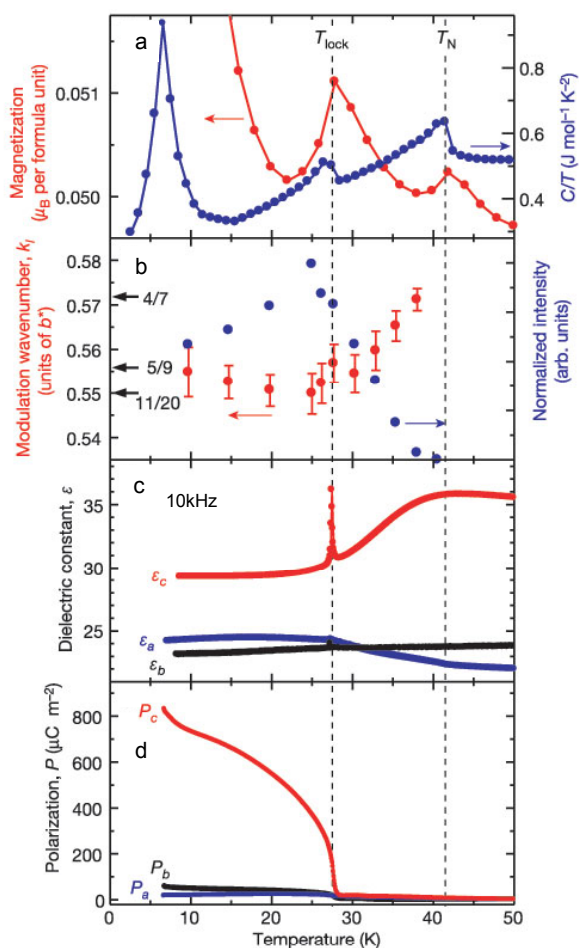


図 4.13 TbMnO₃の磁化率(a)、比熱(a)、変調波数(b)、誘電率(c)、自発分極 (d)の温度依存性[20]

c 軸の誘電率は T_{lock} においてピークを示す。 c 軸の自発分極 P_c の温度依存性でもこの T_{lock} において有限の値を示すことから、この T_{lock} において強誘電転移しているといえる。この自発分極はBaTiO₃などの通常の強誘電体(296Kで約 $2.6 \times 10^{-2} \text{Cm}^{-2}$)と比較すると小さい。しかし、「improper ferroelectrics」(間接型強誘電体)と呼ばれるもの(Rb₂ZnCl₄は153K

で約 $1.2 \times 10^{-3} \text{Cm}^{-2}$ [26]、 K_2SeO_4 は 77K で約 $5.6 \times 10^{-4} \text{Cm}^{-2}$ [27])とは同程度である。このことから、 TbMnO_3 は間接型強誘電体に分類できる。通常間接型強誘電体はいくつかの秩序変数を持ち、第一秩序変数は格子歪であり、第二秩序変数とその格子歪から引き起こされる自発分極である。また、この TbMnO_3 に b 軸方向に磁場を印加すると c 軸の自発分極 P_c が a 軸に分極 P_a フロップする。分極フロップは、スピン・フロップにおいてスピンの向きを変えるのと同様に強誘電分極(電気双極子)が磁場によって向きを変えることを指す。4T 以下の外部磁場では変化は見られないが、5T 磁場を印加すると c 軸の誘電率 ϵ_c は、強誘電転移温度(27K)ではなく約 8K 付近に新たなピークが現れる。それにつられて、 a 軸の誘電率 ϵ_a にも温度ヒステリシスを伴うピークが同じ温度(約 8K)に現れる。さらに強い磁場を印加すると、その新たな a 軸 c 軸の誘電率のピークが高温側にシフトする。自発分極も 5T 以上の磁場を印加することにより c 軸の低温の自発分極 P_c が減少し、 a 軸の低温に新たな自発分極 P_a が発達する。これらを図 4.14[20]に示す。

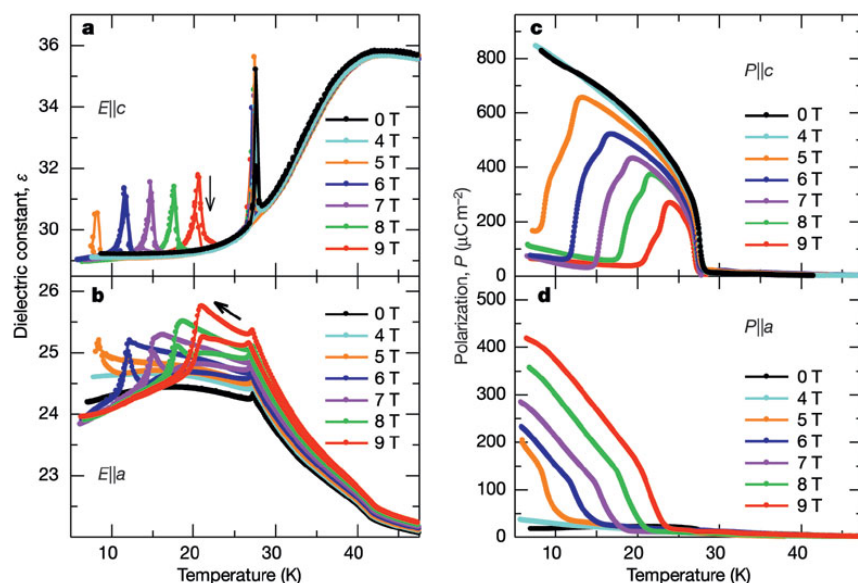


図 4.14 TbMnO_3 の外部磁場下での c 軸、 a 軸の誘電率(a、b)、自発分極 (c、d)の温度依存性[20]

また、X線回折によって、強誘電相において僅かな超格子反射のピークを伴って酸素イオンの c 軸方向への僅かな変位も確認されている。この磁気秩序に伴う格子変調があるため、誘電性と磁性が相関していると考えられる。その相関を明らかにするため行われた磁場掃引での誘電率、自発分極、磁化の結果を図 4.15[20]に引用する。誘電率、自発分極ともに外部磁場下での温度依存性と一致する結果になっている。 c 軸、 a 軸ともに誘電率は 9K において約 5T で磁場ヒステリシスを伴ったピークを示す。自発分極の

磁場依存性では、分極フロップとしての振る舞いがより明確に分かる。図 4.15 の(c)、(d)から 9K を例にとると、*b* 軸方向に 5T 外部磁場を印加することによって *c* 軸に自発分極を持っていたものが *a* 軸に自発分極を持つように変化する。また、9K において分極フロップを示す 5T で磁化曲線に変化が見られることから、この分極フロップはスピン・フロップに起因していると考えられる。温度を上げることによって、分極フロップする磁場も上昇する。また、このときの磁場を変化させたときの誘電率の変化量 ($\Delta \epsilon(B_{\text{flop}}) / \epsilon(0)$ で定義される) を表す Magnetocapacitance は最大約 10% であり、巨大な変化である。この外部磁場による分極フロップは誘電率、自発分極の磁場依存性にヒステリシスを伴うことから一次相転移と考えられている。

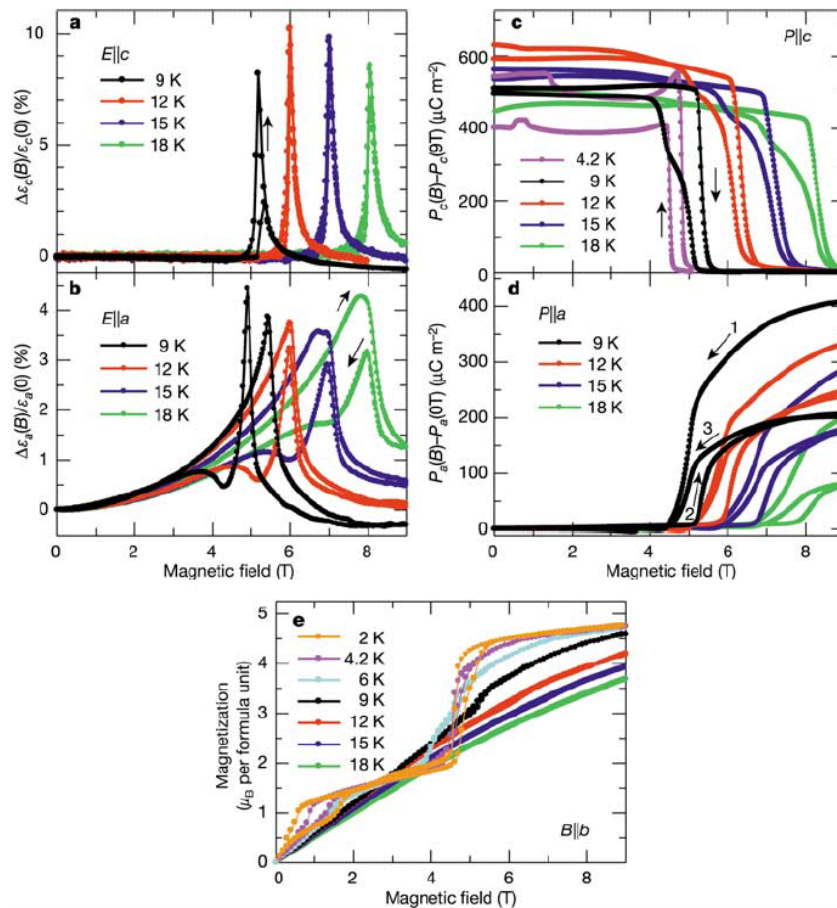


図 4.15 TbMnO₃ の *c* 軸、*a* 軸の誘電率(a、b)、自発分極率(c、d)および磁化率(e)の外部磁場依存性(*b* 軸方向印加)[20]

木村らはこれらの実験結果をまとめ、TbMnO₃ の *b* 軸方向に外部磁場を印加したときの磁気電子相図(図 4.16) [20]を得た。この相図の三角印のプロットが表すものは磁化曲線から得られた磁性の転移を表している。これが分極フロップから得られた四角印のプ

ロットと一致する。このような磁化曲線は同じ斜方晶の希土類鉄酸化物 TbFeO_3 においても報告されており[28,29]、それは Tb^{3+} イオンの磁気モーメントの反転によるメタ磁性であると解釈されている。このことから、 TbMnO_3 における外部磁場印加の分極フロップも、 Tb^{3+} のモーメントの反転による Mn スピンの磁気秩序に変化が起こり、交換相互作用エネルギーが変化し、格子変調が引き起こされるためであると考えられている。

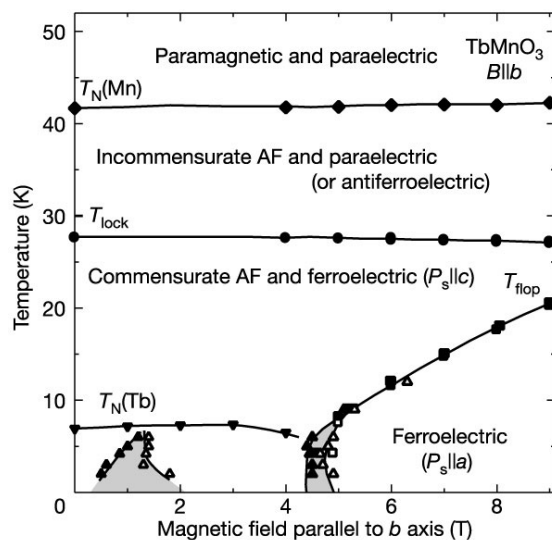


図 4.16 TbMnO_3 における b 軸方向に外部磁場印加したときの磁気電子相図[20]

第5章 実験結果

5.1 $RMnO_3$ の結晶構造

作製した $RMnO_3$ 結晶を X 線リートベルト法により構造解析した結果、La~Tb はほぼ 100%斜方晶 $Pbnm$ で、Dy は $Pbnm$ と六方晶 $P6_3cm$ の混晶、Ho~Yb は $P6_3cm$ であることが分かった。ここで注意すべきは、本研究で作製した $DyMnO_3$ 、 $HoMnO_3$ は、磁気構造について前述したように報告されている斜方晶 $Pbnm$ ではないということである。Tb よりイオン半径の小さい $RMnO_3$ は斜方晶と六方晶二つの安定な状態をとれる *Metastable* な物質として知られている[24,30]。今回作製した結晶のリートベルト解析から求めた斜方晶と六方晶の分率に対するイオン半径依存性を図 5.1 に示す。また、例として混晶である $DyMnO_3$ のリートベルト解析の結果を図 5.2 に示す。斜方晶(赤線)と六方晶(青線)での二相の解析で良くフィットしていることが分かる。

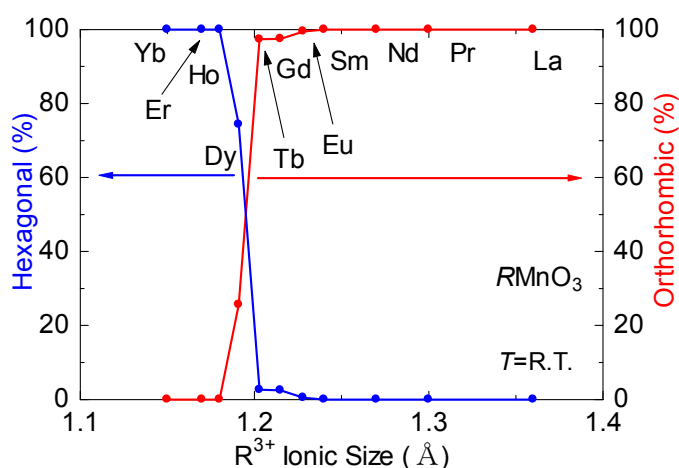


図 5.1 リートベルト解析から求めた斜方晶と六方晶の分率に対する R イオン半径依存性

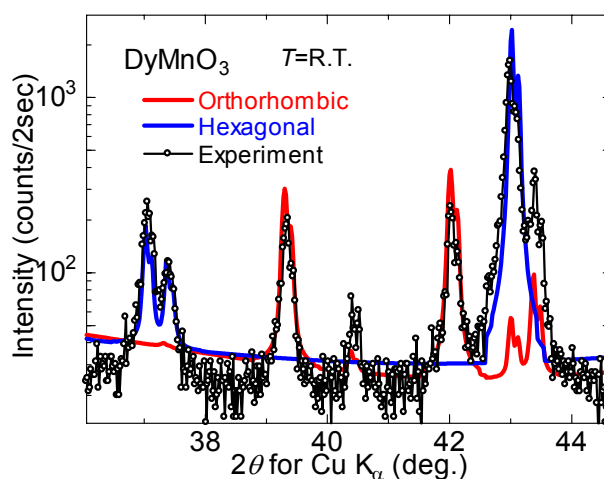


図 5.2 DyMnO₃ のリートベルト解析

次にリートベルト法により求めた格子定数のイオン半径依存性を示す。

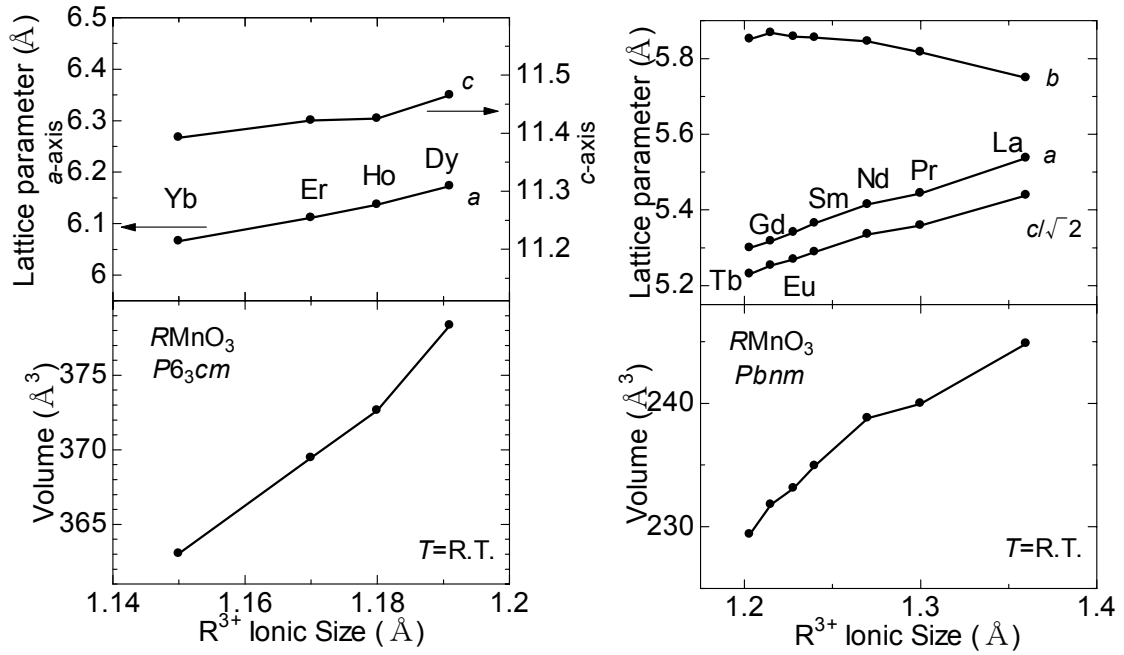


図 5.3 $RMnO_3$ の格子定数のイオン半径依存性

図 5.3 の右に示された斜方晶 $RMnO_3$ ではイオン半径を小さくしていくにつれて、 MnO_6 八面体の $GdFeO_3$ 型歪みが増していることが、リートベルト解析の $Mn-O-Mn$ ボンド角の変化から分かった(図 5.4 左)。また体積は小さくなるのが分かる。 $GdFeO_3$ 型歪が大きくなる様子を実空間上の模式図として図 5.4 右に示す。

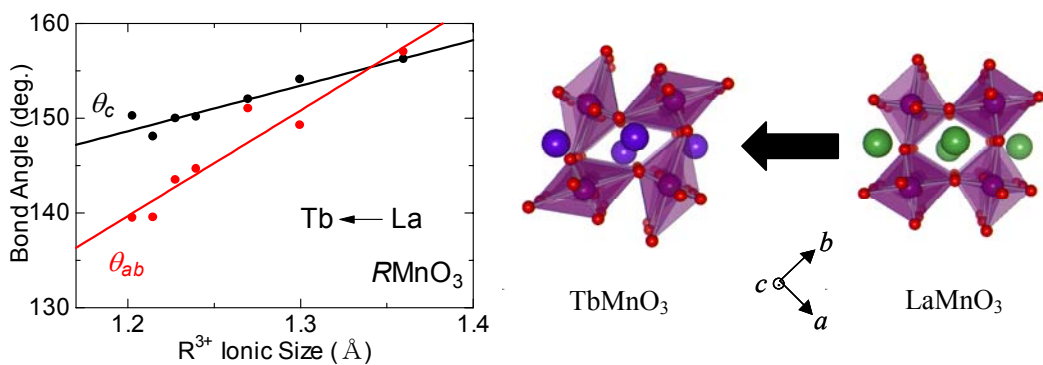


図 5.4 左：斜方晶 $RMnO_3$ におけるリートベルト解析から求めた結合角 θ_c (黒、 c 軸方向)、 θ_{ab} (赤、 ab 面内)のイオン半径依存性。右：リートベルト解析から求めた $LaMnO_3$ (右)と $TbMnO_3$ (左)の ab 面内の結晶構造($Pbnm$ setting)模式図

5.2 高抵抗測定

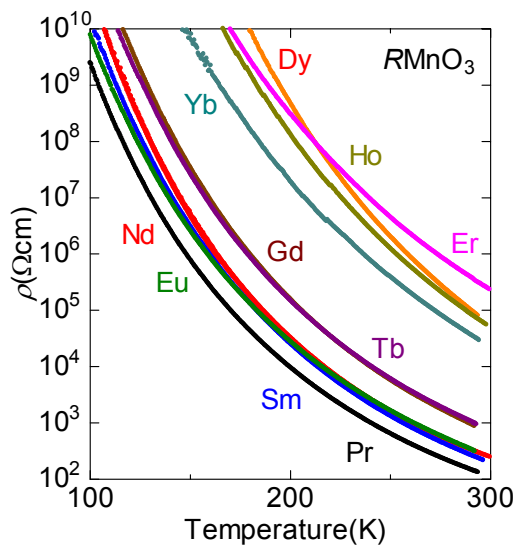


図 5.5 $RMnO_3$ の抵抗の温度依存性

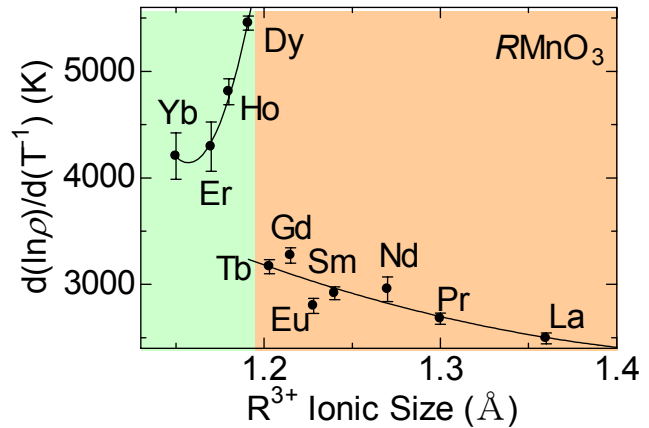


図 5.6 活性化エネルギーのイオン半径依存性

絶縁体である $RMnO_3$ の電気的性質を知るために、通常の電気抵抗測定では測れない領域の電気抵抗を測定した。その結果を図 5.5 に示す。全てのサンプルが熱活性化型の電気抵抗の温度依存性を示した。その電気抵抗の温度依存性の傾きから、活性化エネルギー $d(\ln \rho)/d(T^{-1})$ を求めた。この活性化エネルギーのイオン半径依存性を図 5.6 に示す。活性化エネルギーは、系が一つの安定な状態から他の安定な状態に遷移するときに必要なエネルギーのしきい値を表し、本系の場合はバンド絶縁体ではなく電荷移動型モット絶縁体なので、電荷移動ギャップ(Charge Transfer gap)に対応する。つまり、CT ギャップが大きいほどより絶縁体的であると言える。図 5.6 から分かるように斜方晶である La~Tb の間ではイオン半径を小さくしていくと、CT ギャップが一様に大きくなっていくことが分かる。これは、イオン半径を小さくしていくことにより、 $GdFeO_3$ 型歪が増大し、 e_g 軌道における電子のホッピングが減少したことに起因していると考えられる。また、斜方晶から六方晶に変化する Tb から Dy の間で CT ギャップが非常に大きく変化している。これは、斜方晶 $Pbnm$ から六方晶 $P6_3cm$ に変化するとき、イオン半径が小さくなるために MnO_6 八面体が MnO_5 六面体に変化し、 c 軸方向の酸素イオンが中心から少しずれることによって、 e_g 軌道の電子のホッピングがさらに減少するためだと考えられる。

また、これらの高抵抗測定可能な範囲($100 \sim 10^{10} \Omega \text{ cm}$)($100 \sim 300 \text{ K}$)は直流の伝導成分が無視出来ず誘電率の値が異常に大きくなってしまい完全な誘電体(絶縁体)としての誘電率は議論できないと考えた。よって、本研究で論じる誘電率は高抵抗測定不可能な範囲($10^{10} \Omega \text{ cm}$ 以上)(100 K 以下)のみ限った。

5.3 斜方晶 $RMnO_3$ の複素誘電率測定(周波数依存性)

斜方晶 $RMnO_3$ (La~Tb)の結晶軸方向には切り出していないランダムカットの比誘電率の周波数依存性および縦軸に比誘電率、横軸に誘電損率でプロットしたコール・コールプロットを示す。ここでは、典型例としてイオン半径の大きい $PrMnO_3$ とイオン半径の小さい $GdMnO_3$ について図 5.7 に示す。

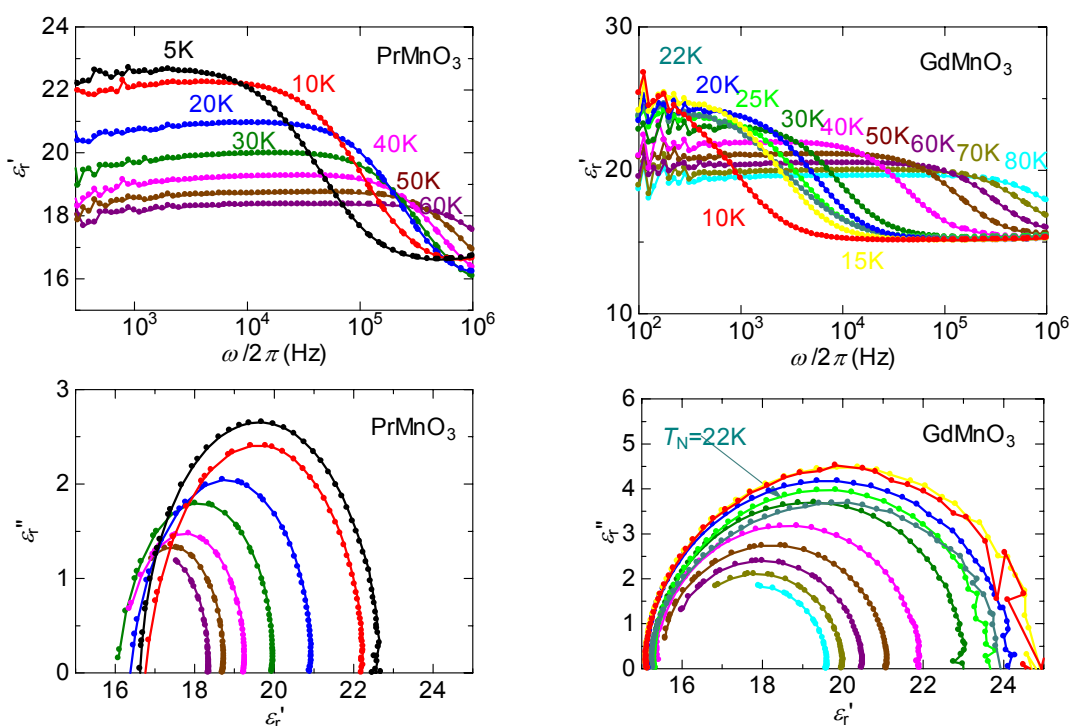


図 5.7 $PrMnO_3$ と $GdMnO_3$ の誘電率の周波数依存性(上)とコール・コールプロット(下)

この誘電率の周波数依存性はデバイの緩和式(図 5.8 中の式)では完全にカーブフィットすることは出来ず、コール・コールの緩和式(2.25)によりカーブフィットし、誘電緩和時間を求めた[31]。図中黄色で示した変数がフィッティングパラメーターである。

デバイモデル

$$\epsilon(\omega, \tau) = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau}$$

コール・コール緩和モデル

$$\epsilon(\omega, \tau) = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\beta}$$

図 5.8 誘電率の周波数依存性(黒点)に対するカーブ・フィット(赤線)、中の数字がフィッティングパラメーター

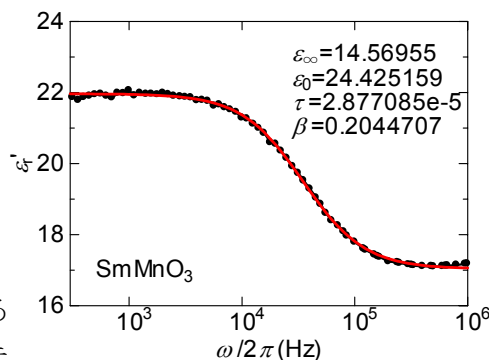


図 5.9 に図 5.8 のカーブフィットから求めた斜方晶 $RMnO_3$ の誘電緩和時間 τ の温度依存性を示す。ここで注意すべき点は、ここで求めた誘電緩和時間 τ は通常の非平衡状態から平衡状態に遷移する速さの時間を表す(エネルギーの散逸に反比例する)緩和時間ではなく、誘電緩和するときのエネルギーの散逸に比例するような量を表す。つまり、この誘電緩和時間が大きいと緩和しにくく、小さいと緩和しやすい。さらに言い換えると、電子の動きにくさという観点からこの誘電緩和時間は電気抵抗と比例するような量であるといえる[31]。この図からイオン半径を小さくしていくと誘電緩和時間が増大し、より電気伝導が小さい絶縁体に変化していくのが分かる。また、反強磁性転移温度 T_N で誘電緩和時間の温度依存性の傾きも変化しており、磁性と誘電性のカップリングが示唆される。

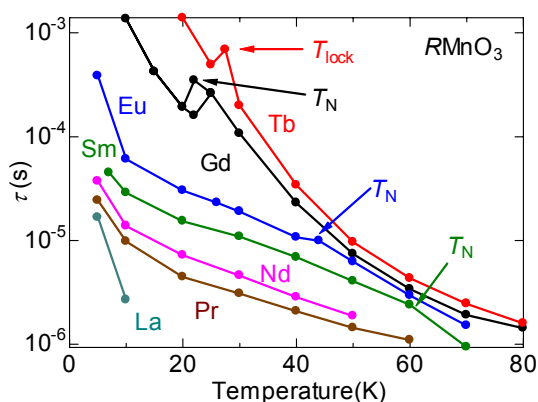


図 5.9 斜方晶 $RMnO_3$ の誘電緩和時間の温度依存性

また、六方晶系では測定した周波数領域で誘電率は周波数依存性を示さない。斜方晶系では後に述べる結晶軸異方性の結果、 c 軸方向のみにこの誘電分散が存在することが分かった(図 5.10)。これは ab 面内の電気伝導よりも面間(c 軸)の電気伝導の方が低いために測定周波数内で c 軸方向だけ誘電分散が観測できたと予想できる。そのときの誘電緩和時間はランダムカットのときとほぼ同じ値を示した。

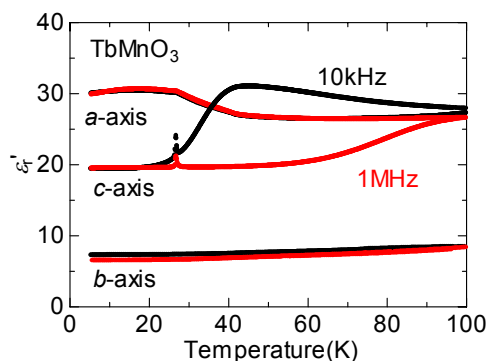


図 5.10 斜方晶 $TbMnO_3$ の a, b, c 軸の誘電率の温度依存性

5.4 斜方晶 RMnO_3 の複素誘電率測定

(温度・磁場依存性)

次に RMnO_3 (La~Yb)における誘電率の温度依存性および磁場依存性を、磁化や自発分極などの結果とともに示す。本研究では既に報告されている RMnO_3 の磁気相図[19]より、図 5.11 の斜線で囲んだ RMnO_3 ($R=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$)、それぞれ違う磁気転移をする4つの RMnO_3 について詳細な実験を行った。

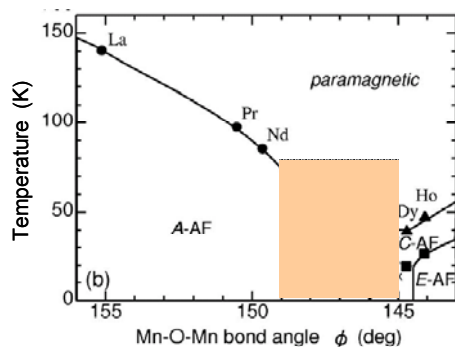


図 5.11 RMnO_3 の磁気相図[19] (斜線部は本研究で詳細な実験を行った)

5.4.1 SmMnO_3

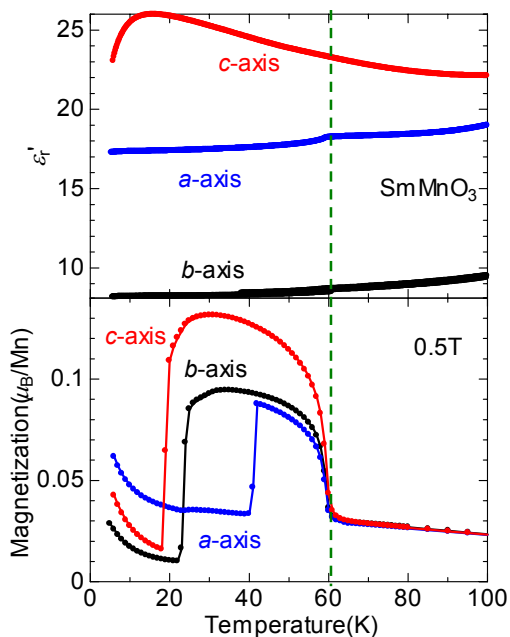


図 5.12 SmMnO_3 の誘電率(上)、磁化 (下)の温度依存性、破線が反強磁性転移温度 T_N に対応する。

まず、 SmMnO_3 (斜方晶 $Pbnm$)における a 、 b 、 c 軸それぞれの誘電率、磁化の温度依存性を図 5.12 に示す。 A -type(層状)反強磁性転移温度(T_N)である約 60K(図中破線)において磁化の増加が見られ、通常の反強磁性転移よりも大きな磁化を示している。これは磁気異方性や結晶の局所的対称性の破れによる Dzyaloshinsky-守谷(DM)相互作用の効果であると考えられる。また、より低温においては急激な磁化の減少も見られる。これは Sm^{3+} イオンの $4f$ 電子スピンの寄与するものであると予想できる。誘電率には大きな軸異方性があり、 a 軸のみに $T_N=60\text{K}$ において減少が見られる。しかし、低温での磁化に変化を示す温度においては誘電率の変化は見られなかった。また、前述したように周波数によって誘電率が変化する誘電分散は c 軸のみに見られた。この a 軸の T_N における誘電率の減少は反強磁性転移による結晶構造のわずかな変化に起因していると考えられる。しかしながら、誘電率の温度変化に一次転移性を反映する温度ヒステリシスは見られなかった。

次に外部磁場下において、 T_N での誘電率の変化が見られた a 軸の誘電率測定を行った。 a 、 b 、 c 軸それぞれの方向に磁場を印加した結果、 a 軸方向に印加したときはほとんど変化しなかったが、 b 、 c 軸方向に印加したときは図 5.13 に示すようにわずかに変化した。

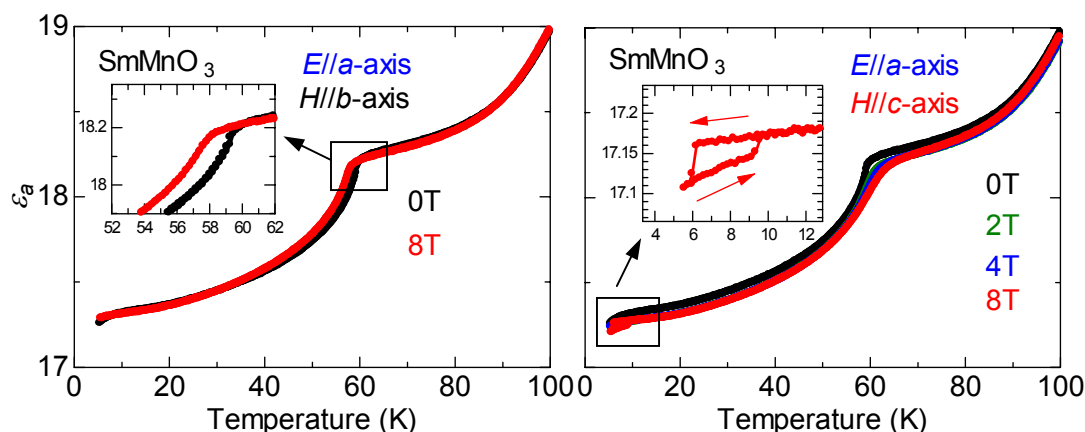


図 5.13 SmMnO_3 における外部磁場下(b 軸方向(左)、 c 軸方向(右))における a 軸の誘電率 ϵ_a の温度依存性。(左の inset 図は T_N 付近、右は 8T の低温部分の拡大図)

反強磁性転移における誘電率の変化が、 b 軸方向に磁場を印加することによってわずかに低温側にシフトし、 c 軸方向に磁場を印加することによって高温側にシフトしその変化がなまっていくように見える。また、 c 軸方向に 8T の磁場下においては低温(5K~10K)で小さなヒステリシスを示す(図 5.13 挿入図)。これらの変化の起源を調べるために R サイトのイオン半径の小さい EuMnO_3 の測定結果を次節に示す。

5.4.2 EuMnO₃

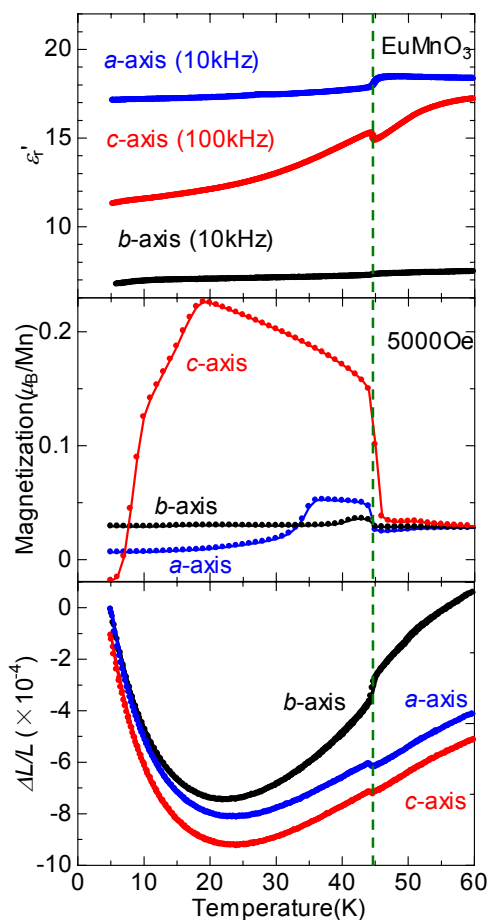


図 5.14 EuMnO₃ の誘電率 (上)、磁化 (中)、格子歪(下)の温度依存性。破線は T_N

EuMnO₃(斜方晶 $Pbnm$)における a 、 b 、 c 軸それぞれの誘電率、磁化、格子歪の温度依存性を図 5.14 に示す。 A -type(層状)反強磁性転移温度(T_N)である約 44K(図中破線)において a 軸 c 軸の誘電率に変化が見られる。このとき ϵ_c (c 軸方向の誘電率、 $E//c$ 軸、以下同様)を通常の 10kHz とは違う 100kHz で測定している。これは、前述したように斜方晶 $RMnO_3$ の c 軸は誘電分散を持つため、10kHz では T_N における ϵ_c の小さな変化が誘電分散の大きな変化に隠れてしまい明確に確認できないためである。さらに、後述する $GdMnO_3$ においても T_N で ϵ_a と ϵ_c に変化が見られることから、 ϵ_c に T_N の変化が見られないと前述した $SmMnO_3$ も、本質的には T_N での ϵ_c の変化があるが大きな誘電分散に隠れてしまい見えていないと考えることも出来る(図 5.15)。また、この EuMnO₃ の T_N の小さな変化は後の図 5.16 の拡大図に示すように温度ヒステリシスを伴う。不整合(Incommensurate、以下 IC)-反強磁性転移温度 T_{IC} (51K)においても ϵ_a に僅かな変化が見られる。さらに、約 27K において ϵ_a にもわずかな変化が見られた。また、磁化においても大きな軸異方性があり、 c 軸方向の低温では小さな反磁性を示す。ストレインゲージによる格子歪測定では T_N において歪が観測できる。これは高温側から A -type 反強磁

性相に入ると b 軸方向に縮み、 ac 面内が広がるような歪である。通常の磁歪現象は反強磁性体の場合、反平行スピンの方向に縮む。したがって、 b 軸方向に反平行スピンの向いていると考えられる。このスピン方向は LaMnO_3 や TbMnO_3 で報告されている反平行スピン対の b 軸方向と一致する。誘電率の変化はこの磁歪によって引き起こされるものと考えられる。しかし、 a 軸と c 軸では歪む方向は一致しているが、誘電率が変化する符号(正、負)が違ふ。つまり、誘電率の変化は単純な結晶格子の変化によってではなく、スピンや軌道方向にも関連していると考えられ、誘電性と磁性の交差相関があると言える。

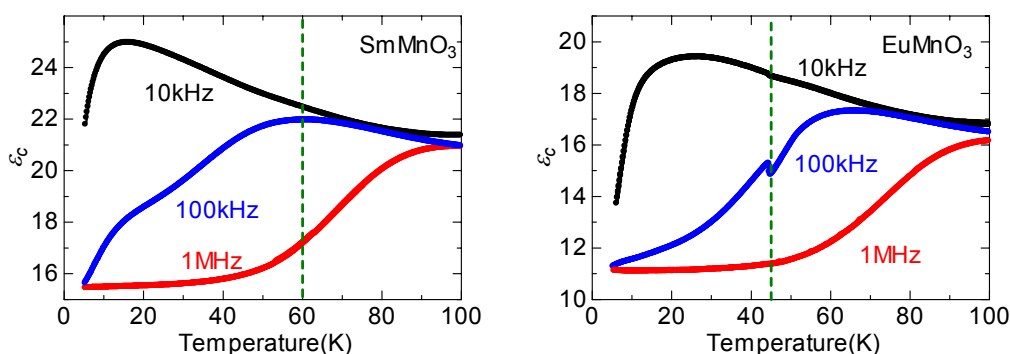


図 5.15 SmMnO_3 (左)と EuMnO_3 (右)の ϵ_c の温度依存性。破線はそれぞれの T_N

外部磁場下

誘電性と磁性の相関についてより詳しく調べるために外部磁場下での誘電率の測定をした。その結果を述べる前に、より詳しい磁性を知るために、磁化の温度依存性から磁化が比較的大きい温度域と小さい温度域での磁化曲線を求めた。 EuMnO_3 の 5K での 3 軸方向および 40K での a 軸、43K での b 軸、20K での c 軸における磁化曲線を図 5.16 に示す。

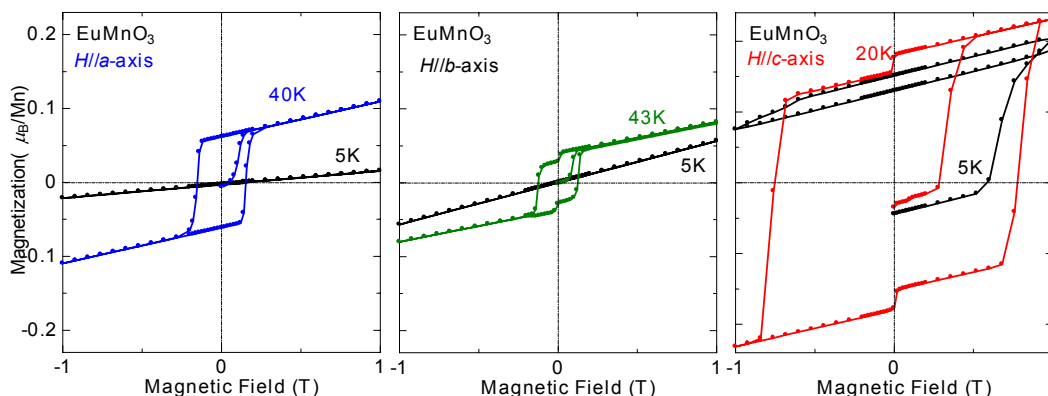


図 5.16 EuMnO_3 の $M-H$ 曲線

図 5.14 から A -type 反強磁性転移によって磁化が立ち上がった後は弱強磁性であり、これは磁気異方性や結晶の局所的対称性の破れによる Dzyaloshinsky-守谷の効果である

と考えられる。図 5.16 からは 5K では弱強磁性が消え、反強磁性的な磁化曲線を描いている。この Dzyaloshinsky-守谷の効果による弱強磁性から、反強磁性への変化は希土類イオンである Eu^{3+} の f 電子スピンの秩序によって引き起こされた Mn の磁気秩序であると予想できる

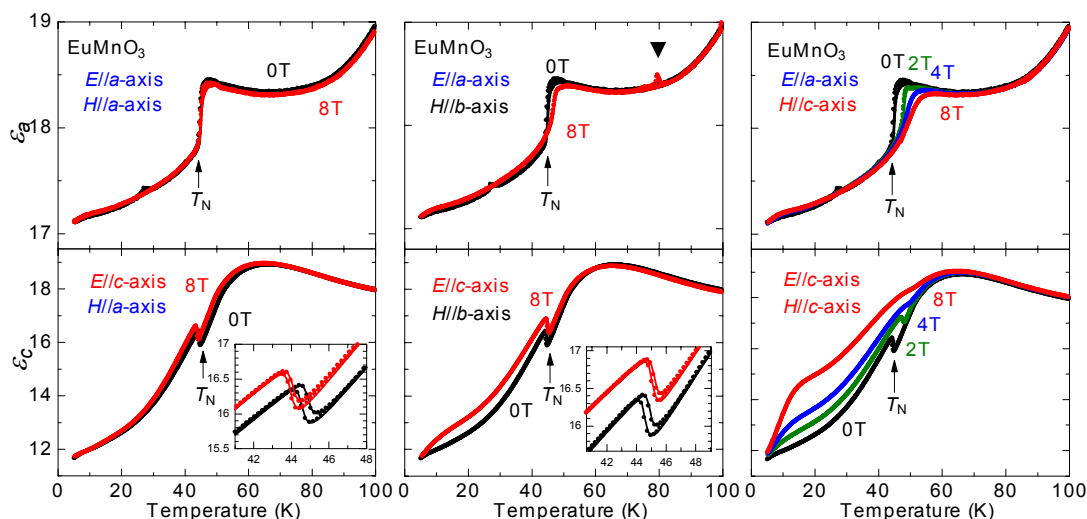


図 5.17 EuMnO_3 の磁場下での誘電率の温度依存性
(inset 図は T_N 付近の拡大図)

外部磁場印加による誘電率の変化を図 5.17 に示す。外部磁場を a 軸に平行に印加したとき(図 5.17 左)は、 ϵ_a 、 ϵ_c ともにわずかに T_N に対応するピーク(ゼロ磁場で 43K、図中矢印)が低温側にシフトした。磁場を b 軸方向に印加した場合(図 5.17 中央)は、逆にわずかにそのピークが高温側にシフトし、低温では ϵ_c がわずかに大きくなった。さらに 8T の磁場下においては 80K という高温で ϵ_a に小さなピークが見られる(図中中央 ▼印)。 c 軸方向に印加した場合(図 5.17 右)は、 T_N に対応するピーク(ゼロ磁場で 43K、図中矢印)が約 8K 高温側にシフトし、低温での c 軸の誘電率 ϵ_c が徐々に大きくなった。これらの変化は磁化測定ともよい一致を示し磁性と相関している。 T_N 近傍での誘電率の変化は c 軸に外部磁場を印加したときが最も大きく、磁化曲線においても c 軸方向の磁化が最も大きい。この大きな磁化は Dzyaloshinsky-守谷による効果であると前述したが、その効果を最も反映しているのが c 軸である。つまり、後述するようにほとんど b 軸方向に寝ている Mn スピンが c 軸方向にキャントしていると考えられる。Dzyaloshinsky-守谷相互作用は、反対称交換相互作用ともいい、局所的な対称性が比較的低い場合に存在する。これは実際 $Pbnm$ の空間群において、 c 軸方向の対称性は比較的強く、その c 軸に強磁性的磁化(スピン・キャント成分)が出ていると考えられる。さらにその対称性の低さが外部磁場を印加したときの大きな誘電率の変化の起源となっていると考えられる。より明確な変化を期待し、より GdFeO_3 型歪の大きい GdMnO_3 について測定した結果を次節で説明する。

5.4.3 GdMnO₃

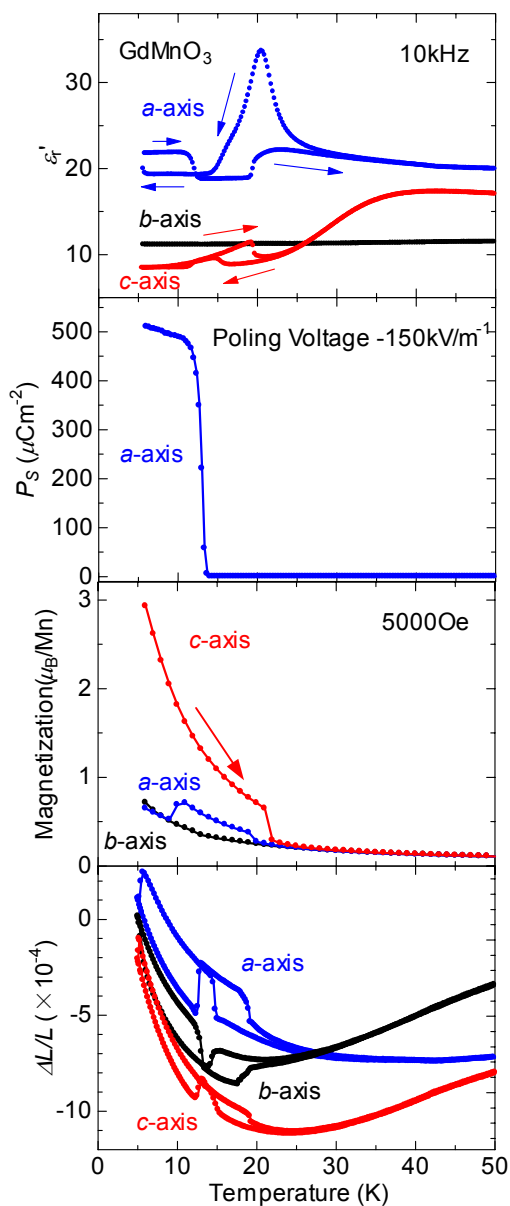


図 5.18 GdMnO₃ の誘電率(1 段目)、自発分極(2 段目)、磁化 (3 段目)、格子歪(4 段目)の温度依存性

GdMnO₃ では、特に興味深い物性が明らかとなった。まず磁化の温度依存性の測定については、既に報告されている *A*-type(層状)反強磁性転移温度 T_N である約 20K において、増加が見られた。また、*a* 軸方向に磁場を印加したとき、12.5K 付近についても異常(減少)が確認出来た。誘電率の測定については、既に報告されている TbMnO₃、前節で述べた EuMnO₃ と同様 *b* 軸方向の誘電率(ϵ_b)はほとんど変化を見せない。 (ϵ_a, ϵ_c) については、反強磁性転移温度 20K、12.5K の磁気転移温度において、大きな温度ヒ

ステリシスを持つ変化が見られた。また、 ϵ_a の測定においては TbMnO₃、EuMnO₃ 同様、IC-AF 転移温度($T_{IC}=42\text{K}$ 、図 5.19 矢印)においても僅かな傾きの変化が見られた。(図 5.19)

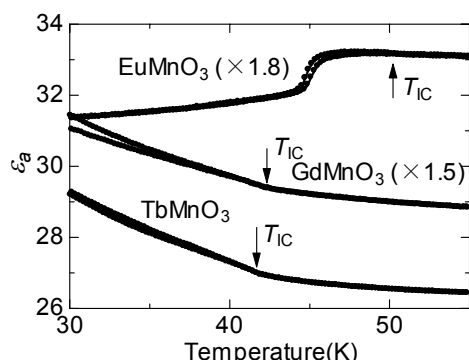


図 5.19 EuMnO₃ と GdMnO₃、TbMnO₃ における T_{IC} 転移での a 軸の誘電率の変化

さらにここで注意すべき点は、 a 軸 (ϵ_a) では、降温過程での反強磁性転移温度($T_N=15\text{K}$) 付近(約 20K)において誘電率の大きなピークが見られるがこれは不整合磁気転移 $T_{IC}=42\text{K}$ や反強磁性転移などの磁気相転移とは一致しない。この誘電率の変化が強誘電性に起因するかどうかを確かめるために、強誘電性が示す焦電性を測定した。その結果、 a 軸に自発分極を観測し、その自発分極が外部電場によって反転することから、強誘電相を見出した。この自発分極は TbMnO₃ とほぼ同程度であることから、間接型強誘電体であるといえる。その自発分極が消滅する温度は、降温過程での 20K 付近の大きなピーク、昇温過程での反強磁性転移温度($T_N=20\text{K}$)あるいは不整合磁気転移温度($T_{IC}=42\text{K}$)ではなく、低温での昇温過程の磁気転移温度(12.5K)と一致した。この温度が強誘電相転移温度(T_C^E)と言える。また、これらの磁気相転移が誘電率の温度依存性のよう大きな温度ヒステリシスを示すか確認するために 0.005T という弱磁場で降温、昇温過程での磁化測定を行った。その結果を a 軸の誘電率(ϵ_a)とともに図 5.20 に示す。

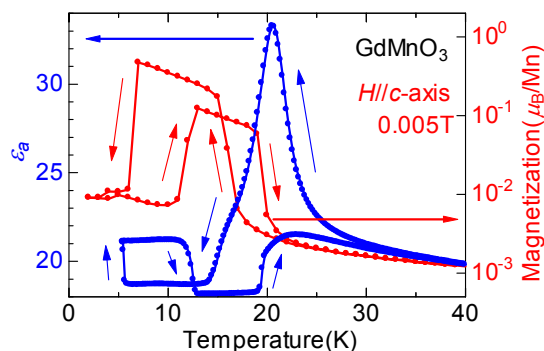


図 5.20 GdMnO₃ における a 軸の誘電率(ϵ_a 、青)、 c 軸方向に磁場印加(0.005T)の磁化(赤)の昇温、降温過程の温度依存性

図 5.20 から誘電性と磁性の相関が明らかにあることが分かる。誘電率における 14K 付近での降温過程と昇温過程での誘電率 ϵ_a 、磁化が一致しない様子も、この弱磁場での

磁化は再現している。しかし、降温過程の反強磁性転移付近の誘電率の大きなピークでの異常は特に見られなかった。

また、ストレインゲージによる歪測定の結果(図 5.18、4 段目)、EuMnO₃ 同様降温過程の *A*-type 反強磁性転移温度($T_N=15\text{K}$)において(高温から低温に向かって)*b* 軸方向に縮み *ac* 面内に広がる格子歪を観測した。反対に昇温過程の強誘電相転移温度(12.5K)では(高温から低温に向かって)*b* 軸に伸び、*ac* 面内に縮むような歪を観測した。この強誘電転移は自発分極の急な立ち上がり、格子歪及び誘電率の温度ヒステリシスを伴うことから変位型の一次相転移であると言える。

また、GdMnO₃ の詳細な磁性については、最近 Hemberger らによって報告されている [32]。GdMnO₃ は *A*-type 反強磁性転移温度($T_N=20\text{K}$)において通常の反強磁性体の磁化よりも大きな値を示す。これは、Dzyaloshinsky-守谷相互作用に起因する、*b* 軸に寝ていたスピンの *c* 軸方向に cant した(傾いた)Canted Antiferromagnetic な磁性であると報告している。さらに、低温(6.5K)において 4*f* 電子である Gd イオンのスピンの整列することにより、Mn の磁気秩序が存在すると報告している。Hemberger らによって得られた GdMnO₃ の磁気相図を図 5.21 に示す。

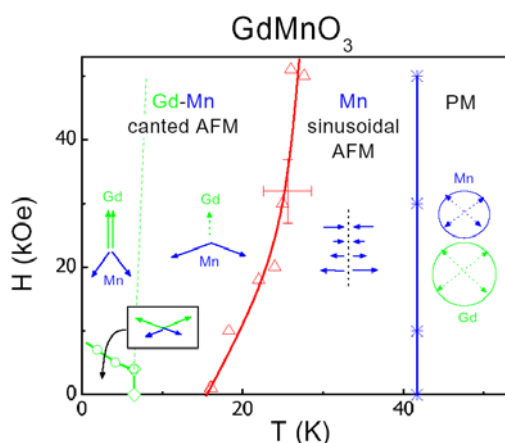


図 5.21 Hemberger らによって得られた GdMnO₃ の磁気相図 [32]

我々が見出した降温過程での強誘電転移温度($T_c^E=6\text{K}$)と Hemberger らによって見出された Gd イオンによる磁気転移温度(6.5K)がほぼ一致することから、強誘電相の発現はこの磁気転移に起因していると考えられる。図 5.22 にスピンと自発分極の相関を模式図で表す。Gd の副格子は Mn 副格子に対して反強磁性的に結合している。また、自発分極は磁化容易軸(*b* 軸)とキャント方向(*c* 軸)両方に垂直な *a* 軸(紙面に垂直)方向に向いている。

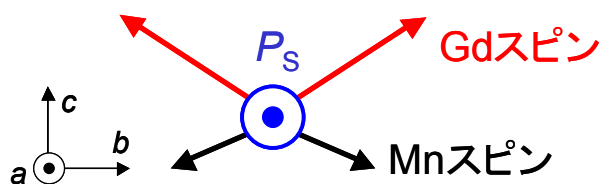


図 5.22 GdMnO₃ の低温 (6.5K 以下)におけるスピンと自発分極の模式図

外部磁場下

磁性には大きな異方性があることから印加磁場の方向によって磁場下での誘電率は違った変化をすると予想できる。EuMnO₃ 同様、まずそれぞれの方向に外部磁場を印加したときの $M-H$ 曲線を図 5.23 示す。

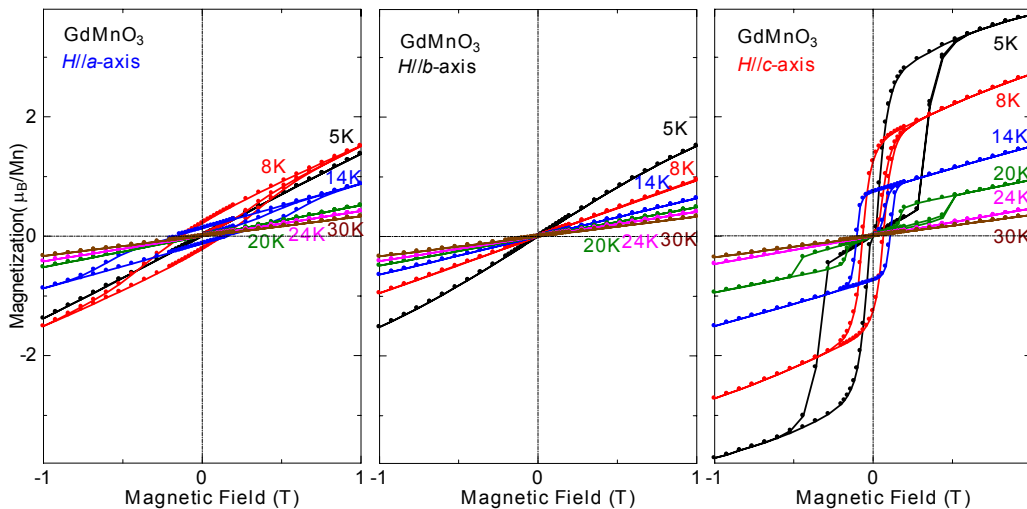


図 5.23 GdMnO₃ の $M-H$ 曲線

磁気異方性が強く、EuMnO₃ と同様 c 軸方向が最も磁化が大きい。これは前述した Hemberger らの実験結果ともよく一致し、Dzyaloshinsky-守谷相互作用のために b 軸方向に向いていた反平行スピンの c 軸方向に cant していると考えられる。また、 c 軸方向の 5K でのメタ磁性的な磁化曲線は前述したように Gd イオンの $4f$ 電子スピンの強磁性的に整列するためであると考えられる(図 5.21 中の模式図および後述する図 5.26 を参照)。 a 軸方向の 8、14K での弱強磁性的な磁化曲線は a 軸方向にも多少 cant していると考えられる。このような強い磁気異方性のために磁場下での誘電率も印加磁場の方向によってその振る舞いは大きく異なる。次にそれぞれの方向に外部磁場を印加したときの誘電率を議論する。

• c 軸方向に外部磁場印加

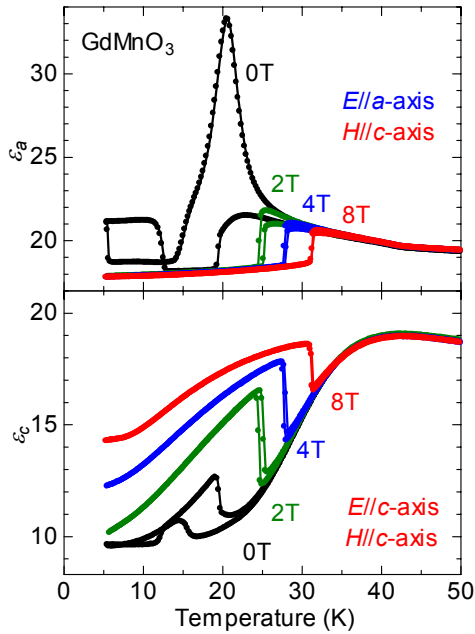


図 5.24 外部磁場下(c 軸方向磁場印加)での GdMnO_3 (上: a 軸、下: c 軸)の誘電率の温度依存性

図 5.24 に GdMnO_3 の c 軸方向に外部磁場印加したときの誘電率 ϵ_a および ϵ_c の温度依存性を示す(ϵ_b についてはほとんど変化を示さない)。まず低温での強誘電相の外部磁場印加効果(c 軸方向)について述べる。2T 印加したときにすでに強誘電転移は消滅していることが、 a 軸の誘電率の温度依存性から分かる。強誘電転移が消滅する正確な磁場を知るために磁場掃引での焦電流測定を行った。その結果を磁化曲線とともに図 5.25 に示す。

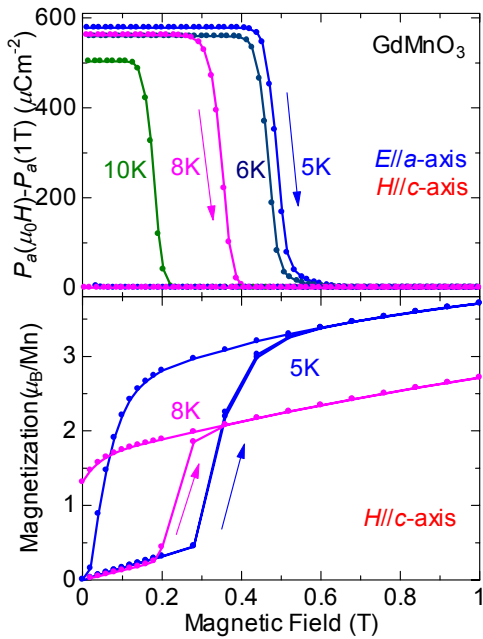


図 5.25 GdMnO_3 の c 軸方向に磁場印加したときの a 軸の自発分極 P_a (上)と磁化曲線(下)

図 5.25 から 5K において約 0.4T で自発分極が消滅し、強誘電相が消失していることが分かる。また、磁化曲線に見られる Gd イオンのスピン・フロップも約 0.3T で起こっているため、Gd イオンと Mn イオンのスピン状態が変化することに起因して自発分極が消滅すると考えられる。このスピン状態と自発分極の変化を模式図で図 5.26 に示す。

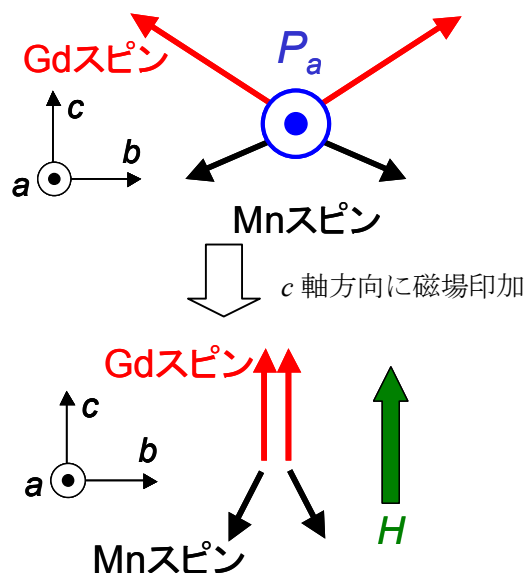


図 5.26 GdMnO₃ の *c* 軸方向に外部磁場印加したときのスピン状態と自発分極の変化を表した模式図(図 5.21[32]の相図も参照)

図 5.26 の模式図に示したように、*c* 軸方向に磁場を印加することにより Gd スピンが *c* 軸方向にフロップし、それにつられて Mn のスピン・キャントの角度も小さくなり、*a* 軸にある自発分極 P_a が消えている様子が分かる。つまり、この *bc* 面内のゼロ磁場下での反強磁性的な結合のときに自発分極が *a* 軸方向に存在するが、その状態が外部磁場などの外的要因によって崩れる(メタ磁性転移する)と自発分極 P_a も消滅すると考えられる。

次にさらに高温領域で強誘電相が消失した後の反強磁性相($T_c^E=6\sim 12.5\text{K}\leq T\leq T_N=15\sim 20\text{K}$)における外部磁場印加効果(*c* 軸方向)について述べる。反強磁性転移温度 T_N は高温側にシフトし、ヒステリシスが小さくなり 4T ではほぼ無くなる。この反強磁性転移温度のシフトする温度は *a*、*c* 軸ともほぼ同じであり、8T で約 11K(昇温過程)高温側にシフトした。また、降温過程 20K の *a* 軸方向の誘電率 ϵ_a の大きなピークは無くなっている。また、磁場掃引での *a*、*c* 軸の誘電率 ϵ_a 、 ϵ_c を図 5.27 に示す。この図は外部磁場によって変化する電気抵抗 magnetoresistance(磁気抵抗)に対して、外部磁場によって変化する磁気容量 magnetocapacitance を表している。また、その中の 20K の magnetocapacitance を磁化曲線とともに図 5.28 に示す。

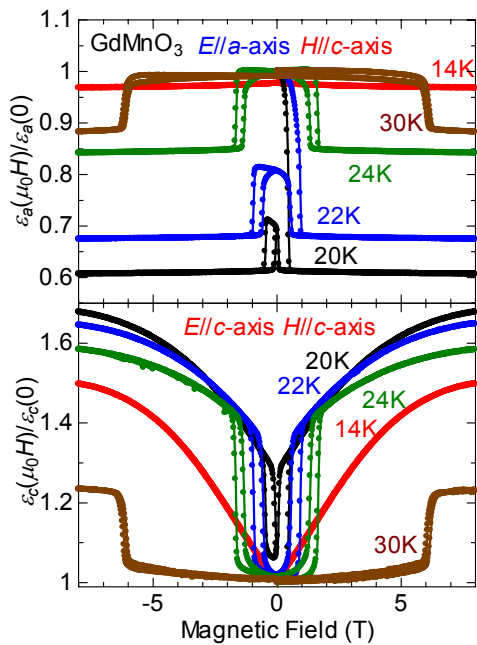


図 5.27 GdMnO₃ の *c* 軸方向に磁場を印加したときの ϵ_a (上)、 ϵ_c (下)の磁場依存性

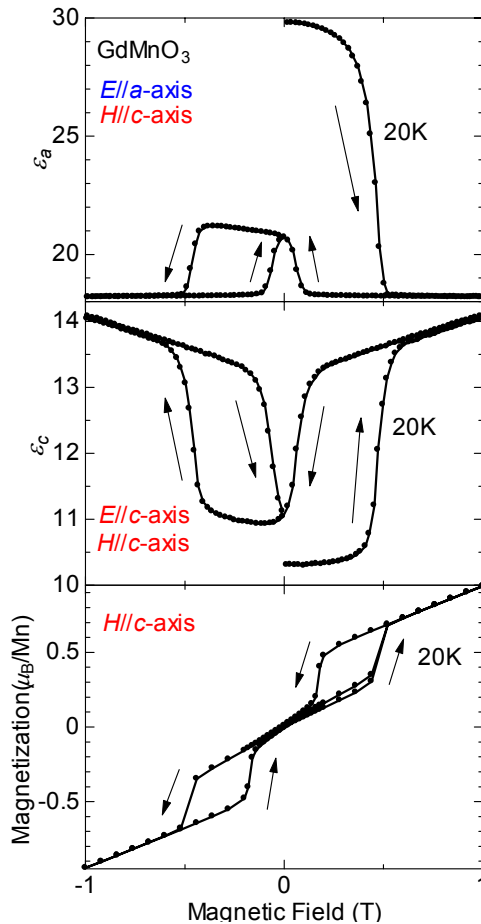


図 5.28 GdMnO₃ の *c* 軸方向に磁場を印加したときの 20K での ϵ_a (上)、 ϵ_c (中)の磁場依存性と *M-H* 曲線(下)

図 5.27 から異常に大きな magnetocapacitance(最大で約 68%)を示すことが分かる。最近報告されている BiMnO₃ で約 0.6%、TeCuO₃ で約 1%、TbMnO₃ で約 10%に比べて極めて大きな変化であるといえる。また *a*、*c* 軸の誘電率 ϵ_a 、 ϵ_c が大きく変化する磁場は一致する。図 5.28 からは誘電率が大きく変化する転移磁場で磁化も変化していることが分かる。降温過程のゼロ磁場での 20K は反強磁性転移する前で IC 反強磁性状態であるが、*c* 軸方向に磁場を印加することによって Dzyaloshinsky-守谷相互作用に起因する Mn のスピン・キャントを伴う反強磁性(より正確には弱強磁性)転移する。磁化の相転移的な変化はその IC 反強磁性から弱強磁性(寄生強磁性)を伴う反強磁性への相転移を表している。この磁気相転移に伴って誘電率が変化している。つまり、 T_N に対応する誘電率の変化が高温側に約 16K(降温過程)シフトする間(15K~31K)に温度を固定することによって、IC 相の ϵ と AF 相の ϵ の違いを磁場によってスイッチすることができていることに対応する。また、外部磁場を印加することにより *a* 軸と *c* 軸の誘電率の変化の符号が逆になっていることも見て取れる。

• b 軸方向に外部磁場印加

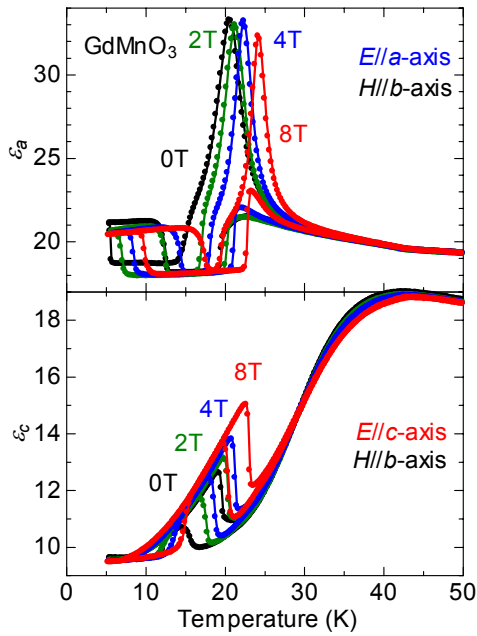


図 5.29 外部磁場下(b 軸方向磁場印加)での GdMnO_3 (上: a 軸、下: c 軸)の誘電率の温度依存性

図 5.29 に GdMnO_3 の b 軸方向(Mn のスピンの向いている磁化容易軸方向)に外部磁場印加したときの誘電率の温度依存性を示す。まず低温での強誘電相の外部磁場印加効果(b 軸方向)について述べる。強誘電相は c 軸方向に外部磁場を印加した場合と違い、8T 印加しても強誘電相は消滅しない。逆に T_C^E が上昇していることから強誘電状態が強められていると考えられる。この T_C^E の上昇は外部磁場中での焦電流測定においても確認出来た。 b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ_a 、自発分極 P_a を図 5.30 に示す。

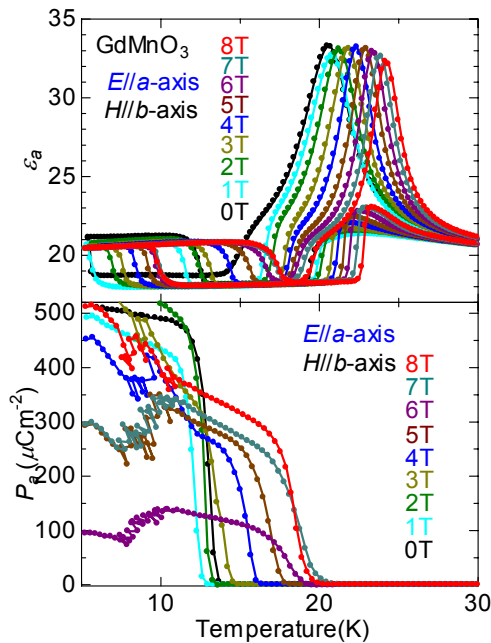


図 5.30 GdMnO_3 の b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ_a (上)と自発分極 P_a (下)の温度依存性

図 5.30 から外部磁場 1T 印加したときは T_C^E が一度下がるが、1T 以上の磁場を印加すると T_C^E が上がり、7T でその上昇が止まることが分かる。よって、 b 軸方向に外部磁場を印加することによって一様に T_C^E が上昇するのではない。このときのスピンの状態と自発分極を模式図として図 5.31 に示す。

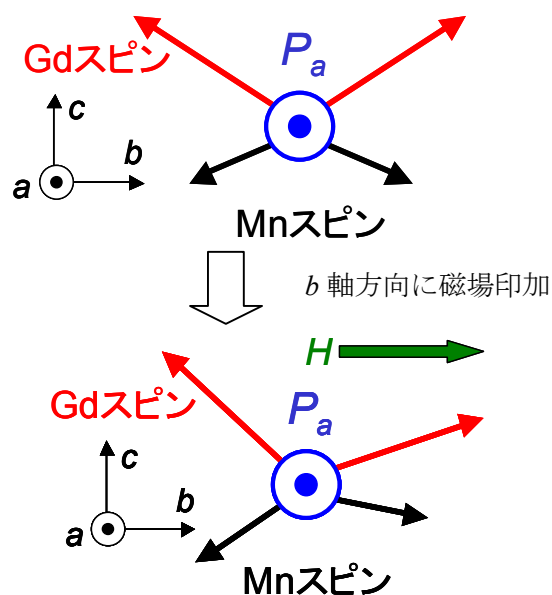


図 5.31 GdMnO_3 の b 軸方向に外部磁場印加したときのスピン状態と自発分極の変化を表した模式図

b 軸方向に外部磁場を印加したときは図 5.23 の M - H 曲線のように磁化は反強磁性的な線形の振る舞いをし、 c 軸方向に磁場を印加したときに見られるようなメタ磁性転移は見られなかったので、図 5.31 の模式図のようなスピン状態になると考えられる。そのときは a 軸方向の自発分極 P_a は消滅せず存在し続ける。また、 T_C^E が上昇することからその自発分極の分極のしやすさは増強すると考えられる。つまり、 c 軸方向にキャンプトした反強磁性的な Gd スピンと、Gd スピンとは反対の c 軸方向にキャンプトした反強磁性的な Mn スピンが、お互いに反平行のままの状態をとるときに a 軸方向に自発分極 P_a が発達するといえる。しかし、その詳細なメカニズムは誘電率測定、自発分極測定、磁化測定だけでは分からない。

次に反強磁性相 ($T_C^E=6\sim 12.5\text{K}\leq T\leq T_N=15\sim 20\text{K}$) における外部磁場印加効果 (b 軸方向) について述べる。反強磁性転移温度 $T_N(H=0)=20\text{K}$ は高温側にシフトし、ゼロ磁場で約 5K あったヒステリシスは 8T の磁場下では約 3K となり、温度ヒステリシス幅は徐々に小さくなる。また、降温過程 20K の誘電率 ϵ_a の大きなピークは c 軸方向に外部磁場を印加したときとは違い、大きなピークのまま高温側にシフトする。

• a 軸方向に外部磁場印加

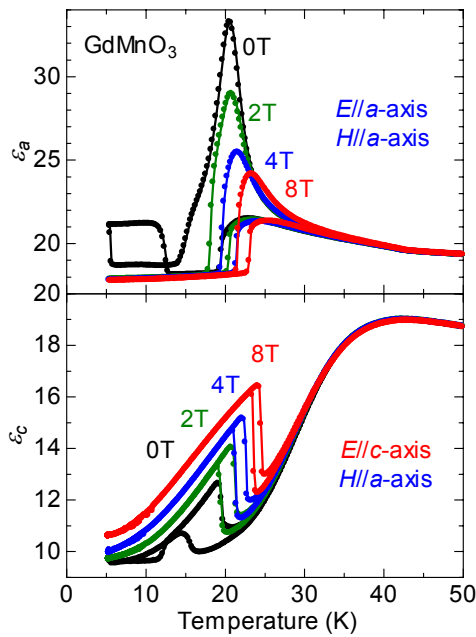


図 5.32 外部磁場下(a 軸方向磁場印加)での GdMnO_3 (上: a 軸、下: c 軸)の誘電率

図 5.32 に GdMnO_3 の a 軸方向(磁化容易軸 b 軸に垂直で、かつスピン・キャントする方向である c 軸との垂直であることに注意)に外部磁場印加したときの誘電率 ϵ_a 、 ϵ_c の温度依存性を示す。まず T_c^E 以下の低温での強誘電相の外部磁場印加効果(a 軸方向)について述べる。磁場を印加することにより強誘電転移による誘電率の大きな変化が無くなったことから a 軸方向にある自発分極 P_a は消滅したと考えられる。この自発分極の消滅を詳しく知るために磁場掃引での焦電流測定、磁化測定を行った。その結果を図 5.33 に示す。

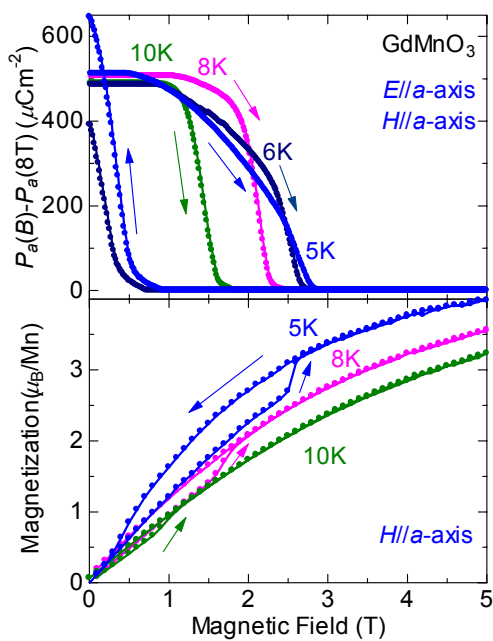


図 5.33 GdMnO_3 の a 軸方向に磁場印加したときの a 軸の自発分極 P_a (上)と磁化曲線(下)

図 5.33 から分かるように自発分極が 5K において約 2.8T で消滅している。その 5K における約 2.8T で磁化にも変化が見られる。これは c 軸方向に磁場印加したとき同様に Gd イオンのスピン・フロップに起因していると考えられる。このときのスピンと自発分極の状態を模式図として図 5.34 に示す。外部磁場を a 軸方向に印加すると約 2.8T でスピン・フロップすると考えられることから図 5.34 のように、Gd スピンは c 軸方向よりも浅く a 軸方向に少しキャントしていると予想される。

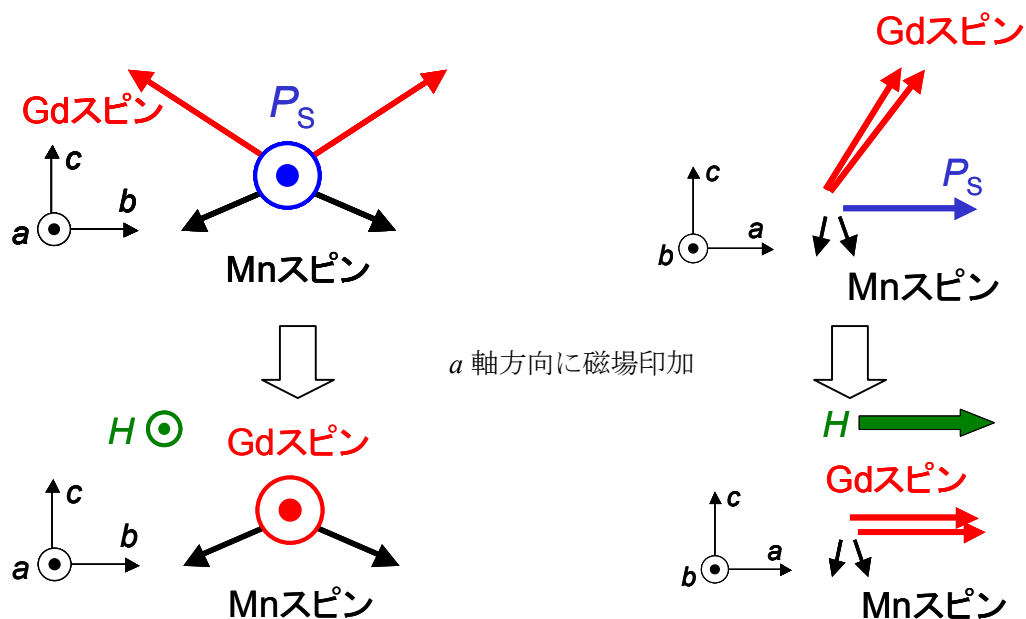


図 5.34 GdMnO₃ の a 軸方向に外部磁場印加したときのスピン状態と自発分極の変化を予想した模式図

次に反強磁性相($T_C^E=6\sim 12.5\text{K}\leq T\leq T_N=15\sim 20\text{K}$)における外部磁場印加効果(a 軸方向)について述べる。反強磁性転移温度 $T_N(H=0)=20\text{K}$ は高温側にシフトし、ゼロ磁場で約 5K あったヒステリシスは 8T の磁場下では約 2K となり、温度ヒステリシス幅は徐々に小さくなる。また、降温過程 20K の誘電率 ϵ_a の大きなピークは a, c 軸方向に外部磁場を印加したときとは違い、大きなピークは徐々に小さくなり、高温側にシフトする。この誘電性における降温過程 20K の誘電率 ϵ_a の大きなピークは、図 5.20 で既に示した弱磁場(0.005T)での磁化測定において磁性には反映されない。しかし、外部磁場の方向によって誘電率の大きなピーク(降温過程 20K)がそれぞれ違う変化をすることから、この大きなピークは誘電性と磁性に何らかの相関によるものであると考えられる。あるいは、GdMnO₃ における T_N は図 5.11 の磁気相図[19]のように異なる磁気転移の狭間に近いために、IC 反強磁性相から A-type 反強磁性相に相転移する間に、IC 相から C 相にロッ

クイン転移する TbMnO_3 と同様に誘電率がピークを持つように上昇するが、ロックイン転移せずに *A-type* 反強磁性転移することによって誘電率が下降し、大きなピークを示すのではないかと考えられる [33]。

以上のような実験結果をまとめて、それぞれの軸方向に磁場を印加したときのそれぞれの磁気電子相図を次に示す。

・ 磁気電子相図

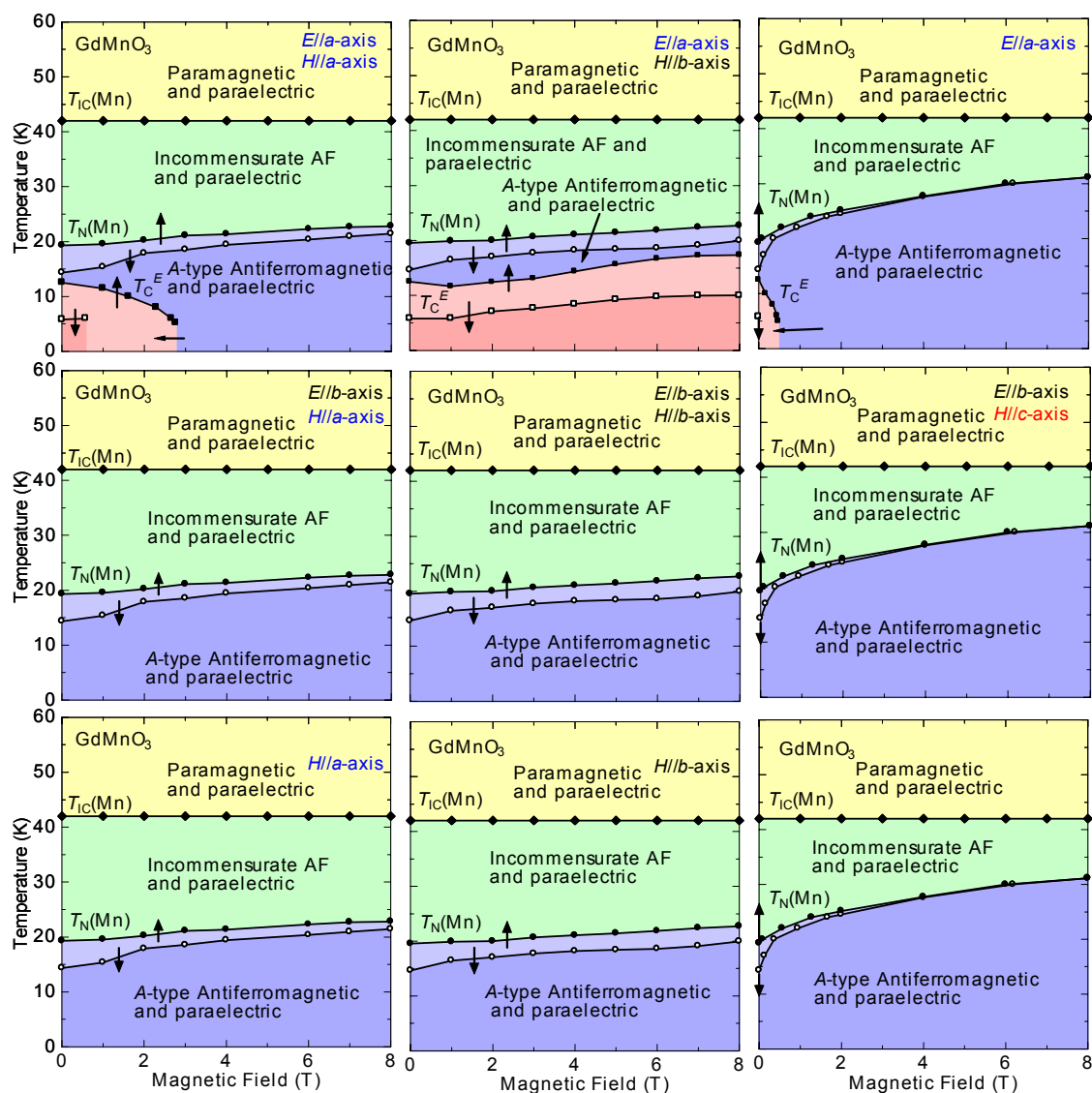


図 5.35 GdMnO_3 の各軸(上:*a* 軸、中:*b* 軸、下:*c* 軸)の各軸方向(右:*a* 軸、中:*b* 軸、左:*c* 軸)に磁場を印加したときの磁気電子相図

図 5.35 の GdMnO_3 における 9 つある相図は、上段は *a* 軸、中段は *b* 軸、下段は *c* 軸の相図を表しており、さらに左の縦列は *a* 軸方向に外部磁場印加、中の縦列は *b* 軸方向

に外部磁場印加、右の縦列は c 軸方向に外部磁場を印加した結果得られた相図を表している。図中の上下の矢印は温度スキンの方向を示しており、一次転移性を反映して温度ヒステリシス(薄い青、薄い赤の領域)が存在している。これらを比較すると、 a 軸にのみ自発分極が存在し、その自発分極は a 、 c 軸(磁化容易軸に垂直)に外部磁場を印加したときは消滅し、 b 軸方向(磁化容易軸)に外部磁場を印加したときはその自発分極が増強し、 T_C^E が上昇する。また、 $T_N(\text{Mn})$ はどの方向に外部磁場印加しても上昇するが、特に c 軸はそのシフトする温度が高く、温度ヒステリシス(薄い青の領域)が急激に無くなるような鋭い変化をする。また、不整合磁気転移温度 $T_{IC}(\text{Mn})$ は外部磁場によっては変化しない。

5.4.4 TbMnO₃

TbMnO₃については前述したように、木村らによって詳細な実験結果が得られている[20]。本研究においてもそれとほとんど変わらない実験結果を得ることが出来た。ここではGdMnO₃の強誘電性との比較、TbMnO₃についてまだ報告されていない最新の結果を示す。本研究におけるゼロ磁場下における誘電率、自発分極、磁化の実験結果はほとんど文献[20]と同じ結果が得られた。報告されていない格子歪測定の結果、EuMnO₃やGdMnO₃では反強磁性転移温度 T_N 、強誘電転移温度 T_C^E において格子歪を検出することができたが、TbMnO₃ では明確な格子歪を検出することが出来なかった。つまり、GdMnO₃の強誘電性とTbMnO₃の強誘電性のメカニズムが異なっていることが示唆される。

まずはゼロ磁場下での強誘電性について、GdMnO₃とTbMnO₃を比較する。図5.36にGdMnO₃とTbMnO₃の誘電率、自発分極、格子歪の温度依存性を示す。

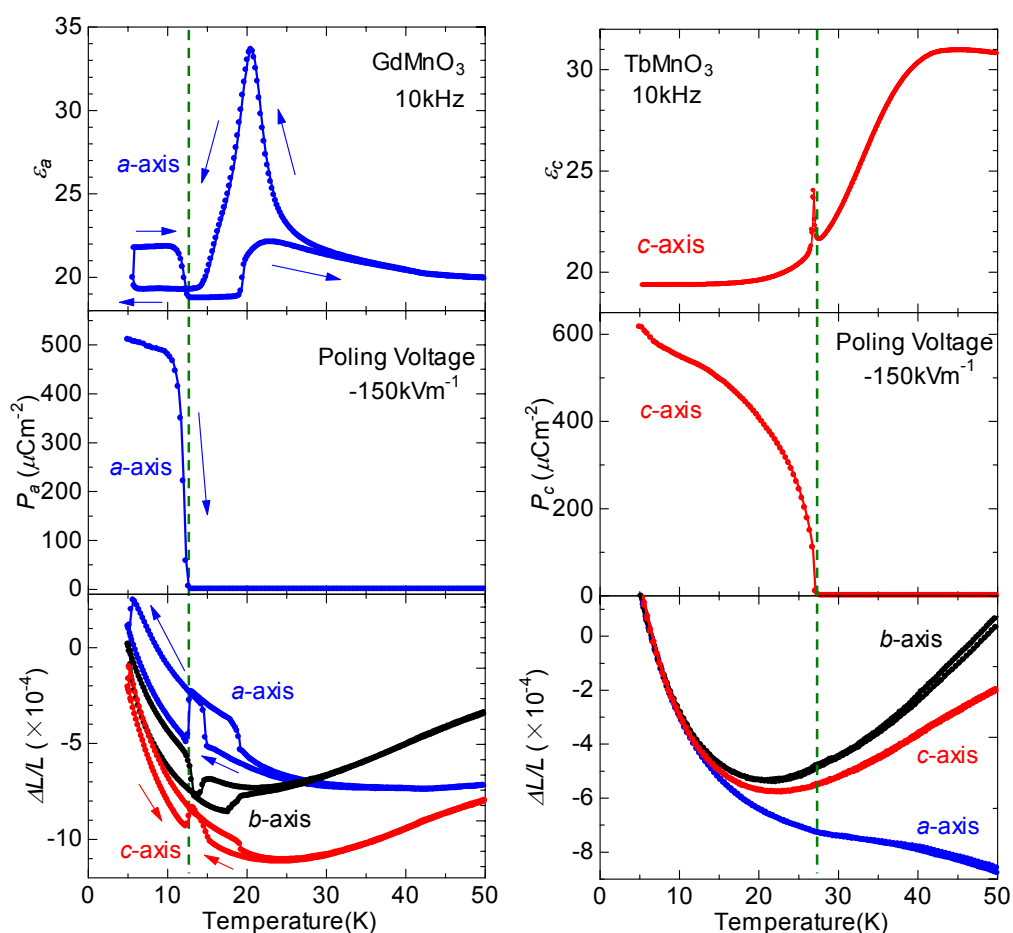


図 5.36 GdMnO₃(左)と TbMnO₃(右)における誘電率(上)、自発分極(中)、格子歪(下)の温度依存性(図中の緑の破線は強誘電転移温度)

図 5.36 をみると、それぞれの違いが分かる。まず、誘電率の温度依存性では、 GdMnO_3 においては温度ヒステリシスを伴い強誘電転移しているが、 TbMnO_3 はこれを伴わない。自発分極の温度依存性では、 GdMnO_3 は自発分極の立ち上がりは急であるが、 TbMnO_3 では緩やかな立ち上がりを示す。また、格子歪の温度依存性では GdMnO_3 は格子歪を伴うが、 TbMnO_3 は伴わない。以上の結果から、 GdMnO_3 の強誘電転移は一次相転移であるのに対して TbMnO_3 は二次相転移であるといえる。

これらの違いをさらに明確にするために、圧力下での誘電率測定を行った。その結果を図 5.37 に示す。

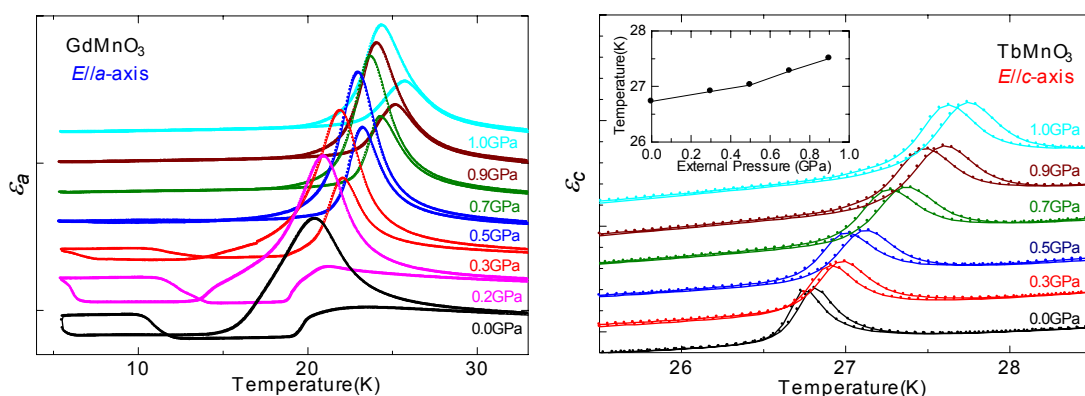


図 5.37 GdMnO_3 (左)と TbMnO_3 (右)における静水圧下の誘電率の温度依存性(右図の inset 図は誘電率のピーク(T_{lock})の圧力依存性)

図 5.37 からでは GdMnO_3 の正確な強誘電転移温度 T_C^E を判断することは出来ないが、圧力を印加することにより低温部分の温度ヒステリシスが無くなることから、 T_C^E は測定不可能な低温にシフトしていると考えられる。一方、 TbMnO_3 の強誘電転移を伴う ϵ_c のピーク(T_{lock} に対応)は高温側にシフトしていることが分かる。また、この TbMnO_3 の温度依存性に小さな温度ヒステリシスが伴っているように見えるが、これは圧力下誘電率測定用のプローブが構造上、温度計を試料と少し離れた個所に設置しなければならないことによる外的要因であると考えられる。これら GdMnO_3 と TbMnO_3 の変化から、第 2 章の強誘電体の圧力効果という節で述べた強誘電体の 2 種類のタイプにそれぞれ分類することが出来る。そこから、静水圧によって T_C^E が低温側にシフトする GdMnO_3 は変位型強誘電体、高温側にシフトする TbMnO_3 は秩序無秩序型強誘電体であると言える。つまり、 GdMnO_3 は T_C^E において原子位置が変位することによって格子歪を伴い自発分極が一定の向き(a 軸)に揃い、一次の変位型強誘電転移する。一方、 TbMnO_3 はそれまでバラバラの方向を向いていた自発分極が T_{lock} において一定の方向(c 軸)を向くことにより格子歪を伴わずに(GdMnO_3 のような一次の格子歪ではなく、動的な格子変調は伴う)、二次の秩序無秩序型強誘電転移したと考えられる。また、これらの違いはそれぞれの磁気転移の違いに起因していると考えられる。 GdMnO_3 の T_C^E は $4f$ 電子スピンの影響によ

る Mn の磁気秩序であるのに対して、 TbMnO_3 の T_{lock} はサイン波的なスピン変調が一定になる IC-C 転移である。言い換えれば、 GdFeO_3 型歪の大きな斜方晶 RMnO_3 ($R=\text{Gd}, \text{Tb}$) における強誘電転移は磁気双極子モーメントが (GdMnO_3 と TbMnO_3 では異なる種類の) 磁気歪を誘起して、それを介して電気双極子モーメントを発現していると考えられる。つまり、スピンプラストレートの高い磁性誘電体は磁気秩序によって強誘電転移する可能性を秘めているといえる。また、間接型強誘電体であると予想できることから、秩序変数を多数含んでおり、そのうちのひとつとして磁化を含んでいると考えられる (TbMnO_3 では第一の秩序変数は格子歪で、その格子変調は磁気歪効果を介した磁気的相互作用に起因していると考えられている[20,34])。

外部磁場下

次に外部磁場効果について述べる。木村らによって報告されている外部磁場によって自発分極がフロップする現象は b 軸方向に磁場を印加したときである。本研究においても b 軸に印加したときの分極フロップ (P_c が P_a に向きを変える) を観測できた。その結果を図 5.38 に示す。さらに、他の軸に磁場を印加したときの誘電性についても実験を行ったので、その結果を示す。

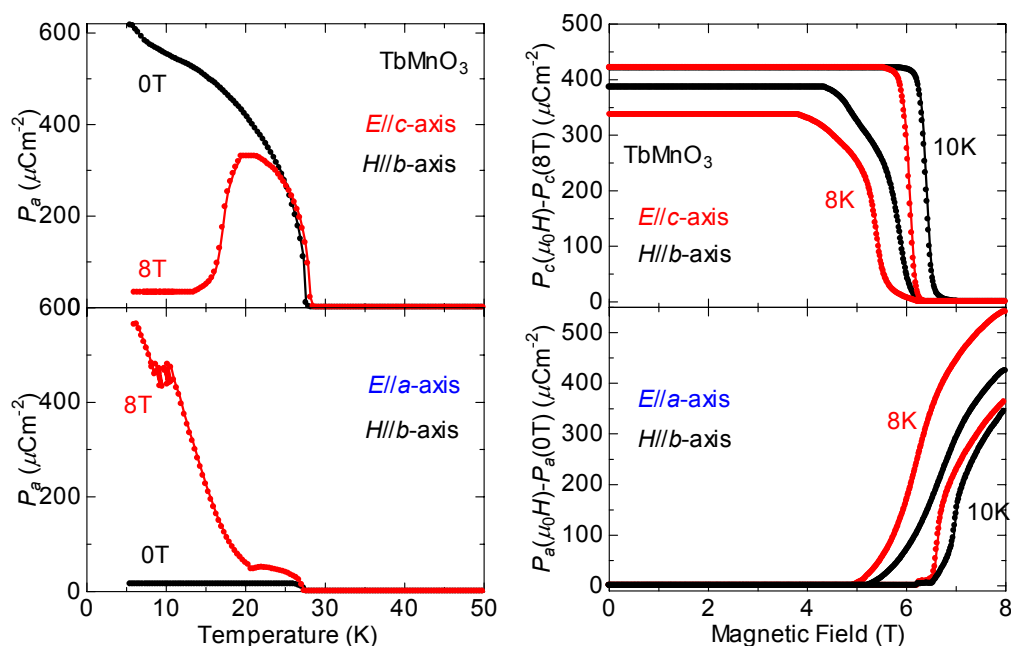


図 5.38 TbMnO_3 の b 軸方向に外部磁場を印加したときの分極フロップ ($P_c \rightarrow P_a$)

a 軸、 c 軸方向に外部磁場を印加したときの結果を図 5.39 に示す。 a 軸方向に外部磁場を印加したときは、 T_{lock} が低温側にシフトし、 c 軸の自発分極 P_c は分極フロップしない。 c 軸方向に外部磁場を印加したときはその逆で、 T_{lock} が高温側に僅かにシフトし、 c 軸の自発分極

P_c は分極フロップしない。つまり、 b 軸方向に外部磁場を印加したときのみに分極フロップという興味深い変化を示す。この分極フロップは $4f$ 電子である Tb^{3+} イオンの磁気モーメントの反転によるものと考えられていることから、 a 軸、 c 軸方向に外部磁場を印加したときは、 $4f$ 電子である Tb^{3+} イオンは8Tでは反転せずに $3d$ 電子である Mn^{3+} イオン単独の磁気秩序の変化が T_{lock} の温度シフトに起因していると考えられる[34]。ゼロ磁場においては $GdMnO_3$ と $TbMnO_3$ は磁気転移の違いから全く違う相転移を示すが、 $4f$ 電子スピンの起因する誘電性の外部磁場依存性および磁場印加方向依存性は似た性質を示すことから、 $GdFeO_3$ 型歪の大きな斜方晶 $RMnO_3$ においては $f-d$ 効果が顕著になると考えられる。さらに $TbMnO_3$ のフロップした後の P_a と $GdMnO_3$ の P_a は同じ起源であることも考えられる[33]。

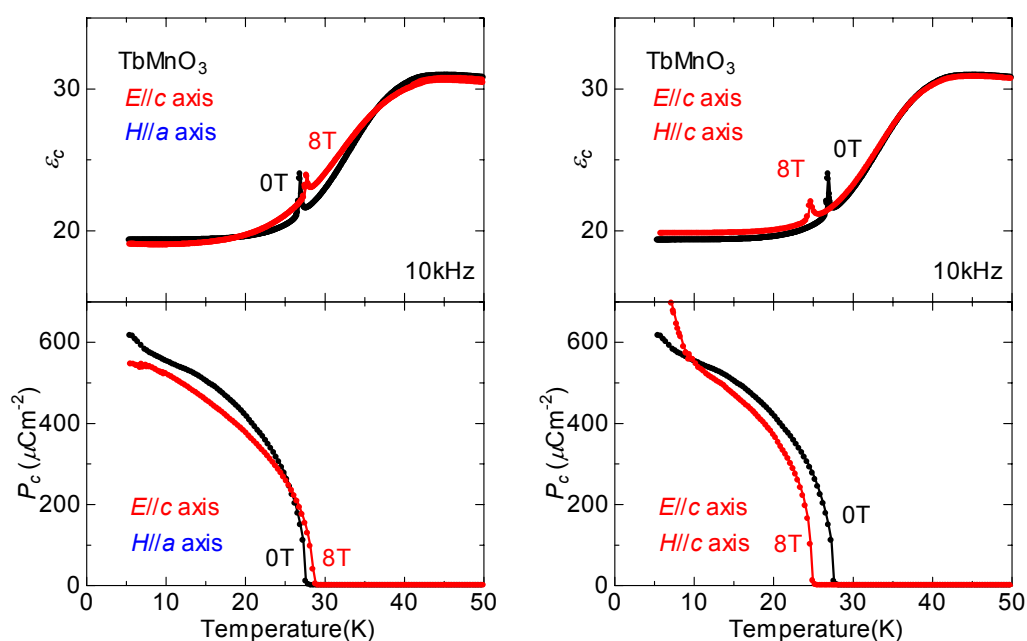


図5.39 $TbMnO_3$ における a 軸方向(左)、 c 軸方向(右)に外部磁場印加したときの誘電率 ϵ_c (上)と自発分極 P_a (下)

5.5 六方晶 RMnO_3 の複素誘電率測定(温度依存性)

4.3 において述べたように六方晶 YMnO_3 における誘電特性は古くから研究されているが誘電異常の統一的な理解はまだされていない。まずは、他の文献[12,13,35]で明らかになっている六方晶系 RMnO_3 の基本的な物性を述べる。強誘電転移温度 T_C^E および反強磁性転移温度 T_N はそれぞれ $R=\text{Ho}$ で 870K、76K、 $R=\text{Er}$ で 830K、79K、 $R=\text{Yb}$ で 990K、82K である。また、六方晶系 RMnO_3 では ab 面内方向にのみ誘電率に T_N での変化が見られ、 c 軸では見られないという報告もされている。

次に、本研究における実験結果を示す。今回作製した RMnO_3 ($R=\text{Dy, Ho, Er, Yb}$) においても六方晶 YMnO_3 と同じ $P6_3cm$ という反転対称性を破っている結晶構造であることがリートベルト解析によって明らかになった。 DyMnO_3 は斜方晶 $Pbnm$ との混晶であるが(図 5.2 参照)、その誘電特性および磁性が六方晶 $P6_3cm$ を強く反映しているので、この節で扱う。また、この六方晶系 RMnO_3 は結晶軸を同定していない。まずはその誘電率の温度依存性を磁化とともに図 5.40 に示す。

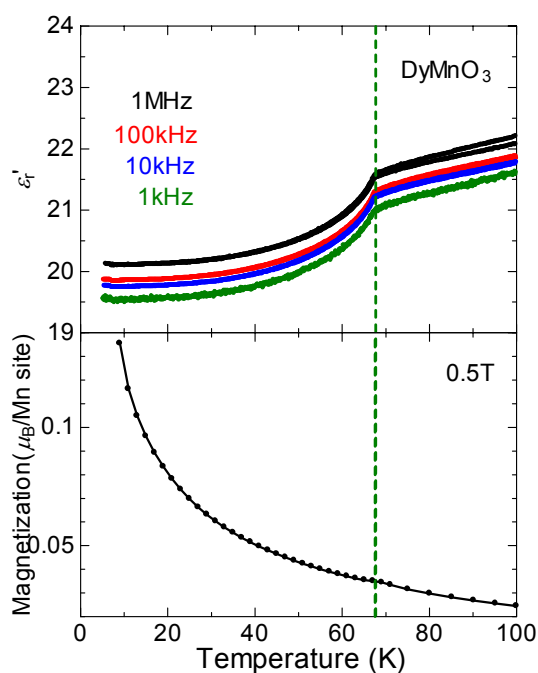


図 5.40 DyMnO_3 の誘電率(上)、磁化(下)の温度依存性 (緑の破線は反強磁性転移温度)

前述したように、六方晶 RMnO_3 においては周波数によって誘電率が変化する誘電分散は見られなかった。磁化に僅かな傾きの変化が見られる温度が反強磁性転移温度

($T_N=68\text{K}$)である。誘電率の温度依存性においても T_N において変化が見られた。この変化は YMnO_3 において報告されている誘電異常と同じように、 T_N において誘電率が減少するという変化である。

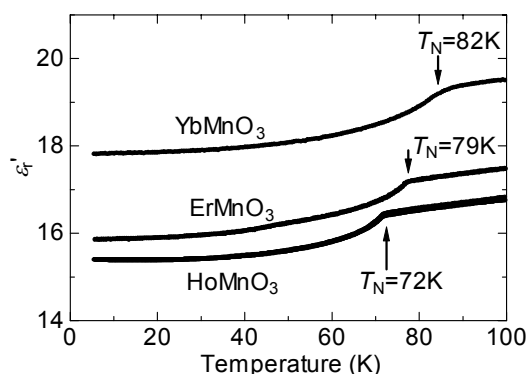


図 5.41 六方晶 RMnO_3 ($R=\text{Ho, Er, Yb}$) の誘電率の温度依存性

次に R サイトのイオン半径がさらに小さい RMnO_3 (Ho, Er, Yb) の誘電率の温度依存性を図 5.41 に示す。図 5.41 から、他の六方晶 RMnO_3 においても反強磁性転移温度 T_N において誘電率の減少が見られた。また、その T_N は、イオン半径を小さくしていくと高温側にシフトしているのが分かる。さらに、 T_N が高温になるにつれて、 T_N における誘電率の変化が緩やかになっていく様子が見られる。これは熱擾乱によるスピンの揺らぎに起因していると考えられる。斜方晶 RMnO_3 においても比較的高温に T_N を持つ LaMnO_3 (T_N = 約 150K)、 PrMnO_3 (T_N = 約 100K) においてのみ、 T_N において誘電異常が見られなかった。これもおそらく熱擾乱による磁気的なみだれのためであると考えられる。つまり、ある程度 T_N が高いとスピンの揺らぎによって誘電率の変化が見られないといえる。あるいは、斜方晶 LaMnO_3 (T_N = 約 150K)、 PrMnO_3 (T_N = 約 100K) で誘電率の T_N での変化が見られない理由として、スピンプラストラーションの小ささが考えられる。斜方晶 LaMnO_3 、 PrMnO_3 は R サイトのイオン半径が比較的大きいため GdFeO_3 型歪が比較的小さく、その分スピンプラストラーションも小さくなる。また、本研究あるいは報告されているような反強磁性転移における誘電異常は、100K 以下の低温でしか報告されていない。つまり、そのような誘電異常はある程度スピンの揺らぎの小さい温度領域の T_N 、あるいはスピン間の相互作用が強い系での T_N でしか確認出来ないと予想できる。言い換えれば、誘電性は揺らぎの小さいスピン間の強い相互作用によって制御可能といえる。

5.6 考察

これまでのいくつかの磁気相転移点における誘電特性を現象論的な視点から考察する。

まず、 TbMnO_3 や GdMnO_3 、 EuMnO_3 の不整合転移における誘電率の変化を見る。既に図 5.17 に示した通り、 T_{IC} において a 軸の誘電率は僅かに変化する。この対称相(常磁性相、常誘電相)から不整合相(不整合反強磁性相、常誘電相)に相転移するときの誘電異常は、誘電率の折れ曲がりを示すことが、理論的な計算から予想されている[36]。これは一つの秩序変数を持つ二次の非強誘電相転移点での熱力学ポテンシャルエネルギーの変化から求められている。本研究における実験においてもこの現象論と良く一致する結果を得られた。つまり、 TbMnO_3 や GdMnO_3 、 EuMnO_3 の不整合相転移における秩序変数は一つであるといえる。しかし、本研究で測定した誘電率には大きな異方性があり、 b 軸、 c 軸の誘電率ではそのような誘電率の折れ曲がりが見られない。これは結晶の異方性を与える大きな GdFeO_3 型歪のためであると考えられる。おそらく b 軸の誘電率の変化は測定不可能な大きさの変化であると予想できる。また、 c 軸の誘電性には斜方晶系 RMnO_3 の c 軸にのみ見られる誘電分散があるため、小さな誘電率の折れ曲がり観測できなかったと考えられる。

次に、 TbMnO_3 の T_{lock} における不整合相(不整合反強磁性相、常誘電相)から整合相(強誘電相)の相転移を考える。この相転移における秩序変数は第一が格子歪で第二が自発分極であると考えられていることを第 4 章で述べた。さらに、この相転移における定性的な考察もされている。 T_{lock} 近傍における不整合超格子構造は、周期的な分域構造に似た特性をもっている。さらに温度が T_{lock} に近づくにつれて分域壁の間の距離が増大し、壁の厚さは減少する。この状態の分域壁同士の相互作用は著しく小さく、この位置を乱すためには十分弱い外部作用で十分である。また、分域壁は T_{lock} に近づくほど、動きやすくなる。このような理由のため、誘電率は T_{lock} に近づくにつれて限りなく大きくなり、ピークを示すと考えられている[36]。

本研究によって初めて明らかにされた GdMnO_3 における約 12.5K の強誘電相転移について考える。この相転移は前述したように間接型強誘電転移であるといえる。また、ヒステリシスを伴うことや自発分極のシャープな立ち上がりから一次の相転移であるといえる。さらに、誘電率の圧力依存性において T_{C}^{E} が低温側にシフトすると考えられることや歪測定で検出できるほどの比較的大きな歪を生じることから変位型強誘電相転移であるといえる。ここで、同じ変位型強誘電体 BaTiO_3 を例にすると、 BaTiO_3 の場合は「自発分極が生じた結果、自発歪がおこる」といういい方をする。つまり、 BaTiO_3 は直接型強誘電相転移であり、自発分極は一次の効果で、自発歪が二次の効果(歪テンソル成分 u_{ij} と分極ベクトル P_z は $u_{kk} \sim P_z^2$ の関係で結びついている)である。一方 GdMnO_3 は間接型強誘電転移である。つまり、秩序変数が自発分極に比例したものではなく、別

の交換特性をもった物理量である。その相転移は多成分秩序変数によって記述される。この本研究において発見した相転移は、まず誘電率(自発分極)に異常が見られ、磁化、格子歪にも異常が見られた。つまり、誘電率(自発分極)が秩序変数でないとすると、二つの可能性が考えられる。一つは磁化が第一秩序変数で f 電子に起因する Mn の磁気秩序による磁気相転移がおき、磁気歪を介して自発分極が生じるのか、あるいは自発歪が第一秩序変数で構造相転移がおき自発分極が生じるのかどちらかであると考えられる(図 5.42)。

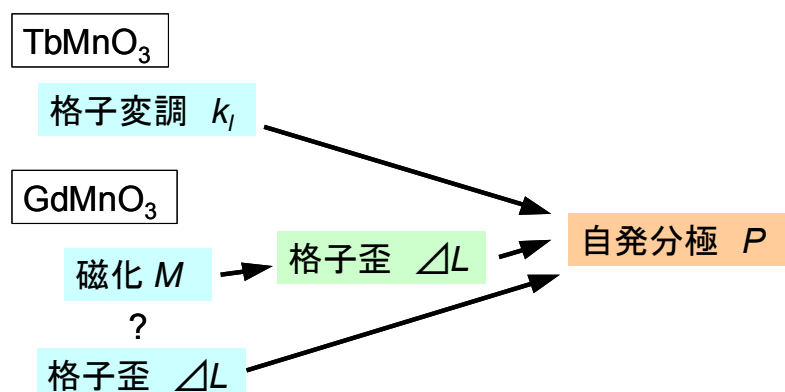


図 5.42 GdMnO₃ の強誘電転移するメカニズム(第一秩序変数は何か?)

5.7 本章のまとめ

$RMnO_3$ 結晶において、その誘電性からまだ報告されていない電子状態の R サイト依存性および誘電性と磁性の交差相関を明らかにすることを目的に、高抵抗測定、複素誘電率測定、焦電流測定、磁化測定、格子歪測定を行った。

- $RMnO_3$ 結晶($R=La\sim Yb$)を圧力 2.5atm のアルゴン雰囲気で作製し、粉末 X 線構造解析を行った結果、 $La\sim Tb$ までは斜方晶 $Pbnm$ 、 Dy は斜方晶 $Pbnm$ と六方晶 $P6_3cm$ の混晶、 $Ho\sim Yb$ は六方晶 $P6_3cm$ であることが分かった。
- $RMnO_3$ 結晶における高抵抗測定を行った結果、斜方晶 $RMnO_3$ はイオン半径を小さくしていくと $GdFeO_3$ 型歪が増大し、 e_g 電子のトランスファーが減少し、活性化エネルギー(CT ギャップ)が増大していくことが分かった。六方晶 $RMnO_3$ はイオン半径を小さくしていくと活性化エネルギーは斜方晶 $RMnO_3$ とは逆に小さくなることが分かった。
- $RMnO_3$ 結晶における複素誘電率の周波数依存性を測定した結果、斜方晶 $RMnO_3$ の c 軸($Pbnm$ setting)にのみ誘電分散が存在することが分かった。また、その誘電分散

をコール・コールの緩和式によってカーブフィットし誘電緩和時間を見積もった結果、イオン半径を小さくしていくにつれて、低温に向かうにつれて、緩和時間が長くなることから、局在が強くなっていくことが分かった。さらに、その誘電緩和時間は反強磁性転移温度 T_N においてその傾きが変化した。

- 斜方晶 $R\text{MnO}_3$ 結晶における複素誘電率の温度依存性を測定した結果、すでに報告されているそれぞれの磁気転移温度(T_N 、 T_{IC} 、 T_{lock})において Nd~Tb は誘電異常を示すことが分かった。
- SmMnO_3 、 EuMnO_3 、 GdMnO_3 の反強磁性転移温度 T_N における誘電異常は異方性があり、 a 軸の誘電率は減少し、 b 軸はほとんど変化せず、 c 軸は SmMnO_3 では変化が見えず EuMnO_3 と GdMnO_3 では誘電率が増加することが分かった。また、 EuMnO_3 と GdMnO_3 では T_N において磁歪を検出した。
- GdMnO_3 において約 12.5K に歪を伴う新たな磁気転移を発見し、焦電流測定から a 軸方向に自発分極を持ち、その自発分極が外部電場によって反転することから、その相転移は $4f$ 電子である Gd スピンの磁気秩序に起因する強誘電転移であることが分かった。その自発分極の大きさから間接型強誘電転移といえる。また、外部磁場を印加することにより誘電性が変化し、さらに、その外部磁場印加方向によって振る舞いが異なることが分かった。
- 既に報告されている TbMnO_3 にも外部磁場印加方向依存性があることが分かった。また、圧力効果などから GdMnO_3 と TbMnO_3 の強誘電性の違いを明らかにした。
- 六方晶 $R\text{MnO}_3$ 結晶においても反強磁性転移温度 T_N で誘電異常を観測した。その T_N はイオン半径を小さくしていくにつれて、高温側にシフトすることが分かった。

第6章 まとめと今後の課題

6.1 まとめ

本研究の目的から実験を通して、明らかになったことをもう一度まとめる。

- ・ 誘電性から $RMnO_3$ における電子物性の R サイト依存性を調べた。

誘電率の周波数依存性から

斜方晶 $RMnO_3$ 結晶は R サイトのイオン半径を小さくしていくことにより、誘電緩和時間が増大することが分かった。それらの温度依存性は低温に向かうにつれて誘電緩和時間は増大し、磁気転移温度でその傾きが変化する。それらの変化は $GdFeO_3$ 型歪が増大し e_g 電子のトランスファーが減少しより局在の強度が増すと考えられる。つまり、イオン半径を小さくすることにより絶縁体(誘電体)的な性質が増す。また、磁気転移温度によって、その局在の強さが減少する。

誘電率の温度依存性から

斜方晶 $RMnO_3$ 結晶($R=Nd\sim Tb$)は磁気転移温度で異方的な誘電異常が見られることが分かった。 $GdMnO_3$ において $6\sim 12.5K$ において T_N 以外の誘電異常を観測し、 $12.5K$ 以下において自発分極を見出し、強誘電相であることを発見した。さらに、その強誘電性は既に報告されている $TbMnO_3$ の強誘電性とは異なることを磁化測定、格子歪測定、圧力下での誘電率測定から見出した。

- ・ 誘電性と磁性の交差相関を調べた。

外部磁場下における誘電率の温度依存性から

$SmMnO_3$ や $EuMnO_3$ 、 $GdMnO_3$ は磁化が最も大きくなる軸方向に外部磁場を印加することにより、 T_N における誘電異常が最も高温側にシフトする。また、シフトする温度はイオン半径が小さく($GdFeO_3$ 型歪が大きく)なるにしたがって、大きくなる。つまり、よりスピン・フラストレートを持つ磁性になると誘電性との相関が強くなると考えられる。 $GdMnO_3$ の強誘電相は Mn の反平行スピンが向いている方向(磁化容易軸、 b 軸)に外部磁場を印加したときは T_C^F が高温側にシフトし、強誘電相が増強する。しかし、それに垂直な方向(a 、 c 軸)に外部磁場を印加すると強誘電相は消失する。同じく $GdMnO_3$ における反強磁性転移付近の誘電率の大きなピークは外部磁場印加方向依存性を持つことから、スピンと誘電性との相関があると考えられる。

誘電率および自発分極の外部磁場依存性から

GdMnO₃における自発分極の *c* 軸方向に外部磁場を印加した磁場依存性と同一方向に外部磁場印加した磁化の磁場依存性を比較したときに、自発分極が消失する磁場とスピン・フロップする磁場が一致するため、Dzyaloshinsky-守谷の効果による Mn のスピン・キャンと、その Mn スピンと 4*f* 電子である Gd スピンの反強磁性的な磁気秩序状態が強誘電相を発現させる磁気状態であると考えられる。Gd スピンがスピン・フロップしてしまうとその磁気状態が壊れて、自発分極も消失すると予想できる。また、TbMnO₃における分極フロップは Tb スピンの反転に起因していると考えられていることから、イオン半径の小さい(GdFeO₃ 型歪の大きい)(スピン・フラストレートの大きい)RMnO₃ は *f-d* 効果によってその強誘電性が変化するといえる。さらに、局在電子系と局在スピン系との間の効果と考えられる Magnetocapacitance は巨大な数値(最大 68%)を示す。これらの実験結果から、誘電性と磁性の強い交差相関を示唆することが出来る。しかし、その明確なメカニズムを解く答えを得るためには次に示す課題をつめていく必要がある。

6.2 今後の課題

- ・ 誘電性をほぼ決定する結晶格子の温度変化を調べるために低温での粉末 X 線構造解析をする。
- ・ EuMnO₃ の *a* 軸における約 27K や 8T の外部磁場下で現れる約 80K の小さなピークなどの不明確な誘電異常を明らかにする。
- ・ GdMnO₃ に Ca などのキャリアをドーブしたときの強誘電相を調べる。
- ・ バンド幅を制御し、より複雑な不整合相での誘電性を調べる。
- ・ 強誘電体が示す *P-E* ヒステリシス曲線を描けるような測定系の立ち上げ。

参考文献

- [1] G. H. Jonker and J. H. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [2] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [3] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [5] 大木義路, 「誘電体物性」, 培風館.
- [4] 「誘電体现象論」, 電気学会.
- [6] 中村輝太郎, 「強誘電体と構造相転移」, 裳華房.
- [7] 泉富士夫, リートベルト解析システム REITAN 使用手引書, 説明書番号 MJ201UR1.
- [8] インピーダンス測定ハンドブック, (Agilent Technologies).
- [9] 矢野紳一, 喜多保夫, 「電気物性測定法の原理と応用の新展開」, 東レリサーチセンター.
- [10] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000).
- [11] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **67**,180401(R) (2003).
- [12] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **64**,104419 (2001).
- [13] H. Sugie, N. Iwata, and K. Kohn, *J. Phy. Soc. Jpn.* **71**, 1558 (2002).
- [14] Z. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **56**, 2623 (1997).
- [15] Y. Koyata, H. Nakamura, N. Iwata, A. Inomata, and K. Kohn, *J. Phy. Soc. Jpn.* **65**,1383 (1995).
- [16] A. Inomata and K. Kohn, *J. Phys. C: Condens. Matter.* **8**, 2673 (1996).
- [17] T. Katsufuji, H. Takagi, *Phys. Rev. B* **64**,054415 (2001).
- [18] G. Lames, A. P. Ramirez, C. M. Varma, and M. A. Subramanian, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 257208 (2003).
- [19] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **68**, 060403(R) (2003).
- [20] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55-58 (2003).
- [21] A. Moreira dos Santos, S. Parashar, A. R. Raju, Y. S. Zhao, A. K. Cheetham, and C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* **122**, 49 (2002).
- [22] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare. N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science* **299**, 1719 (2003).
- [23] 朝光敦, *固体物理* **32**, 258 (1997).

- [24] A. Munoz, M. T. Casais, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, J. L. Martinez, and M. T. Fernandez-Diaz, *Inorg. Chem.* **40**, 1020 (2001).
- [25] 下村晋, *固体物理*, **31**, 1 (1996).
- [26] S. Sawada, Y. Shiroishi, A. Yamamoto, M. Takashige, and M. Matsuo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 2099 (1977).
- [27] K. Aiki, K. Fukuda, and O. Matumura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, 1064 (1969).
- [28] J. E. Bouree and J. Hammann, *J. Phys.* **36**, 391 (1975).
- [29] R. Bidaux, J. E. Bouree, and J. Hammann, *J. Phys.* **36**, 803 (1975).
- [30] H. W. Brinks, H. Fjellvag, and A. Kjekshus, *J. Solid. State. Chem.* **129**, 334 (1997).
- [31] S. Yamada, T. Arima, and K. Takita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3701 (1999).
- [32] J. Hemberger, S. Lobina, H. A. Krug von Nidda, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and A. Loidl, *cond-mat*, 0311249 (2003).
- [33] S. Ishihara, private communication.
- [34] 木村剛, *固体物理*, **39**, 175 (2004).
- [35] N. Iwata, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3318 (1998).
- [36] B. A. ストルコフ, A. P. レヴァニューク, 「強誘電体物理入門」, 疋田朋幸 訳, 吉岡書店.

謝辞

本研究を遂行するにあたって、たくさんの方々にお世話になりました。

指導教官である桑原英樹先生には学部・大学院の3年間辛抱強くご指導して下さい、心から感謝しております。桑原先生には本当に多くのことを教えていただきました。物理学に関することはもとより、私の進路に関することにも助言を頂きましたこと、またすばらしい研究環境を与えて頂きましたこと深く感謝いたします。

研究室の先輩である廣部康宏さんには、多くの助言を頂いたこと、特に誘電率測定系を立ち上げる際には測定プログラムや測定装置のことを事細かに教えて頂き、大変感謝しております。野田耕平さんには本論文を作成するにあたり大変重要な実験を手伝って頂いたこと、貴重な助言を頂きましたこと大変感謝しております。芦川靖洋さんには、実験装置の使用方法など、何も知らない私に研究室全般におけることを教えて頂き感謝しております。柿島彩さんには学会発表の仕方などの大変貴重な助言を頂き、ありがとうございました。

また、研究室の後輩である藤波毅君、久保圭展君、宮下裕輔君、中村繁君、平川基城君、井川公孝君、小山雄也君、中原正道君にも大変お世話になりました。特に、中村君にはストレインゲージによる歪測定、平川君には詳細な X 線結晶構造解析、小山君には圧力中での誘電率測定などの本論文の実験をともに行って頂き大変感謝しております。

同輩の小玉修平君、石黒正人君とはともに研究室に入り、実験を通じて苦労や喜びを分かち合えることが出来ました。ありがとうございました。特に小玉君とは修士課程での2年間を一緒に研究室で過ごしました。小玉君のおかげで数々の苦難を乗り越えることができました。本当に感謝しています。

お茶の水女子大学古川はづき助教授および永田貴志先生には SQUID のマシンタイムを調節していただき誠に感謝しております。ありがとうございました。

慶応大学田島研究室の下村晋先生には、本研究に関する大変貴重な助言を頂き大変感謝しております。

産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター十倉研究グループの富岡泰秀先生には3月上旬のお忙しい中 PPMS のマシンタイムを調節して頂き、誠にありがとうございました。

佐藤さんを始めとする、クルップホールの皆さんには、装置作製に関してお世話になりました。ありがとうございました。

最後にこの3年間、学部・大学院での研究生生活を支えて下さった家族や友人に心から感謝します。