

2004年度修士論文

$R\text{MnO}_3$ 結晶における反強磁性強誘電相の
化学圧力および磁場制御

理工学研究科 物理学専攻
博士前期課程
物質科学研究室
B0376005 中村 繁

2005年2月7日

目次

第1章 序論	4
1.1 緒言	4
1.2 本論文の構成	5
第2章 ペロブスカイト型構造の基礎物性	6
2.1 強相関電子系	6
2.2 ペロブスカイト型マンガン酸化物	7
2.2.1 結晶構造	7
2.2.2 Mnの電子構造	8
2.2.3 LaMnO_3 の軌道秩序と磁気秩序	9
2.3 強磁性相および反強磁性相の発現	10
2.3.1 2重交換相互作用	10
2.3.2 超交換相互作用	12
2.4 電子物性制御	13
2.4.1 一電子バンド幅制御(化学圧力制御)	13
2.4.2 バンドフィリング制御	13
第3章 誘電体	15
3.1 誘電体	15
3.1.1 誘電体とは	15
3.1.2 誘電体内の巨視的な電場	15
3.1.3 局所電場	16
3.1.4 比誘電率	18
3.1.5 誘電分極, 電気感受率, 分極率	18
3.1.6 誘電分極の種類	20
3.1.7 誘電分散	21
3.2 強誘電体	22
3.2.1 強誘電体	22
3.2.2 自発電気分極と結晶の対称性	23
3.2.3 点群(結晶族)と強誘電性	24
3.3 相転移	24
3.3.1 構造相転移	24
3.3.2 秩序変数	25
3.3.3 いろいろな構造相転移	25

3.3.4	一次相転移と二次相転移	27
3.3.5	秩序無秩序型と変位型	28
第4章	実験方法	29
4.1	単結晶作製	29
4.1.1	焼結棒作製	29
4.1.2	結晶成長	30
4.2	結晶構造評価	31
4.2.1	粉末 X 線リートベルト構造解析	31
4.2.2	背面反射ラウエ法	34
4.2.3	結晶方位の確認	36
4.3	物性測定	37
4.3.1	交流複素誘電率測定	37
4.3.2	焦電流測定	40
4.3.3	格子歪測定	42
4.3.4	磁化測定	44
第5章	研究背景	45
5.1	交差相関係物質	45
5.2	マルチフェロイクスにおける最近の研究	46
5.2.1	強磁性強誘電体 BiMnO_3	46
5.2.2	六方晶反強磁性強誘電体	47
5.2.3	量子常誘電体 EuTiO_3	47
5.2.4	斜方晶マンガン酸化物 $R\text{Mn}_2\text{O}_5$	48
5.3	$R\text{MnO}_3$ 結晶における誘電特性	50
5.3.1	$R\text{MnO}_3$ の磁気構造	50
5.3.2	TbMnO_3 における強誘電分極の外部磁場制御	53
第6章	実験結果	57
6.1	GdMnO_3	58
6.1.1	ゼロ磁場下	58
6.1.2	外部磁場下	60
6.1.3	磁気電子相図	69
6.1.4	GdMnO_3 結晶のまとめ	70
6.2	TbMnO_3	71
6.2.1	ゼロ磁場下	71
6.2.2	外部磁場下	72
6.2.3	磁気電子相図	77
6.2.4	TbMnO_3 結晶のまとめ	78
6.3	GdMnO_3 と TbMnO_3 の比較	79
6.4	$\text{Gd}_{1-y}\text{Tb}_y\text{MnO}_3$ の結晶構造	81
6.4.1	ゼロ磁場下	81

	3
6.4.2 外部磁場下 (b 軸方向に外部磁場を印加したとき)	83
6.4.3 磁気電子相図	93
6.4.4 $\text{Gd}_{1-y}\text{Tb}_y\text{MnO}_3$ 結晶 ($0 \leq y \leq 1$) のまとめ	94
第 7 章 本論文のまとめ	95
7.1 まとめ	95
7.2 今後の課題	97
参考文献	98
謝辞	101

第1章 序論

1.1 緒言

複合ペロブスカイト型構造を持つ遷移金属酸化物は銅酸化物における高温超伝導やマンガン酸化物における超巨大磁気抵抗 (CMR : Colossal Magnetoresistance) 効果 [1,2](CMR 効果) に代表される新規な物性を示すことで知られている。これらの物質群は銅酸化物における高温超伝導の発見を機に現代物性科学の視点、あるいは応用的視点から見直され精力的に研究がなされている。物性科学という視点から見たとき、ペロブスカイト型遷移金属酸化物は化学的な固溶に対して堅牢で結晶構造を崩すことがなく元素置換できることから、遷移金属の $3d$ バンドのバンド幅の制御 (一電子バンド幅制御) や $3d$ バンドの占有電子数の制御 (フィリング制御) をすることができ、系統的な実験データの集積に適した系といえる。それゆえいわゆる強相関電子系におけるスピン・電荷・軌道秩序、金属-絶縁体転移など強相関電子物性の舞台として重要な役割を果たしている。また、本研究で注目したペロブスカイト型酸化物であるマンガン酸化物は強磁性転移温度近傍で外部磁場の印加により電気抵抗率が数桁にも及ぶ減少 (CMR 効果) を示すことから注目を浴び、高密度・高速の磁気記録・再生における次世代の MR ヘッドや不揮発性と高速記録を両立する MRAM (Magnetic Random Access Memory) などの材料として応用面でも期待されている。

このようなマンガン酸化物における CMR 効果は、磁性と遍歴伝導電子との結合に起因する様々な興味深い現象の一つであり、伝導電子を局在スピンを通して磁場制御しているのとらえることもできる。また、伝導電子系を局在電子系に置き換えても同様の効果が期待される。それはマンガン酸化物絶縁体において、誘電特性が磁気相転移と強く相関する、言い換えると誘電性と磁性が強く結合することから、誘電率や自発電気分極を磁場制御できるということである。このような磁場 H - 電気分極 P , 電場 E - 強磁性磁化 M といった自明でない非対角的に結合した示強・示量変数をもつ物質は、従来とは異なる新しい物性・機能を出現させる可能性を秘めている。例えば、(反) 強磁性と強誘電性の両方を併せ持つ系 (交差相関物質¹, マルチフェロイクス) において新しい巨大な電気・磁気・光学応答などが期待され、磁場による強誘電性電気分極の制御や電場による強磁性磁化の制御などが注目されている。その一例として、希土類マンガン酸化物 ($RMnO_3$, RMn_2O_5) における電気磁気 (ME : Magnetoelectric) 効果などが挙げられ、近年精力的に研究がなされている [3-13]。このような交差相関物性に注目し、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、最近注目を浴びている交差相関物質であるマンガン酸化物を研究対象として磁場下誘電率測定等の研究からその新規物性を明らかにすることを本研究の主眼とした。

¹5.1 で詳しく説明する

1.2 本論文の構成

- 第2章では、本研究で取り扱う物質の基礎物性について簡単に説明する。
- 第3章では、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。
- 第4章では、本研究において実際に用いた実験方法について述べる。
- 第5章では、最近の交差相関を示す物質の基礎物性について述べる。
- 第6章では、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。
- 第7章では、本研究を通してのまとめと今後の課題を述べる。

第2章 ペロブスカイト型構造の基礎物性

2.1 強相関電子系

金属中の電子はふつう自由に動き回る自由電子モデルで説明できる。しかし遷移金属や希土類金属の化合物では、固体中の多数の電子が互いに強い相互作用を及ぼしあいながら存在している。このような電子間のクーロン相互作用が強く効いてくる系のことを強相関電子系と呼び、この系では電子の持つスピン・電荷・軌道の3つの自由度が結晶の中で結合することによって非常に興味深い物性面を示すことから注目を集めている。強相関電子系の代表として電気抵抗がゼロになる銅酸化物高温超伝導や外部磁場によって抵抗が大きく減少する超巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物が知られている。これらの強相関電子系では、温度変化はもとより、電場、磁場、応力、光といった外部からの刺激に対しても大きな応答を示す。そのため、そのような現象を起こすメカニズムを物理的に解明し、その物性を外部からの刺激で制御することができれば、まったく新しいエレクトロニクス分野が誕生することが期待され、応用面でも盛んに研究がなされている。

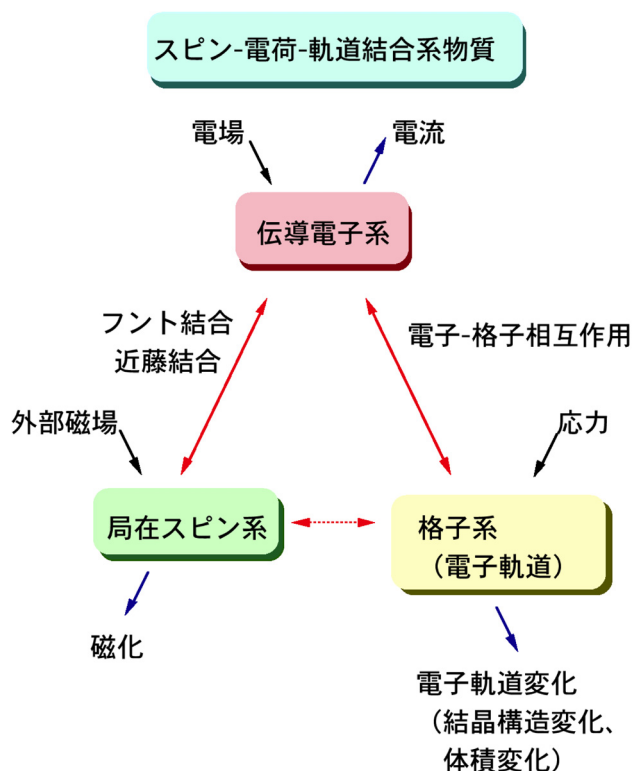


図 2.1: 強相関電子系

2.2 ペロブスカイト型マンガン酸化物

ここでは、本研究で対象としたペロブスカイト型マンガン酸化物の基礎物性について述べる。

2.2.1 結晶構造

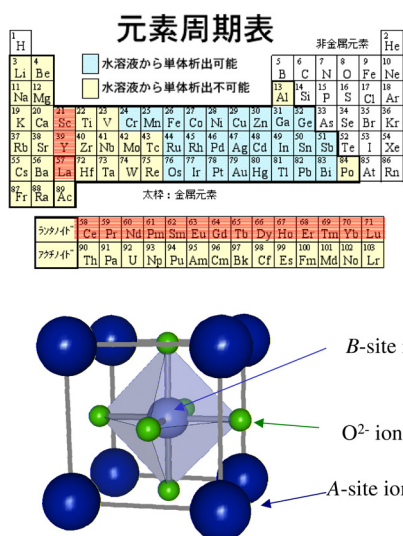


図 2.2: 元素周期表 (赤の領域は希土類元素(注 1))(上) 単純ペロブスカイト構造 (立方晶 $Pm\bar{3}m$)(下)

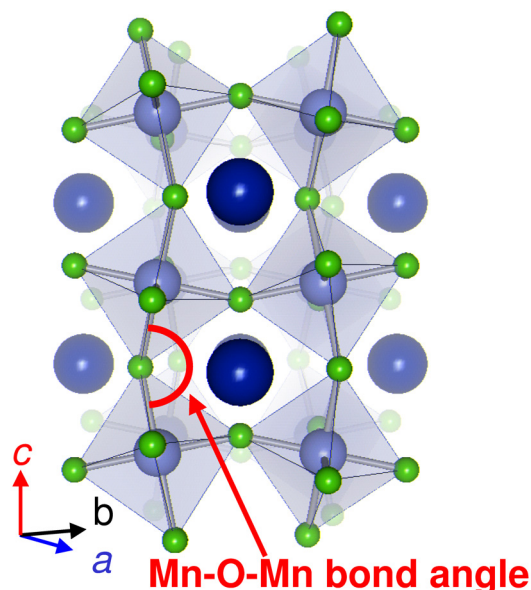


図 2.3: 歪を持ったペロブスカイト構造 (斜方晶 $Pbnm$)

はじめに、ペロブスカイト構造について述べる。ペロブスカイト構造は ABX_3 の化学組成式で表され、A サイトにアルカリ土類イオン、アルカリイオンおよび希土類イオン、また、X サイトにフッ素、塩素イオンや酸素イオンなどをとるのが典型的である。B サイトにおいては A や X の電荷にも依存してその種類はきわめて幅広い。今回の研究対象である物質はペロブスカイト型希土類マンガン酸化物であり、A サイトが希土類イオン (R イオン¹)、B サイトが Mn イオン、X サイトが酸素イオンで構成されている。まず始めに、本研究の対象物質であるペロブスカイト型マンガン酸化物 $RMnO_3$ の結晶構造を説明する [1]。ペロブスカイト型マンガン酸化物の結晶構造は、図 2.2 に示すような 6 個の O^{2-} イオンからなる八面体の中心に Mn^{3+} イオンが配置された MnO_6 八面体ユニットがその O^{2-} イオンを共有するように 3 次元的なネットワークを形成している。一方、希土類イオンは、このネットワークの隙間を埋めるように配置されており、Mn イオンの価数を決める役割もある。この系では、磁性の担い手である Mn のスピン、電荷、軌道の秩序が物性に重要な役割を果たし、A サイトに入る希土類イオンもその物性に大きな影響を与える。この希土類イオンをイオン半径の異なる他の希土類イオンに置換しても MnO_6 八面

¹rare earth : 図 2.2 の上図に示すように周期律表の III A 族の Sc(原子番号 21), Y(同 39), およびランタノイド (同 57~71) の La~Lu を総称したものであり、最初にまれな鉱物から発見されたことから名づけられた。

体ネットワーク自体を直接的には破壊しない。また、実際には希土類イオンはそのネットワーク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、図 2.3 に示すような 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、単位胞が図 2.2 に示したような単純ペロブスカイト型構造 (立方晶 $Pm\bar{3}m$) から図 2.3 のような歪みを持ったペロブスカイト型構造 (斜方晶 $Pbnm$) になる。この様な歪は GdFeO_3 で顕著に観測されることから GdFeO_3 型歪 (斜方晶歪) とも呼ばれている。

2.2.2 Mn の電子構造

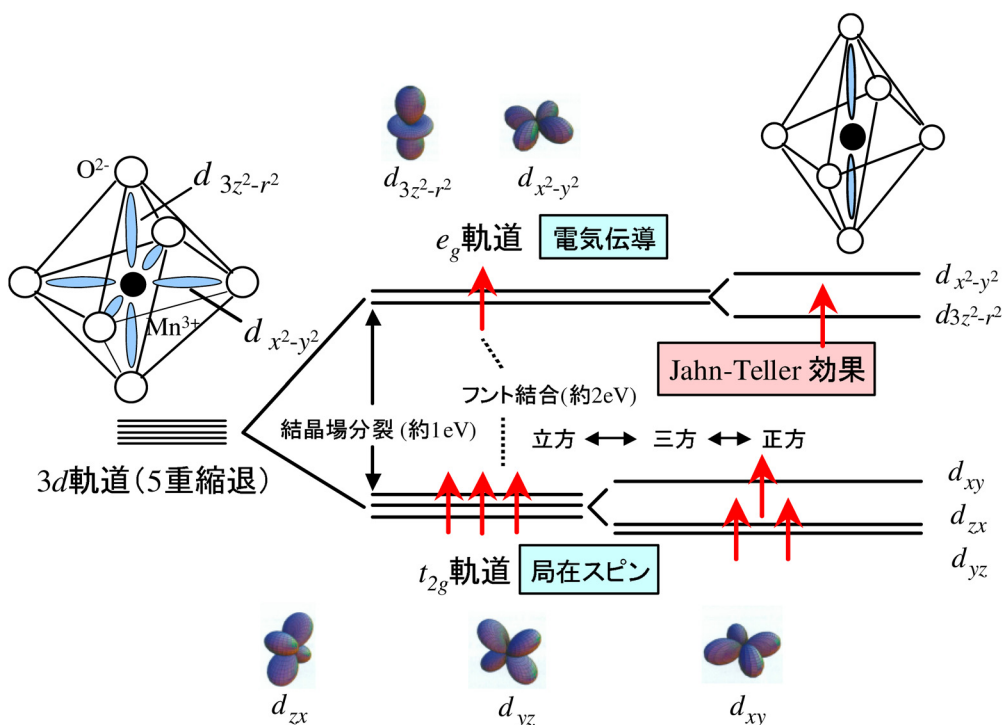


図 2.4: $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ イオンの 3d 軌道の電子状態の模式図

Mn の原子番号は 25 番なので、電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^5(4s)^2$ である。ペロブスカイトマンガン酸化物の Mn は、 Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオンの電子状態で存在し、それぞれの電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^4$ 、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^3$ となっている。ペロブスカイト型マンガン酸化物 RMnO_3 における Mn は、4 個の 3d 電子を持つ Mn^{3+} イオンとなっている。この Mn^{3+} の電子構造を説明するために、典型的なペロブスカイト型マンガン酸化物であり、基礎物性がよく知られている LaMnO_3 ² を考え、その電子状態について説明する。 Mn^{3+} は図 2.4 の左上に示しているように 6 個の O^{2-} イオンで囲まれている。結晶場がない球対称場のとき、3d 軌道は 5 重縮退³しているが、 O^{2-} イオンの作る結晶電場によってその縮退が解け、 O^{2-} イオンの方向を避けるような 3 重縮退し

²La は 4f 電子を持たずイオン半径が大きい。

³スピンの自由度を考えると、合計 10 個の電子を収容できる。

た t_{2g} 軌道 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) と、 O^{2-} イオンの方向に伸びた 2 重縮退した e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$) に $10Dq$ (=約 1eV) 程度の幅で分裂する (結晶場分裂)。通常、3d 遷移金属イオンの場合、結晶場分裂 (約 1eV) に比べてフント結合 (約 2eV) の方がエネルギーが大きいのでフントの規則に従う。そのため、4つの 3d 電子は図 2.4 のように詰まっていく。そのため、 Mn^{3+} イオンの電子配置は $3d^4:t_{2g}^3e_g^1$ であり、スピン量子数は $S=2$ の高スピン状態をとる⁴。 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、 $S = 3/2$ 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 軌道と強く混成しているため、電子が Mn サイト間のホッピング過程を通して遍歴性を持つことにより、主にこの e_g 電子が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モット絶縁体 ($T_N=150K$) である。

2.2.3 $LaMnO_3$ の軌道秩序と磁気秩序

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、図 2.4 の右上に示すように MnO_6 八面体がさらに歪み縮退が解け、さらに 2 つの軌道に分裂しエネルギーが低い軌道に電子が入る。このような、結晶場の対称性を落とすような電子-格子効果をヤーン・テラー効果⁵という。軌道の自由度について説明すると、 $LaMnO_3$ では図 2.5 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 $3y^2-r^2$ 軌道) 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できています。ここで、 e_g 軌道の 2 つの自由度を擬スピンの上向き、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 A 型 (層状) 反強磁性、軌道秩序状態は面内では反強性、面間では強性に配列されており、磁

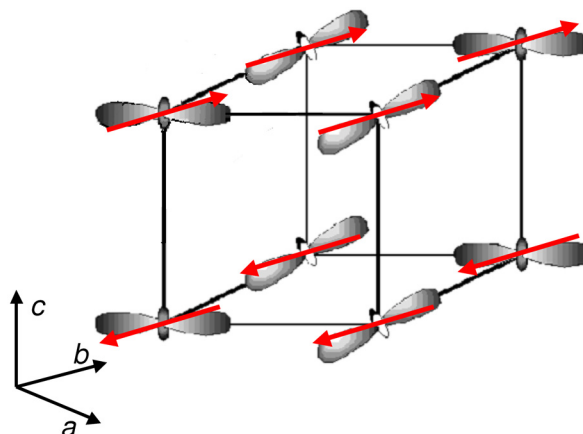


図 2.5: $LaMnO_3$ の軌道秩序と磁気秩序 (空間群: $Pbnm$)

⁴フントの規則とは、 p 軌道、 d 軌道、 f 軌道などの 2 個以上の電子を配置するとき、全スピン角運動量子数 S および全軌道角運動量子数 L が最大になるような電子配置にする規則である。全角運動量子数 J は、 p 軌道、 d 軌道、 f 軌道に位置する電子の個数によって決まり、その電子の数が半数以上のときは $J=S+L$ であり、半数以下のときは $J=|S-L|$ である。結晶場中の 3d 電子の L は凍結しており ($L=0$)、 S のみを考慮に入れればよい。

⁵ヤーン・テラー効果 (Jahn-Teller effect) とは、対称性の高い分子が歪むことによってその対称性が低下し、エネルギーを下げる効果のことで、この効果によって電子状態の縮退が解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。本来の場合、図 2.4 の右上に示すように MnO_6 正八面体が z 軸方向に伸びた菱面体に歪み、 e_g 電子のクーロン反発力が弱い $3z^2-r^2$ 軌道の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。

気構造でいうところのいわゆるC型(鎖状)反強磁性構造のように秩序化している [14]。

2.3 強磁性相および反強磁性相の発現

ペロブスカイト型マンガン酸化物における強磁性相および反強磁性相の発現は、Mn イオン間の2つの相互作用に起因している。1つは e_g 伝導電子を介した強磁性的相互作用(二重交換相互作用)であり、もう1つは t_{2g} 局在スピン間の反強磁性的相互作用(超交換相互作用)である。ここでは、この2つの相互作用について説明する。

2.3.1 2重交換相互作用

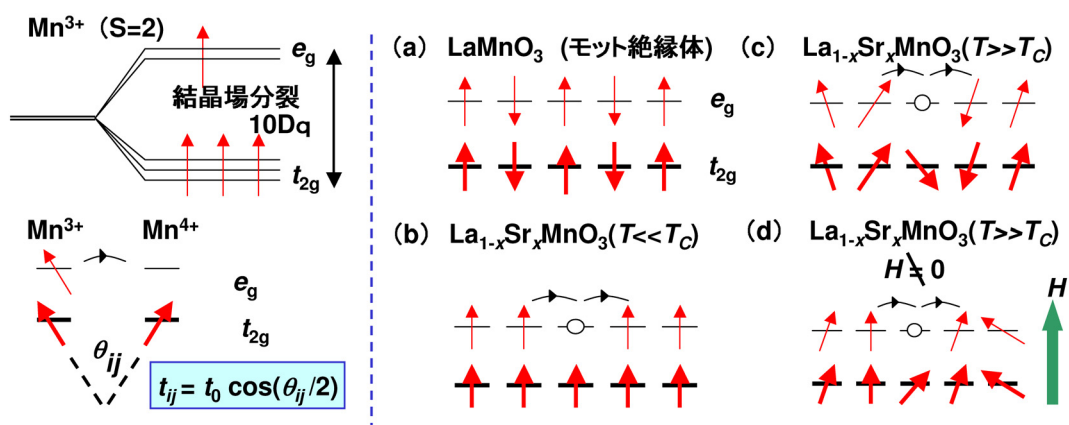


図 2.6: 左上は Mn^{3+} イオンの結晶場分裂、左下は Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオン間の電子の移動の概念図とトランスファー積分の表式(本文参照)。右は2重交換相互作用と巨大磁気抵抗効果の説明: 母物質の $LaMnO_3$ (a) にホール (e_g 軌道) をドーピングすると強磁性相が出現する (b)。強磁性転移温度 (T_C) 以上ではスピんに揺らぎや乱れが生じ e_g 電子(ホール)のトランスファーが減少する (c)。磁場により乱れが修復され電気抵抗が減少する (d)。

まず二重交換相互作用について、ペロブスカイト型マンガン酸化物の母物質の一つである $LaMnO_3$ を用いて考える。 $LaMnO_3$ においては e_g 電子が各マンガンサイトに1個ずつあり、同一サイト上での強相関効果⁶(オンサイトクーロン相互作用)により各サイト上に局在しているためモット絶縁体となる。また、局在した e_g 電子のスピんと t_{2g} 局在スピン ($S = 3/2$) が一緒になり $S = 2$ を形成した反強磁性状態となっている(図 2.6 (a))。この $LaMnO_3$ に対し La^{3+} イオンを Sr^{2+} イオンで置換する⁷とホールを導入することができ、電子は伝導性を持つようになる。これは Sr^{2+} イオンの置換により e_g 軌道にホールが導入されると強いオンサイトクーロン相互作用が弱められ、導入されたホールは自身の運動エネルギーを稼ぐためにサイト間を飛びまわろうとするためである(図 2.6 (b))。このとき、強いフント結合(強磁性的結合)により局在スピンと伝導スピンの向きが同じであれば電子の飛び移りが許されないため、伝導電子が遍歴することで局在スピンは強磁性的に揃えられる。これがペロブスカイト型マンガン酸化物における強磁性金属相発現のシナリオで

⁶強いクーロン相互作用により、電子が強く互いを避けあう効果。

⁷バンドフィリング制御。

あり、2重交換相互作用と呼ばれている [15–17]。このような考え方は Zener [15] によって提案され、2重交換模型 (強磁性結合を持つ近藤格子模型) と呼ばれる次に簡潔にまとめられる。

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + \text{h.c.}) - J_H \sum_i \sigma_i \cdot S_i \quad (2.1)$$

ここで右辺の第1項は伝導を担う e_g 電子の隣接 Mn サイト間のホッピング過程 (t は飛び移り積分) を表し、第二項は Mn サイト内の e_g 電子のスピン (σ_i) と t_{2g} 局在スピン (S_i) 間のフント結合 (J_H) を表している。また1電子バンド幅 W はトランスファー積分 t を用いて $W = 2zt$ で表すことができる (z : 配位数)。一般的にマンガン酸化物では $J_H > W$ となり、 e_g 伝導電子は t_{2g} 局在スピンと強く結合していることになる。

巨大磁気抵抗効果

ここでは、ペロブスカイト型マンガン酸化物の強磁性転移温度 T_C 近傍で観測される巨大磁気抵抗効果について述べる。この巨大磁気抵抗効果は 2.3.1 で述べた2重交換相互作用によって説明できる。そのシナリオを説明するために、2重交換模型からスタートする。電子 (ホール) の隣接サイトへの飛び移り易さを表すトランスファー t_{ij} ⁸ は、次式のように表すことができる [16]。

$$t_{ij} = t_0 \cos(\theta_{ij}/2) \quad (2.2)$$

θ_{ij} は局在スピン間のなす相対角度を表している (図 2.6 左下参照)。ここで図 2.6 の左下に示すようなスピン間の相対角度が θ_{ij} である隣り合った Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオン間における e_g 電子の飛び移りについて考える。この式 (2.2) からわかるように θ_{ij} が 0 度に近い (強磁性的にスピンが揃う) ほど電子のトランスファーは増大し、180 度に近い (反強磁性的にスピンが揃う) ほど電子のトランスファーはゼロに近づくことがわかる。2重交換相互作用による強磁性金属を例にして考えると、常磁性状態では局在スピンはランダムな方向を向いているので電子のトランスファーは小さくなる (図 2.6 (c) 参照)。強磁性転移温度 T_C 以下の低温になるとスピンの向きが揃い始めるのでスピン散乱が減少し、トランスファーが増大し電気抵抗が減少する⁹。次に温度を下げる代わりに磁場を印加する場合を考える。強磁性転移温度近傍のスピンがランダムな方向を向いている状態に磁場を印加すると、それまでランダムな方向を向いていたスピンが磁場により強制的に磁場の方向に整列させられる (図 2.6 (d) 参照)。そのため、スピン散乱が減少し電子のトランスファーは増加する。このように理論的には磁場による電気抵抗の減少 (負の磁気抵抗効果) が期待でき、実際にこのメカニズムによる強磁性転移温度近傍での巨大な負の磁気抵抗効果が観測されている [2, 18]。これがペロブスカイト型マンガン酸化物の強磁性転移温度近傍で、巨大磁気抵抗効果が観測されるシナリオである。

特に電荷軌道整列状態 (電子が隣に動きにくい) から強磁性状態 (電子が隣に動きやすい) への転移に伴う非常に大きな磁気抵抗効果は、その値が従来のものに比べ非常に大きいことから超巨大磁気抵抗効果 (CMR) と呼ばれている。超巨大磁気抵抗効果の例として、 $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 結晶のデータを図 2.7 に示す。

⁸飛び移り積分。

⁹2重交換相互作用による強磁性金属の発現。

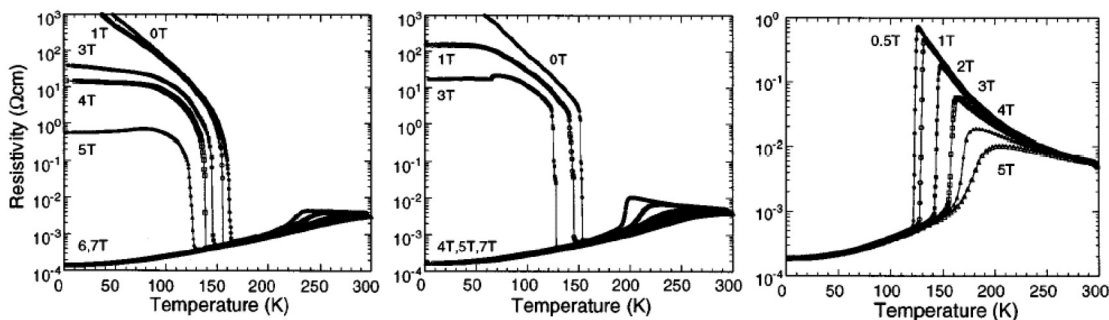


図 2.7: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{\frac{1}{2}}\text{Sr}_{\frac{1}{2}}\text{MnO}_3$ における巨大磁気抵抗効果 (左 $y=0.25$, 中 $y=0.50$, 右 $y=0.94$) [1]

2.3.2 超交換相互作用

マンガン酸化物などの遷移金属の酸化物において真中に挟まれた酸素イオンの媒介により二つの局在した遷移金属上のスピンの間に生じる磁気的な相互作用のことを超交換相互作用という。酸素イオンは遷移金属の間に位置しているが、量子力学的には相互作用が働くことが可能である。この機構は、アンダーソンの超交換相互作用と呼ばれることがある。この超交換相互作用が銅酸化物高温超伝導および巨大磁気抵抗のマンガン酸化物などの母物質の磁気的な性質を決めていることが明らかにされ、高温超伝導や巨大磁気抵抗の現象を解明するために不可欠な基本概念となっている。

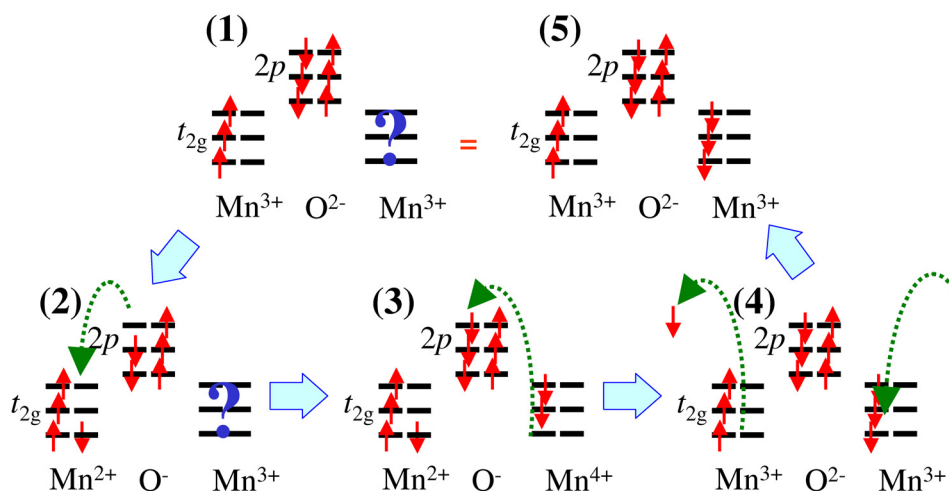


図 2.8: 超交換相互作用の概念図。

ここでは、ペロブスカイト型マンガン酸化物における交換相互作用について述べる。まず、図 2.8(1) の上に示すような $\text{Mn}^{3+}(t_{2g})-\text{O}^{2-}(2p)-\text{Mn}^{3+}(t_{2g})$ の 180° 鎖の場合を例にとって説明する。図 2.8 (1) のように各磁性イオンが 1 つずつ軌道を持っており、中間に位置している酸素イオンの $3d$ 軌道 (t_{2g}) にはすべて電子が埋まっている。このとき、図 2.8 (1) に示す下向きのスピンの左隣の Mn^{3+} の $3d$ 軌道に飛び移ると仮定する。隣の Mn^{3+} の t_{2g} 軌道に入るにはパウリの排他律により反平行スピンでなくてはならないため、左隣の Mn^{3+} の t_{2g} 軌道の電子と逆向きになる酸素イオンの $2p$ 電子が左隣の Mn^{3+} の $3d$ 軌道に入る (図 2.8 (2))。その空いた酸素イオンの $2p$ 軌道を埋めるために、右隣の Mn^{3+} の t_{2g} 軌道から電子が飛び移る (図 2.8 (3))。つまり、右隣の Mn^{3+} の t_{2g} 軌道から飛び移った電子は下向きのスピンでなければならない。そして、左隣の Mn^{3+} の t_{2g} 電子が別の酸素イオンに飛び移り、右隣の Mn^{4+} の $3d$ 軌道にまた別の酸素イオンから $2p$ 電子が飛び移る (図 2.8 (4)) こ

とにより元の状態になる。つまり、隣り合った Mn^{3+} 同士は反強磁性になる (図 2.8 (5))。このような相互作用が系全体に発生することになり、最隣接 Mn 間のスピンの結合は反強磁性的となる (図 2.8 (5))。これが酸素の $2p$ 軌道を介し隣り合う Mn イオンの t_{2g} 局在スピンの間に働く反強磁性的超交換相互作用のシナリオである。

2.4 電子物性制御

ペロブスカイト型構造は化学的な固溶に対して堅牢であり、基本的な結晶構造を崩すことなく、ホール濃度や一電子バンド幅などのパラメーターを精密に制御できる。また、物質設計を行うことで多くの自由度を容易に変化させることができる。ここでは、その方法について述べる。

2.4.1 一電子バンド幅制御 (化学圧力制御)

この章の冒頭で述べたように、ペロブスカイト型マンガン酸化物の理想形態は立方晶 (図 2.2) であるが、実際には立方晶からずれて MnO_6 の八面体が図 2.3 のように 3 次元的に歪んだ斜方晶をとることが多い。そこで理想的形態である立方晶からのズレを測る指標の一つとして許容因子 f^{10} が使われることが多い。

$$f = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_{\text{Mn}} \rangle + r_O)} \quad (2.3)$$

$\langle r_A \rangle, r_O, \langle r_{\text{Mn}} \rangle$ は、それぞれ A サイト, 酸素, Mn の平均イオン半径であり、 f が 1 に近いほど結晶構造の歪み (Mn-O-Mn の結合角 α の 180° からのズレ) が小さく理想的な立方晶に近いことを示している。

一電子バンド幅制御あるいは化学圧力制御とは、A サイトの希土類イオンを同じ価数を持ちイオン半径が異なる他の希土類イオンで置換することをいう。この置換では $r_O, \langle r_{\text{Mn}} \rangle$ は一定であり、A サイトの希土類置換によりランタノイド収縮が起こる A サイト希土類の平均イオン半径 $\langle r_A \rangle$ は変化するので、式 (2.3) から $\langle r_A \rangle$ の変化のみにより許容因子 f が変化することがわかる。つまり、ホール濃度を変化させることなく許容因子 f の値をほぼ連続的に変化させることができる。また、図 2.9 に示すように A サイト置換により許容因子 f を変化させると Mn-O-Mn の結合角 α が変化することが中性子回折実験により求められている [19]。これより許容因子 f の変化に伴いほぼ線形に結合角 α も変化していることがわかる。

2.4.2 バンドフィリング制御

バンドフィリング制御とは、A サイトの希土類イオンを価数の異なる他の元素で置換することをいう。例えば、3 価の希土類イオンを 2 価のアルカリ土類金属イオンで置換することを考える。節 2.3.1 で述べたように、 LaMnO_3 はモット絶縁体となっている (図 2.6(上))。

¹⁰tolerance factor.

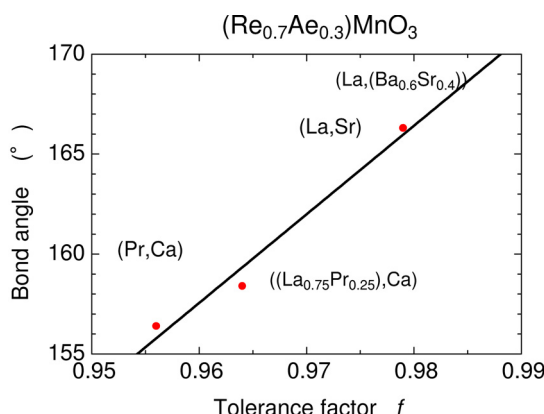


図 2.9: ペロブスカイト型マンガン酸化物 $(Re, Ae)MnO_3$ における許容因子 f と Mn-O-Mn の結合角 α の関係 [19]。ここで Re は希土類イオン、 Ae はアルカリ土類金属イオンを表す。

A サイトの La^{3+} を Sr^{2+} で置換し、バンドフィリング制御を行うことで、Mn の価数が $3+$ から $3+x$ と変化し、 e_g 軌道に電子が在しない Mn^{4+} が形成されることになる。つまり、Mn の e_g 軌道にホールが導入されることになり、ホールがキャリアとなって金属的な伝導が系に生じるようになる (図 2.6 (b))。 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 結晶では x が 0 から増大するにつれて 0.15~0.175 で絶縁体-金属転移を起こす (図 2.10)。その際に Sr^{2+} が固溶されるのは、 MnO_6 八面体がつくる隙間の A サイトであり (図 2.3)、伝導を担う Mn-O-Mn のネットワークを直接的には壊すことがないというところが大きな特徴である。ただし、希土類イオンとアルカリ土類イオンのイオン半径が異なるので、ホール濃度を変化させた場合でも許容因子 f の値は変化する。

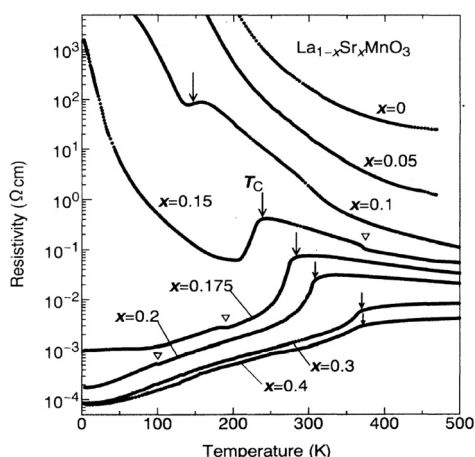


図 2.10: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.40$) 結晶における電気抵抗率の温度依存性。↓は強磁性転移温度、▽は高温菱面体晶から低温斜方晶への構造相転移温度。 $0 \leq x \leq 0.15$ 結晶は絶縁体的、 $0.175 \leq x \leq 0.40$ 結晶は金属的な伝導を示す [2]。

第3章 誘電体

この章では、本研究で注目した誘電体および強誘電体について、基礎的な事項を説明する。まず、局所電場、分極率などについて説明し、各周波数領域でどのような分極機構がはたらくかを述べる。その後、強誘電性相転移について述べ、自発電気分極、圧電性などを結晶の点群対称性と関係づけて説明する。

3.1 誘電体

3.1.1 誘電体とは

一般に結晶を電気抵抗率の大きさによって分類すると、電気抵抗率が低いほうから金属、半導体、絶縁体に分類することができる。絶縁体に外部電界を印加すると電気分極が生じる。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。身近に見られる誘電体の例として、多くのプラスチック、セラミック、マイカ(雲母)、油、不純物の全く入っていない純水などが挙げられる。誘電体はその電気絶縁性、電気分極性により、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。その例として電子機器の絶縁材料コンデンサーの電極間挿入材料や半導体素子のゲート絶縁膜などが挙げられ、また高い誘電率を有することは光学材料として極めて重要であることから、光ファイバー、レンズの光学コーティング、非線形光学素子などにも用いられている。最近では不揮発性である強誘電メモリー(FRAM: Ferroelectric Random Access Memory)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でき、以上それらの特性を詳細に述べる。

3.1.2 誘電体内の巨視的な電場

通常扱う回転楕円体の形状をもつ誘電体(回転楕円体は、球、回転円板を極限の場合として含む)では、一様な分極 P が存在するときには、一様な反電場 E_1 が誘電体内に誘起されることが知られている。したがって、巨視的電場 E は外部電場 E_0 と反電場 E_1 の和として表わされ、

$$E = E_0 + E_1 \quad (3.1)$$

となる。ここで、反電場 E_1 は一様な分極 P に抗してはたらく場として

$$E_{1i} = -\frac{N_i P_i}{\epsilon} \quad (i = x, y, z) \quad (3.2)$$

と表わされ、 ϵ, P_i, E_{1i} はそれぞれ誘電率, 楕円体の主軸方向の分極成分, 反電場成分である。また N_i は反電場係数とよばれ、試料の形状によって定まる ($N_x + N_y + N_z = 1$)。特に、球の場合には $N_x = N_y = N_z = 1/3$ となり、細長い円柱の場合には $N_x = N_y = 1/2, N_z = 0$ となり、キャパシターのような平板状の場合には $N_x = N_x = 0, N_z = 1$ となる。図 3.1 の右上に示されるように外部電場 E_0 の方向に細長い円柱状の空洞をあけてその内部の電場を測定すると、円柱状空洞の端面に生じる電荷は無視できることから、この電場は巨視的電場 E と一致する。平板状の誘電体が板に垂直な外部電場 E_0 におかれているときには、反電場は $-P/\epsilon_0$ (ϵ_0 は真空の誘電率である) となるので

$$E = E_0 - \frac{P}{\epsilon_0} \tag{3.3}$$

となる (図 3.1 の右下) が、もしこの平板状誘電体に電極をつけキャパシターのようにして電圧を印加するときには、電極上に分極電荷と逆符号の電荷が現われ反電場を打ち消してしまう。したがって、このようにして実際に誘電率を測定するような場合には巨視的電場 E は外部電場 E_0 と一致し、

$$E = E_0 \tag{3.4}$$

となる。

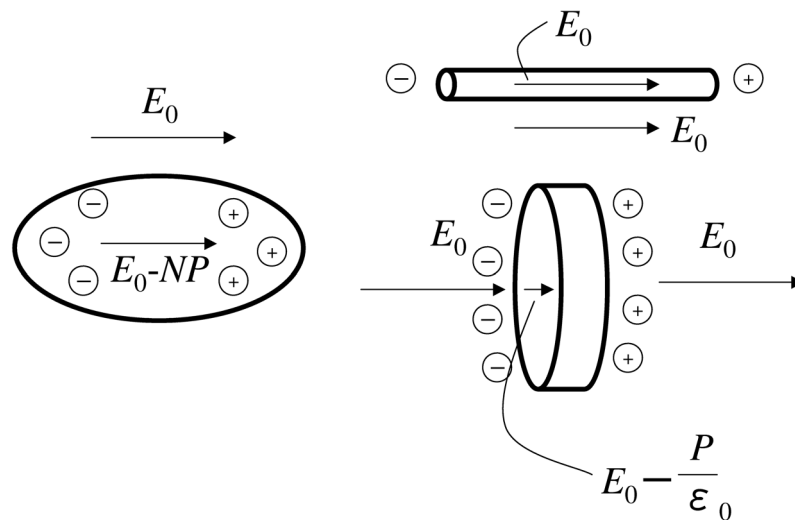


図 3.1: 反電場係数

3.1.3 局所電場

分極している誘電体において1つの原子の位置における電場 E_r は、一般には外部電場 E_0 とも巨視的電場 E とも異なる。この電場を局所電場 E_r といい、次のように表わすことができる。

$$E_r = E + E_2 + E_3 = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 \tag{3.5}$$

E_2 は考える原子のまわりに仮想的な球状空洞を考えたとき空洞の内面に生じる分極電荷による電場であり、この電場をローレンツの空洞電場という。 E_3 は空洞の内部に存在す

る原子の双極子モーメントによる電場を表している (図 3.2)。局所電場を計算するとき、仮想的な球状空洞を考えることの意義は、考える原子の近くにおいては、1 個ずつ双極子モーメントの寄与を数え上げて和をとるが、考える原子から離れたところからの双極子モーメントの寄与は連続体として積分におきかえて考えようというところにある。空洞電場 E_2 はローレンツによって計算され

$$E_2 = \frac{1}{3\epsilon_0}P \tag{3.6}$$

で与えられている。空洞内の双極子による電場 E は結晶構造に依存するが、考えている原子が単純立方格子を作っているか等方体の場合には、全て原子を互いに平行な点双極子で置きかえるものとすれば、 $E_3=0$ となる。このとき、考えている原子の場所での局所電場は

$$E_r = E + \frac{1}{3\epsilon_0}P \tag{3.7}$$

で表わされることになる。これをローレンツの式という。立方対称をもたない一般の場合にも、パラメータ γ を導入して

$$E_r = E + \gamma P \tag{3.8}$$

の形で局所電場を表わすことができる。ここで注意すべきことは、式 (3.5) で表される局所電場 E_r が反電場 E_1 を含むため誘電体の形状によることである。特に、球形の試料においては、まわりの原子が立方対称をもつような位置にある原子の局所電場は、反電場 $E_1 = (1/3\epsilon_0)P$ と空洞電場 $E_2 = (1/3\epsilon_0)P$ が打ち消し合いとなる。つまり、この場合局所電場はちょうど外から印加した電場に等しくなる。そのため、局所電場は、誘電分極を微視的に取扱うとき大切な考え方となる。

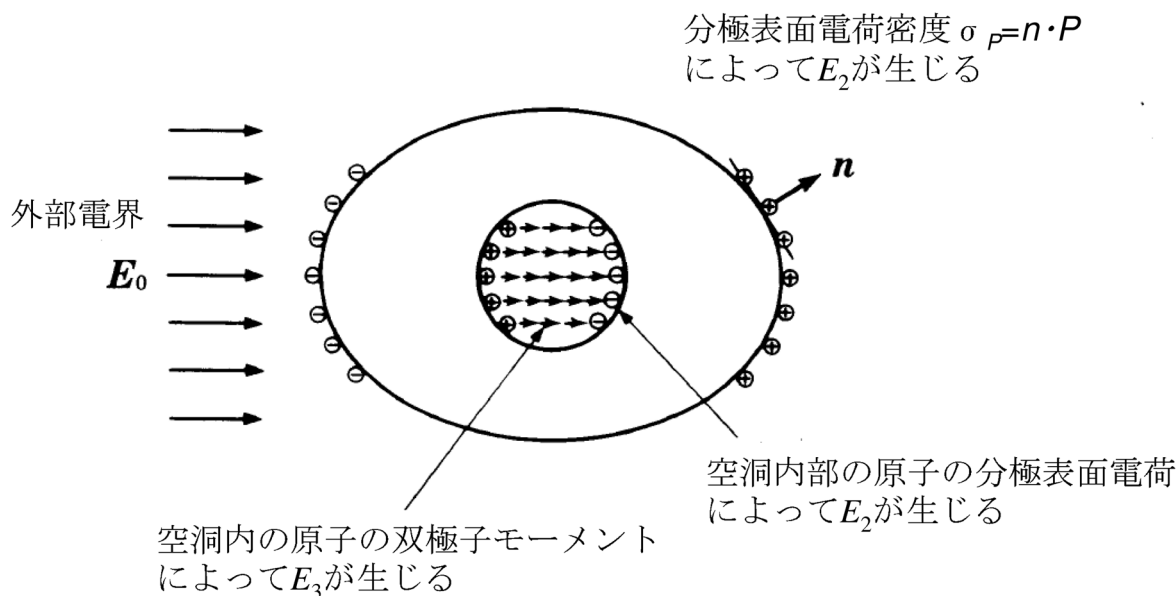


図 3.2: 局所電場 [26]

3.1.4 比誘電率

誘電体を平行平板コンデンサーと考え、静電容量を C とすると、印加直流電圧 V および電極間に蓄えられる電荷 Q は次のような関係を持っている。

$$Q = CV \tag{3.9}$$

一般に静電容量は電極の形状・寸法に依存し、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、静電容量は

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \tag{3.10}$$

となり、誘電体を真空中で置き換えた時の静電容量を C_0 とすると

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \tag{3.11}$$

となる。このときの C_0 を幾何容量といい、 ϵ_0 は真空の誘電率で

$$\epsilon_0 = 8.855 \times 10^{-12} \quad [\text{F/m}] \tag{3.12}$$

である。誘電体の誘電率と真空の誘電率との比は

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon_r \tag{3.13}$$

であり、 ϵ_r を比誘電率という。したがって、誘電率 ϵ は次元を持った物質定数であるが、比誘電率 ϵ_r は無次元量である。また、比誘電率は常に1より大きい。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 を単に誘電率と呼ぶことが多い。

3.1.5 誘電分極, 電気感受率, 分極率

絶縁体を電場の中におくと、正電荷は電場ベクトル E_0 の方向に、負電荷は反対方向に微小量変位し、物質中の原子や分子は電気双極子モーメントをもつようになる。この現象を誘電分極といい、分極する物質を誘電体という。分極している誘電体の単位体積あたりの双極子モーメントを分極 P

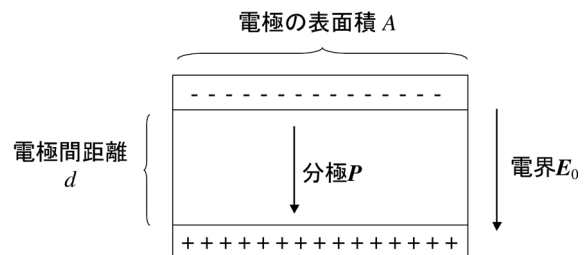


図 3.3: 分極 [27]

と定義する。一様に分布している誘電体板の表面には、分極表面電荷密度 σ_P の面電荷が現われる。 σ_P は

$$\sigma_P = n \cdot P \tag{3.14}$$

与えられる¹。分極が一様でないときは誘電体内部には、体積密度 ρ_P の電荷が現われる。 ρ_P は

$$\rho_P = -\text{div}P = -\nabla \cdot P \tag{3.15}$$

¹ n は表面の法線方向の単位ベクトルである (図 3.2 も参照)。

で与えられる。また、誘電体中の電束密度 D (電気変位ともいう)は、巨視的電場 E と分極 P を用いてSI単位系で

$$D = \varepsilon E = \varepsilon_r \varepsilon_0 E = \varepsilon_0 E + P \quad (3.16)$$

と表すことができる。式(3.16)は誘電体における分極, 電界および電束密度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、

$$\varepsilon_r - 1 = \frac{P}{\varepsilon_0 E} = \chi \quad (3.17)$$

となり、 χ を帯電率(電気感受率ともいう)という。等方性物質における誘電率 ε および帯電率 χ は、それぞれ

$$\varepsilon = \frac{D}{E} \quad \chi = \frac{P}{\varepsilon_0 E} \quad (3.18)$$

で定義されるので、誘電率と帯電率の間に

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 = \varepsilon_0(1 + \chi) \quad (3.19)$$

という関係が成り立つ。

結晶における誘電率および帯電率は2階テンソルで、

$$D_i = \varepsilon_{ik} E_k = \varepsilon_0(1 + \chi_{ik}) E_k \quad (i, k = 1, 2, 3) \quad (3.20)$$

で定義される。ここに、重複する添字々に関し自動的に加算を行う²。

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_0(1 + \chi_{ik}) \quad (3.21)$$

の関係がある。局所電場 E_r によって原子が分極し、双極子モーメント p が生じるとき

$$\alpha = \frac{p}{E_r} \quad (3.22)$$

によって定義される α^3 を原子の分極率という。何種類かの原子から成る結晶では、 j 番目の原子の単位体積あたりの数、双極子モーメント、分極率、局所電場をそれぞれ $N_j, p_j, \alpha_j, E_r(j)$ とすれば、分極 P は

$$P = \sum_j N_j p_j = \sum_j N_j \alpha_j E_r(j) \quad (3.23)$$

で表わされる。

²アインシュタインの規約。

³Mn-O-Mnの結合角の定義 α と混同しないように注意。

3.1.6 誘電分極の種類

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。これらの誘電分極のうち、電界の作用による正負電荷の変位が原因となる電子分極(図3.4参照)とイオン分極(図3.5参照)を総称して変位分極という。これに対して、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双極子分極(図3.6参照)は配向分極ともいう [21]。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が蓄積され、この分極を界面分極という。

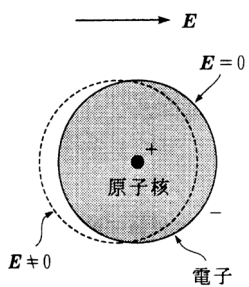


図 3.4: 電子分極 [22]

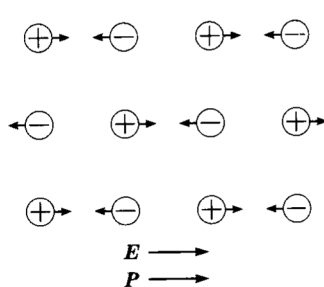


図 3.5: イオン分極 [23]

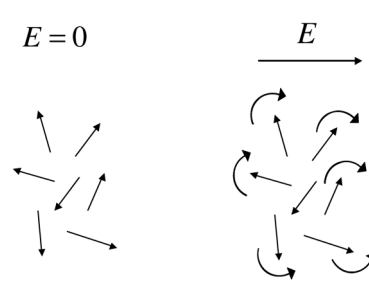


図 3.6: 双極子分極 [24]

電子分極

原子を構成する電子雲が電界の作用により、図3.4に示すように、原子核に対する相対位置を変化させることに基づく誘電分極である。

イオン分極

イオン結晶内の正および負のイオンのように、正に帯電した原子と負に帯電した原子の相対位置の変化に基づく誘電分極であり、原子分極ともいう。模式的には図3.5のように描かれる。原子は電子よりはるかに大きな質量をもっているため、原子分極の速さは電子分極より遅い。

配向分極

図3.6に示すように、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(配向する)ことに起因する誘電分極であり、双極子分極ともいう。電界が作用していないときは熱じょう乱によって無秩序な向きをとり、物質全体としての誘電分極はゼロであるが、電界が作用するときは双極子に電界の作用によって回転力が加わり、物質全体としての誘電分極をもつようになる。永久双極子モーメントをもつ分子(極性分子)の場合は電場のもとで双極子が配向する。配向分極は原子分極よりも大きな双極子が向きを変えるので、原子分極よりも時間がかかる。

3.1.7 誘電分散

物質の比誘電率は電界の周波数に依存し、その振る舞いは各誘電分極の周波数応答性の違いによって説明される。誘電体に電界を作用させたときに生じる分極は、3.1.6 で述べた電子分極、イオン分極、配向分極からなり、不均質構造をもつ場合にはさらに界面分極が加わる。

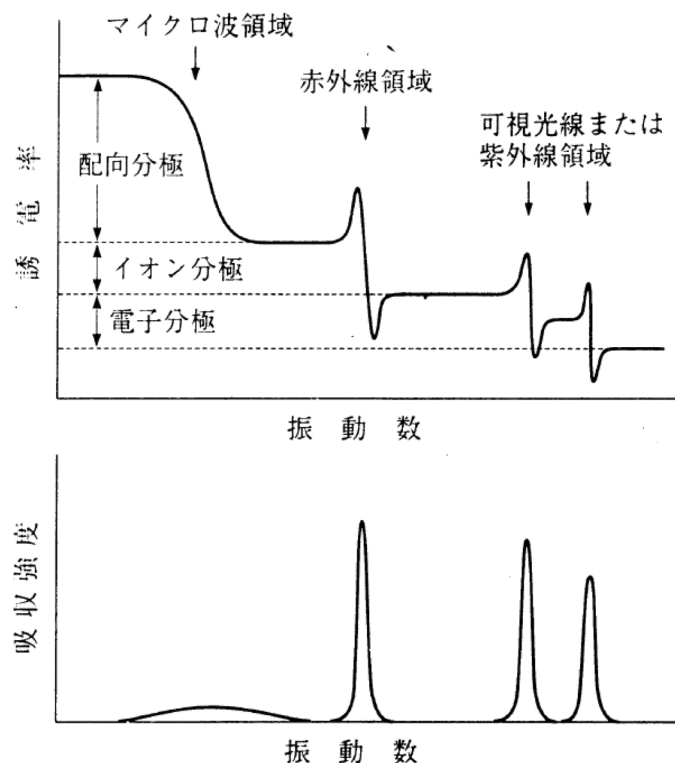


図 3.7: 誘電率(上) および誘電損失(下) の周波数依存性 [23]

物質の誘電率はこれらの誘電分極の総和で決まる。図 3.7 の上に分極率の周波数分散を概念的に示す。配向分極は低周波で生じ、 10^{10} Hz 以上で電場の変化に追従できなくなる。イオン分極は配向分極が追従しなくなった後、格子振動の周波数までの周波数領域(赤外、遠赤外領域)で現われる。可視光領域の周波数ではイオン分極も追従できなくなり、電子分極だけが存在する。周波数が上がり紫外領域になると電子に対する分散が存在し、さらに周波数が上がり紫外領域をこえると電子分極も追従もできなくなる。つまり、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。このように誘電率が周波数によって変化する現象を誘電分散という。また、格子振動による赤外、遠赤外域の分散と、電子に対する紫外領域の分散は共鳴型であり、分子の配向による UHF ないしマイクロ波領域の分散は緩和型である。一方、図 3.7 の下に示すように誘電損失率(吸収強度)は、誘電率の分散が起こる周波数領域で山型の大きな変化を示す。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失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吸収と呼んでいる。

3.2 強誘電体

3.2.1 強誘電体

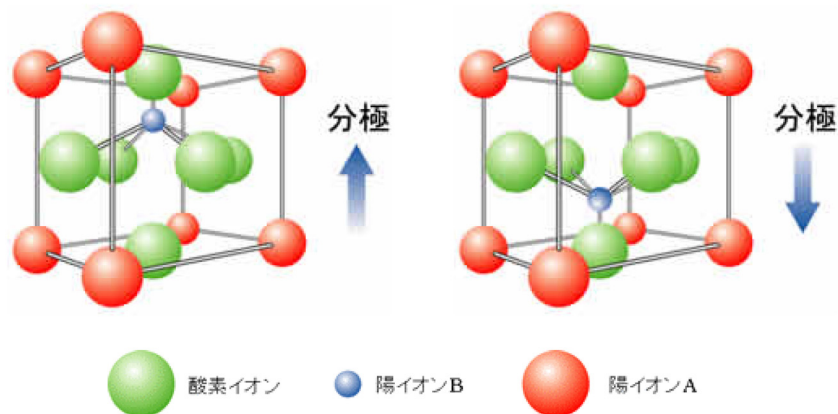


図 3.8: 強誘電体 [25]

現在多くの強誘電体が知られており、ロッシェル塩, TGS(硫酸三グリシン), KDP(燐酸二水素カリウム), チタン酸バリウムなどが代表的な強誘電体として挙げられる。一般に、強誘電体とは自発的に電気分極を持ち、外部電場によって電気分極の方向が反転するような物質であり、多くの強誘電体は、高温相(常誘電相)から自発電気分極を持つ低温相(強誘電相)に相転移を起こす。この相転移温度のことをキュリー点 T_C という。自発電気分極の反転やキュリー点の存在などは強磁性体の性質とよく似ているので、強磁性(Ferromagnetism)に対して、強誘電性(Ferroelectricity)と呼ばれている。

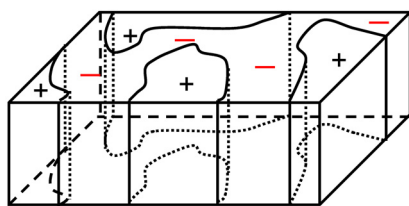


図 3.9: 分域構造

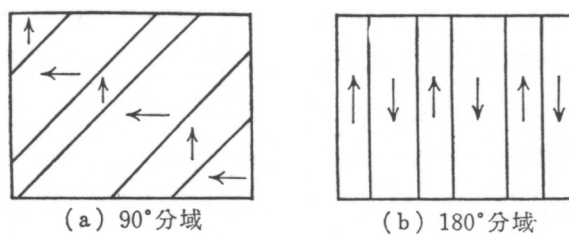


図 3.10: 強誘電体の分域構造 [24]

通常、強誘電体は電場方向に正の自発電気分極を持った領域と、負の自発電気分極を持った領域からなる双晶構造をしている(図3.9)。このような双晶構造を分域構造といい、その双晶成分を分域(domain)、その境界を分域壁(domain wall)という。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。しかし、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。そのエネルギーを少なくするために、外部電界のない状態で強誘電体は多くの分域にわかれている。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が 90° あるいは 180° の角度をなしている。そのため、結晶全体として打ち消しあうように配列しているため全体として分極は現れない(図3.10)。この状態に電場を印加すると、分域壁が移動し印加方向に自発電気分極を持った分域の体積が増え、反対方向

に自発電気分極を持った分域が減少する。また、十分に大きな電場を印加することで、結晶全体が電場方向に自発電気分極を持つ1つの分域にすることができる。これを単分域結晶という。この後、電場を取り去っても、分極はほとんどそのまま残る。次に逆向きに電場を加えていくと、分極の反転が起こる。そこで交流電場を加えて結晶の分極を観測すると、壁の移動にエネルギーを要するため、電場の変化に対して分域の変動が遅れ、電場の値を正負に変化させたときに図3.11のようなヒステリシス(履歴)現象が観測される。このような曲線を P - E 履歴曲線⁴といい、Fを抗電場という。このように極性結晶(自発電気分極をもつ結晶)に外部電界を印加することにより自発電気分極の向きが反転する物質を強誘電体と呼ぶ。その性質のことを強誘電性といい、分極が反転する現象を分極反転という。

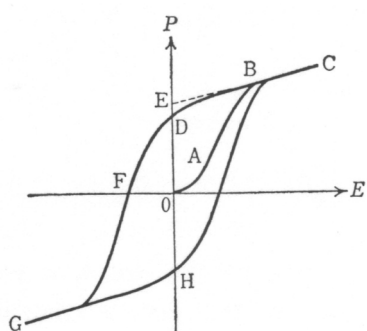


図 3.11: 強誘電体のヒステリシス曲線 [24]

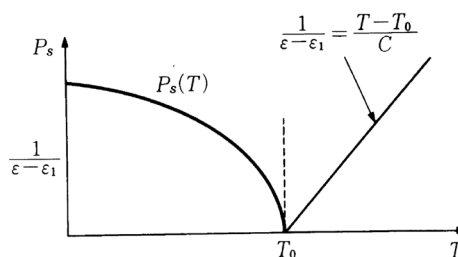


図 3.12: 強誘電相転移のキュリー-ワイス [26]

強誘電体の自発電気分極 P_S は温度の関数で、低温側から温度を上げていくと、図3.12に示すように転移点でゼロになる。高温側から温度を下げていくと誘電率 ϵ は増大し、転移点で発散する。この ϵ の振る舞いはキュリー-ワイスの法則

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} + \epsilon_1 \tag{3.24}$$

に従う。ここで C は定数、 T_0 は転移点、 ϵ_1 は誘電率のうち温度変化しない部分を表わす。図3.24にはキュリー-ワイス則が逆数の形で示されている。式(3.24)の定数項 ϵ_1 のない式をキュリー-ワイスの法則とよぶこともある。

3.2.2 自発電気分極と結晶の対称性

外部電場 E_0 の値をゼロにしたとき、分極 P の値もゼロになる常誘電体と、分極の値が一定の値になる強誘電体とがあり、その一定値を自発電気分極 P_S という。結晶の自発電気分極 P_S は、外部電場がゼロのとき、基本単位格子の格子点に存在する単位構造の正電荷の中心が負電荷の中心と一致せず、 l だけずれていることによって生じる。誘電体の単位体積あたりの正、負電荷の量を $+\rho$ 、 $-\rho$ とすれば、自発電気分極 P_S は

$$P_S = \rho l \tag{3.25}$$

で与えられる。結晶が自発電気分極をもつことのできる結晶構造は32個ある点群のうち10個の極性点群(極性をもつ点群)に限られ、極性点群に属する結晶を極性結晶という。

⁴ヒステリシス曲線ともいう。

3.2.3 点群 (結晶族) と強誘電性

空間のある一点を不動にする対称操作の組合せによってつくられる群のことを点群という。結晶の場合は並進対称の制約があるため許される回転対称が1,2,3,4,6回に限られるので、それらと反転,鏡映,回映,回反の組合せによって点群は32個に限られる。どのように永久双極子が配列するかは、その物質の結晶構造が関係する。この32個の点群の中で11個の点群に属する結晶は中心対称性を持つことが知られており、そのような結晶を非極性物質(極性をもたない物質)という。残りの21個の点群に属する結晶では中心対称性を持たず、そのうちの20個の点群に属する結晶では圧電性を示す。圧電性とは、応力を加えると電気分極が発生する性質のことをいう。また、圧電性を示す20個の点群のうち10個の点群に属する結晶は極性結晶と呼ばれる。この極性結晶は焦電性を示し、自発電気分極を持っている。焦電性とは、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、結晶の温度を変化させると自発電気分極の大きさが変化し、表面に電荷が現れる性質のことをいう。つまり、強誘電体は圧電性と焦電性の両方の性質を兼ね備えた物質である。

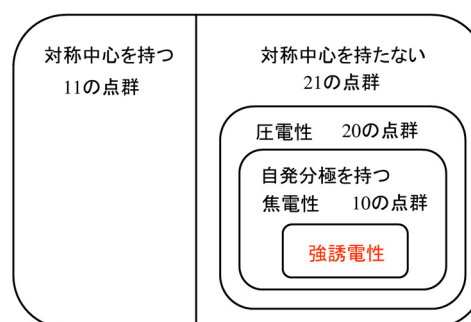


図 3.13: 点群と誘電性 [27]

3.3 相転移

温度, 圧力などの物理量が変化すると、1つの相から他の相へ移り変わる。このような現象を相転移という。相転移には、気相-液相間の相転移や液相-固相間の相転移もあるが、本研究では一つの固相(結晶相)から他の固相(結晶相)へ転移する固相-固相間の相転移を扱う。温度を変化させると相転移が起こる場合には、相転移の起こる温度を(相)転移温度 T_C または(相)転移点という。

3.3.1 構造相転移

2つの結晶相の間の相転移のうち、結晶構造のわずかな変化をともなって起こる相転移を構造相転移という。金属の秩序無秩序型(order-disorder type:OD型と略称する)相転移においては、原子の拡散を伴うことから、相転移に際しての構造の変化はわずかではない。構造相転移の最も顕著な特徴の1つは、相転移に際して生じる原子の動きがきわめてわずかであっても、転移の前後で明らかに対称性の変化が生じるということである。構造相転移をする結晶の中には、温度を下げていくと、第1相から、第2相、第3相...と順次にいくつかの相転移をするものがある。このような相転移を逐次相転移という。このとき、一般に高温相の方が低温相より結晶の対称性が高い。その例として、図 3.14 に BaTiO_3 の対称性と誘電率の温度依存性を示す。

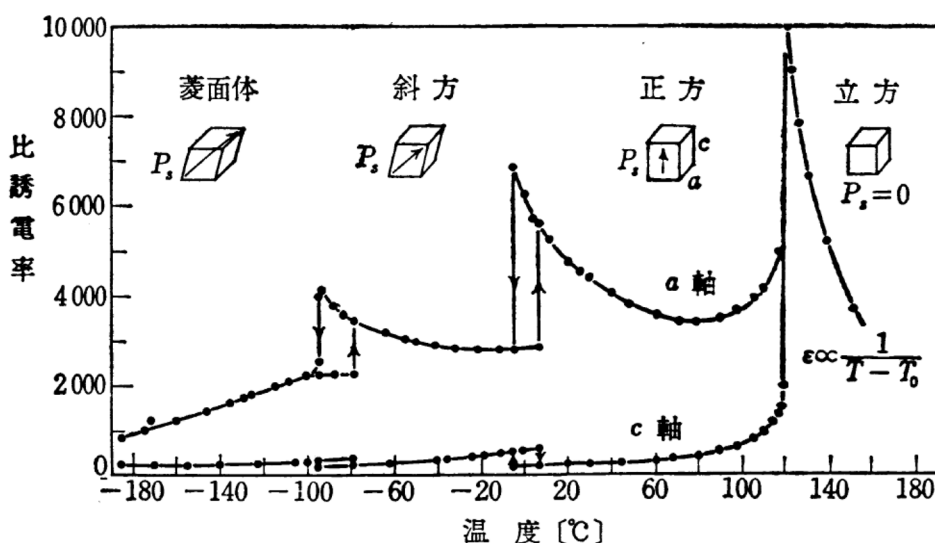


図 3.14: BaTiO₃ の誘電率の温度依存性 [24]

3.3.2 秩序変数

相転移において、ある物理量の平均値が高温相ではゼロであるが、低温相では有限の値をとるとき、この物理量を秩序変数 (または秩序パラメーター) という。強磁性体の場合は自発磁化 M 、強誘電体の場合は自発電気分極 P 、超伝導体の場合はクーパー対の複素振幅 Ψ が秩序変数に相当する。相転移点近傍での秩序変数の温度依存性は、相転移を特徴づけている。一次相転移では転移点で秩序変数 (P) が不連続的に変化するが、二次相転移では連続的である。相転移の分子場理論では、自由エネルギー F を秩序変数 M の解析関数と仮定して F を M で展開する。相転移点近傍では低次の項のみが重要になり、展開係数の振る舞いから相転移の性格を議論できる。これがランダウ理論である。つまり、構造相転移の多くの現象は自由エネルギーを用いたランダウ理論で記述でき、このときに相転移を記述する示量変数 η を秩序変数という。相転移は低対称相と高対称相との間の状態変化である。秩序変数 η は低対称相における原子配置 (あるいは電子配置) が高対称相における配置から変位する程度を表わしている。また、秩序変数 η は示量変数なので、これに共役な示強変数を ξ とすると、系の自由エネルギー $F(\eta)$ と ξ との間には次のような関係が成り立つ。

$$\frac{\partial F(\eta)}{\partial \eta} = \xi \tag{3.26}$$

3.3.3 いろいろな構造相転移

現在では非常に多種類の結晶において構造相転移が起こることが知られている。これらの相転移に対しいくつかの考え方に基づく分類が行われている。3.3.4 で述べるように、相転移を一次転移と二次転移に分類するのも一つの方法である。また、自由エネルギーを用いたランダウ流の現象論から考えて、秩序変数が何であるかによって分類することもできる。秩序変数が分極 P (歪 x_{ij}) である場合を真性強誘電相転移 (強弾性相転移) という。また、秩序変数が分極 P 以外の示量変数であり、分極との間に結合があり、この結合項のために強誘電性が誘起されるような相転移を外性強誘電相転移 (外性強弾性相転移) と

いい、真性強誘電相転移(真性強弾性相転移)と区別される。秩序変数がどの物理量であるかは、それらの物理量に対する応答関数($\partial\eta/\partial\xi$)の温度依存性を測定することによって推定できる。応答関数は、たとえば、分極($\eta = P$)に対しては帯電率⁵ χ_{ij} (または誘電率 ϵ_{ij})であり、歪($\eta = x_{ij}$)に対しては、弾性コンプライアンス s_{ijkl} である。また、これらとは別の観点から秩序無秩序型(OD型)と変位型(displacive type)に分類することができる。秩序無秩序型相転移は統計力学的な協力現象として理解され、変位型の構造相転移は一般にソフトフォノンの凍結によって生ずると考えられている。ソフトフォノン⁶の凍結によって生じる変位型の構造相転移は凍結するフォノンの波数 q がブリュアンゾーンのどこに位置するかで、さらに以下のように分類することができる。

強誘電性相転移 : Γ 点における赤外活性光学フォノンの凍結によるもの

強弾性相転移 : Γ 点における音響フォノンの凍結によるもの

IC⁷相転移 : ブリュアンゾーンの一般点におけるソフトフォノンの凍結によるもの

スタガード相転移⁸ : ゾーン境界におけるソフトフォノンの凍結によるもの

これらの相転移に対するソフトフォノンの ω - k 分散関係の変化を模式的に図 3.15 に示す。図の矢印は無秩序相から転移点に近づくときの変化である。

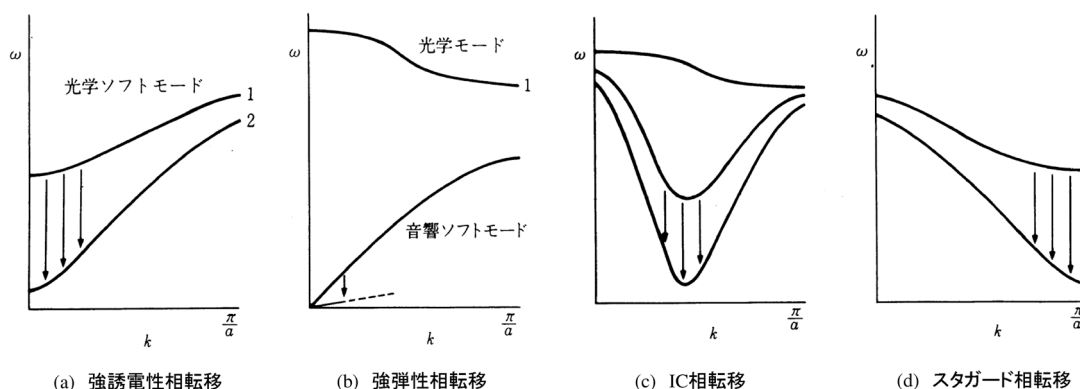


図 3.15: いろいろな相転移に対するフォノンのソフト化 [26]

⁵電気感受率とも呼ばれる。式 (3.18) 参照

⁶ソフトフォノンについては 3.3.5 で再び詳しく述べる。

⁷incommensurate(インコメンシュレート):不整合

⁸ゾーン境界相転移とも呼ばれる。

3.3.4 一次相転移と二次相転移

強誘電相から常誘電相に変化するとき、一般に結晶構造の変化を伴う。この相転移には、潜熱⁹を伴う一次の相転移と、潜熱を伴わず比熱に異常が見られる二次の相転移がある。熱力学的表現を用いれば、自由エネルギーの温度に関する一階微分(エントロピー)が不連続に変化する相転移を一次相転移、一階微分は連続で二階微分(比熱)において不連続に変化する相転移を二次相転移という。図3.16に示すように、自発電気分極 P_s は一次の相転移を示す物質ではキュリー点(T_C)で不連続的に変化し、二次の相転移を示す物質では連続的に変化する。

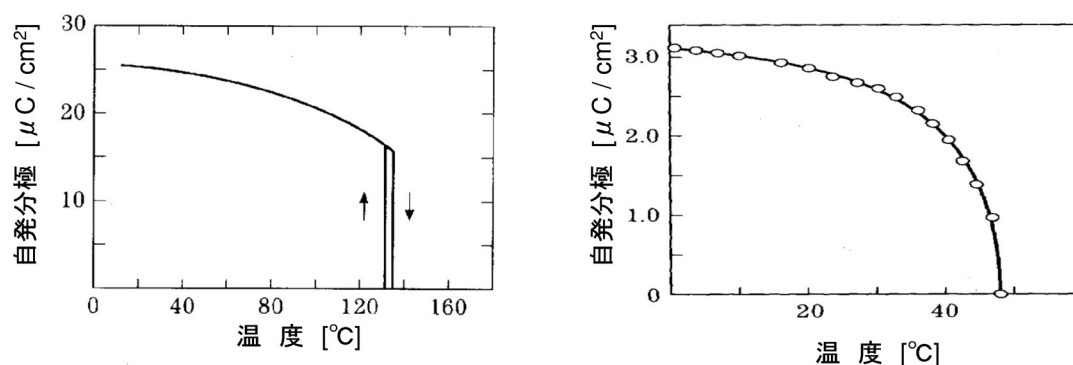


図 3.16: 一次相転移(左)と二次相転移(右)の自発電気分極の温度依存性 [24]

ランダウ理論を用いて言うと、構造相転移をする結晶は、低対称相から温度を上げていくと秩序変数の自発値 $\eta_s(P_s)$ は次第に減少し、転移点 T_C でゼロになる。このなり方には、一次相転移と二次相転移の2つがある。前者は、図3.16(左)の自発電気分極 P_s の曲線で示すように、 $\eta_s(P_s)$ は次第に減少しながら T_C に達し、ここで不連続的にゼロになる。後者は、図3.16(右)の P_s の曲線で示すように、 $\eta_s(P_s)$ は T_C に近づくとき急速に減少し連続的にゼロになる。一次相転移では、潜熱を伴う。したがって、 T_C を含むある温度範囲では、高温相と低温相の両相が共存することができる。また、 $\partial\eta/\partial\xi$ (χ や ε)を測定しながら相転移を通過すると温度履歴現象が観測される(図3.14, 図3.16(左)参照)。

二次相転移においては高対称相から温度を下げていくと、秩序変数のゆらぎ $\Delta\eta$ の二乗平均 $\langle(\Delta\eta)^2\rangle$ は転移点 T_C に向かって増大し、 T_C で発散して秩序相へ転移する。したがって、転移点 T_C は臨界温度でもある。しかし、一次転移においては温度を下げていくと、転移点 T_C よりも少し低い温度 T_0 に向かって発散しようとして増大するが、 T_0 に達する以前に考えている秩序変数の変化以外の理由のために T_C で相転移が起きてしまい、応答関数 $\partial\eta/\partial\xi$ (χ や ε)に不連続が生じる。

⁹高温相から低温相へ転移するときには一般に“過冷却”が起こり、低温相から高温相へ転移するときには一般に“過熱”が起こる。

3.3.5 秩序無秩序型と変位型

自発電気分極を発現させる微視的な起源を大別して、永久双極子の存在する場合と電場の印加によるイオン分極しか生じない場合の2種類に分類することができる。前者の場合を秩序無秩序型 (OD型) 強誘電体といい、結晶中に永久双極子を担うイオン基や分子が存在し、これが結晶の対称性の許される複数の安定配置をとり得るのに、双極子間相互作用によって一方向に整列することによって分極を生じる強誘電体である (図 3.17)。後者の場合を変位型強誘電体といい、結晶の単位胞中で対称性のよい位置に配置されていた正負のイオンがわずかに変位を起こして分極するために全体として巨視的な分極を生じる強誘電体である (図 3.18)。

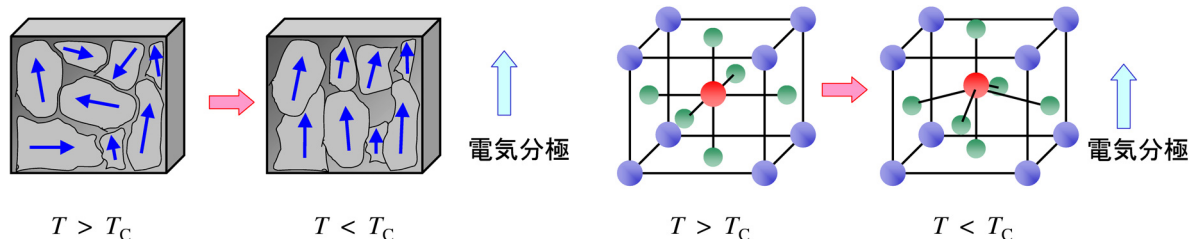


図 3.17: 秩序無秩序型

図 3.18: 変位型 (図 3.8 [25] も参照)

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て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。一方、OD型の構造相転移では、一般的にソフトモードは存在しないと考えられている [26]。この2つの強誘電転移を見分ける方法として、相転移温度の外部圧力効果が挙げられる。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、変位型強誘電体に静水圧を加えると、格子力の非線形性のためにイオン間の反発力が増大し、3.1.6 で述べたイオン分極による分極率が小さくなる。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し、 T_c が下降することが期待される。

第4章 実験方法

4.1 単結晶作製

本実験に使用した全ての試料は、浮遊帯域溶融法（FZ法：Floating Zone method）によって結晶成長させた単結晶試料である。単結晶作製法について以下に記述する。

4.1.1 焼結棒作製

手順を以下に示す(図4.1)。原料となる純度99.9%の Tb_4O_7 , Gd_2O_3 , Mn_3O_4 の粉末を目的の組成比となるよう秤量し、メノウ乳鉢に入れ混合した。混合はエタノールを使用した湿式混合法を用いた。原料粉末を十分混合しエタノールを蒸発させた後アルミナ製のろつぼに移し、電気炉を用いて空気雰囲気中 $1000^\circ C$ で約12時間仮焼を行った。ここで、均一に固相反応させるために仮焼を2回繰り返し、この仮焼と仮焼の間にはエタノールを入れない乾式混合を行った。この後、均一の密度になるようにゴム風船に詰め、油圧プレス(SPT199-10T)を用いて $200\sim 300\text{kgf/cm}^2$ 程度の圧力を掛け、約 $100\text{mm}\times\phi 6\text{mm}$ の棒状に加圧成形した。最後に空気雰囲気中において $1400^\circ C$ で約48時間本焼を行い、焼結棒を作製した。FZ法によって $RMnO_3$ 結晶を作製する上で、ペンチを用いて焼結棒を図4.2に示すFeed Rod, Seed Rodの2つに切断した。

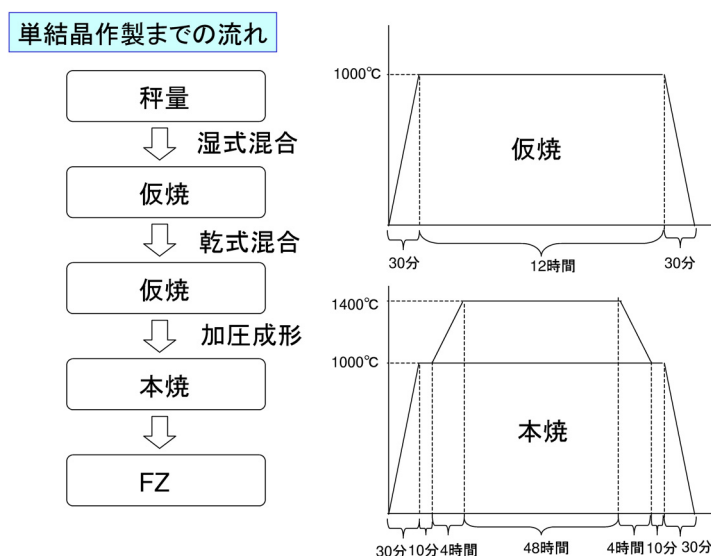


図 4.1: 仮焼および本焼

4.1.2 結晶成長

本焼を終えた焼結棒を用い FZ 法により単結晶試料の作製を行った。FZ 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。今回の実験で使用した試料の結晶成長条件は 2.5 気圧アルゴン (Ar) 雰囲気中、成長速度が 5~12mm/hour、回転速度が 20rpm 程度に設定した。

装置の構成および原理

本装置の主要部分は熱源であるハロゲンランプ、回転楕円面鏡、昇降回転機能を持ち試料を固定する上下主軸で構成されている (図 4.2)。回転楕円体の 1 つの焦点にハロゲンランプが、もう一つの焦点に試料が位置する。ハロゲンランプから出た赤外線が回転楕円体のもう一方の焦点に収束され、主軸に取り付けた試料が熱せられ溶ける。溶けた部分を下から種結晶で支えることにより溶融帯が形成される。この状態で主軸を動かすことにより試料棒に対する溶融帯の位置が変化し、冷えた部分は結晶化する。このとき上下の主軸は溶融帯を安定に保ち、試料中の不均一をなくすため逆回転させている。溶融帯をそれと全く同じ組成の原料棒と種結晶で保持しているため、通常のフラックス法と異なりつぼからの不純物の汚染がなく、また成長雰囲気ガスおよびガス圧を変えることができる。

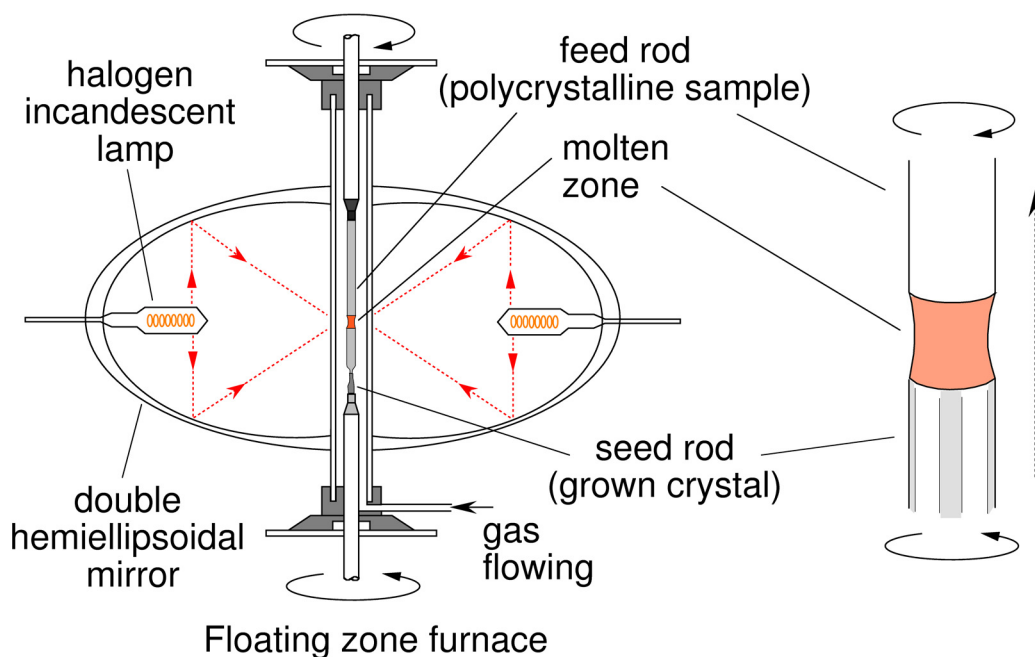


図 4.2: 赤外線加熱単結晶製造装置および結晶成長の概念図

4.2 結晶構造評価

作製した結晶の粉末 X 線回折パターンを測定し、リートベルト法を用いて解析することによって結晶性の評価を行った。また、測定に使用した試料は、背面ラウエ反射法により結晶軸の切り出しを行った。ここではその方法について述べる。

4.2.1 粉末 X 線リートベルト構造解析

FZ 法により作製された単結晶の粉末 X 線回折パターンを測定し、作製した結晶の格子定数、結晶構造および不純物の有無を調べるために、粉末 X 線リートベルト構造解析を行った。X 線発生装置として、リガク株式会社製 RINT2100 を使用した。

粉末 X 線回折の原理

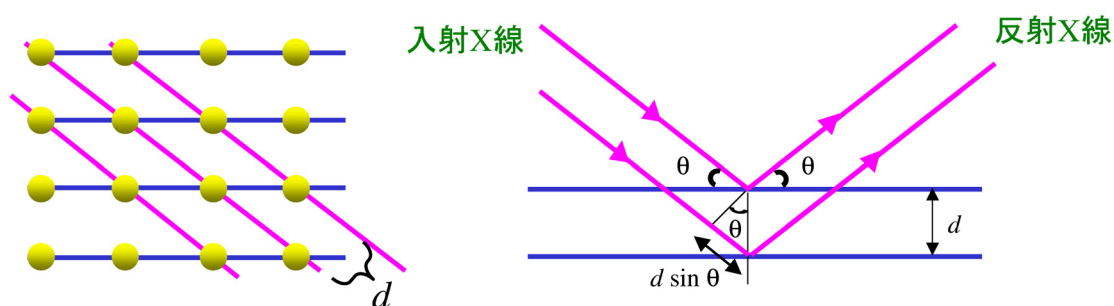


図 4.3: 結晶中の原子の配列モデル (左) および X 線の干渉原理 (ブラッグの条件) (右)

結晶は、図 4.3 の左図のように規則正しく配列している。このような結晶の格子間隔 d を持つ格子面に一定の波長 λ の単色 X 線をあてると、入射角 θ がブラッグの回折条件

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

を満たす場合 θ 方向に回折される (図 4.3 の右図)。また、結晶格子の配向が完全にランダムな粉末試料に単色 X 線を入射すれば、いずれかの面がブラッグの回折条件を満たす。粉末 X 線回折法とは、無配向粉末試料に X 線を入射しその回折強度を回折角度に対して測定することにより結晶構造に関する情報を得る方法である。

装置の概念図を図 4.4 に示す。加熱されたフィラメントから発生した電子が Cu ターゲットに衝突し X 線を発生させる。ターゲットから発生した X 線は、試料に対し角度 θ で入射する。 2θ 方向に散乱された X 線は、スキヤッタ・スリット、レシービング・スリット (共に X 線の幅を制限) を通り湾曲単結晶に入射し、湾曲単結晶の格子定数と Cu K_{α} 線の波長から決まる回折方向 (θ_m) に散乱された X 線が計数管のカウンターに入射する。試料および計数管を回転させることによって角度 2θ に対する強度分布が観測される。

粉末 X 線構造解析の測定

作製した単結晶を数 mm 切り出し、エタノールを入れたメノウ乳鉢にいれ粉碎し粉末状に磨り潰した。エタノールは、結晶性の破壊を防ぐことと粒径をそろえるために加え

た。メノウ鉢を用いてできるだけ細かくすりつぶし、その粉末を試料ホルダーに均一に敷き詰めた。その際、X線が当たる表面はできるだけ平らにした。測定条件としては、管球に銅(Cu)を使用し、管電流40mA、管電圧40kV、ステップスキャン方式によるステップ幅 0.02° (2θ)、計数時間1秒で測定角度範囲 $20\sim 110^\circ$ (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。

リートベルト法による結晶構造解析

粉末回折パターンは多様な情報を含んでいる。例えば、ピーク位置から格子定数、回折プロファイルの面積(積分強度)から結晶構造パラメータ(分極座標、占有率、原子変位パラメータ)、プロファイルの広がりから格子ひずみと結晶子サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率が得られる。このように、リートベルト法とは結晶構造から理論的に計算された回折パターンを、実際に観測された回折パターンに非線形最小自乗法を用いてカーブフィットすることにより、格子定数や原子位置などのパラメータを精密化する方法である。図4.5に実際測定したX線回折パターンとリートベルト法によって求めた理論曲線を示す。

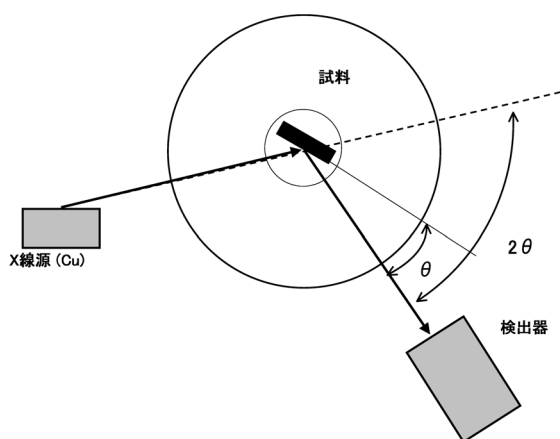


図 4.4: 粉末 X 線回折装置原理図

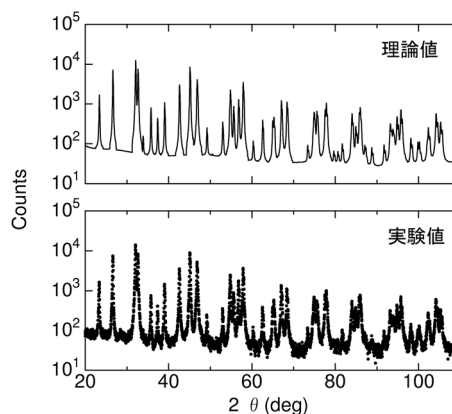


図 4.5: 粉末 X 線回折強度パターン。上段が理論曲線、下段が実験値を表す。

リートベルト法の原理

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 [29]。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 $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(x)$ 、統計的重みを $\omega_i (= 1/y_i)$ としたとき、残差二乗和 $S(x)$

$$S(x) = \sum_i \omega_i (y_i - f_i(x))^2 \tag{4.2}$$

を最小とする1組の可変パラメーター 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 $f_i(x)$ 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

$$f_i(x) = sS_R(\theta_i)A(\theta_i)D(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_K) + y_b(2\theta_i) \quad (4.3)$$

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、 $\phi(\Delta 2\theta_K) = \phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ 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。

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} = \left[\frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

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 $S(x)$ 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 R_{wp} の最小値 R_e と実際計算結果の 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良好なフィッティングが得られているといえる。

リートベルト解析方法

実際の解析にはプログラム RIETAN-2000 を使用した。RIETAN-2000 は泉富士夫氏が開発した角度分散型回折法によるデータからリートベルト解析を行うプログラムである。このプログラムでの解析の手順を以下に簡単に示す [30]。

1. 類似な結晶構造を持つ物質における解析結果を初期値として入力する。
2. 原子位置や熱振動パラメータなどの非線形なパラメータを一定にしたまま、格子定数や尺度因子などの線形なパラメータを精密化する。その際、ピークのプロファイルに関するパラメータだけは例外で、過去の解析から最も適当と思える数値を持ってきて一定の値に固定しておく。
3. 線形のパラメータがある程度収束したら、線形パラメータを固定したまま非線形なパラメータを精密化する。
4. 線形、非線形パラメータが共に収束したら、ピークのプロファイルに関するパラメータだけを精密化する
5. 一斉に全てのパラメータを精密化する。

4.2.2 背面反射ラウエ法

結晶に異方性があることを考慮して背面反射ラウエ法を用いて結晶軸 ($Pbnm$) の切り出しを行った。X線発生装置として粉末X線測定と同様のリガク株式会社製 RINT2100 を使用した。

背面反射ラウエ法の原理

いろいろな方向から結晶に連続 (白色)X線を当てられるように、単結晶試料をゴニオメーターヘッドを用いて固定する。単結晶試料にコリメーターで細かく絞った一定方向の連続X線を入射すると、結晶の各格子面に対する入射角はおのずから決まるのでブラッグ条件を満たすような波長のX線が選り出されて回折を受ける。その結果、フィルム上に結晶の対称性を反映しているラウエスポットと呼ばれる斑点群を形成する (図4.6)。各回折斑点に対応する格子面の方向はわかるが、格子面間隔を正確に決めることはできない。回折斑点の指数づけは他の方法に比べて面倒であるため、回折強度の評価は難しいので結晶構造が未知な物質の解析には用いないが、実験方法が簡便であるため結晶方位や対称性などを調べるのによく用いられる。

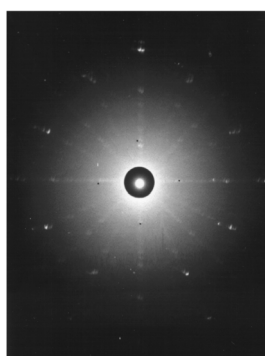


図 4.6: $GdMnO_3$ 結晶の $Pbnm$ setting の ab 面

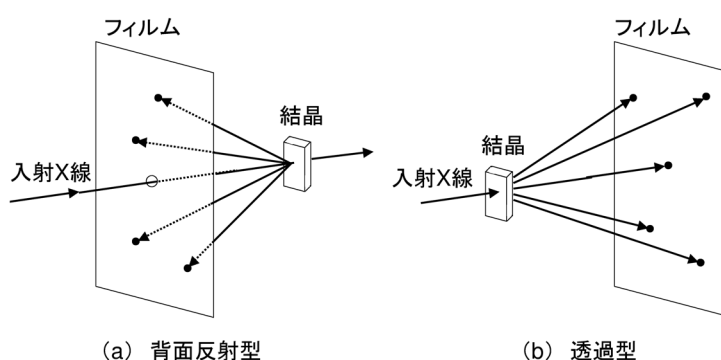


図 4.7: ラウエの配置

ラウエ法は、結晶に対するフィルムの置き方によって背面反射型と透過型に分けられる (図4.7)。試料には単結晶を用いるが多結晶性の試料でも入射X線束の断面積より大きい単結晶が含まれていればよい。透過型では、回折線が透過できるような吸収の少ないま

たは薄い試料を用いる。しかし、あまり薄すぎると回折強度が弱くなる。 $1/\mu$ (μ :線吸収係数) の2~3倍の厚さのものが適当である。背面反射型では、表面での反射を利用するので試料の厚みに制限はない。本実験では、3軸の結晶軸の切り出しを行うため入射する試料の厚みは大きいので背面反射型で行った。ゴニオメーターヘッドは図4.8のように、試料の方位および位置を自在に変えられる試料の支持台であり、互いに垂直な2本の水平軸のまわりに回転し、試料はヘッド上方の一定の点を中心にアーク状の運動ができ、水平面内の2方向に水平移動ができる。ゴニオメーターヘッドの支持台は鉛直軸のまわりの回転ができる。フィルムカセットは平板状で、入射面には黒い紙が張ってある [31]。図4.6に実際に測定用の試料の結晶面を決定する際に撮ったラウエ写真を示す。これは $GdMnO_3$ 結晶の $Pbnm$ setting の ab 面を表している。

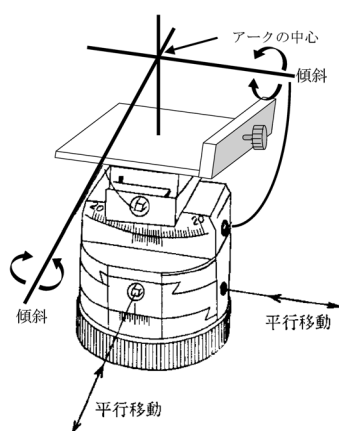


図 4.8: ゴニオメーターヘッドの概念図

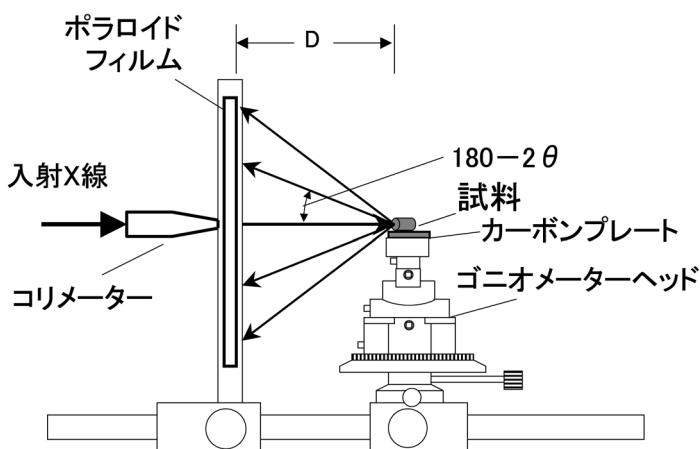


図 4.9: ラウエ写真の測定配置

背面反射ラウエ法の測定方法

当研究室ではゴニオメーターヘッドに取り付け可能なカーボンプレートがあり、それにエレクトロニックスで試料を固定する。つけ方としては、カーボンプレートをホットプレートで温めてからエレクトロニックスを溶かして試料を置く。その状態でアルミなどの金属の上にカーボンプレートを置くことで冷却させ、エレクトロニックスを固化させて試料を固定する。その試料を付けたカーボンプレートをゴニオメーターヘッドに取り

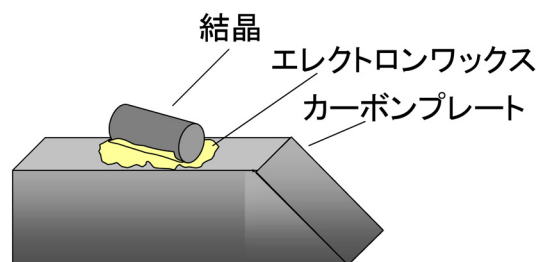


図 4.10: 結晶の固定法

付け、実際に X 線があたるように想定して作られた台にゴニオメーターを設置し、X 線が試料にあたるように位置を調節した (図 4.9)。そして、RINT2100 にゴニオメーターを設置し、X 線を照射した。X 線管にターゲットとして原子番号が大きい連続 X 線の発生効率の大きいタングステン (W) を用い、管電圧 30kV、管電流 30mA、照射時間 60~90 秒の条件で測定を行った。注意することは切り出す面が擬ペロブスカイトの結晶面なのか斜方晶の結晶面なのかということである。区別法としては、 90° 回転させて照射し、ラウエスポットの位置がずれてないことが挙げられる。斜方晶の結晶面が確認できたら、ゴニオメーターヘッドをダイヤモンドカッターに設置し、結晶面に平行に切り出しを行った。

4.2.3 結晶方位の確認

ロックンクカーブ測定法により結晶面のずれを補正し、ステップスキャン法により切り出された結晶方位の確認を行った。X線発生装置として粉末X線測定と同様のリガク株式会社製 RINT2100 を使用した。

ロックンクカーブ測定法 (θ スキャン法) の原理

この測定法 (θ スキャン法)¹⁾は、 $2\theta/\theta$ スキャン法の特徴を積極的に利用した結晶の配向性を評価する測定法である。簡単にいうと、図 4.5 における 2θ 角を固定し、 θ 角を変化させて測定する方法である。 2θ 角を固定することで、ある特定の回折線すなわちある結晶の特定の格子面間隔からの回折線のみを検出できることになる。 θ 角を変化させることで、ブラッグの条件を満足する結晶面は表面に対し $\theta_r - \alpha$ だけ傾くことになる (図 4.11)。 θ_r は測定時の X 線入射角度である。 θ の回転により、結晶面法線方向からの結晶方位のずれが測定できる。

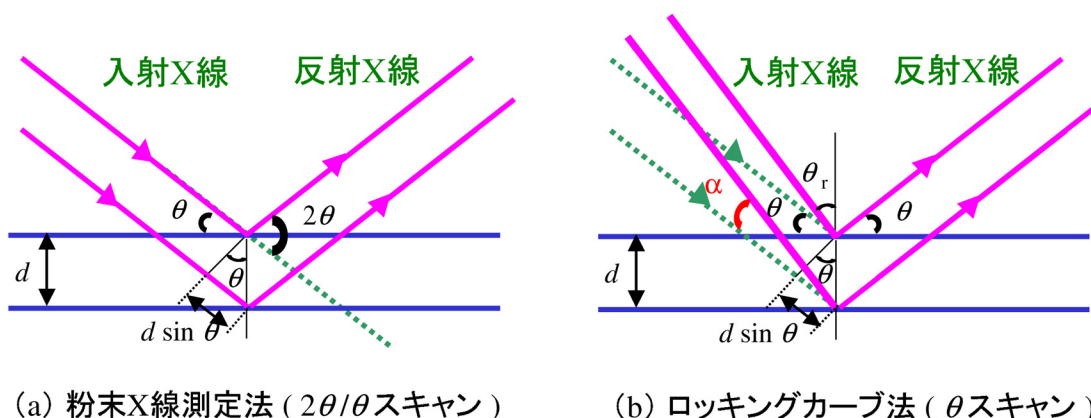


図 4.11: $2\theta/\theta$ スキャンと θ スキャン

結晶方位の確認の測定

X線が試料にあたるように、試料ホルダーにビニールテープを歪まないように貼り、そのテープに切り出した結晶面を貼り付けて固定した (図 4.12)。このときにテープに歪みがあると切り出した結晶面の誤差が大きくなるので注意した。まず、ロックンクカーブ測定法 (θ スキャン法) により、切り出した結晶面のずれを調べた。このとき、X 測定条件としては、管球に銅 (Cu) を使用し、管電流 20mA、管電圧 20kV、ステップスキャン方式によるステップ幅 0.02° (θ)、計数時間 2~10 秒でピークが検出される測定角度範囲で θ スキャンを行い、ピーク強度データを収集した。

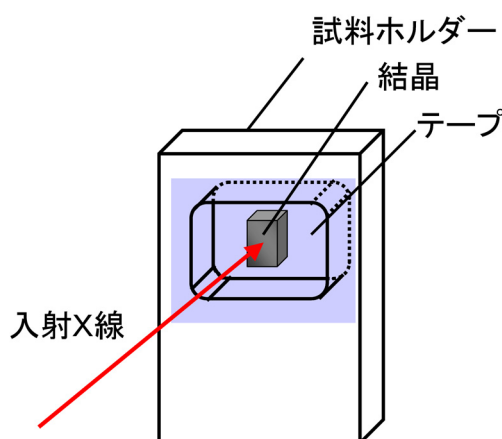


図 4.12: 試料の固定方法

測定方法としては、結晶面を確認する試料のリートベルト解析の結果を参考にして、3 軸 (a 軸 (200), b 軸 (020), c 軸 (002)) についてのそれぞれのピークの角度に固定し、その

¹⁾4 軸面回折実験での ω スキャンに対応

ピーク角度付近を θ スキャンを行う。それぞれの軸で現れるピーク測定範囲内でピークが観測されたら、リートベルト解析から得られたピーク角度と θ スキャンで観測されたピーク角度のずれを求め、装置の初期値²(0.228)とそのずれの和を求め、その値で装置のゼロ点を調整した。実際の計算を式(4.7)に示す。

$$\text{ゼロ点補正} = 0.228 + \left(\text{測定で得られたピーク角度} - \frac{\text{固定した角度}(2\theta)}{2} \right) \quad (4.7)$$

その状態で粉末 X 線と同様な測定を行った。その結果、図 4.13 (上) のような粉末 X 線の結果とは異なる固定した軸に対応する回折強度だけが得られた (図 4.13 (下))。

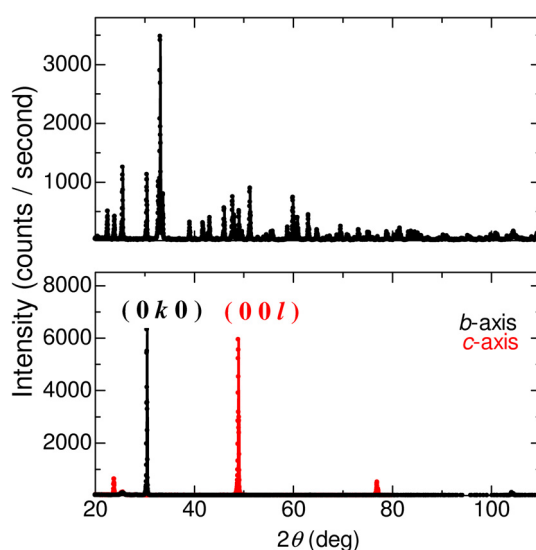


図 4.13: 粉末 X 線 (上段)、各結晶面の X 線 (下段) の回折強度パターンを表す。下段の黒、赤がそれぞれ b 軸、 c 軸の面に X 線を照射したときの解析強度を示している。

4.3 物性測定

4.3.1 交流複素誘電率測定

測定装置は交流複素誘電率測定に Agilent Technologies 社製 HP4284A LCR meter、低温および外部磁場下での測定に JMT 社製 GM(Gifford-McMahon) 型冷凍機付超伝導マグネット (最大 8T)、温度調節には 2 台の Lake Shore 社製 340 Temperature Controller を使用した。

複素誘電率の原理

誘電率または比誘電率は、誘電体の基本的物性値の一つである。比誘電率とは、誘電体を用いて作られたコンデンサーが同形同大の真空コンデンサーと比較して何倍多くの電荷量を蓄えられるかを示す物理量である。誘電率の大きさは誘電体の大きさによって決まるが、2 章で述べたように原子分極や双極子分極では分極を形成するのに時間がかかるので、交流電場中では誘電分極に位相差が生まれ、誘電損と呼ばれるエネルギー損失が発生する。交流電界中の複素誘電率 ϵ^* は

$$\epsilon^* = \epsilon_r^* \epsilon_0 = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (4.8)$$

²標準試料である Si の粉末 X 線解析により、補正された角度 (2005 年 1 月現在)

と定義でき、複素誘電率の実部である ϵ' を誘電率といい、虚部である ϵ'' を誘電損率という。静電容量 C を持つコンデンサーに角周波数 ω の交流電圧

$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad (4.9)$$

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

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} = i\omega CV \quad (4.10)$$

が流れる。損失電流は

$$I_l = GV \quad (4.11)$$

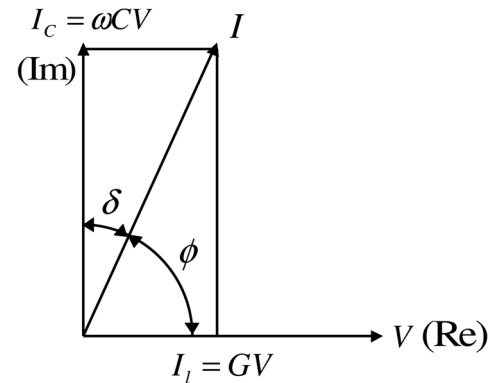


図 4.14: 電流と電圧関係

となる。ここで G は抵抗 R の逆数となる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。ところが、分極が双極子分極のように時間的にゆっくりと生じる過程を含んでいると、電流は印加電圧に対して 90° 進むことができず、電圧と電流の関係は図 4.14 のようになる。

すなわち、このコンデンサーに流れる全電流は、充電電流と損失電流の和

$$I = I_c + I_l = (i\omega C + G)V \quad (4.12)$$

となり、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、等価並列コンダクタンス G と等価並列容量 C からなる図 4.15 のようになる。また、この等価並列容量 C は

$$C = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} C_0 = \epsilon'_r C_0 \quad (4.13)$$

のように表せる。また、 I_l と I_c の両電流の比には

$$\tan \delta = \frac{|I_l|}{|I_c|} = \frac{G}{\omega C} \quad (4.14)$$

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、これを誘電正接という。また、角 δ は誘電損角という。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 (4.12) で表される全電流 I を式 (4.13) と式 (4.14) を用いて、

$$I = (i\omega \epsilon'_r C_0 + \omega \epsilon'_r C_0 \tan \delta)V \quad (4.15)$$

と表される。ここで式 (4.8) と

$$\epsilon_r^* = \epsilon'_r - i\epsilon''_r \quad (4.16)$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} \quad (4.17)$$

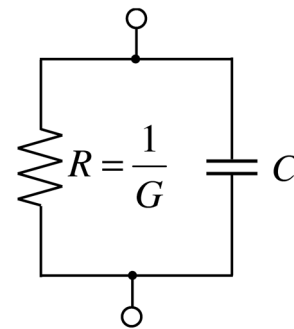


図 4.15: 等価回路

とおくと

$$I = (i\omega\varepsilon'_r + \omega\varepsilon'_r \tan \delta)C_0V = (i\omega\varepsilon'_r + \omega\varepsilon''_r)C_0V = i\omega\varepsilon_r^*C_0V \quad (4.18)$$

となる。誘電率, 誘電損率, 誘電正接は、いずれも物質の固有な量であり、これらは温度や周波数に依存して変化する。本研究では次のような誘電率および誘電損率

$$\varepsilon'_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} \quad (4.19)$$

$$\varepsilon''_r = \frac{G}{\omega C_0} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} \quad (4.20)$$

を実験から求めた³。

交流複素誘電率の測定方法

作製した結晶を結晶軸を確認した後、ダイヤモンドカッターを用いて平行平板型に切り出し、試料に電流を流すための電極を側面に付けた。電極には焼き付け銀ペーストを用い、側面にペースト焼結 (550 °C 30 分) 後に銅線をはんだ付けしたものを使用した (図 4.16)。試料を取り付けたインサートを GM 型冷凍機型クライオスタットに封入した。試料はクライオスタットに備え付けられた冷凍機によって約 5K まで冷却することができ、クライオスタットおよびインサートに備え付けられたヒーターに流す電流を Lake Shore 社製 340 Temperature Controller で PID 制御することにより目的の試料温度に調節し、磁場は超伝導マグネットを用いて最大 8T まで印加した。これらの測定機器および超伝導マグネットはパソコン上で走らせたプログラム (LabVIEW) で自動制御した。温度依存性の測定は、4K/min の温度変化で 5.5K~60K の温度領域で周波数 10kHz、交流電圧 10V の条件下で行った。誘電率の磁場依存性の測定は、測定温度に 4K/min の温度速度でゼロ磁場冷却した後、温度が一定になってから $dH/dt=0.0125T/s$ の磁場変化率で -8T~ 8T の磁場領域で行った。測定系の概念図を図 4.17 に示す。

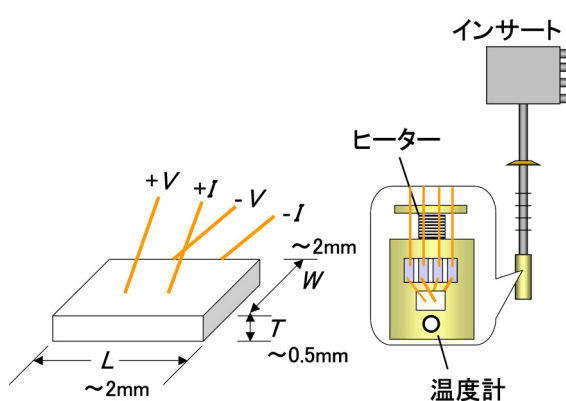


図 4.16: 交流複素誘電率測定用試料およびインサートトップの模式図

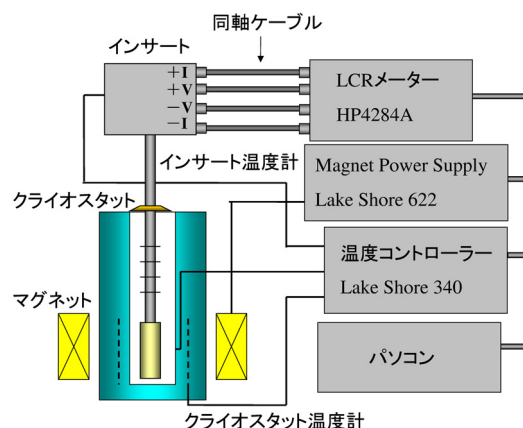


図 4.17: 交流複素誘電率測定系

³p.18 でも述べたが、本研究の結果を議論するのは、無次元量の複素誘電率の実部 ε'_r である。電場を掛けている方向を明確にするために、 a 軸に掛けたときには $\varepsilon'_a (E // a\text{-axis})$ などと表記する場合が多い

4.3.2 焦電流測定

強誘電体がもつ自発分極 P_S を測定するために、第3章で述べた強誘電体の性質の一つである焦電性を利用する焦電流測定を行った [32]。測定装置として、20fA までの微小電流が測定可能で 505V までの高電圧印加が可能な Keithley 社製 6487 Picoammeter/Voltage Source、低温および外部磁場下での測定には誘電率測定と同様の JMT 社製 GM 冷凍機付超伝導マグネット、温度調節には Lake Shore 社製 340 Temperature Controller を使用した。

焦電流測定の原理

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、強誘電体の自発電気分極 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、温度の増加は自発電気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。そ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電気分極の温度特性が得られる。また、強誘電体はすでに図 3.11 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 3.11 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。本研究では、分極がバラバラであるキュリー点 T_C 以上で直流電圧を印加することで分極を一方向に揃えた状態でキュリー点 T_C 以下に下げた後から直流電圧 (ポーリング電圧) を切り、試料を一定温度で長時間短絡状態にすることで試料中の残留電荷を十分放電させ、自発分極を過大評価しなようにした [32]。一般に、強誘電体は直流電圧の符号を変えたとき焦電流の向き (自発電気分極の向き) が反対になる。このとき、焦電流 i_P は以下の式で表せる。

$$i_P = \frac{dQ}{dt} = A \frac{dP_S}{dt} = A \frac{dP_S}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (4.21)$$

ここで、 A は電極面積、 dT/dt は温度の時間変化率であり、 dP_S/dT は自発電気分極の温度変化率である。この dP_S/dT は焦電係数と呼ばれている。自発電気分極 P_S は、式 (4.21) から次のように導くことができる。

$$P_S = \frac{1}{A} \frac{1}{\frac{dT}{dt}} \int i_P dT \quad (4.22)$$

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 (4.21) の温度 T を外部磁場 B で置き換えて求めた。

実際の実験結果から求まる自発電気分極の温度依存性の測定結果を図 4.18 に示す。

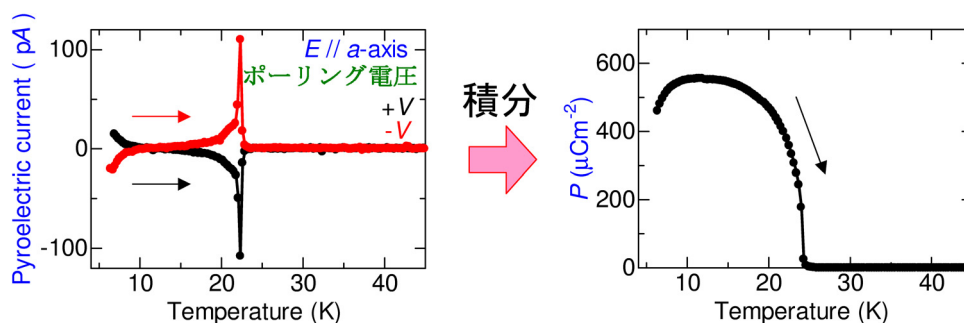


図 4.18: 焦電流の温度依存性 (左) の実験結果から積分して見積もった自発電気分極の温度依存性 (右)。

焦電流の測定方法

試料は誘電率と同様のものを用いた。インサートに試料をはんだ付けし、インサートをGM型冷凍機用クライオスタットに封入し、測定機器および超伝導マグネットはLabVIEWで自動制御した(図 4.19, 図 4.20)。温度依存性の測定は、ポーリング電圧+150V⁴の状態では4K/minで5.5Kまで冷却し、残留電荷を放電するために約30分間短絡した後に4K/minの温度変化で5.5K~60Kの温度領域で行った。また、強誘電体はポーリング電圧を反転させたときに自発電気分極が反転するので、ポーリング電圧を反転させて測定を行うことで確かめられる。磁場依存性の測定はポーリング電圧+150Vの状態では4K/minで5.5Kまで冷却してから測定温度まで4K/minの温度速度で昇温し、温度が一定になってからdH/dt=0.0125T/sの磁場変化率で-8T~8Tの磁場領域で行った。自発電気分極は焦電流測定から得られた値をもちい、式(4.22)の積分を行うことで見積もった。測定系の概念図を図 4.20 に示す。

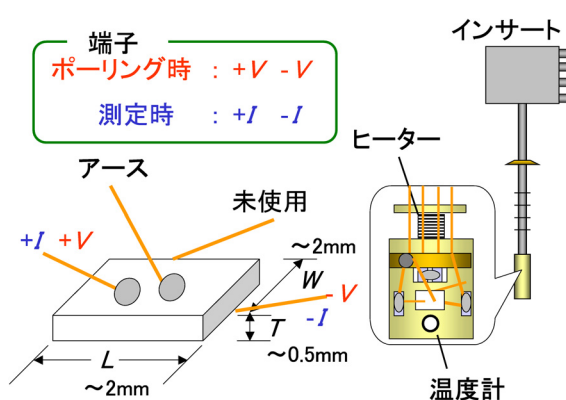


図 4.19: 焦電流測定用試料およびインサートトップの模式図

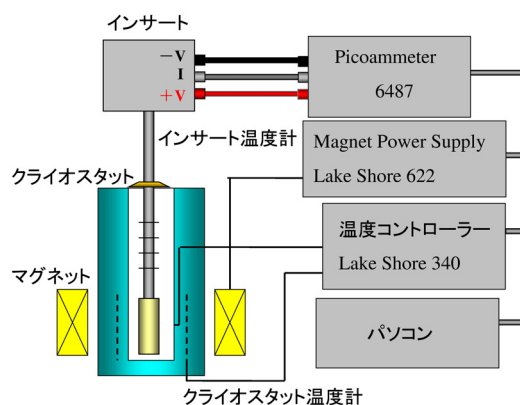


図 4.20: 焦電流測定系

⁴500kV/m の電場に対応

4.3.3 格子歪測定

結晶の変形、格子の変化を探るために歪ゲージ (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 120Ω) を用いた格子歪測定を行った。試料に流す電流源として Keithley 社製 220 型 Current Source、電位差を読み取るために Keithley 社製 2182 型 Nanovoltmeter、低温および外部磁場下での測定には誘電率測定と同様の JMT 社製 GM 冷凍機付超伝導マグネット、温度調節には誘電率測定と同様の 2 台の Lake Shore 社製 340 Temperature Controller を使用した。また、測定の切り替えを行うことで同時に 4 つの試料を測定できるように Agilent 社製 34970A 型スイッチユニットを使用した。

格子歪測定の実験原理

歪ゲージは、図 4.21 のような金属抵抗素子を膜でコーティングしたものであり、その金属抵抗素子の抵抗値変化から被測定物の表面歪を測定するものである。この歪ゲージを用いて格子の変形を調べる実験はしばしば行われている。一般に金属材料の抵抗は

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (4.23)$$

の関係を持つ。ここでの R , ρ , l , S は、それぞれゲージの金属部分の抵抗, 抵抗率, その長さ, 断面積である。このことから抵抗値は外力により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ことがわかる。今回使用した歪ゲージは一軸用のものであり、ゲージの金属部分の面積は一定で一軸方向にだけ変形するので、貼り付けた方向の一軸歪を測定することができる。つまり、図 4.22 に示すように、抵抗値が増加するということはこの試料が伸びることを意味しており、反対に抵抗値が減少することは試料が縮んでいることを意味している。このことから、長さ L のものが ΔL だけ伸びたとき、抵抗値は R から ΔR だけ変化する。つまり、次のような関係式が成り立つ。

$$\frac{\Delta R}{R} = K_s \frac{\Delta L}{L} \quad (4.24)$$

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。なお、本実験では、一定電流を流したときの電位差を測定することで、歪ゲージの電気抵抗値を求めている。

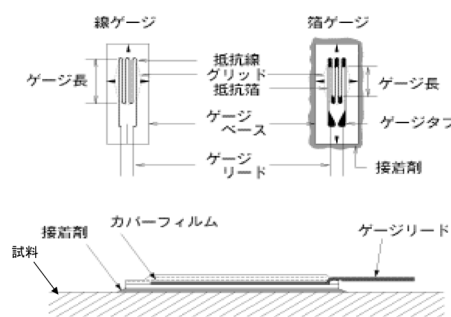


図 4.21: ストレインゲージ

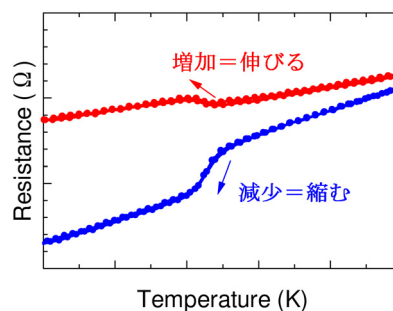


図 4.22: 歪ゲージの電気抵抗変化による結晶の伸縮

格子歪の測定方法

結晶軸を切り出した試料をダイヤモンドカッターを用いて平行平板にカットし、接着剤(PC-6)をプレパラートに少量取り出し、つまようじなどでゲージベース(歪ゲージの裏面)と試料に薄く均一に塗布し、試料に歪ゲージを接着させた。鉄板にテフロンシートを敷き、その上に接着させた試料を置きテフロンシートで覆い、ゲージ加圧用治具(ゲージメイト G-MATE)で加圧した(図 4.23)。その加圧状態のまま熱処理(80℃で1時間, 130℃で2時間, 150℃で2時間維持し、それぞれ10分位で温度を上げる。)を行うことで結晶軸に沿ってゲージを試料に貼り付けた(図 4.24)。インサートに試料をはんだ付けをし、誘電率測定と同様の GM 冷凍機型クライオスタットに封入し、これらの測定機器

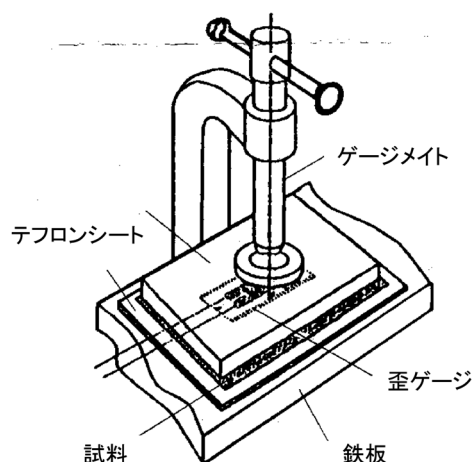


図 4.23: 加圧方法

および超伝導マグネットはLabVIEWで自動制御した(図 4.25)。インサートに温度計としてLake Shore社製Cernox[®]を取り付け、インサートの温度と試料の温度がずれないように、試料の近くに温度計を配置した。測定は二端子法で一定電流(1mA)を流し、発生する電圧を測定することで電気抵抗値 R を求めた。温度依存性の測定は、2K/minの温度の時間変化率で5.5K~60Kの温度領域で行った。磁場依存性の測定は、測定温度まで4K/minの温度の時間変化率でゼロ磁場冷却し、温度が一定になってから $dH/dt=0.0125T/s$ の磁場変化率で-8T~8Tの磁場領域で行った。測定系の概念図を図 4.25 に示す。

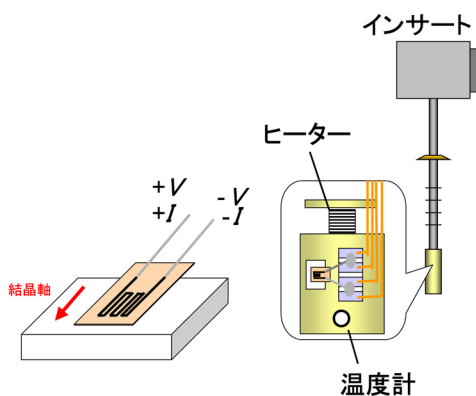


図 4.24: 格子歪測定用試料およびインサートトップの模式図

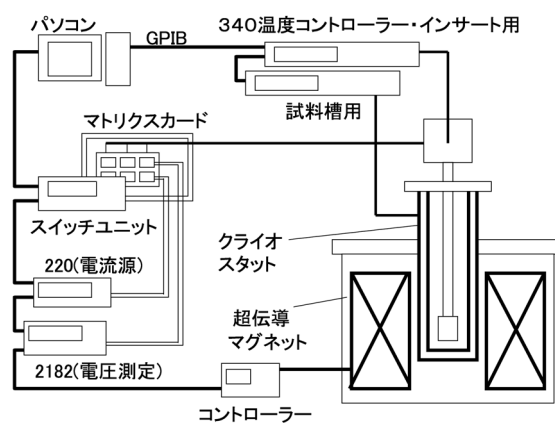


図 4.25: 格子歪測定系

4.3.4 磁化測定

誘電性(分極)と磁性(スピン)の関係を調べるために、磁化測定を行った。お茶の水女子大学古川研究室の Quantum Design 社製 SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) 帯磁率測定装置 MPMS-1S (Magnetic Property Measurement System) 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 (Physical Property Measurement System) に付属の交流帯磁率測定装置をお借りした。

SQUID の原理

SQUID 検出システムとはコイルの中で磁性体が動くときコイルを貫く磁束 Φ の変化によってコイルに発生する誘導起電力 V が変化すること ($V = -d\Phi/dt$) を利用し試料の磁化を測定するシステムである。図 4.26 に磁化測定の原理図を示す。いま磁場 H 中に置かれた試料(磁化 M) を考える。試料を SQUID 検出ループの中で走査軸 x にそって動かすとコイルに誘導される電圧が変化し、システムに流れる電流は変化する。この時の微弱な電圧を増幅し SQUID により検出し試料の位置の関数として求めることによって、磁化の値を計算することができる [33]。

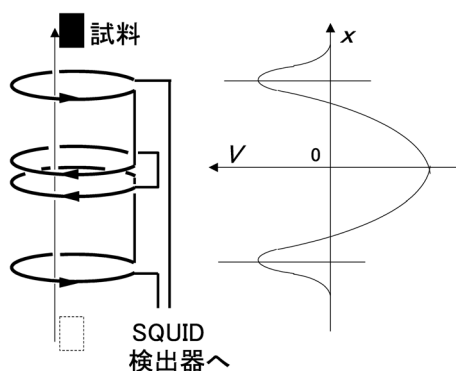


図 4.26: 磁化測定の原理

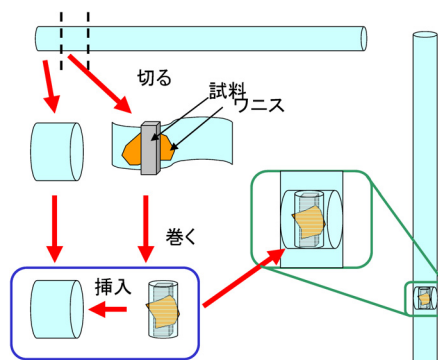


図 4.27: SQUID 用試料の準備

磁化の測定方法

磁性を持たないストローをストローの直径くらいの長さで2つ輪状に切り、そのうちの1つは切り、図 4.27 のようにワニスで試料を固定した。その輪状のストローの余った部分を試料に巻きつけ、もう1つの輪状のストローに挿入した。このようにしてできたものを、輪状に切り出して残った長いストローに測定に適した位置に挿入した。そのストローを装置用のインサートにはめ込み、インサートを帯磁率測定装置 MPMS-1S および交流帯磁率測定装置 PPMS-9 に封入し、これらの測定機器はパソコン上でプログラムを組むことによって自動制御した。MPMS-1S では、SQUID 検出システムおよび超伝導マグネットが組み込まれており、磁場 $\pm 1\text{T}$ 、PPMS-9 では磁場 $\pm 9\text{T}$ まで印加でき、どちらも 1.8K から 350K までの範囲で温度調節が可能である。温度依存性は通常ゼロ磁場冷却 (ZFC) した後、磁場を印加し、昇温過程で測定を行った。また、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5章 研究背景

5.1 交差相関係物質

Pierre Curie は、電気分極を外部磁場により誘起する、あるいは磁化を外部電場により誘起するような物質の存在を予言した。この考えが現在の電気磁気 (ME : Magnetoelectric) 効果として知られる現象である。この効果は1960年になってようやく酸化クロムで起こることが発見されたが、あまりに小さいため実用されなかった。しかし、近年のスピンエレクトロニクス分野における基礎・応用両面の進歩に触発され、ME 効果を示す (反) 強磁性強誘電体が再び注目を集めている。(反) 強磁性 (反) 強誘電体は (反) 強磁性と (反) 強誘電性の両方を兼ね備えた物質であり、このような2つ以上の秩序相が共存する物質群をマルチフェロイクスと呼び、複数の秩序相を持つことからその応用は豊富であり、最近、基礎科学および応用で盛んに研究がなされている。このような物質は、磁場 H - 電気分極 P , 電場 E - 強磁性磁化 M といった自明でない非対角的に結合した示強・示量変数をもつことから交差相関係物質 (図 5.1) とも呼ばれ、注目を浴びている。

交差相関係物質には、他に例を挙げると熱電変換材料や光電変換材料があり、環境・エネルギー問題における重要性は言うまでもない。例えば、熱で電位差を生じるゼーベック効果に対して、電流によって熱冷却が可能なペルチエ効果などの”逆効果”が存在し応用上で非常に重要になっている。現在のスピンエレクトロニクスにおいては電界や電流による磁化の制御が重要な課題であり、このような交差相関係物質を基に新しい機構にもとづく固体機能をいかに実現するかがカギとなっている。その交差相関の一例として、マンガン酸化物でよく知られる巨大磁気抵抗 (CMR) 効果が挙げられる。このマンガン酸化物の母物質であり反強磁性モット絶縁体である斜方晶 $R\text{MnO}_3$ (R : 希土類イオン) において、最近になって反強磁性強誘電相が発見され、注目を浴びている。具体的には R イオンのイオン半径を小さくすることによって生じる GdFeO_3 型歪 (斜方晶歪) の増大に起因して起こる複雑な磁気構造が明らかになっており、また $R=\text{Tb}$ である TbMnO_3 においてスピンと電気分極が相関するだけでなく外部磁場により自発電気分極の向きを変化させることができるという興味深い報告がなされている [4-7]。

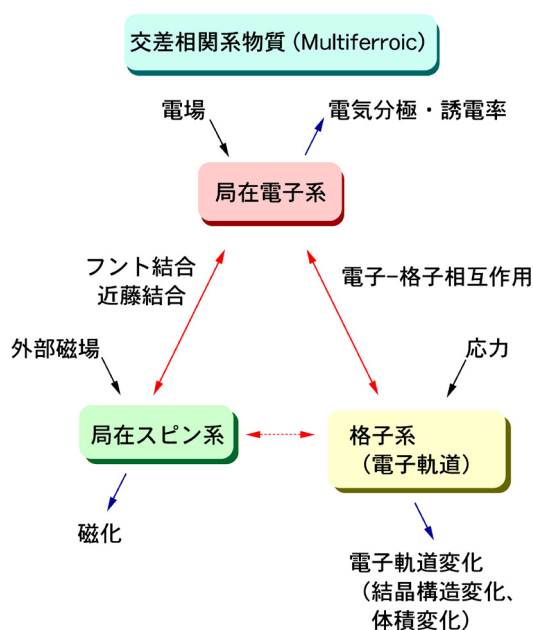


図 5.1: 交差相関係物質系

5.2 マルチフェロイクスにおける最近の研究

5.1 で述べたように、(反)強誘電相, (反)強磁性相, 強弾性相が同時に共存する物質群が存在し、そのような物質群を”マルチフェロイクス”と呼んでいる。この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。マルチフェロイクスは、1966年に強磁性強誘電体であるニッケルヨウ化ボラサイト $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ において発見された。比較的新しい研究分野である [34]。このマルチフェロイクスにおける非対角的な自明でない結合は、一次の磁気電気効果 (ME 効果) や二次の ME 効果、磁場誘電効果および磁気転移での誘電異常のような様々な現象で明らかにされてきており、強磁性強誘電性を示す BiMnO_3 [35]、六方晶反強磁性強誘電性を示す YMnO_3 [36–39] や希土類マンガン酸化物 RMn_2O_5 [9–13]、量子常誘電体である EuTiO_3 [40]、強磁性体である SeCuO_3 [41]、反強磁性体である TeCuO_3 [41] などがマルチフェロイクスとして盛んに研究されている。次節でこれらの物質について簡単に紹介する。

5.2.1 強磁性強誘電体 BiMnO_3

まず、スピン系と電子系が相関する物質として知られる BiMnO_3 について紹介する。強く歪んだペロブスカイト構造を持つ BiMnO_3 はバンド構造計算がなされ、強誘電体になるだろうと予想された [34]。この物質についての実験結果が木村らによって報告されている [35]。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¹、 $t_{2g}^3 e_g^1$ (スピン量子数 2) である。しかし、A サイトの平均イオン半径は La^{3+} (1.22 Å) と Bi^{3+} (1.24 Å) とお互いに近い値にもかかわらず、反強磁性を示す LaMnO_3 と対照的に BiMnO_3 は強磁性を示す (強誘電転移温度 $T_M=100\text{K}$)。また、結晶学的な視点から強誘電転移温度 T_E は $750\sim 770\text{K}$ 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。 BiMnO_3 が強誘電体 PbTiO_3 と同じような極性構造をとる上で、 Bi $6s^2$ 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 Bi $6s^2$ の孤立電子対を持っている [45]。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を図 5.2 に示す [35]。この図 5.2 からわかるように磁化の変化 (強磁性転移) に伴い誘電率がわずかに変化している。これらのことからスピン系と電子系の相関が示唆される。また、この強磁性転移温度において比熱に飛びが観

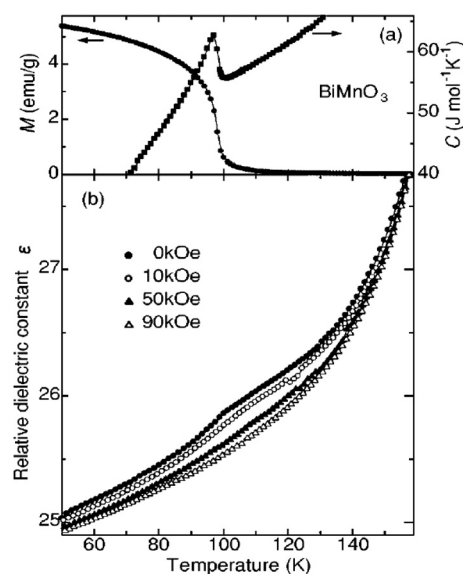


図 5.2: BiMnO_3 の磁化率および比熱 (上), 誘電率 (下) の温度依存性 [35]

¹2.2.3 で詳しく説明したように磁気秩序状態は A 型反強磁性であり、軌道秩序は磁気構造でいうところの C 型反強磁性構造のように秩序化している。

測されていることから、この強磁性相転移は二次相転移であると考えられている。

5.2.2 六方晶反強磁性強誘電体

本実験で取り扱う GdMnO_3 や TbMnO_3 と同じ 113 型の組成でありながら斜方晶ペロブスカイト構造ではなく、六方晶である YMnO_3 は強誘電体として広く知られている [36–39]。この物質は強誘電体でありながら、反強磁性体 ($T_N = 70\text{K}$) でもあるといった性質を持ち、スピンと格子との間に相関を持つ物質として盛んに研究がなされている。この物質の結晶構造は Mn^{3+} の面内に 3 つ、頂点に 2 つの酸素イオンを配している六方晶 $P6_3cm$ (中心対称性はない) である。それらの MnO_5 は互いに二次元的につながり、図 5.3(a) に示すように Mn^{3+} が三角格子を作っている。このような結晶構造では様々な個性的な格子変位を伴う。一つは、図 5.3 (b) 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。もう一つの変位は、図 5.3 (c) に示すように強誘電分極を c 軸方向 (三角格子と垂直な方向) に引き起こすイオンによる変位である。これらの組成では

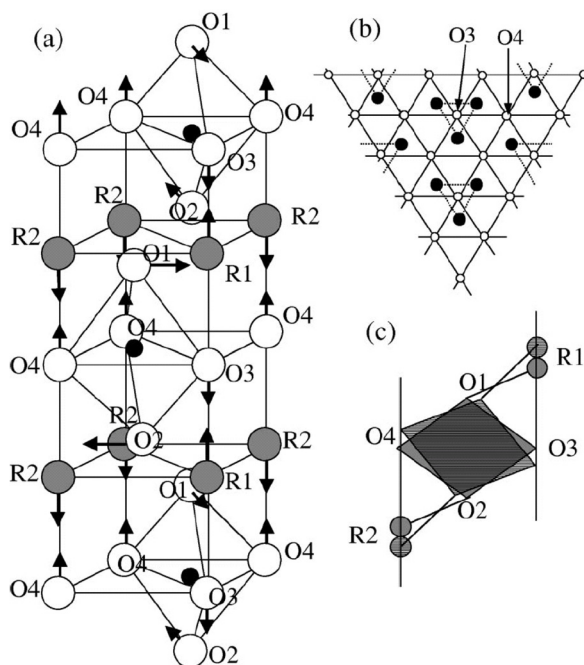


図 5.3: (a) YMnO_3 の結晶構造 ($P6_3cm$) , 矢印は高対称でのイオン変位を示している。(b) YMnO_3 の ab 面内の Mn trimers, (c) MnO_5 の傾きと希土類イオンの変位。 [38]

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、スピンは 120° 構造をとり 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。その温度において誘電異常が観測されており、誘電性と磁性の間に相関を持つことが知られている。

5.2.3 量子常誘電体 EuTiO_3

量子常誘電体 EuTiO_3 でも誘電性と磁性の相関が報告されている [40]。この物質は、 SrTiO_3 や CaTiO_3 と同様に量子常誘電性²を示し、5.5K において Eu の 4f 磁気モーメントが反強磁性的に磁気秩序化することが知られている。図 5.4 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である [40]。磁気秩序を示す 5.5K で誘電率の減少を確認することができる。

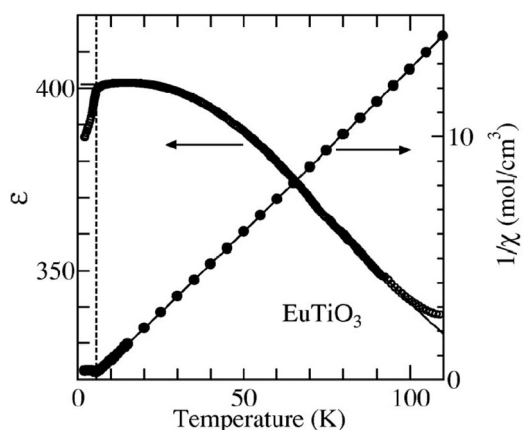


図 5.4: EuTiO_3 の誘電率と逆帯磁率の温度依存性 [40]

²量子ゆらぎのため低温に至るまで秩序相を示さない。

5.2.4 斜方晶マンガン酸化物 RMn_2O_5

125 型の Mn 酸化物 RMn_2O_5 (R =希土類イオン) は、近らのグループによって古くから研究がなされているが、近年その磁性と強誘電性の相関が注目を集めている。 RMn_2O_5 (R =Nd~Lu, Y, Bi) は室温で斜方晶 ($Pbam$) に属しており、酸素からなる八面体の中心に Mn^{4+} イオンが配置された $Mn^{4+}O_6$ 八面体と、酸素イオンからなる正方形のピラミッドの底心に Mn^{3+} イオンが配置された $Mn^{3+}O_5$ ピラミッドで構成されている。結晶構造は、図 5.5 に示されるように $Mn^{4+}O_6$ 八面体が c 軸方向に立方体の頂点の中間に位置するように鎖状につながっており、その $Mn^{4+}O_6$ 八面体は $Mn^{3+}O_5$ ピラミッドと酸素を共有するように相互に結合している。

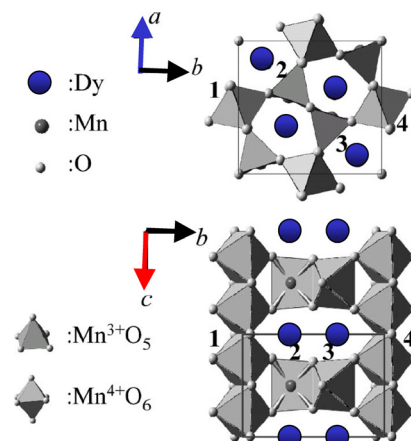


図 5.5: $DyMn_2O_5$ の結晶構造 [13]

この物質群は、 $R=Gd, Tb$ を除いて反強磁性転移温度 (39~45K) 近傍で強誘電性 (32~39K) を示す。Mn の磁気秩序の周期を特徴づけている伝播波数ベクトルは粉末および単結晶を用いて中性子回折で調べられている。 $R=Tb$ においては Mn^{3+} の磁気モーメントに起因した $q=(\frac{1}{2} 0 q_z)$, Mn^{4+} の磁気モーメントに起因した $q=(q_x 0 q_z)$ の不整合磁気秩序を形成しており、希土類イオンに依存してその値 q_z は 0.24~0.5 をとる。また、中性子回折の温度依存の実験から磁性希土類イオンの磁気秩序は 10K 以下であることが確かめられている。この物質群は反強磁性温度 T_N 以下の整合相転移で強誘電性を示し、さらに温度を下げていくと不整合相に転移する。そのため、強誘電相転移は整合相および不整合相転移に起因することから、 RMn_2O_5 における強誘電相の出現に Mn の磁気モーメントが大きな役割を演じていると考えられている。

RMn_2O_5 における誘電性と磁性との相関の例を以下に示す。図 5.6 に示すように、 $DyMn_2O_5$ は 3 つの強誘電相 (FE1, FE2, FE3) が整合および不整合的な伝播ベクトルを持つ磁性秩序相に存在している。それらの強誘電相は温度変化に伴う磁気秩序の再配列に伴い転移しており (T_1, T_2, T_3)、ゼロ磁場および弱磁場下では FE3 よりさらに低温 (T_X) に常誘電相 (X) が存在している。また、FE1 および FE2 において磁気伝播ベクトルの 2 倍周期を持つ超格子ピークが存在することから、磁性と格子系に相関があることが証明されている。X および FE3 は磁場により高温側の相に転移することができ、これらの磁場による強誘電相の変化は Mn 3d スピンと結びついた Dy 4f 磁気モーメントのオーダーに起因していると考えられている。

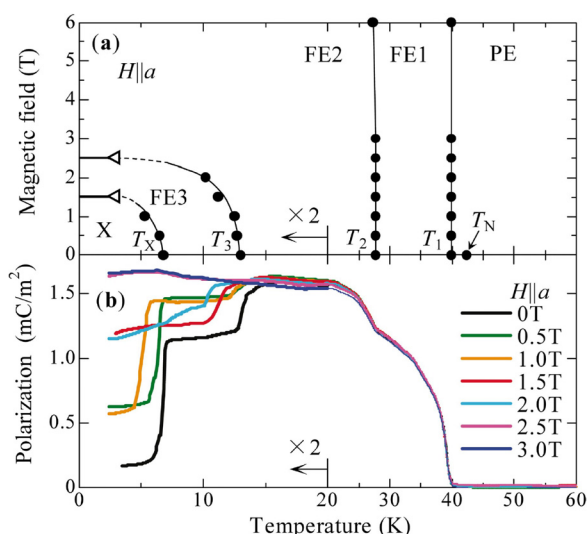


図 5.6: $DyMn_2O_5$ の電子相図 (a), 磁場下での自発電気分極の温度依存性 (b) [13]

次に自発電気分極が外部磁場によって 180° 反転する TbMn_2O_5 について紹介する。この物質は外部磁場によって再現性の高い電気的分極の反転と分極の永久書き込みの可能性を秘めた物質として注目されている。この物質では 43K で Mn^{3+} および Mn^{4+} スピンの長距離反強磁性秩序, 38K で磁気秩序の整列, 24K で Mn のスピン再配列といった磁気転移を起こすことが知られており、その磁気転移温度 (43K , 38K , 24K) において b 軸の誘電率の振る舞いに異常が観測されている (図 5.7)。この物質の強誘電相転移は Mn^{3+} および Mn^{4+} の長距離磁気秩序に伴う Mn^{3+}O_5 ピラミッドのヤーン・テラー歪による格子歪に起因している。また、先にも示したように、この物質の最大の特徴である 0T から 2T にかけての分極フリップ (図 5.8 参照) は、 $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$, $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, TbMnO_3 といった分極の方向を制御できるといった点で類似している他の物質群に比べ、非常に再現性の高い電気分極反転を示すことから (図 5.9 参照)、外部磁場により制御可能な不揮発性の強誘電メモリ (FRAM : Ferroelectric Random Access Memory) への応用が期待されている。

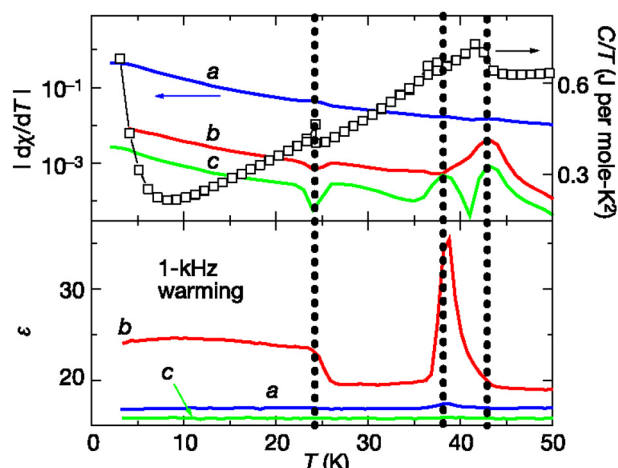


図 5.7: TbMn_2O_5 結晶の a 軸, b 軸, c 軸における外部磁場 ($B=0.2\text{T}$) を印加したときの帯磁率 (a), 誘電率 (b) の温度依存性 [11]

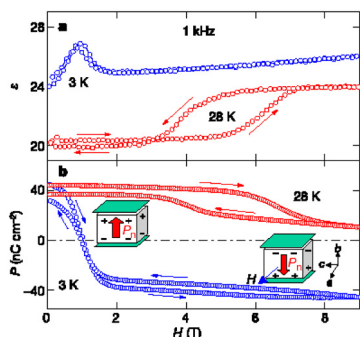


図 5.8: TbMn_2O_5 における誘電率 (a), 自発電気分極 (b) の磁場依存性 [11]

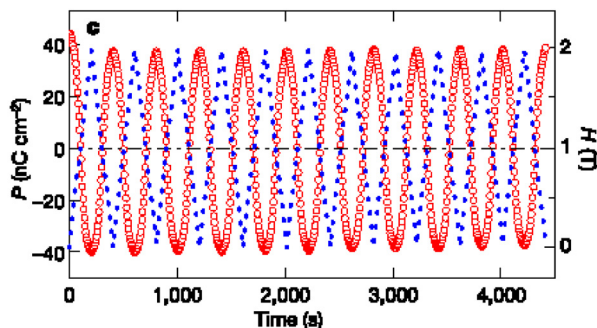


図 5.9: 磁場下での再現できる分極反転 (分極フリップ) [11]

5.3 RMnO₃ 結晶における誘電特性

この節では、本実験で取り扱う物質 (RMnO₃) における物性について述べる。まず既に実験結果が報告されている RMnO₃ の磁気構造を述べ、近年注目を浴びている TbMnO₃ の特徴について述べていく。

5.3.1 RMnO₃ の磁気構造

本研究で注目した RMnO₃ 結晶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にされている [4]。希土類の平均イオン半径を小さくしていくことによる最も顕著な効果は Mn-O-Mn のボンド角 ϕ^3 が減少することにより MnO₆ 八面体の歪み (GdFeO₃ 型歪み) が増大することである [4]。

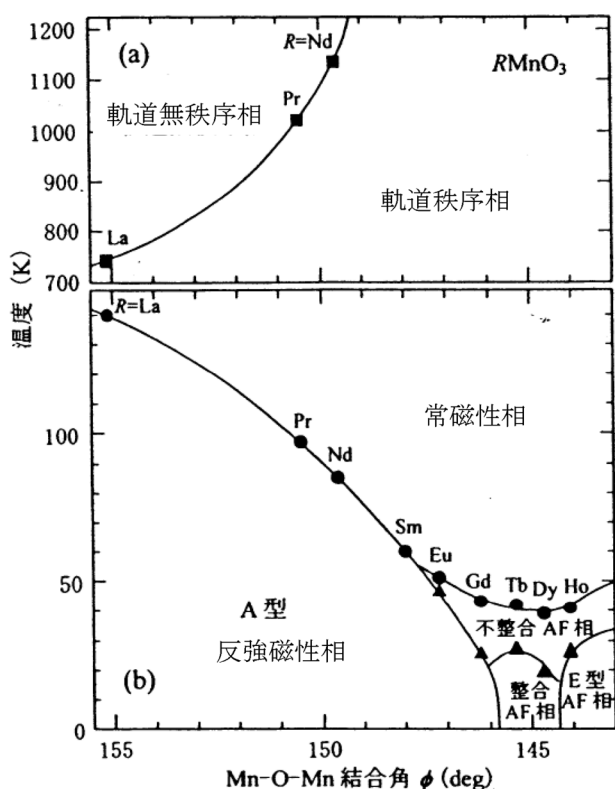


図 5.10: RMnO₃ における Mn-O-Mn 結合角に対する (a) 軌道秩序温度 T_{OO} (■), (b) 磁気秩序温度 T_N (●) およびロックイン転移温度 T_{lock} (▲) の温度依存性 [6]

最初に軌道構造のイオン半径依存性について説明する。節 2.2.3 に述べたように 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ヤーン・テラー歪みが存在するため、2 つ軌道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 2.5 に示したように、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 $3y^2-r^2$ 軌道) が各サイトごとに交互に整列した状態となっている。LaMnO₃ の軌道秩序は 750K 付近の高温で溶け、この軌道秩序温度 T_{OO} は希土類の平均イオン半径が小さくなるにつれて単調に増加する (図 5.10 (a) 参照)。以上の結果から、GdFeO₃ 型歪の増加に伴い軌道整列状態が安定化していくと解釈されている。

次に、RMnO₃ における磁気構造の希土類の平均イオン半径依存性について説明する。まず、はじめに RMnO₃ の磁気相図を図 5.10 (b) に示す。A 型反強磁性相転移温度 T_N は希土類の平均イオン半径が小さくなるにつれて、軌道秩序温度 T_{OO} とは逆に低温側にシフトする (図 5.10 (a) および (b) 参照)。LaMnO₃ では 2.2.3 で述べ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 型 (層状) 反強磁性であるが、イオン半径を La から Ho まで小さくすると、A 型反強磁性から "up-up-down-down" のスピン配列を持つ E 型反強磁性に変化する (図 5.13 参照)。さらに、A 型反強磁性から E 型反強磁性に変化する間に位置している TbMnO₃, DyMnO₃ においては、スピンの変調周期と格子定数の比が簡単な整数にならない不整合相を持つ。このような軌道縮退と大きな GdFeO₃ 型歪を持つ系では、軌道整列と第 2 近接超交換相互

³図 5.10 にあわせている。節 2.2 では α と定義した

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。

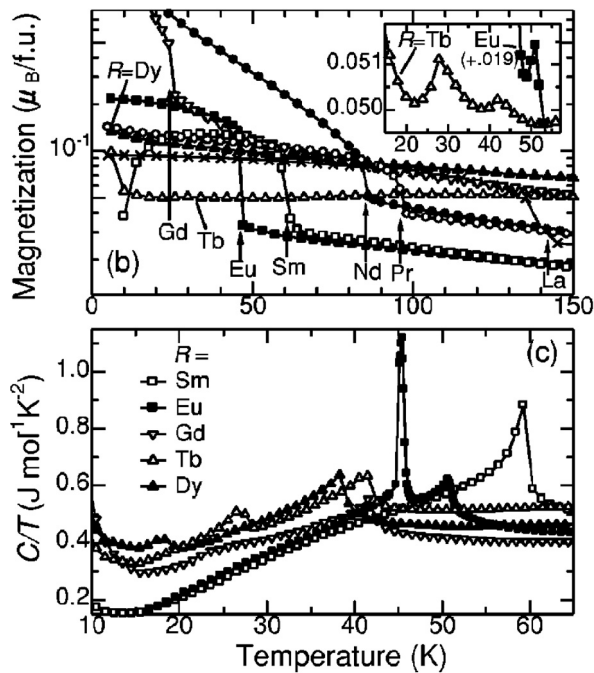


図 5.11: $RMnO_3$ の磁化 (上), 比熱 (下) の温度依存性. [4]

下なピークと 46K の鋭いピークが見られ、その 46K での鋭いピークは一次相転移を示唆する振る舞いとなっていることが挙げられる。他の $RMnO_3$ ($R=Gd\sim Dy$) については、40K 付近と 18~26K で 2 つのブロードなピークが観測される。

中性子回折の実験から、Mn-O-Mn 結合角を小さくする (斜方晶歪を大きくする) と、磁気構造が変化して長周期の反強磁性構造が出現することが明らかになった。また、その温度は比熱の 40K 付近で観測されたブロードなピークと一致している。ここで注目すべき特徴として、希土類の平均イオン半径が比較的大きい $R=Gd, Tb$ では、反強磁性温度以下で超格子反射が出現し、温度低下とともに格子の変調波数 k_l および磁気超構造の変調波数 k_s は徐々に減少し、さらに希土類の平均イオン半径がさらに小さい $R=Dy, Ho$ では、逆に温度低下とともに磁気超構造の変調波数 k_s は徐々に増大するといった振る舞いを示すということである。 $GdMnO_3$ においては、温度低下とともに格子の変調波数 k_l が急激に減少し、比熱で観測された 24K のピーク (反強磁性転移温度 T_N) で消失する。一方、 $TbMnO_3$ では、比熱および磁化で観測された 42K のピークは変調波数ベクトル $(0, k_s, 1)$ と Mn スピンが b 軸方向に不整合な変調周期をもつ正弦波的反強磁性に整列し始める温度と一致する。その変調波数 k_s は約 0.295 と不整合であり、約 30K 以下まで緩やかに減少していき、この変調波数 k_s が 27K で一定値 ($k_s=0.28$) に”ロック”される。この温度のことを不整合-整合温度 (ロックイン温度) と呼び、この温度と比熱で見られた 27K のピークが一致するといった結果が

次に $RMnO_3$ の興味深い磁気構造について詳しく説明する。図 5.11 に $RMnO_3$ の磁化および比熱の測定結果を示す。 $RMnO_3$ 結晶は $R=La\sim Gd$ までは磁化が飛びをもって増加する温度が A 型反強磁性相転移温度 T_N である。この磁化の増加はジャロシンスキー-守谷 (DM : Dzyalosinsky-Moriya) 相互作用による弱強磁性 (寄生強磁性) によるものであると考えられている。しかし、 $R=Tb, Dy$ においては Mn 3d スピンが支配的な温度領域 (25K 付近) でそのような磁化の飛びは確認できず、かわりに希土類イオンの 4f 磁気モーメントが寄与する低温の温度領域 (~10K) で磁化に異常が観測される。また、 $SmMnO_3$ においては、 A 型反強磁性相転移温度 T_N において比熱の飛びが観測される。注目すべき特徴として $EuMnO_3$ における比熱に 51K のブロードなピークと 46K の鋭いピークが見られ、その 46K での鋭いピークは一次相転移を示唆する振る舞いとなっていることが挙げられる。他の $RMnO_3$ ($R=Gd\sim Dy$) については、40K 付近と 18~26K で 2 つのブロードなピークが観測される。

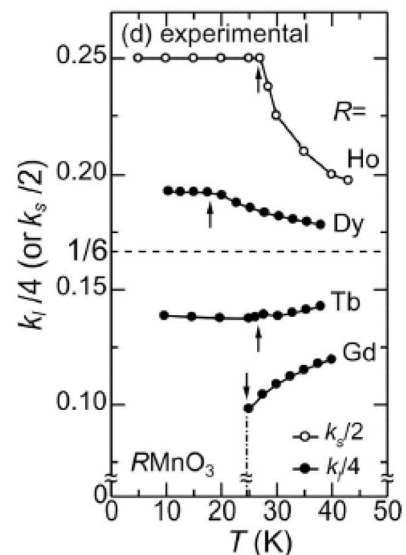


図 5.12: $RMnO_3$ の磁気超構造の変調波数 $k_s/2$ および格子変調の波数 $k_l/4$ の温度依存性 [4]

得られている。さらに歪んだ HoMnO_3 では、また異なる磁気構造が出現する。 HoMnO_3 は温度 ($T_N=41\text{K}$) で変調波数ベクトル $(0, k_s, 1)$ と Mn スピンが b 軸方向に不整合な変調周期をもつ正弦波的反強磁性に整列し始め、 TbMnO_3 とは逆に温度低下とともに格子の変調波数 k_s が急激に増加し、この変調波数 k_s が 26K で一定値 ($k_s=0.5$) に”ロック”される。つまり、この HoMnO_3 の整合相での変調波数は $k_s = 1/2$ であり、このことは ab 面内で”up-up-down-down”のスピンの構造をとる E 型反強磁性構造⁴(図 5.13 (c) 参照)を意味している。このことは、Munoz らが多結晶体において約 26K で不整合-整合磁気相転移が起こると報告と一致した結果となっている [3]。

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 型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 5.13 (a), $J_1>0$) 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。

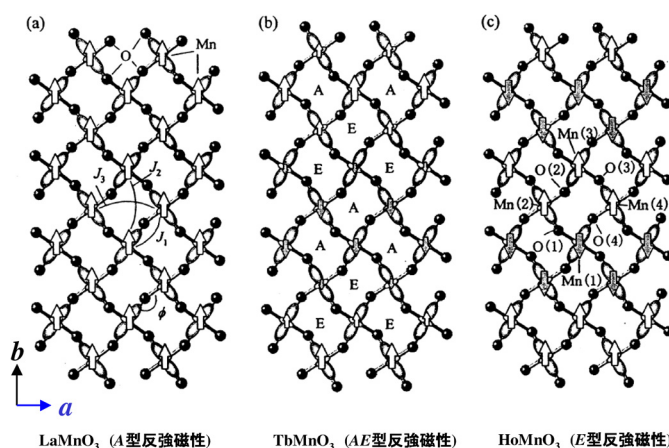


図 5.13: LaMnO_3 , TbMnO_3 , HoMnO_3 の ab 面内のスピン・軌道状態 [6]

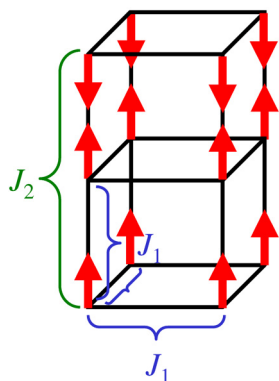


図 5.14: ANNNI モデル

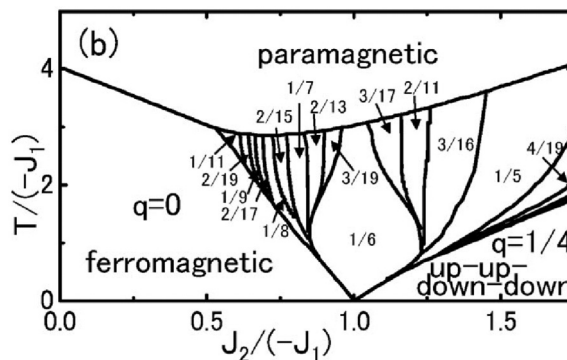


図 5.15: 悪魔の花 [4]

さらに GdFeO_3 型歪が増大することにより、 b 軸方向の反強磁性的第 2 近接超交換相互作用 (図 5.13 (a), $J_2<0$) と a 軸方向の強磁性的第 2 近接超交換相互作用 (図 5.13 (a), $J_3>0$) が顕著になる。これら最近接超交換相互作用 ($J_1>0$) と第 2 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 と 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) 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”

⁴ジグザグにスピンの up-up-down-down の形をとっているため、ジグザグ構造ともいう。

悪魔の花”と呼ばれている (図 5.15 参照) [50]。

5.3.2 TbMnO₃における強誘電分極の外部磁場制御

低温において変調波数が格子定数に対して不整合相 (IC 相) から整合相 (C 相) に変化する IC-C 相転移 (ロックイン相転移) を示す物質がある。この IC-C 相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。前節の RMnO₃ の物質群の一つである TbMnO₃ においても、最近、IC-C 相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 [5]。この TbMnO₃ における磁化比熱、変調波数、誘電率、自発電気分極の実感結果を図 5.16 [5] に示す。

変調波数がロックされる温度である IC-C 相転移温度 ($T_{\text{lock}}=27\text{K}$) で、 c 軸方向の誘電率 ϵ_c にピークが観測され、その誘電異常に付随して c 軸の自発電気分極 P_c に有限の値を示すことから、その温度で強誘電相転移しているといえる。 P_c の値は 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が、間接型強誘電体と呼ばれるもの (Rb₂ZnCl₄ は 153K で約 $1.2 \times 10^{-3}\text{Cm}^{-2}$ [46]、K₂SeO₄ は 77K で約 $5.6 \times 10^{-4}\text{Cm}^{-2}$ [47]) とは同程度であることから、TbMnO₃ は間接型強誘電体に分類できる。通常の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電気分極である。また、この TbMnO₃ に b 軸方向に磁場を印加すると P_c が a 軸の自発電気分極 P_a に分極フロップするといった現象が見られる。この分極フロップとは、スピントロポロジー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意味している。4T 以下の外部磁場ではその変化は見られないが、5T 以上の磁場を印加すると、 ϵ_c に強誘電転移温度 (27K) ではなく約 8K 付近に新たなピークが出現し、

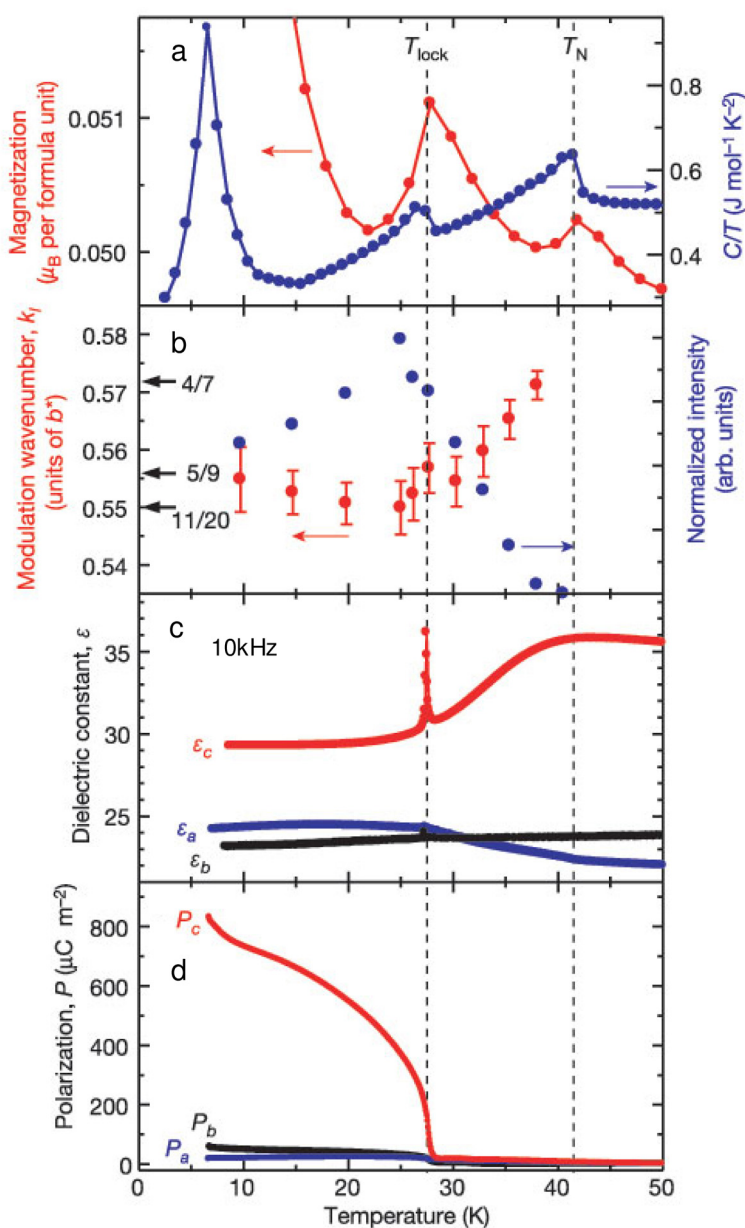


図 5.16: TbMnO₃ の磁化率 (a), 比熱 (b), 変調波数 (c), 自発電気分極 (d) の温度依存性 [5]

その温度で 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現れる。また、その新たなピークは磁場の増加とともに高温側にシフトする。自発電気分極も 5T 以上の磁場を印加することにより低温で P_c が減少し、新たな P_a が発達する。これらを図 5.17 [5] に示す。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た酸素イオンの 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。

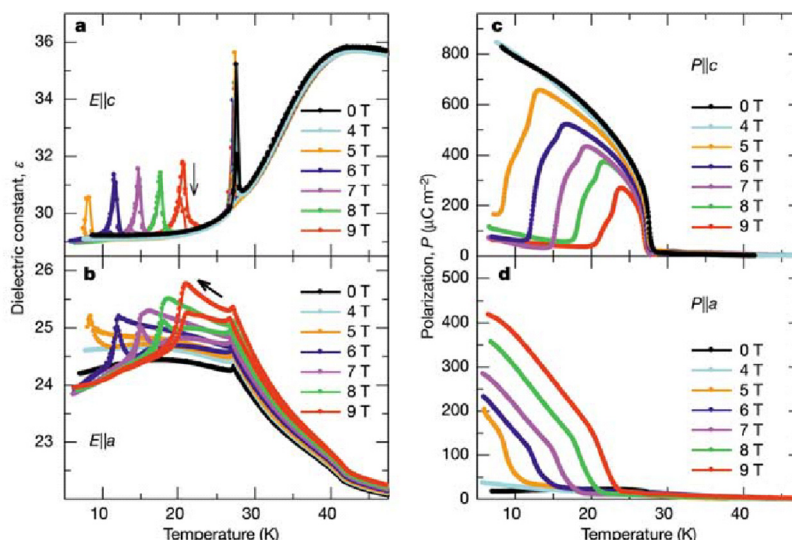


図 5.17: TbMnO₃ における b 軸方向に外部磁場印加したときの a 軸および c 軸の誘電率の温度依存性 (左), a 軸および c 軸の自発電気分極の温度依存性 (右) [5]

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、自発電気分極の結果を図 5.17 に示す [5]。各磁場下での自発電気分極 P_a および P_c の振る舞いは ϵ_a および ϵ_c に誘電異常が観測される温度で変化していることがわかる。特に 5T 以上の磁場下では ϵ_c において低温側に新たなピーク状の誘電異常が出現し、その温度で P_a の増加および P_c の減少が見られている。自発電気分極のこの振る舞いは磁場による P_c から P_a への分極フロップを表しており、磁場の増加に伴い P_a を持つ強誘電相が広がっているのがわかる。また、この分極フロップの際に ϵ_a において温度ヒステリシスを伴っていることに注意してもらいたい。

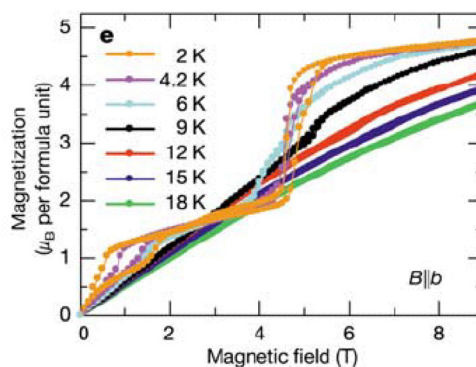


図 5.18: TbMnO₃ における b 軸方向に外部磁場印加したときの磁化の温度依存性 [5]

図 5.18 に磁化の磁場依存性の測定結果を示す。低温側ほどより顕著な多段転移を示していることがわかる。このような磁化曲線の振る舞いは、同じ斜方晶の希土類鉄酸化物 TbFeO₃ においても報告されており [48, 49]、Tb³⁺ イオンの磁気モーメントの反転によるメタ磁性によるものであると解釈できる。図 5.19 に示した誘電率および自発電気分極の磁場依存性の振る舞いを見てみると、例えば、9K において約 5T で自発電気分極の向きが c 軸方向から a 軸方向に分極フロップしているのがわかる。また、同様の磁場で ϵ_a および ϵ_c においてピーク状の誘電異常が観測されている。磁化の振る舞いに戻ってみると、9K

において5Tでスピントリッ的な振る舞いが観測されており、このことからTbMnO₃における分極フロップはTb³⁺イオンのスピントリッが*f-d*相互作用を介してMnスピンに変化を及ぼし結晶全体として磁気秩序配列が起きることに起因していると考えられる。また、この分極フロップ(スピントリッ)の起こる磁場は高温にいくほど高磁場側にシフトしていることがわかる。磁場の変化に伴う誘電率の変化量($\Delta\epsilon(B_{flop})/\epsilon(B=0)$ で定義される)を表すMagnetocapacitanceは最大約10%であり、この値は一般的な値に比べると非常に大きな変化量といえる。誘電率の磁場変化においても分極フロップの磁場ヒステリシスを伴っていることから、TbMnO₃における分極フロップは温度および磁場ヒステリシスを伴うことから一次相転移と考えられる。

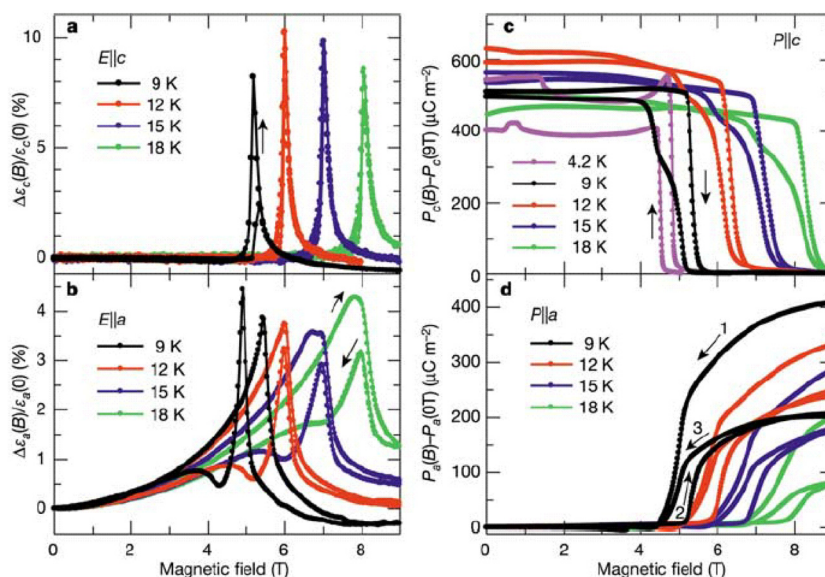


図 5.19: TbMnO₃ における *b* 軸方向に外部磁場を印加したときの *a* 軸および *c* 軸の誘電率の温度依存性 (左), *a* 軸および *c* 軸の自発電気分極の温度依存性 (右) [5]

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 5.20) を得た [5]。この相図の△のプロット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■のプロットと一致する。このことから、TbMnO₃ における外部磁場印加による分極フロップは、Tb³⁺ の *4f* 磁気モーメントの再配列に伴い Mn スピンの磁気秩序も変化し、それにより交換相互作用エネルギーが変化することで格子変調が引き起こされるためであると考えられる。

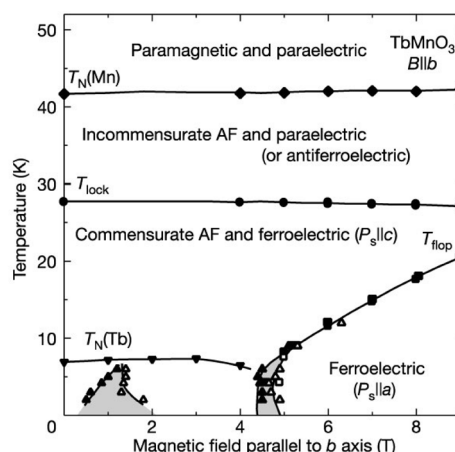


図 5.20: TbMnO₃ における *b* 軸方向に外部磁場を印加したときの磁気電子相図 [5]

整合-不整合相転移

双極子の向きやイオンの変位が結晶の特定の方向に沿って周期的に変化した構造のうち、この変化の周期と結晶の周期が簡単な整数比になっていない場合を不整合と呼ぶ。通常、結晶が高対称相から低対称相に相転移する際に、高対称相の単位胞の格子定数が低対称相のそれとの比は簡単な整数比(有理数)になる。そのような相は整合相(C相: commensurate phase⁵)といい、その比が簡単な整数比にならないもの(無理数)を不整合相(IC相: incommensurate phase⁶)という。一般に、温度を下げていくと高対称相(N相: normal phase⁷)から低対称相(C相またはIC相)に転移する。今回、本実験に用いた希土類マンガン酸化物は、温度を下げていくとN-IC転移が起こり、さらに温度を下げていくとIC-C相転移が起こる。この転移温度のことを、それぞれ不整合転移温度 T_{IC} , 整合-不整合温度 T_{IC-C} ⁸という。

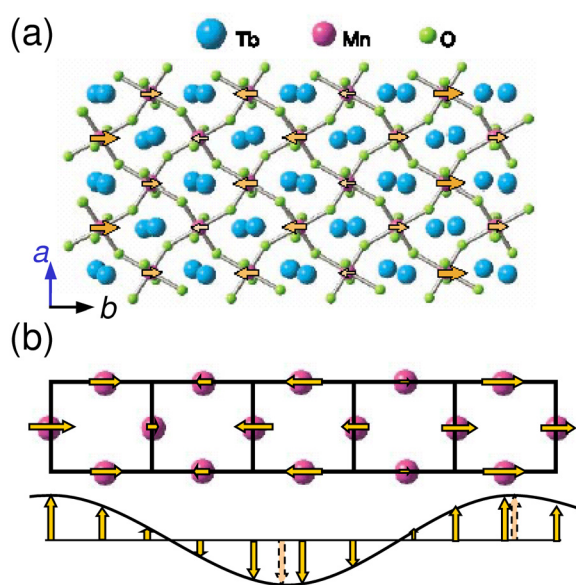


図 5.21: (a) $TbMnO_3$ の ab 面内の磁気構造。
(b) $TbMnO_3$ の ab 面内における Mn^{3+} の b 軸方向の格子周期とスピン周期 [5]

ここでは、本実験の研究対象である希土類マンガン酸化物 $RMnO_3$ で不整合相が顕著に見られる $TbMnO_3$ を例としながら説明する。 $TbMnO_3$ の ab 面内の磁気構造を図 5.21(a) に示す。5.3.1 で述べたように、スピンは ab 面内で b 軸方向に反強磁性的に、 a 軸方向に強磁性的に秩序化している。この結晶における不整合は b 軸方向の Mn のスピン変調周期である。その Mn のスピンの様子を表したのが図 5.21(b) である。図 5.21(b) に示されるように Mn の格子周期とスピンの変調周期との比が簡単な整数にならない様子がわかる。簡単な整数比とはスピンの up または down がちょうど Mn の格子面と一致する場合である。例えば、2 つ目の Mn の格子面で元と同じスピン状態になったときの変調波数は $1/2$ になる。

⁵ コメンシュレート相。

⁶ インコメンシュレート相。

⁷ ノーマル相。

⁸ ロックイン温度 T_{lock} ともいう。

第6章 実験結果

本研究では、木村らにより報告されている TbMnO_3 と当研究室で発見した GdMnO_3 との強誘電相転移の違いに注目し、斜方晶歪 (化学圧力) を精密かつ系統的に抑制した $\text{Gd}_{1-y}\text{Tb}_y\text{MnO}_3$ 単結晶を作製し、この異なる2つの強誘電相間でその強誘電発現機構がどのように変化していくかを詳細に調べることを目的とし、図 6.1 の青線で挟まれた領域において詳細な実験を行った。この章では、本研究の両エンド単一組成物質である GdMnO_3 と TbMnO_3 の測定結果をまずはじめに述べ、その後その混晶系である $\text{Gd}_{1-y}\text{Tb}_y\text{MnO}_3$ 結晶の結果について述べていく。

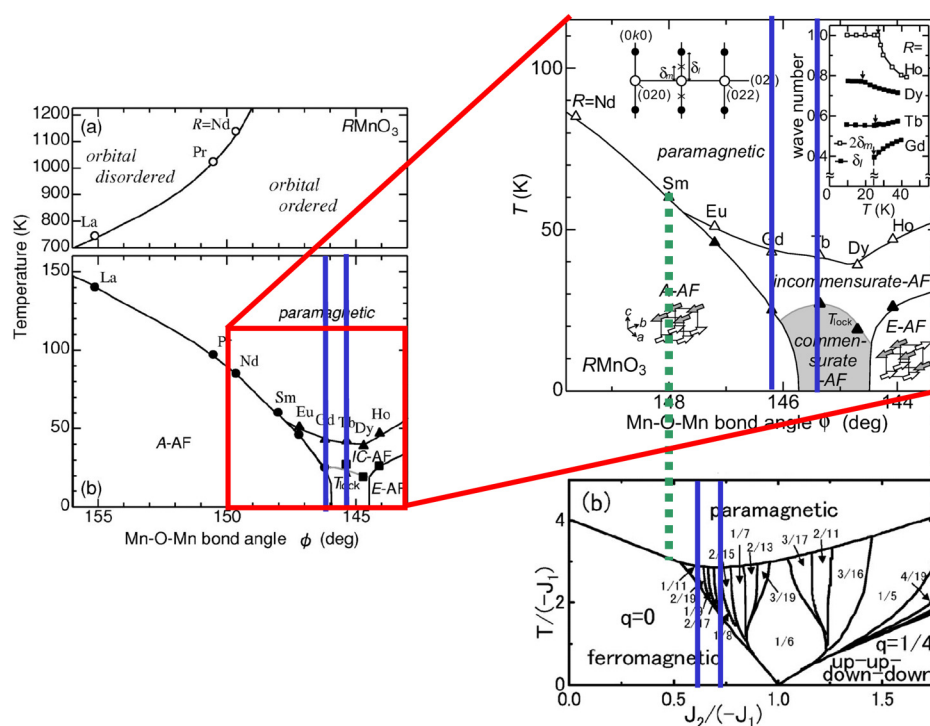


図 6.1: RMnO_3 の磁気相図 [4, 7] (青の線で挟まれた領域で詳細な実験を行った)

なお本実験では、直流比誘電率 ϵ と区別するために交流複素誘電率の実部を ϵ'_r と記述する。また、今後無次元量の比誘電率 (交流複素誘電率の実部) ϵ'_r のことを誘電率と記述することにする。

6.1 GdMnO₃

6.1.1 ゼロ磁場下

Gd³⁺ イオンの電子状態は $4f^7$ であり、軌道角運動量 L はゼロである。また、過去の実験結果 [4, 5, 8] から、GdMnO₃ は Mn $3d$ スピンの不整合反強磁性転移 (IC-AF 転移), Mn $3d$ スピンの A 型 (層状) 反強磁性転移 (変調波数が消失), および Gd $4f$ 磁気モーメントの秩序化の3つの磁気転移を持つことが知られている。その磁気転移温度である T_{IC}^{Mn} , T_N^{Mn} , T_N^{Gd} は、それぞれ 42K, 20K¹, 6K² である。

GdMnO₃ (斜方晶 $Pbnm$) における a 軸, b 軸, c 軸方向の誘電率 (ϵ'_a , ϵ'_b , ϵ'_c), 自発電気分極, 格子歪, 磁化の温度依存性を図 6.2 に示す。誘電率測定の際の ϵ'_a において、 T_{IC}^{Mn} ($\sim 42K$) で傾きに僅かな変化が見られた。また、 ϵ'_a および ϵ'_c では $6\sim 12.5K (=T_N^{Gd})$ および $15\sim 20K (=T_N^{Mn})$ で大きな温度ヒステリシスが観測された (図 6.2 (a))。 ϵ'_b についてはほとんど温度変化を示さなかった。

次に、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調べた。その結果、 a 軸の焦電流測定でピークが観測され、外部電場の反転によってその向きが反転することから自発電気分極 P_a を持つ強誘電相が存在することを確認した。図 6.2 (b) に焦電流測定から見積もった自発電気分極の振る舞いを示す。自発電気分極が消滅する温度である強誘電相転移温度 T_C は、 $12.5K (=T_N^{Gd})$ であった (図 6.2 (b))。また、自発電気分極の急な立ち上がりからこの強誘電相転移が一次相転移であると考えられ、格子歪に起因する変位型であると予想される。そこで、歪ゲージを用いた格子歪測定を行った結果 (図 6.2 (c))、昇温過程の強誘電相転移温度 $T_C = T_N^{Gd}$ ($\sim 12.5K$) では b 軸方向に縮み ac 面内に伸びるような歪みを観測し、反強磁性転移温度 T_N^{Mn} ($\sim 20K$) では b 軸方向に伸び ac 面内に縮む格子歪を観測した。これらの格子歪は温度ヒステリシスをもち、その温度ヒステリシス領域が ϵ'_a および ϵ'_c で観測された温度ヒステリシスと等しいことがわかる。ここ

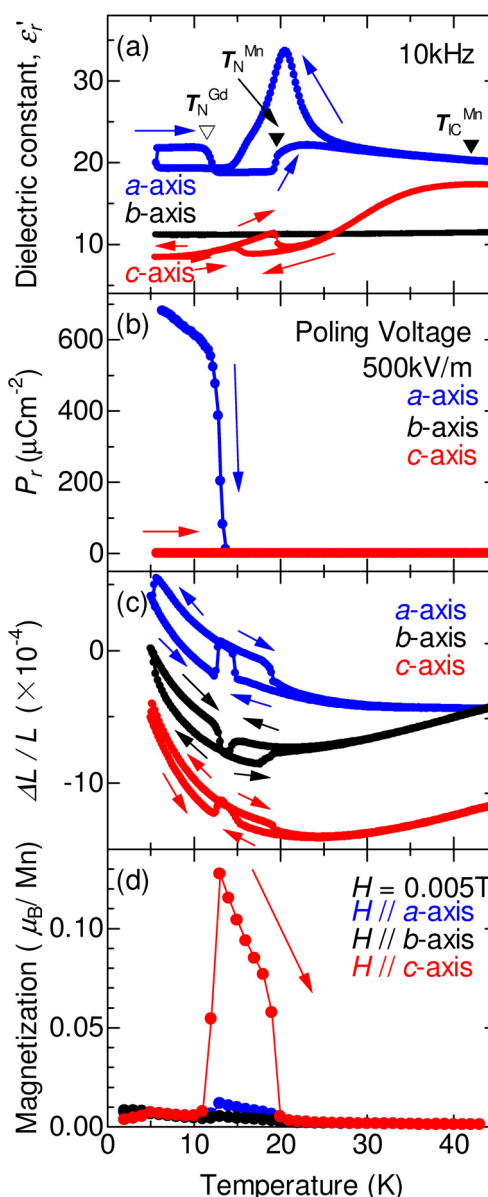


図 6.2: GdMnO₃ における a 軸, b 軸, c 軸方向の誘電率 ϵ'_r (a), 自発電気分極 P_r (b), 格子歪 $\Delta L/L$ (c), 磁化 (d) の温度依存性 (ゼロ磁場下)

¹昇温過程での格子歪もヒステリシスが観測される温度であり、昇温過程での A 型反強磁性相転移温度 T_N^{Mn} に対応し、降温過程では $15K$ である。

²降温過程での格子歪もヒステリシスが観測される温度であり、降温過程での強誘電相転移温度 T_C に対応し、昇温過程では $12.5K$ である。

で注意すべき点は予想通り強誘電転移に温度ヒステリシスを伴う格子の飛びが観測されたことである。このことから、 GdMnO_3 の強誘電相転移は誘電率および格子の温度ヒステリシスを伴う一次の変位型強誘電相転移であることがわかった。

この物質の強誘電性と磁性の相関を調べるために弱磁場下³($B=0.005\text{T}$)での磁化の測定を行った結果(図6.2(d))、誘電率の昇温過程で観測される誘電異常の温度($\sim 12.5\text{K}$, 20K)で c 軸方向の磁化の振る舞いに顕著な変化が観測された。図6.2(d)より、高温から低温へ向かうにつれてMn 3dスピンの反強磁性転移温度 T_N^{Mn} ($\sim 20\text{K}$)において弱い強磁性による磁化の立ち上がりが見られ、その後、自発電気分極が消失する 12.5K ⁴において弱い強磁性が打ち消されているのがわかる。 GdMnO_3 における磁気構造の詳細はHembergerらによって明らかにされており[8]、ジャロシンスキー-守谷(DM: Dzyalosinsky-Moriya)相互作用に起因して T_N^{Mn} ($\sim 20\text{K}$)において層状反強磁性磁気構造の ab 面(強磁性面)内に寝ていたMn 3dスピンの c 軸方向(反強磁性層間方向)にキャントし弱い強磁性が出現することがわかっている。また、 6K 以下の低温ではGd 4f磁気モーメントが秩序化し、Mn 3dスピンと反強磁性的に結合することが報告されている。Hembergerらによって得られた GdMnO_3 の磁気相図を図6.3に示す。

また、ここで注意すべき点は、降温過程における T_N^{Mn} 付近である約 $15\text{K}\sim 20\text{K}$ の温度範囲で見られる ϵ'_a の大きなピークが不整合磁気転移温度 $T_{\text{IC}}^{\text{Mn}}$ ($\sim 42\text{K}$)や T_N^{Mn} ($\sim 20\text{K}$)などの磁気相転移とは一致しないことである。

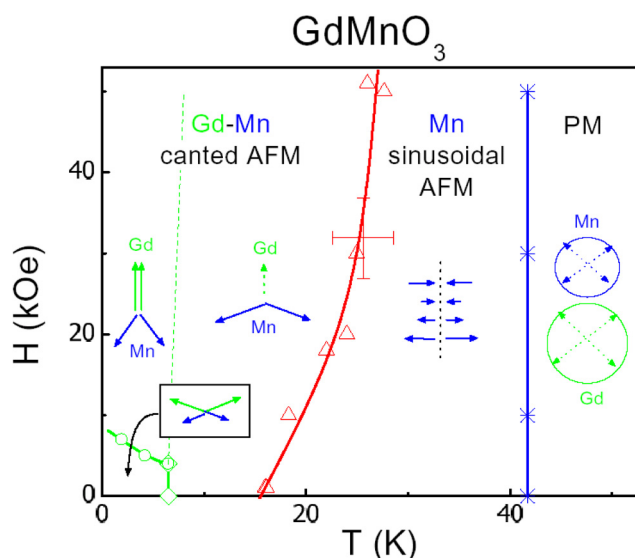


図 6.3: Hemberger らによって得られた GdMnO_3 の磁気相図 [8]

我々が見出した温度ヒステリシスを伴う強誘電相転移が起こる温度 T_N^{Gd} ($\sim 6\text{K}$)とHembergerらによって見出されたGd 4f磁気モーメントに起因する磁気相転移が起こる温度 T_N^{Gd} ($\sim 6\text{K}$)がほぼ一致することと、格子歪測定の結果から、強誘電相の発現はGd 4f磁気モーメントの磁気相転移による格子変調に起因していると考えられる。

³大きな磁場を印加すると図6.3の相図からわかるようにGd 4f磁気モーメントがスピントロップを起こし、ゼロ磁場での磁性を正しく評価できない。そのため、ゼロ磁場の極限として 0.005T で測定を行った。

⁴正確にいうと、この温度は昇温過程での磁気転移温度 $T_N^{\text{Gd}}(=T_C)$ であって、この文脈どおりに高温から低温に向かって測定すると、 $T_N^{\text{Gd}}=T_C=6\text{K}$ となる。 T_N^{Mn} も同様である。(p58 注1, 注2も参照)

6.1.2 外部磁場下

図 6.2 (d) からわかるように GdMnO_3 は磁気構造に強い異方性を持っており、また前節で述べたような磁性と強誘電性に強い相関があることから、外部磁場の印加方向によって磁場下での誘電率の振る舞いが異なることが予想できる。まず始めに、各結晶軸方向に外部磁場 ($0 \leq H \leq 1\text{T}$) を印加したときの $T_N^{\text{Mn}} \sim T_{\text{IC}}^{\text{Mn}}$ 付近の $M-H$ 曲線を図 6.4 に示す。

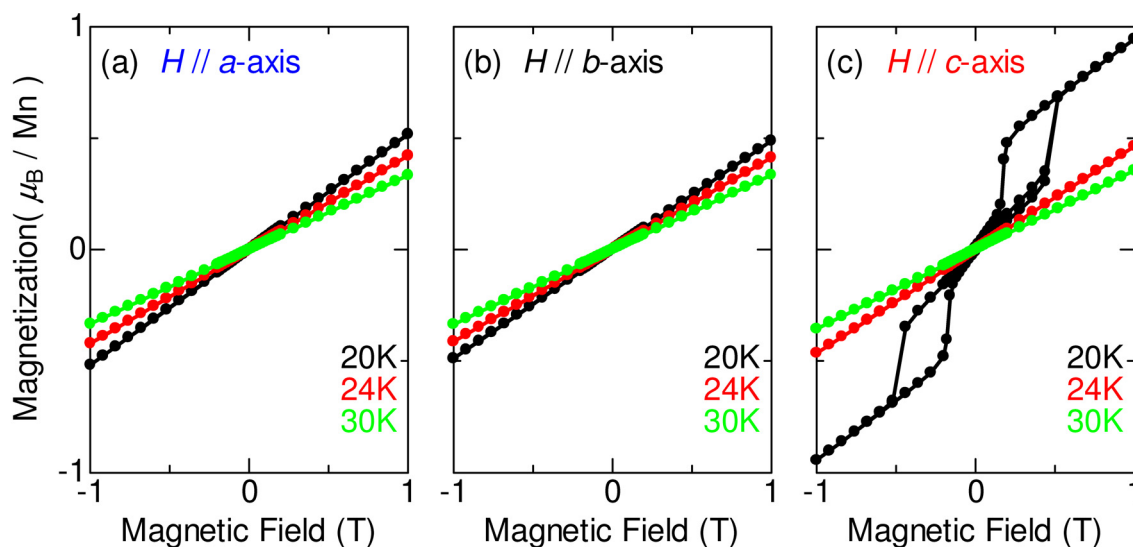


図 6.4: GdMnO_3 の不整合反強磁性相転移 ($T_{\text{IC}}^{\text{Mn}}$) 付近の a 軸 (a), b 軸 (b), c 軸 (c) の $M-H$ 曲線

24K, 30K では 3 軸ともほぼ同じ振る舞いを示しているのに対し、20K では c 軸での磁化がメタ磁性転移的な振る舞いをしているのがわかる (図 6.4 (c))。これは不整合相 (IC 相) から弱い強磁性を伴う層状反強磁性相 (A 型 AF 相) へ転移したためと考えられ、 c 軸方向への外部磁場は弱強磁性を伴った A 型 AF 相をより安定化させる効果があると考えられる⁵。 c 軸方向の 24K や 30K でメタ磁性的な変化が観測されなかったのは外部磁場が 1T 以下の範囲での測定であったためと考えられ、より高磁場までの測定を行えば 24K や 30K でも同様な変化が観測できると思われる。

⁵つまり、 $M-T$ 測定では磁場を印加すると T_N^{Mn} が上昇し、弱強磁性を伴った A 型 AF 相領域が増大することに対応している。

次に、Gd 4*f* 磁気モーメントが支配的な低温領域での *M-H* 曲線を図 6.5 に示す。

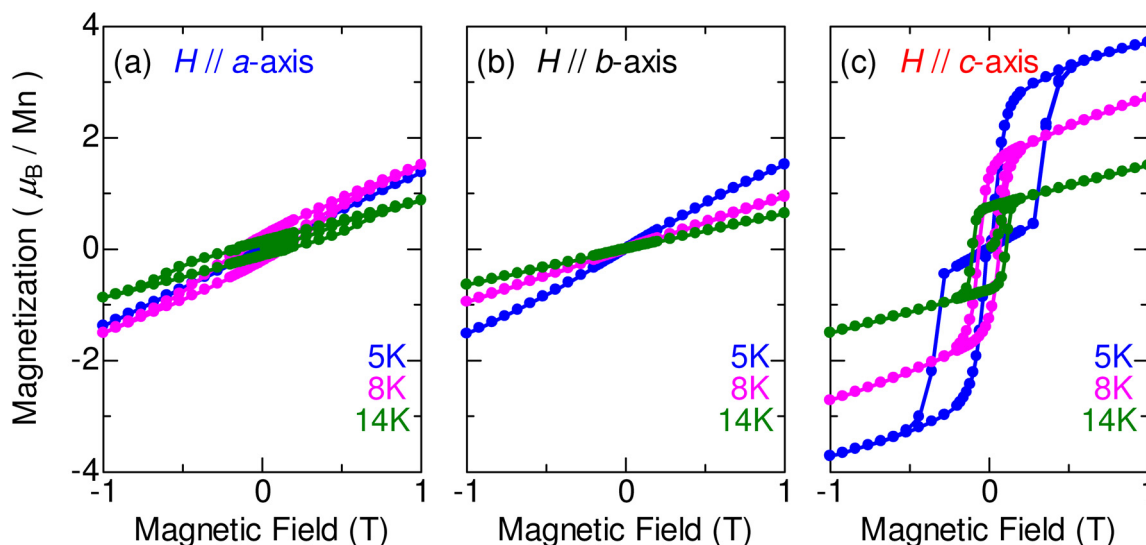


図 6.5: GdMnO₃ の強誘電転移温度 ($T_C = T_N^{\text{Gd}}$) 付近の *a* 軸 (a), *b* 軸 (b), *c* 軸 (c) の *M-H* 曲線

c 軸方向のみに顕著なメタ磁性転移が観測された。これは図 6.6 に示したように Gd 4*f* 磁気モーメントが Mn 3*d* スピンの弱い強磁性を打ち消すように *c* 軸方向にキャントしながら反強磁性的に結合しオーダーしているため、*c* 軸方向の外部磁場の印加により容易にそのオーダーが破れ、Gd 4*f* 磁気モーメントが強磁性的に揃ってしまうためであると考えられる。(図 6.3 中の模式図 (左端) および図 6.10 参照)。そのため、キャントしている方向と直交している *a* 軸および *b* 軸方向の外部磁場ではこのようなメタ磁性転移が観測されなかったと考えられる。*b* 軸方向の場合、*ab* 面内で強磁性的に、面間 (*c* 軸) で反強磁性的にスピンの方向のため、すなわち *b* 軸が磁化容易軸であるため、*c* 軸方向のようなメタ磁性転移は容易に起きないと考えられる。それに対し、*a* 軸方向はスピンのオーダー方向と直交していることから、*c* 軸ほどではないが *b* 軸方向よりはメタ磁性転移が起こりやすいと考えられる。また、図 6.5 (a) からはわかりにくいですが注意深く見ると、*a* 軸方向の磁場下での磁化の振る舞いは 8K および 14K で小さなヒステリシスを示すことから、*a* 軸方向にも若干キャントしていると考えられる (図 6.6 右参照)。低温 ($\sim 6\text{K}$) でのスピンと自発電気分極の相関を模式図で図 6.6 に示す。低温で秩序化した Gd の副格子と Mn の副格子は反強磁性的に結合しており、自発電気分極は磁化容易軸 (*b* 軸) とキャント方向 (*c* 軸) 両方に垂直な *a* 軸方向に向いている。

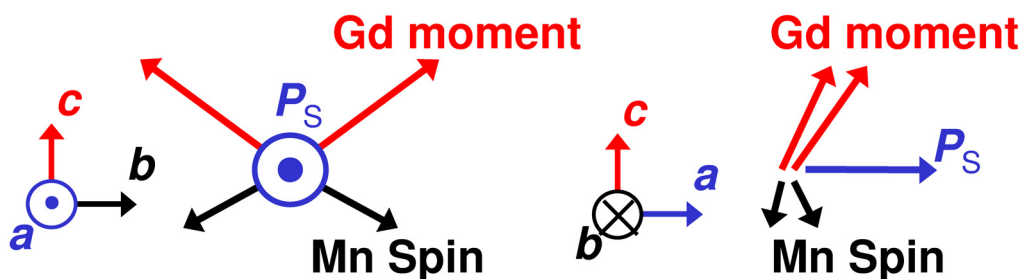


図 6.6: GdMnO₃ の低温 ($\sim 6\text{K}$) でのスピンと自発電気分極の模式図

次に外部磁場 ($0 \leq H \leq 8\text{T}$) を印加したときの誘電率, 磁化, 格子歪について議論する。 ϵ'_b についてはほとんど変化が見られないので省略する。

c 軸方向に外部磁場を印加したとき

最初に、磁場の印加により磁化が最も大きく変化する c 軸に外部磁場を印加したときの外部磁場効果について述べる。この軸は Mn 3d スピンがスピんキヤントし、弱い強磁性成分が見られる方向である。図 6.7 に c 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a および自発電気分極 P_a , 図 6.8 に c 軸の誘電率 ϵ'_c および a 軸の格子歪 $\Delta L_a/L_a$ の温度依存性を示す。

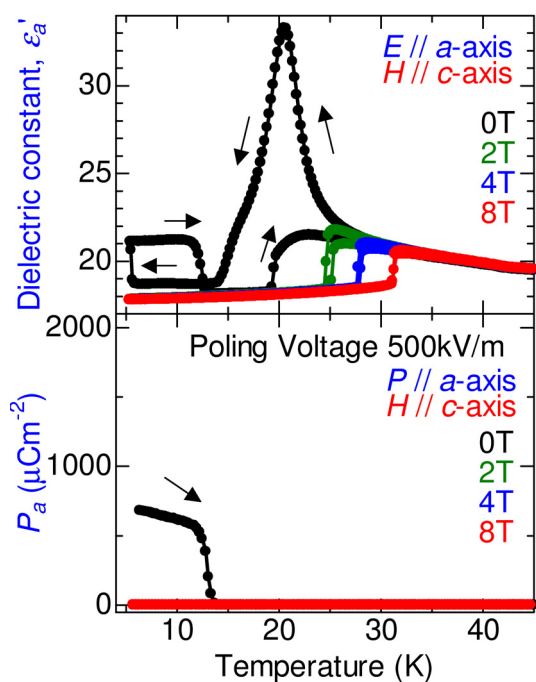


図 6.7: GdMnO₃ における c 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a (上), 自発電気分極 P_a (下) の温度依存性

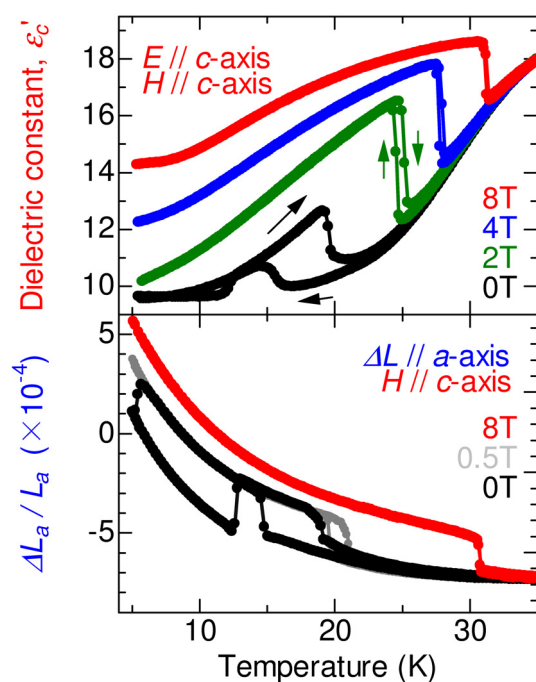


図 6.8: GdMnO₃ における c 軸方向に外部磁場を印加したときの c 軸の誘電率 ϵ'_c (上), a 軸の格子歪 $\Delta L_a/L_a$ (下) の温度依存性

まずはじめに、 T_{IC}^{Mn} ($\sim 42\text{K}$) および T_N^{Mn} ($\sim 20\text{K}$) 近傍における外部磁場効果について述べる。 ϵ'_a の振る舞いから T_{IC}^{Mn} においては、磁場による誘電率への影響は観測されなかった。これに対して、 T_N^{Mn} 近傍では ϵ'_a および ϵ'_c とも磁場により誘電率に大きな変化が見られるのがわかる (図 6.7, 図 6.8 (上) 参照)。また、 T_{IC}^{Mn} では格子の一次転移的な変化が観測されないが、先に述べたように T_N^{Mn} では一次転移的な飛びが観測されており、この飛びが磁場による誘電率の変化と対応して高温にシフトしているのがわかる (図 6.8 (下) 参照)。このような誘電率および格子の変化は Mn 3d スピンの磁気転移に起因していると考えられ、c 軸方向への外部磁場の印加により IC 相よりもジャロシンスキー - 守谷 (DM : Dzyaloslavsky-Moriya) 相互作用による弱い強磁性を伴った A 型 AF 相が安定化し、IC 相から AF 相への転移が起こるためであると予想される。磁場が大きいほどより高温側でも AF 相の方が安定化するため、高磁場ほど誘電異常および格子歪がより高温で観測されると考えられる⁶。

⁶ T_N^{Mn} 付近では c 軸方向に磁場を印加した時の M-H 曲線からも同様の結論が得られている (図 6.4 (c))

次に強誘電相が存在する低温領域での外部磁場効果について述べる。図 6.7 (上), 図 6.8 (上) から 2T 以上の磁場を印加すると、低温領域 (~12.5K 以下) で観測されていた ϵ'_a および ϵ'_c の温度ヒステリシスが消滅していることがわかる。このことは、 T_N^{Mn} (~20K) 近傍の温度ヒステリシスが比較的高磁場下でも存在していることと対照的である。この低温での温度ヒステリシスは先に述べたように強誘電相転移と強く結びついていることから、 c 軸方向の外部磁場による誘電率と格子歪の温度ヒステリシスの消失に伴い自発電気分極も消失しているのではないかと考えられる。そこで、磁場下での焦電流測定を行った結果、図 6.7 (下) に示すように予想通り磁場下で自発電気分極が消失していることがわかった。また、この強誘電転移は格子歪も伴っていたため、磁場下での格子歪測定を行った結果、図 6.8 (下) からわかるように 12.5K 以下で存在していた一次転移的な格子歪が外部磁場により徐々に抑制されていき、0.5T 以上で消滅している。以上の結果から、 GdMnO_3 における強誘電相転移はスピン系と格子系が密接に関わりあっている転移であることがわかる。

さらに、この強誘電相が消滅する正確な磁場を調べるために低温 ($T < T_N^{\text{Gd}}$) で温度を一定に固定し、焦電流, 磁化, および格子歪の磁場依存性測定を行った。その結果を図 6.9 に示す。5K において約 0.4T で自発電気分極が消滅し、強誘電相が消滅していることがわかる (図 6.9 (a))。また、磁化曲線に見られる Gd イオンのスピントロップが約 0.3T で起こっているため (図 6.9 (b)), Gd イオンの 4*f* と Mn イオンの 3*d* のスピン状態が変化⁷することに起因して自発電気分極が消滅すると考えられる。格子歪測定においても、強誘電相が消滅するのとほぼ同様の磁場で b 軸方向に縮み ac 面内に広がる一次転移的な格子歪を観測した (図 6.9 (c))。これは昇温過程のゼロ磁場下での強誘電相消失時 (~12.5K) の変化と同様の結果である。以上の結果から、磁場による磁性の変化と誘電性, 格子系の変化がほぼ同じ磁場 ($B=0.3\sim 0.4\text{T}$) で起きていることがわかる。このことは先に述べたように磁性と誘電性, 格子系が強く結びついていることを表しているが、Gd 4*f* 磁気モーメントのフロップが直接誘電性や格子系に影響を与えているとは考えにくい。そのため、Gd 4*f* 磁気モーメントの磁気転移が $f-d$ 相互作用により Mn 3*d* スピンに影響を及ぼし、Mn 3*d* スピンが変化することで磁気弾性効果 (magnetoelastic effect) を通じて格子変調を与え、それが強誘電相および誘電率の変化をもたらしていると考えられる。

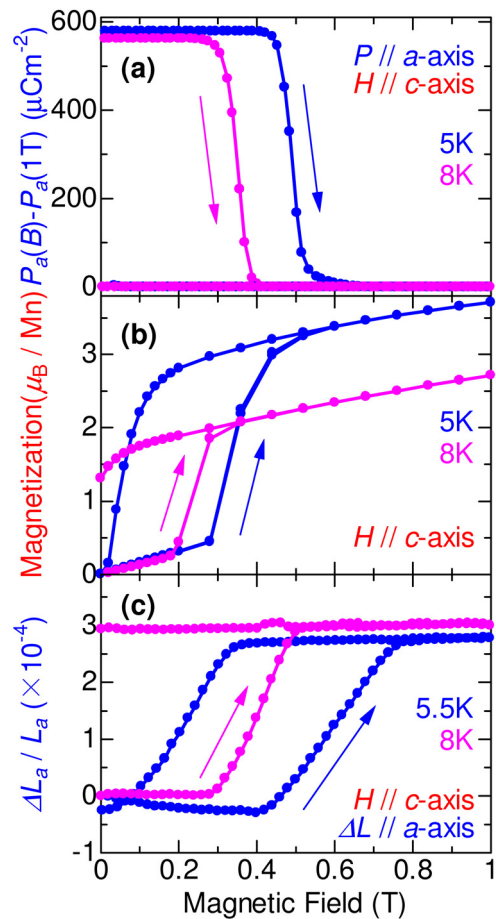


図 6.9: GdMnO_3 における c 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の自発電気分極 P_a (a), 磁化 M (b), a 軸の格子歪 $\Delta L_a / L_a$ (c) の磁場依存性

参照)。

⁷Gd イオンの磁気転移に伴い、 $f-d$ 相互作用を介して Mn の 3*d* スピンも変化している。

c 軸方向の磁場下でのスピン状態と自発電気分極の関係を模式図で図 6.10 に示す。図 6.10 のように、 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 3d スピンキャントの角度も小さくなり、 P_a が消えていると考えられる。つまり、 bc 面内で Gd 4f 磁気モーメントと Mn 3d スピンが反強磁性的に結合するときに自発電気分極が a 軸方向に存在し、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)と自発電気分極 P_a も消滅すると考えられる。

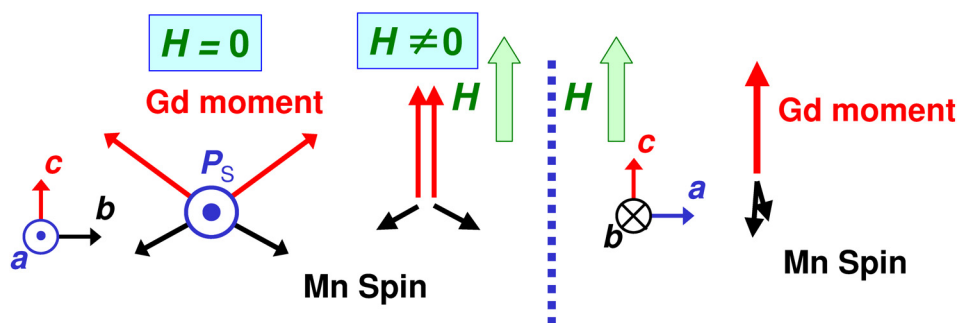


図 6.10: GdMnO₃ のゼロ磁場下および c 軸方向に外部磁場を印加したときの bc 面内 (青の点線より左) と ac 面内 (青の点線より右) のスピン状態と自発電気分極の変化を表した模式図 (図 6.3 [8] 中の模式図 (左端) も参照)

b 軸方向に外部磁場を印加したとき

次に、 b 軸方向に外部磁場を印加したときの外部磁場効果について述べる。この軸は Mn 3d スピンが強磁性面 (ab 面) 内で強磁性的にそろっている方向である (磁化容易軸)。図 6.11 に 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 および自発電気分極 P_a の温度依存性, 図 6.12 に c 軸の誘電率 ϵ'_c および a 軸の格子歪 $\Delta L_a/L_a$ の温度依存性を示す。

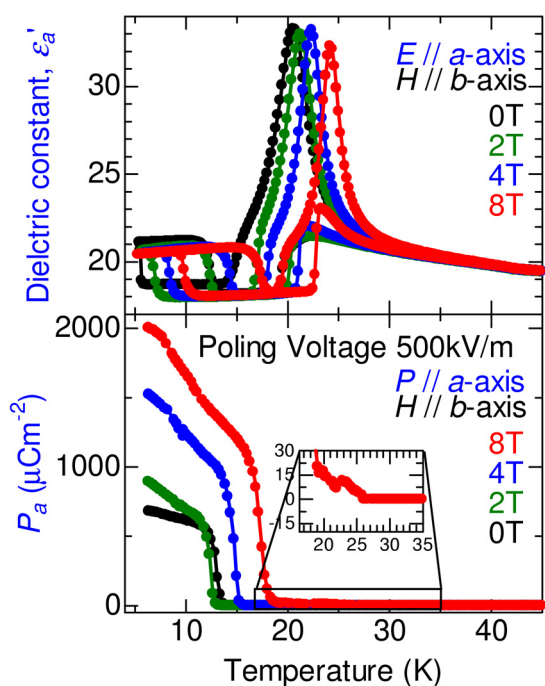


図 6.11: GdMnO₃ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a (上), 自発電気分極 P_a (下) の温度依存性

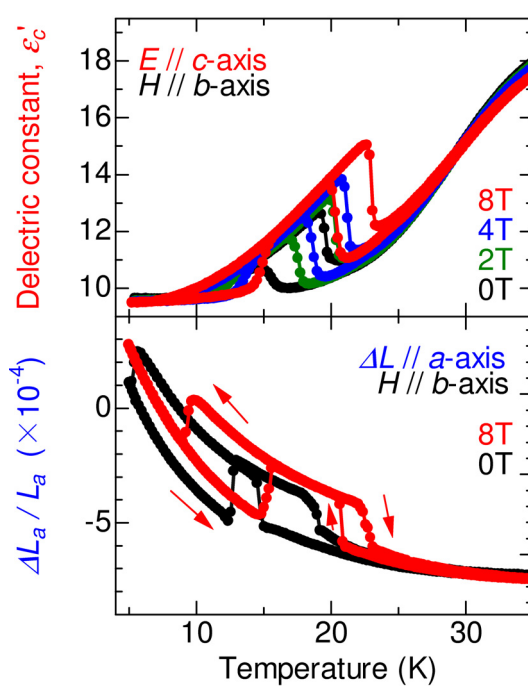


図 6.12: GdMnO₃ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの c 軸の誘電率 ϵ'_c (上), a 軸の格子歪 $\Delta L_a/L_a$ (下) の温度依存性

まずはじめに、 T_{IC}^{Mn} (~42K) および T_N^{Mn} (~20K) 近傍における外部磁場効果について述べる。 T_{IC}^{Mn} においては c 軸方向の磁場印加のときと同様に磁場による誘電性への影響は観測されなかった。これに対して、 T_N^{Mn} 近傍では c 軸方向の磁場印加のときと同様に T_N^{Mn} の高温へのシフトが観測されたが、 c 軸の場合⁸ と比べてその変化量は小さく 8T で約 3K 程度であった (昇温過程)。図 6.12 (下) から AF 転移に伴う格子歪も誘電率の変化とともに高温にシフトしているのがわかる。また、 T_N^{Mn} 近傍に見られる ϵ'_a の大きなピークはそのままの形を保ったまま高温にシフトしており (図 6.11 (上))、 c 軸方向の磁場下ですぐにピークが消失してしまったことと対照的な結果となった。さらに注目すべき点は、磁場を 8T 印加すると焦電流測定において T_N^{Mn} 近傍に小さなピーク (~23K) が現れる点である (図 6.11 (下) 挿入図参照)。焦電流におけるピークは自発電気分極に変化があることを表しており、この温度で (強) 誘電性に変化がおきていると考えられる。誘電率の変化を見ても確かに 8T の磁場下で T_N^{Mn} に対応する ϵ'_a の振る舞いがシャープになるとともに他の磁場に比べてピークが盛り上がっているのがわかる (図 6.11 (上) の昇温過程の 8T での大きなピークの下でのシャープな立ち上がり)。 c 軸方向に磁場を印加したとき、 T_N^{Mn} は高温にシフトしてもこのような ϵ'_a の盛り上がりは観測されておらず、後述する a 軸方向の磁場下でも T_N^{Mn} のシフトは b 軸方向の磁場下と同じ程度であるにもかかわらず、同様の盛り上がりは観測されていないことから、このピーク状の盛り上がりは b 軸方向に磁場を印加したときのみ起こる現象であると考えられる。 T_N^{Mn} 近傍での焦電流測定の小さなピークと ϵ'_a のピーク状の盛り上がりの温度がほぼ同じことから、この変化は互いに相関があることが予測され、後述する Mn 3d スピンに起因した TbMnO₃ タイプの強誘電相 (FE2) 転移に関連するものであると考えられる (6.4.2 参照)。詳細は後述にまかせるが、FE2 は Mn 3d スピンの不整合-整合転移 (IC-C 転移, ロックイン転移) に起因したものであると考えられ、GdMnO₃ でゼロ磁場では IC-C 転移が存在しないことから、磁場の印加によって整合相 (C 相) が誘起されたと考えられる。つまり、 b 軸方向の外部磁場の印加により ANNNI モデルでいうところの $J_2/(-J_1)$ の値を大きくする方向 (図 5.15, 図 6.13 の右方向) に作用し、整合相 (C 相) が出現することで TbMnO₃ にみられるような不整合-整合転移 (IC-C 転移) が誘起され、TbMnO₃ タイプの強誘電相 (FE2) が出現すると考えられる。

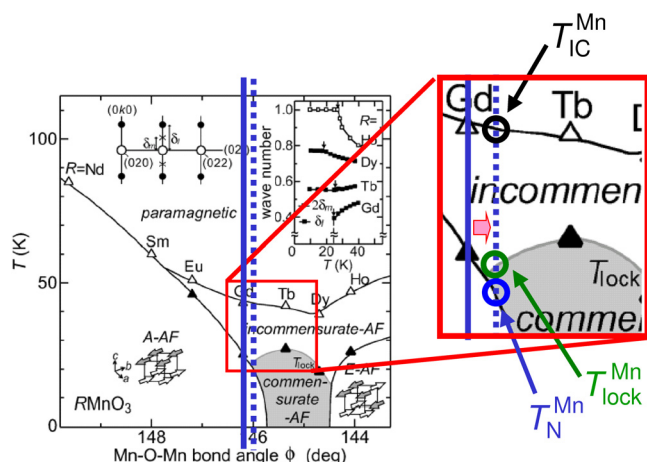


図 6.13: GdMnO₃ の b 軸方向に外部磁場印加したときの効果の説明図

⁸外部磁場を c 軸方向に印加した場合は、その温度の変化量は 8T で約 11K であった。

次に、強誘電相が存在する低温領域における外部磁場効果について述べる。低温領域で存在する強誘電相は c 軸方向に外部磁場を印加した場合と異なり、8T まで外部磁場を印加しても ϵ'_a の低温での温度ヒステリシスは残り続け、強誘電相は消滅しない。また、格子歪についても低温側の温度ヒステリシスが残り続けているのがわかる。また、強誘電相転移温度 T_N^{Gd} 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。そこで、 b 軸方向への磁場の印加で強誘電相が本当に消滅しないのかを調べるために温度を低温に固定して焦電流、磁化および格子歪の磁場依存性測定を行った(図 6.14)。自発電気分極、磁化および格子歪に大きな飛びが見られないことから強誘電相が消失していないことが分かる。また、 b 軸方向に外部磁場を印加したときのスピンの自発電気分極を模式図として図 6.15 に示す。図 6.5 の $M-H$ 曲線に示した b 軸方向に外部磁場を印加したときの測定結果のときと同様に、磁化は反強磁性的な線形の振る舞いを示した。また、 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ため、図 6.15 の模式図のようなスピン状態になると考えられ、 P_a は消滅せず存在し続ける。また、 T_N^{Gd} が上昇することから、 b 軸方向の磁場によりその自発電気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 軸方向にキャントした反強磁性的に結合した Gd $4f$ 磁気モーメントと Mn $3d$ スピンがお互いに反平行のままの状態をとるときに 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、自発電気分極測定、磁化測定の結果だけからでは明らかにすることはできず、今後の課題として残った。

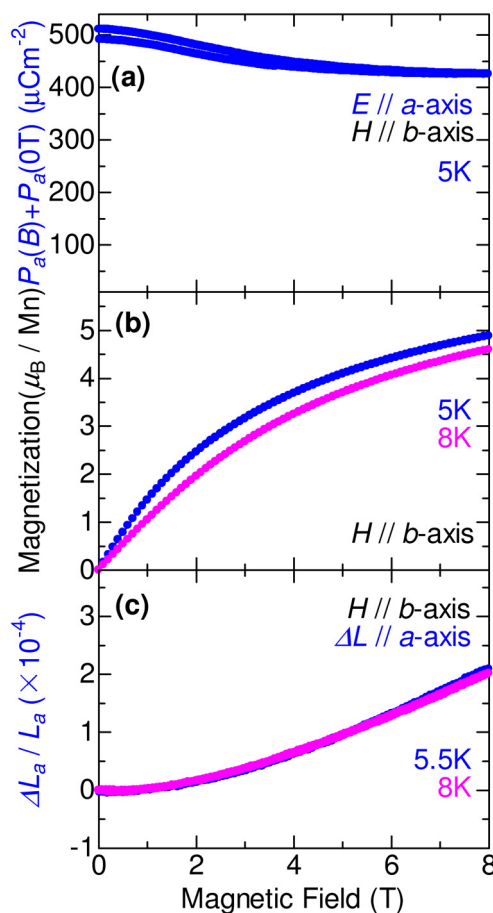


図 6.14: GdMnO₃ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の自発電気分極 P_a (a), 磁化 (b), a 軸の格子歪 $\Delta L_a/L_a$ (c) の磁場依存性

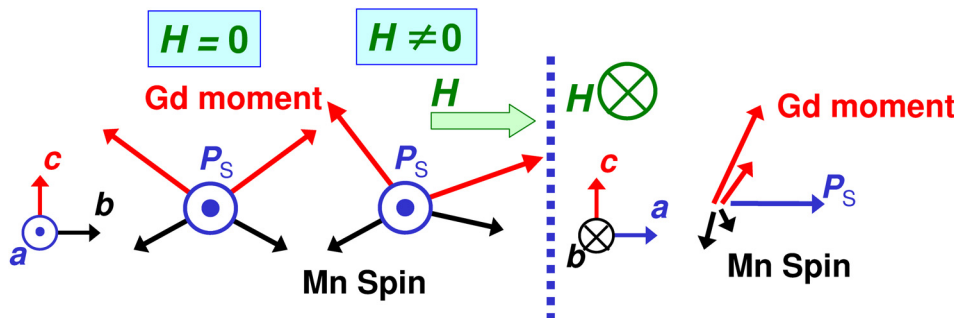


図 6.15: GdMnO₃ のゼロ磁場下および b 軸方向に外部磁場を印加したときの bc 面内 (青の点線より左) と ac 面内 (青の点線より右) のスピン状態と自発電気分極の変化を表した模式図

***a* 軸方向に外部磁場を印加したとき**

最後に、*a* 軸方向に外部磁場印加したときの外部磁場効果について述べる。なお、この軸は磁化容易軸である *b* 軸とスピンキャントする *c* 軸の両方に対して垂直である。図 6.16 に *a* 軸方向に外部磁場を印加したときの *a* 軸の誘電率 ϵ'_a および自発電気分極 P_a の温度依存性、図 6.17 に *c* 軸の誘電率 ϵ'_c および *a* 軸の格子歪 $\Delta L_a/L_a$ の温度依存性を示す。

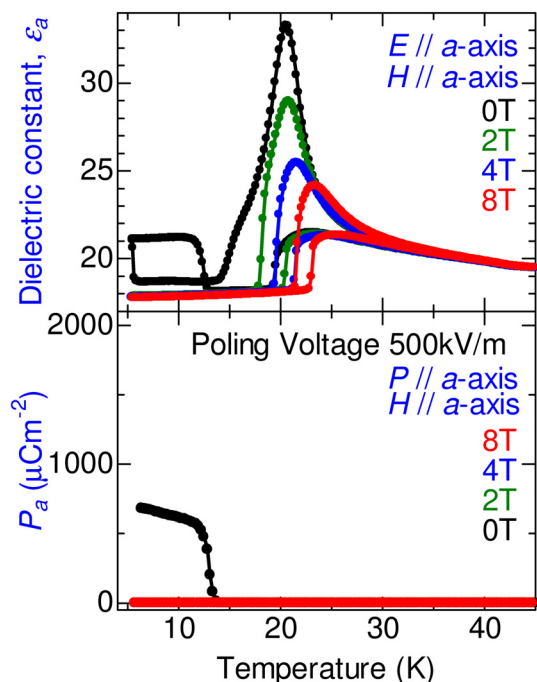


図 6.16: GdMnO₃ における *a* 軸方向に外部磁場を印加したときの *a* 軸の誘電率 ϵ'_a (上), *a* 軸の自発電気分極 P_a (下) の温度依存性

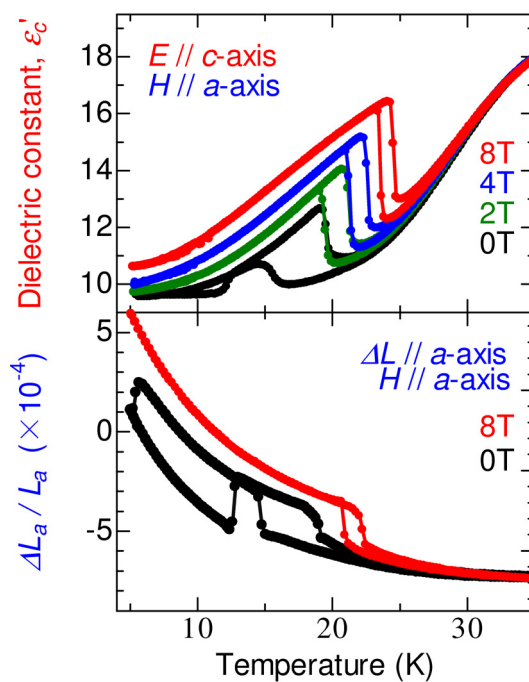


図 6.17: GdMnO₃ における *a* 軸方向に外部磁場を印加したときの *c* 軸の誘電率 ϵ'_c (上), *a* 軸の格子歪 $\Delta L_a/L_a$ (下) の温度依存性

まずはじめに、 T_{IC}^{Mn} ($\sim 42K$) および T_N^{Mn} ($\sim 20K$) 近傍における外部磁場効果について述べる。 T_{IC}^{Mn} においては磁場による誘電性への影響は観測されなかった。それに対して、 T_N^{Mn} 近傍では、*c* 軸の場合 (p65 注 8 参照) と比べその変化量は小さく 8T で約 5K 程度の上昇であり、これは *b* 軸の場合⁹ よりも少し大きなシフト量であった (昇温過程)。また、図 6.17 (下) から反強磁性転移を伴う格子歪も誘電率の変化に伴い *c* 軸ほどではないが高温側にシフトする。磁場下でも格子歪が観測されたことから、 T_N^{Mn} に伴う格子変位そのものは磁場の影響を強くは受けないことがわかった。また、温度ヒステリシス幅および降温過程での ϵ'_a の 20K 付近で見られる大きなピークは徐々に小さくなった。

次に強誘電相が存在する低温領域での外部磁場効果について述べる。 T_N^{Mn} 近傍とは異なり、2T 以上の外部磁場を印加すると、 ϵ'_a および ϵ'_c の強誘電相が存在する低温領域での温度ヒステリシスおよび *a* 軸方向の格子歪が消滅していることから、強誘電相が消失していると考えられる。

⁹外部磁場を *b* 軸方向に印加した場合は、その温度の変化量は 8T で約 3K であった。

次に、 c 軸方向への磁場印加のとき(図6.9)と同様に強誘電相が消滅する正確な磁場を調べるために焦電流, 磁化および格子歪の磁場依存性測定を行った。その結果を図6.18に示す。図6.18から分かるように、Gd $4f$ 磁気モーメントが寄与する低温 ($T_N^{\text{Gd}}=6\text{K}$) に近い5Kの測定において約2.8Tの磁場で自発電気分極は消滅した。また、磁化曲線に見られるGdイオンのスピントロップも約2.8Tで起こっているため(図6.18 (b)中 ∇)、Gd $4f$ 磁気モーメントのスピントロップ(スピン状態の変化)に起因して自発電気分極が消滅すると考えられる。また、格子歪測定においても強誘電相が消失するとき **b 軸方向に縮み ac 面内に広がる格子歪を観測した**。これはゼロ磁場下での温度スイープ(昇温過程)において強誘電相が消失するときと同様の結果を示した。このことから、 c 軸方向に磁場を印加したときに議論したようにGd $4f$ 磁気モーメントの秩序化に伴い $f-d$ 相互作用により Mn $3d$ スピンにも変化が生じ、このMn系の磁性の変化による磁気歪により自発電気分極が生じていると思われる。このときのスピンと自発電気分極の状態を模式図として図6.19に示す。外部磁場を a 軸方向に印加すると c 軸方向に印加したとき(約0.4T)よりも高磁場(約2.8T)でスピントロップすることから図6.6のように、Gd $4f$ 磁気モーメントは a 軸方向よりも c 軸方向に大きくキャントしていると予想される。

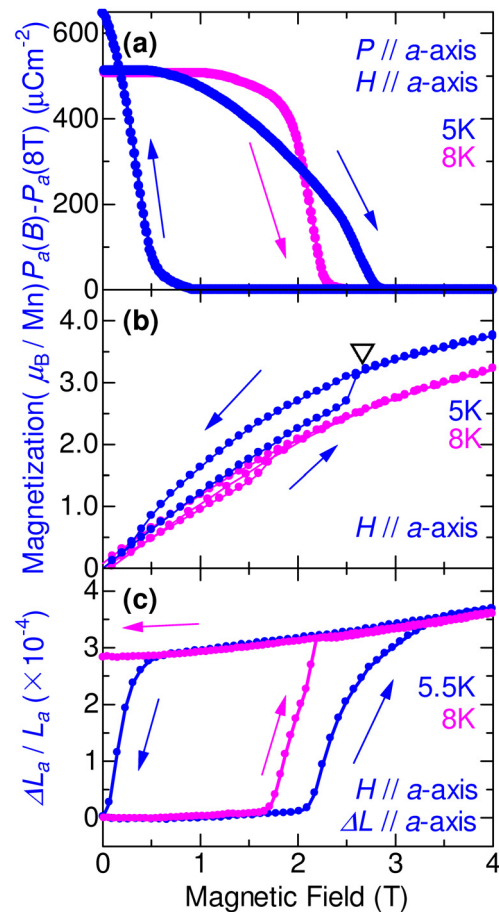


図 6.18: GdMnO₃ における a 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の自発電気分極 P_a (a), 磁化 (b), a 軸の格子歪 $\Delta L_a/L_a$ (c) の磁場依存性

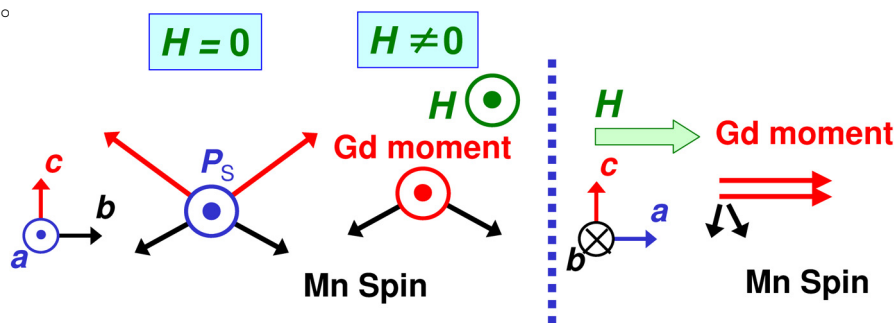


図 6.19: GdMnO₃ のゼロ磁場下および a 軸方向に外部磁場を印加したときの bc 面内 (青の点線より左) と ac 面内 (青の点線より右) のスピン状態と自発電気分極の変化を表した模式図

以上のような実験結果をもとにそれぞれの軸方向に磁場を印加したときの磁気電子相図を次節に示す。

6.1.3 磁気電子相図

これまでの測定結果を横軸磁場, 縦軸温度平面上にまとめた GdMnO₃ 結晶の磁気電子相図を図 6.20 に示す。相図に示される赤線, 青線, 黒線は、それぞれ Mn の不整合反強磁性転移温度 T_{IC}^{Mn} , Mn の A 型 (層状) 反強磁性¹⁰温度 T_N^{Mn} , Gd の 4f 磁気モーメントの磁気秩序温度 T_N^{Gd} を表している。また、常磁性相, 反強磁性相, 不整合反強磁性相, 常誘電相, 希土類イオンの 4f 磁気モーメントの磁気転移に起因する強誘電相, Mn 3d スピンの整合不整合相転移に起因する強誘電相をそれぞれ PM(Paramagnetic), AF(Antiferromagnetic), IC-AF(Incommensurate Antiferromagnetic), PE(Paraelectric), FE1(Ferroelectric 1), FE2(Ferroelectric 2) と表示している。また、自発電気分極の方向がわかるように、*a* 軸に自発電気分極が存在する相を (*P*//*a*-axis) と表記している¹¹。図中の上下の矢印は温度スキャンの方向を示している (温度ヒステリシスがあるため)。

自発電気分極の向きは *a* 軸のみに存在し、大きな磁気異方性が存在するため、自発電気分極は *a* 軸および *c* 軸 (いずれも磁化容易軸 (*b* 軸) に垂直) 方向に外部磁場を印加したときは青で表される強誘電相が消滅する。それとは対照的に *b* 軸方向 (磁化容易軸) に外部磁場を印加したときは、青で表される強誘電相が増強される。また、*b* 軸方向に外部磁場を 8T 以上印加したときに水色で表わされる TbMnO₃ に見られるような Mn 3d スピンに起因する FE2 が T_N^{Mn} で出現する¹²。

赤線で表される T_{IC}^{Mn} は外部磁場の増加に対して影響をほとんど受けないが、青線で表される Mn 3d スピンの T_N^{Mn} はどの方向に外部磁場を印加しても上昇し、特に *c* 軸方向の外部磁場を印加したとき、そのシフトする変化量が大きく、温度ヒステリシスが急激に無くなるような鋭い変化を示す。

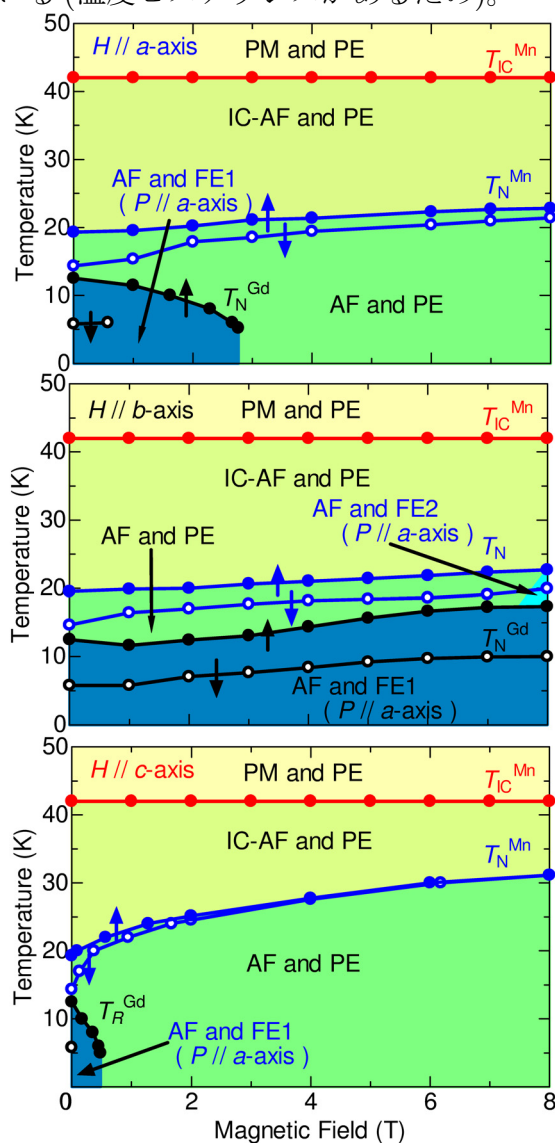


図 6.20: 外部磁場を *a* 軸 (上), *b* 軸 (中), *c* 軸 (下) に印加したときの GdMnO₃ の磁気電子相図

¹⁰DM 相互作用による弱強磁性を伴う。

¹¹GdMnO₃ では TbMnO₃ で見られるような自発電気分極のフロップは見られなかった。したがって、自発電気分極はすべて *a* 軸に向いている。

¹²確認されていないが C 相になると予想している (6.4.2 参照)。

6.1.4 GdMnO₃ 結晶のまとめ

GdMnO₃ 結晶におけるゼロ磁場および磁場下での誘電率測定、焦電流測定、格子歪測定、磁化測定の実験を行った。ゼロ磁場下と外部磁場下を分けて結果をまとめた。

ゼロ磁場下

- a 軸の誘電率 ϵ'_a の測定において不整合反強磁性温度 T_{IC}^{Mn} ($\sim 42K$) で誘電異常が観測された。
- Gd $4f$ 磁気モーメント ($\sim 6K$) と Mn $3d$ スピン ($\sim 20K$) に起因した磁気転移により、格子歪を伴った2つの温度ヒステリシスが存在する。
- 低温 ($\sim 6K$) で見い出された強誘電相転移は Gd $4f$ 磁気モーメントの磁気相転移に起因した格子歪を伴った一次の変位型強誘電相転移である。
- 反強磁性温度 T_N^{Mn} でジャロシンスキー - 守谷相互作用に起因して c 軸方向に弱い強磁性を示す。

外部磁場下

- a 軸の誘電率 ϵ'_a の測定において見られる不整合反強磁性温度 T_{IC}^{Mn} ($\sim 42K$) に起因する変化点は磁場の強度によらず一定であった。
- 外部磁場の印加する方向によって大きな異方性があり、磁化容易軸に垂直である a 軸および c 軸方向に磁場を印加すると強誘電相は容易に消滅し、それとは対照的に磁化容易軸に平行である b 軸に磁場を印加すると強誘電相は強められる。
- どの軸方向においても磁場の増加とともに Mn $3d$ スピン ($\sim 20K$) に起因した大きなピークの温度ヒステリシス幅は小さくなる。このとき、 c 軸方向に外部磁場を印加するとその温度ヒステリシス幅が急激に小さくなる。
- 外部磁場によらず自発電気分極が a 軸方向のみに存在し、 b 軸方向に外部磁場を 8T 印加したときに不整合-整合温度 $T_{IC-C}^{Mn}(T_{lock}^{Mn})$ で Mn $3d$ スピンに起因する強誘電相が a 軸方向に新たに出現する。これは b 軸方向の外部磁場の印加により ANNNI モデルでいうところの $J_2/(-J_1)$ の値を大きくする方向 (図 5.15, 図 6.13 の右方向) に作用し、整合相 (C 相) が出現することで TbMnO₃ にみられるような不整合 - 整合転移 (IC-C 転移) が誘起され、TbMnO₃ タイプの強誘電相 (FE2) が出現すると考えられる。

6.2 TbMnO₃

6.2.1 ゼロ磁場下

Tb³⁺ イオンの電子状態は $4f^8$ であり、全角運動量 $J=(\text{スピン全角運動量 } S=3)+(\text{軌道角運動量 } L=3)=6$ である。また、過去の実験結果 [4] から、TbMnO₃ は Mn の $3d$ スピン系の不整合反強磁性転移 (IC-AF 転移), 不整合 - 整合転移 (ロックイン転移¹³), および Tb $4f$ 磁気モーメントの秩序化の3つの磁気転移を持つことが知られている。その磁気転移温度である T_{IC}^{Mn} , T_{IC-C}^{Mn} (T_{lock}^{Mn}), T^{Tb} は、それぞれ 42K, 27K, 7K である。

TbMnO₃ (斜方晶 $Pbnm$) 結晶における a 軸, b 軸, c 軸方向の誘電率 ($\epsilon'_a, \epsilon'_b, \epsilon'_c$), 自発電気分極, 格子歪, 磁化の温度依存性を図 6.21 に示す。誘電率測定の際の ϵ'_a において GdMnO₃ のときと同様に T_{IC}^{Mn} ($\sim 42K$) で傾きに僅かな変化が見られた。また、 ϵ'_a および ϵ'_c においてすでに報告されている T_{lock}^{Mn} ($\sim 27K$) で誘電異常が観測された (図 6.21 (a))。 ϵ'_b については GdMnO₃ のときと同様にほとんど温度変化を示さなかった。

次に、この誘電率の変化が強誘電性に寄与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調べた。その結果、 T_{lock}^{Mn} ($\sim 27K$) および Tb $4f$ 磁気モーメントが寄与する低温 ($\sim 7K$) において、 c 軸の焦電流測定でピーク状の変化が観測され、外部電場の反転によってピークの符号も反転することから、自発電気分極 P_c が存在することが確認された (図 6.21 (b))。図 6.21 (b) に焦電流測定から見積もった自発電気分極の振る舞いを示す。自発電気分極の振る舞いから T_{lock}^{Mn} ($\sim 27K$) で強誘電相転移を示し、さらに Tb $4f$ 磁気モーメントが秩序化する温度 ($\sim 7K$) においても自発電気分極の増大を観測した (図 6.21 (b))。このことから、異なる起源である2つの強誘電相 (FE1 ($\sim 7K$), FE2 ($\sim 27K$)) が存在することがわかった。

自発電気分極 (FE2 ($\sim 27K$)) の緩やかな立ち上がりと誘電率において温度ヒステリシスが観測されないことから、GdMnO₃ のような変位型の強誘電相転移と異なり双極子分極の整列に起因するような強誘電相転移であると考えられる。そこで、歪ゲージによる格子歪測定を行った結果 (図 6.21 (c))、強誘電相転移を示す T_{lock}^{Mn} ($\sim 27K$) および T^{Tb} ($\sim 7K$) においてはともに GdMnO₃ とは異なり格子歪が観測されなかった。自発電気分極の連続的な振る舞いおよび格子歪が見られないことから、この2つの強誘電相転移は二次相転移であるといえる¹⁴。

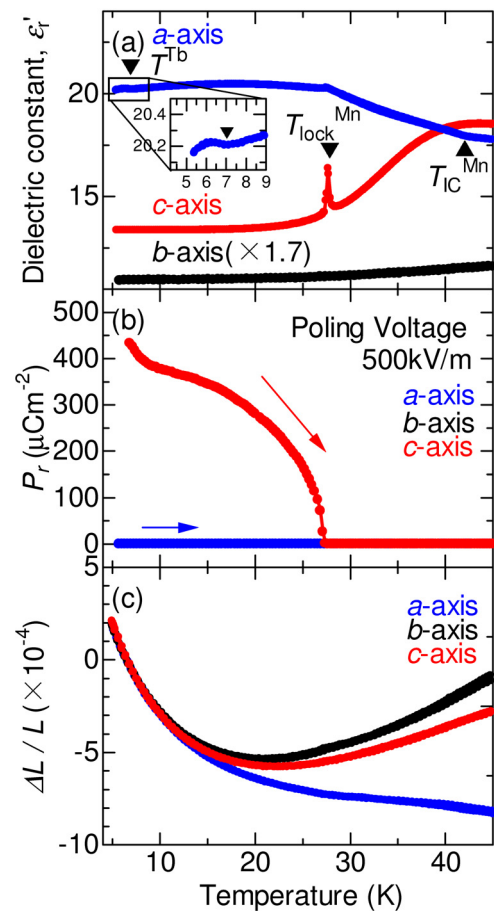


図 6.21: TbMnO₃ における a 軸, b 軸, c 軸それぞれの誘電率 (a)、自発電気分極 (b)、格子歪 (c) の温度依存性

¹³変調波数が一定になる

¹⁴6.3 でこの強誘電転移は秩序無秩序型 (OD 型) 転移であることが明らかになる。

6.2.2 外部磁場下

c 軸方向に外部磁場を印加したとき

まずはじめに、c 軸方向に外部磁場を印加したときの外部磁場効果について述べる。図 6.22 に c 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a および自発電気分極 P_a , 図 6.23 に c 軸の誘電率 ϵ'_c および自発電気分極 P_c の温度依存性を示す。

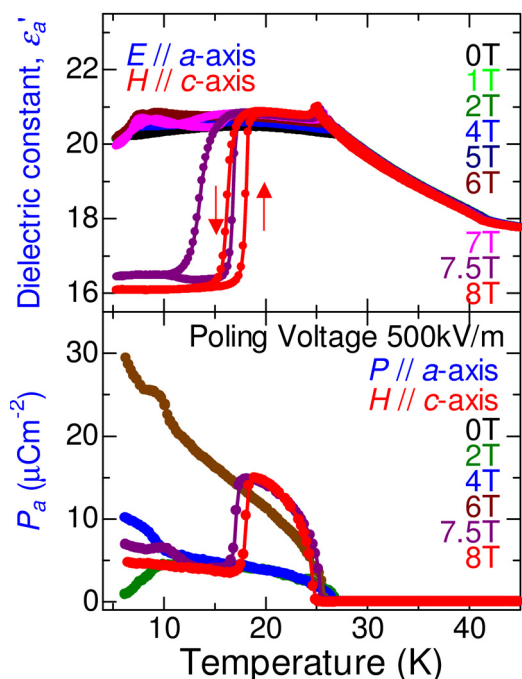


図 6.22: TbMnO₃ における c 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a (上), 自発電気分極 P_a (下) の温度依存性

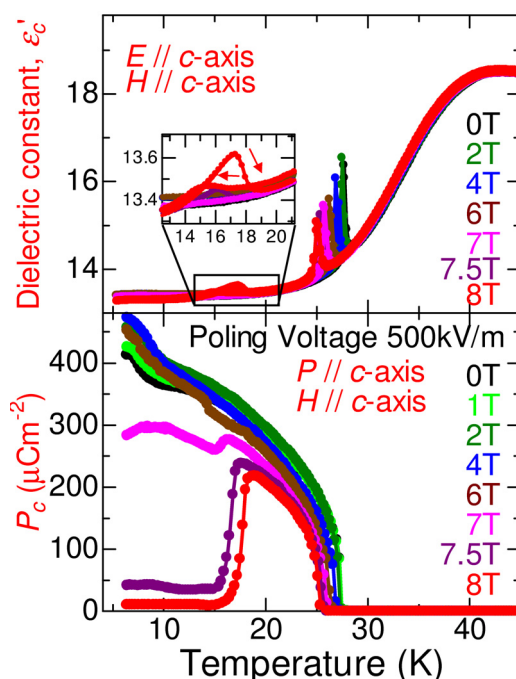


図 6.23: TbMnO₃ における c 軸方向に外部磁場を印加したときの c 軸の誘電率 ϵ'_c (上), 自発電気分極 P_c (下) の温度依存性

まず、ゼロ磁場下で自発電気分極を示す c 軸の実験結果 (ϵ'_c , P_c) から述べる (図 6.23)。c 軸方向に外部磁場を印加すると、 $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ は 8T で約 5K 低温にシフトした。また、そのピークの大きさは減少していき、その温度で強誘電性を示した。さらに面白いことに、7T 以上の外部磁場を印加すると 13~18K で温度ヒステリシスを伴った誘電異常 (図 6.23 (上) の挿入図) を示し、磁場の増加とともにそのピーク (13~18K) は大きくなり高温側へシフトする。また、高磁場下 (7T 以上) においてはこのピーク (13~18K) に対応して、高温側から低温側に向かうにつれて $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ で発達した P_c が磁場の印加により高温にシフトした Tb 4f 磁気モーメントのスピンフロップ (またはスピントリップ) による再配列する温度で消失しているのがわかる。おそらく、このピークは Tb 4f 磁気モーメントの磁気的変化 (フロップなど) に起因したものであるのではないかと考えられる。

次に、a 軸の実験結果 (ϵ'_a , P_a) について述べる (図 6.22)。7T 以上の外部磁場を印加すると c 軸の誘電異常が見られる温度 (13~18K) で ϵ'_a (降温過程) においても急激な減少を示し、はっきりとした温度ヒステリシスが観測された。また、磁場範囲 (7T 以上) でその温度ヒステリシス幅は磁場の増加とともに小さくなった。この c 軸方向に外部磁場を印加したときの ϵ'_a (降温過程) の急激な減少は Tb 4f 磁気モーメントのスピンフロップ (またはスピントリップ) に起因して C 型反強磁性を安定させるのではないかと考えられる。 P_a の

大きさは非常に小さい¹⁵が、 ϵ'_a (昇温過程)の急激な増加に伴って低温から高温に向かうにつれて T^{TB} で急激な立ち上がりを示し、 $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ で消失した。また、後述する b 軸に磁場を印加したときと異なり、自発電気分極の a 軸への分極フロップは見られなかった。

b 軸方向に外部磁場を印加したとき

次に、磁化容易軸である b 軸方向に外部磁場を印加したときの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電気分極がフロップする現象は、この 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 軸に磁場を印加したときに分極フロップ (P_c が P_a に向きを変える) が観測された。図 6.24 に 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 および自発電気分極 P_a , 図 6.25 に c 軸の誘電率 ϵ'_c および自発電気分極 P_c の温度依存性を示す。

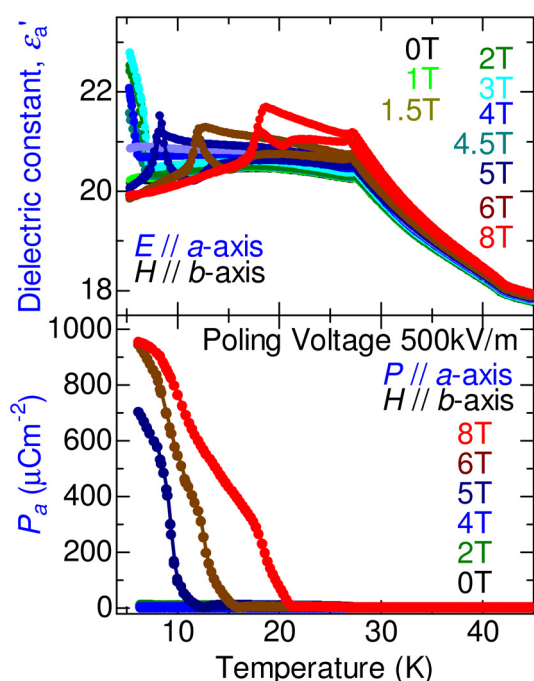


図 6.24: TbMnO₃ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a (上), 自発電気分極 P_a (下) の温度依存性

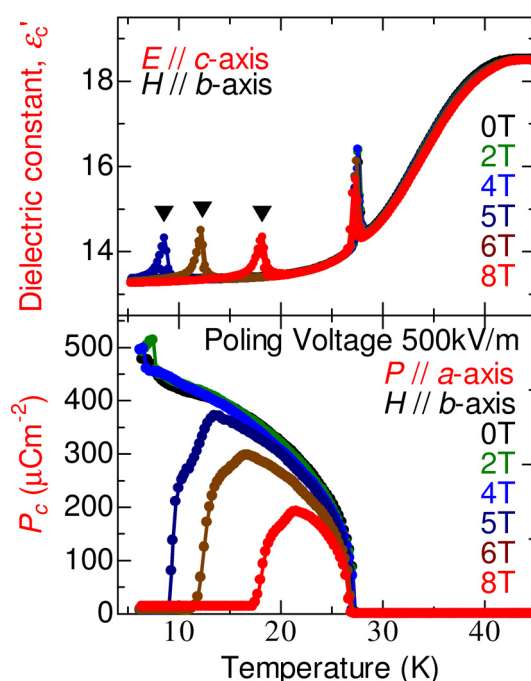


図 6.25: TbMnO₃ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの c 軸の誘電率 ϵ'_c (上), 自発電気分極 P_c (下) の温度依存性

まず、ゼロ磁場下で自発電気分極を示す c 軸方向の実験結果 (ϵ'_c, P_c) から述べる (図 6.25)。 b 軸方向に外部磁場を印加したとき、 ϵ'_a の $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ は磁場の影響をほとんど受けなかったが、そのピークの大きさは少し減少し、その温度で強誘電性を示した。すでに報告されているように 5T 以上の外部磁場を印加すると、さらに低温でもう一つ新たな誘電異常 (20K 以下で出現する新たなピーク (図 6.25 (上) ▼)) が ϵ'_c に観測された。この ϵ'_c の新たなピークは磁場の増加とともに高温側へシフトする。また、この低温での新たなピークの出現に伴い高温側から低温側に向かうにつれて $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ で発達した P_c がこの新たなピークが出現する温度で消失しているのがわかる。

¹⁵ P_a の値が非常に小さいため、 P_a の振る舞いがわかるように図 6.22 (下) での縦軸は、図 6.23 (下) の縦軸に比べて $\frac{1}{10}$ 以下にしてある。

次に、 a 軸方向の実験結果 (ϵ'_a, P_a) について述べる (図 6.24)。 ϵ'_a では、 ϵ'_c の誘電異常が見られる温度でピークが観測され、温度ヒステリシスが観測された。また、 ϵ'_c において T_{IC}^{Mn} ($\sim 42K$) で傾きに変化が見られたが、その温度は磁場の影響はほとんど受けなかった。ゼロ磁場では P_a を示さなかったが、磁場下 (5T 以上) では低温で P_a が存在し、 P_a が ϵ'_c の新たに現れたピークに対応する温度で高温側から低温側に向かうにつれて発達していくのがわかる。すでに報告されているように、 c 軸方向に向いていた自発電気分極が外部磁場によって a 軸方向に 90° 反転していることが確認できた。さらに注目すべき点は、外部磁場が 1.5~4T の測定において、Tb 4f 磁気モーメントが寄与する低温 ($\sim 7K$) で ϵ'_a の振る舞いに異常が見られることである。そこで、各磁場下での誘電率の温度依存性を見やすくするために、重ならないように縦軸をずらして図 6.24 (上), 図 6.25 (上) を書き直したものを図 6.26 に示す。

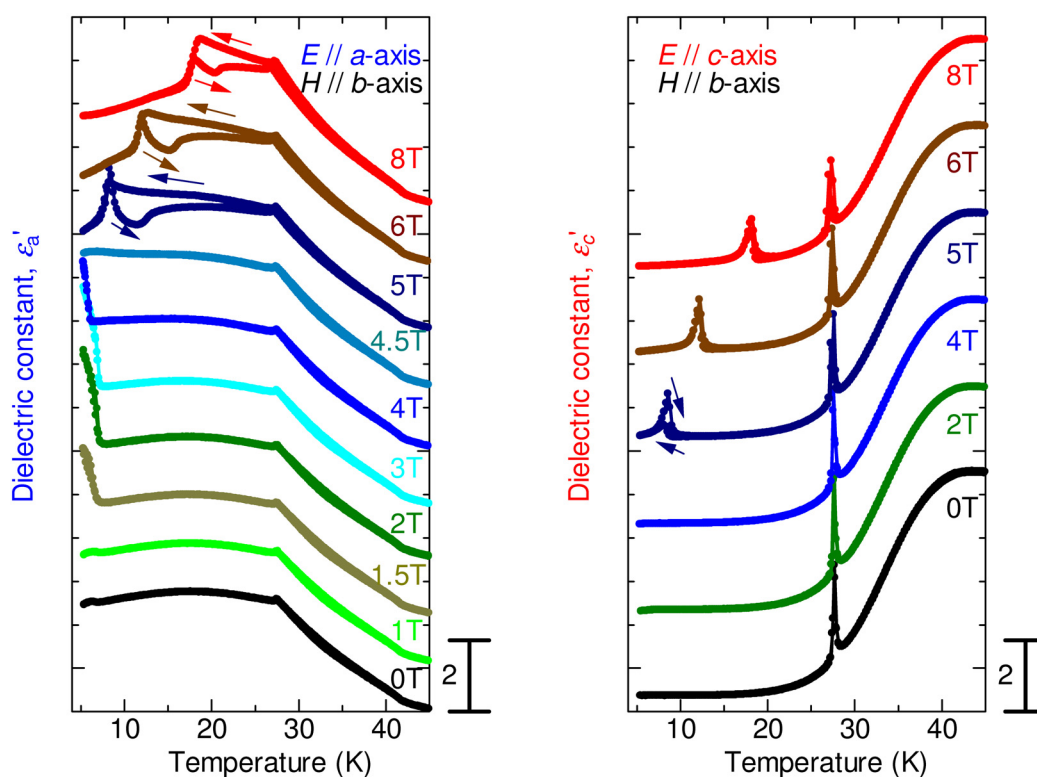


図 6.26: TbMnO₃ 結晶における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a (左), c 軸の誘電率 ϵ'_c (右) の温度依存性

ϵ'_a (図 6.26 (左)) の測定において、1T 以下の外部磁場を印加したときは Tb 4f 磁気モーメントが寄与する低温 ($\sim 7K$) では少し変化が見られた。それに対して 1.5~4T の外部磁場を印加したとき、低温 ($\sim 7K$) で ϵ'_a において急激に上昇しているのがわかる。さらに外部磁場を大きくすると、その ϵ'_a の 7K 付近の上昇は観測されなくなった。

この ϵ'_a の上昇がどのように磁場と対応しているのか、より詳細な振る舞いを調べるために、誘電率の磁場依存性の測定を行った。 b 軸方向に磁場を印加したときの ϵ'_a の磁場依存性を図6.27(上)に示す。この結果からわかるように、5.5Kの測定において誘電率に1~4Tにかけて観測されるブロードな変化が見られ、さらに磁場を増加させ4.5T付近で新たなピークが現れる(図6.27(上)▼)。5.5Kおよび7Kの測定において4T以下で観測されるブロードな変化はTb 4f磁気モーメントが秩序化する9K以上の温度では消滅し、もう一つのピーク(図6.27(上)▼)は測定温度が高いほど高磁場側にシフトしているのがわかる。この新たに出現したピークは ϵ'_a および ϵ'_c で観測されるTb 4f磁気モーメントによる磁気転移に起因する分極フリップがその磁場下で観測される温度とほぼ一致する結果が得られた。このことから、この高磁場側のピーク(図6.27(上)▼)は分極フリップ、すなわち強誘電性に関連したものであると思われる。

さらに、このことが本当にスピンの関連したものなのか調べるために、この温度で磁化の磁場依存性の測定を行った。その結果、図6.27(下)の $M-H$ 曲線に示されるように、外部磁場が1.5T, 4T, 5.5Tのときにメタ磁性的な多段転移(階段状の変化)が観測された。また2つ目の磁気転移(~4T)と3つ目の磁気転移(~5.5T)は ϵ'_a の磁場依存の測定(5.5K)において先ほど述べたように分極フリップに関連していると思われ、3つ目の磁気転移の磁場(~5.5T)は ϵ'_a の振る舞いにシャープなピーク(図6.27(上)▼)を示す磁場に対応していると思われる¹⁶。このような3つ目の磁気転移にみられるメタ磁性的転移が同じ斜方晶の希土類鉄酸化物TbFeO₃においても報告されていることから[48, 49]、この2つ(~4T, ~5.5T)のメタ磁性的磁気多段転移はTb 4f磁気モーメントの反転(Tbの再配列)に起因していると考えられる。

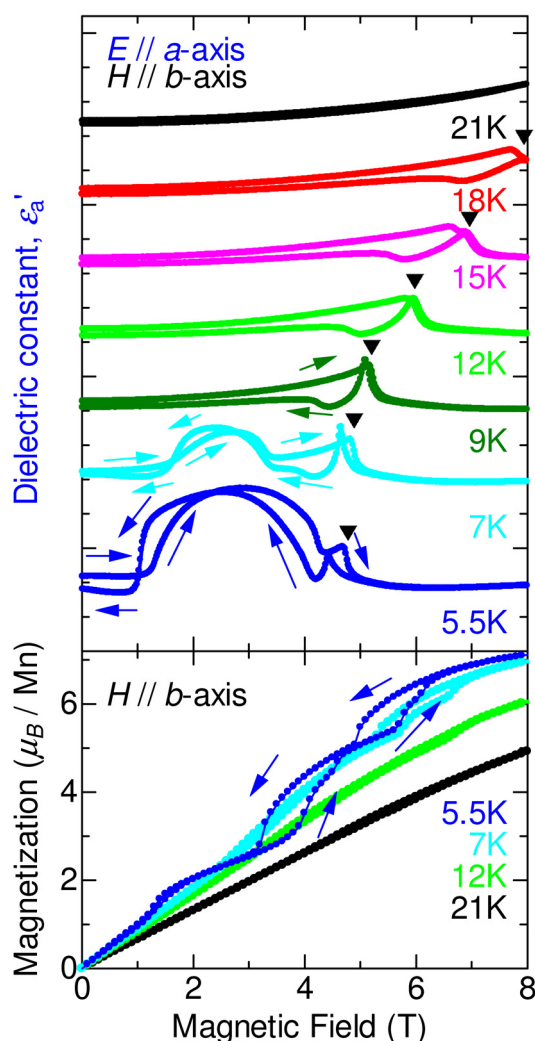


図 6.27: TbMnO₃における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a (上), 磁化(下)の磁場依存性

¹⁶ ϵ'_a でのシャープなピークが4.5T(磁場が増加する過程)でであり、磁化の3つ目の磁気転移が5.5T(磁場が増加する過程)であったという磁場の誤差は、磁場の印加方向が少しズレてしまい転移温度が異なってしまうために生じたと考えられる。

a 軸方向に外部磁場を印加したとき

最後に、*a* 軸方向に外部磁場を印加したときの外部磁場効果について述べる。図 6.28 に *a* 軸方向に外部磁場を印加したときの *a* 軸の誘電率 ϵ'_a および自発電気分極 P_a 、図 6.29 に *c* 軸の誘電率 ϵ'_c および自発電気分極 P_c の温度依存性を示す。

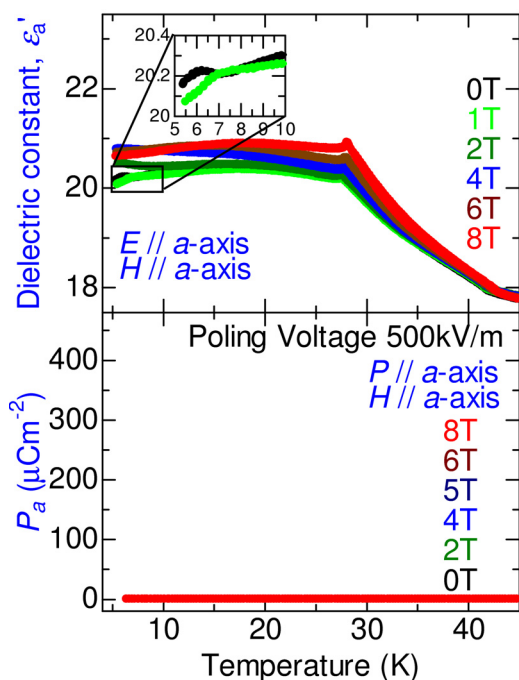


図 6.28: TbMnO₃ における *a* 軸方向に外部磁場を印加したときの *a* 軸の誘電率 ϵ'_a (上), 自発電気分極 P_a (下) の温度依存性

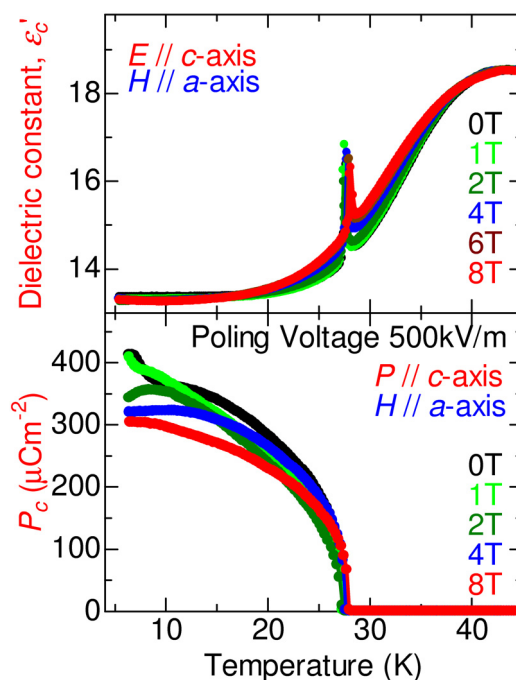


図 6.29: TbMnO₃ における *a* 軸方向に外部磁場を印加したときの *c* 軸の誘電率 ϵ'_c (上), 自発電気分極 P_c (下) の温度依存性

まず、ゼロ磁場下で自発電気分極を示す *c* 軸方向の実験結果 (ϵ'_c, P_c) から述べる (図 6.29)。*a* 軸方向に外部磁場を印加したとき、 $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ は高温に 8T で約 1.5K 上昇し、そのピークの大きさは少し減少した。また、その ϵ'_c のピークが観測される温度で強誘電性を示した。しかし、*c* 軸および *b* 軸方向の磁場下で観測されたような $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ 以下の新たな誘電異常は観測されなかった。 P_c についても ϵ'_c と対応してあまり磁場による変化が見られなかった。

次に、*a* 軸方向の実験結果 (ϵ'_a, P_a) について述べる (図 6.28)。特に磁場による影響は顕著には見られないが、2T 以上の外部磁場を印加すると、ゼロ磁場で観測されていた Tb 4*f* 磁気モーメントに起因する ϵ'_a の異常が消失した。また、この 10K 以下の誘電異常は挿入図に示されるように 1T の外部磁場を印加すると、少し低温にシフトしているように見えることから、転移が観測されなかったのは GdMnO₃ の場合と同様に転移温度が低温にシフトし、Tb 4*f* 磁気モーメントの磁気的変化が測定範囲以下 (~5K) で起こっていると考えられる。また、*a* 軸方向に外部磁場を印加すると、*c* 軸および *b* 軸方向に外部磁場を印加したときと異なり P_a は観測されなかった。

以上のような実験結果をもとにそれぞれの軸方向に磁場を印加したときの磁気電子相図を次節に示す。

6.2.3 磁気電子相図

これまでの測定結果を横軸磁場, 縦軸温度平面上にまとめた TbMnO₃ 結晶の磁気電子相図を図 6.30 に示す。相図は GdMnO₃ の相図とほぼ同じ表記法を用いている。ここでは、Tb の 4f 磁気モーメントの磁気秩序温度を T^{Tb} で表記し、整合-不整合反強磁性転移温度 $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ を青線で示し、また a 軸および c 軸に自発電気分極が存在する相を ($P // a \& c$ -axis) と表記している¹⁷。

GdMnO₃ のときと同様に赤線で表される $T_{\text{IC}}^{\text{Mn}}$ は外部磁場によって変化しない。また、GdMnO₃ とは異なり強誘電転移温度で温度ヒステリシスが無く、青線で表される $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ は b 軸および c 軸方向に外部磁場を印加すると減少し、 a 軸方向に印加すると上昇することがわかる。その変化量は GdMnO₃ と同様に c 軸方向に外部磁場印加したときが一番大きい。また、ゼロ磁場下では c 軸方向のみに自発電気分極が存在する。また、大きな磁気異方性が存在するため、自発電気分極は外部磁場の印加方向によって異なる振る舞いを示す。 a 軸方向の磁場にはほとんど影響を受けないが、 b 軸および c 軸方向に磁場を印加したときには劇的な変化を示す。 b 軸方向に 5T 以上の外部磁場を印加すると、ピンク色で表される領域で 2 つの方向 (a 軸および c 軸) に自発電気分極が観測され、外部磁場が 5T 以下では赤および薄いピンク色で表される領域で c 軸方向に自発電気分極が向いており、外部磁場が 5T 以上になると青で示されている P_a に 90° 反転する。木村らの測定では 10K 以下の Tb 4f 磁気モーメントに起因するような強誘電相 (FE1) は観測されていなかったが (図 5.20 の木村らの相図を参照)、本実験において 2 つの強誘電相 (FE1, FE2) を見出した。また、 c 軸方向に外部磁場印加すると 7T 以上の高磁場下では Tb 4f 磁気モーメントの支配的な温度領域で自発電気分極が消失する (図 6.30 (下) の薄いピンク色中に表されている薄い緑色の PE)。

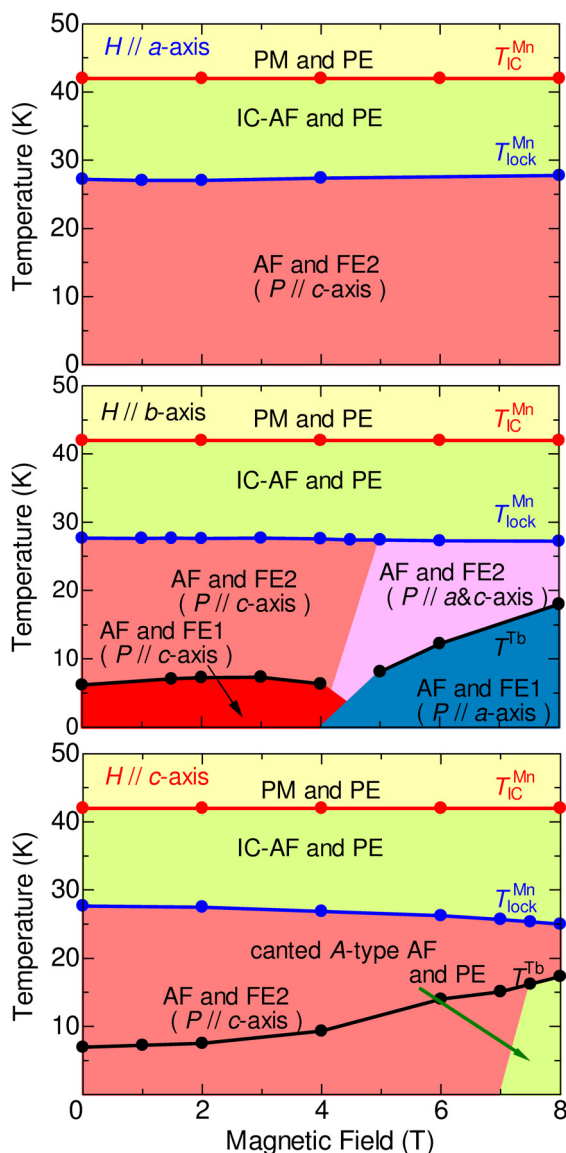


図 6.30: 外部磁場を a 軸 (上), b 軸 (中), c 軸 (下) に印加したときの TbMnO₃ の磁気電子相図

¹⁷ P_a, P_c の大きさは考慮していないので、ほんの少しでも存在していれば表記しているのに注意を要する。

6.2.4 TbMnO₃ 結晶のまとめ

TbMnO₃ 結晶におけるゼロ磁場および磁場下での誘電率測定、焦電流測定、格子歪測定、磁化測定の実験結果をまとめる。

ゼロ磁場下

- a 軸の誘電率 ϵ'_a において不整合反強磁性温度 T_{IC}^{Mn} ($\sim 42K$) で誘電異常が観測された。
- a 軸および c 軸の誘電率 (ϵ'_a, ϵ'_c) においてロックイン温度 T_{lock}^{Mn} ($\sim 27K$) で誘電率にピーク状の異常が観測された。
- ロックイン温度 T_{lock}^{Mn} (不整合-整合磁気転移) で格子歪は観測されなかった。
- 低温側 ($\sim 7K$) の $4f$ 磁気モーメントの秩序化に伴う強誘電相 (FE1) と高温側 ($\sim 27K$) Mn $3d$ スピンの不整合-整合転移に伴う強誘電相 (FE2) の2つの強誘電相 (FE1, FE2) が c 軸方向のみに存在する。高温側の Mn $3d$ スピンに起因する強誘電相 (FE2) 転移は二次の強誘電転移である。

外部磁場下

- a 軸の誘電率 ϵ'_a に観測される不整合反強磁性温度 T_{IC}^{Mn} は磁場の影響を受けない。
- a 軸および c 軸の誘電率 (ϵ'_a, ϵ'_c) においてロックイン温度 T_{lock}^{Mn} で誘電率にピーク状の異常が観測された。
- b 軸に 5T 以上の外部磁場を印加したとき、Tb $4f$ 磁気モーメントのスピンフロップに起因して自発電気分極の向きが c 軸方向から a 軸方向にスイッチする。また、木村らの測定では 10K 以下の Tb $4f$ 磁気モーメントに起因するような強誘電相 (FE1) は観測されていなかったが (図 5.20 の木村らの相図を参照)、本実験において Tb $4f$ 磁気モーメントの秩序化に伴う強誘電相 (FE1) と Mn $3d$ スピンの不整合-整合転移に伴う強誘電相 (FE2) の2つの強誘電相 (FE1, FE2) を見出した。
- b 軸方向に外部磁場 (1.5~4T) を印加したとき、Tb $4f$ 磁気モーメントのスピンフロップに寄与するような低温 ($\sim 7K$ 以下) において a 軸の誘電率 ϵ'_a の降温過程において ϵ'_a の上昇が観測された。また、すでに報告されているように外部磁場 (5T 以上) を印加したときに Tb $4f$ 磁気モーメントがスピンフロップし自発電気分極の向きが c 軸から a 軸に 90° 反転した。
- c 軸方向に外部磁場 (7~8T) を印加したとき、温度 (13~18K) において ϵ'_a (降温過程) で急激な減少が観測された。この c 軸方向に外部磁場を印加したときの ϵ'_a (降温過程) の急激な減少は、Tb $4f$ 磁気モーメントがスピンフロップ (またはスピントリップ) に起因して C 型反強磁性を安定させるのではないかと考えられる。
- c 軸方向に外部磁場を印加したときはロックイン温度 T_{lock}^{Mn} が低温へシフトし、それとは反対に a 軸および b 軸方向の外部磁場を印加したときはわずかに高温へシフトした。

6.3 GdMnO₃ と TbMnO₃ の比較

すでに議論してきたようにGdMnO₃ と TbMnO₃ の強誘電特性の振る舞いは大きく異なる。ここでは両者を比較し、その違いについて議論する。GdMnO₃ (左) と TbMnO₃ (右) のゼロ磁場下での *a* 軸および *c* 軸の誘電率 ϵ_r' 、自発電気分極 P_r 、格子歪 $\Delta L/L$ の温度依存性を図 6.31 に示す。図 6.31 からわかるように、GdMnO₃ の強誘電相転移は一次相転移を反映する温度ヒステリシスと格子歪を伴っている。また、GdMnO₃ の強誘電相転移に伴う格子歪の大きさは 10^{-4} オーダー程度であった。これに対して、TbMnO₃ では強誘電相転移に一次相転移を反映する温度ヒステリシスと格子歪は観測されなかった。さらに、自発電気分極の振る舞いは TbMnO₃ が二次転移的な緩やかな立ち上がりであるに対して、GdMnO₃ は一次転移的な鋭い立ち上がりを示す。以上の結果から、GdMnO₃ の強誘電相転移は一次相転移であり、一方 TbMnO₃ の強誘電相転移は二次相転移であると考えられる。

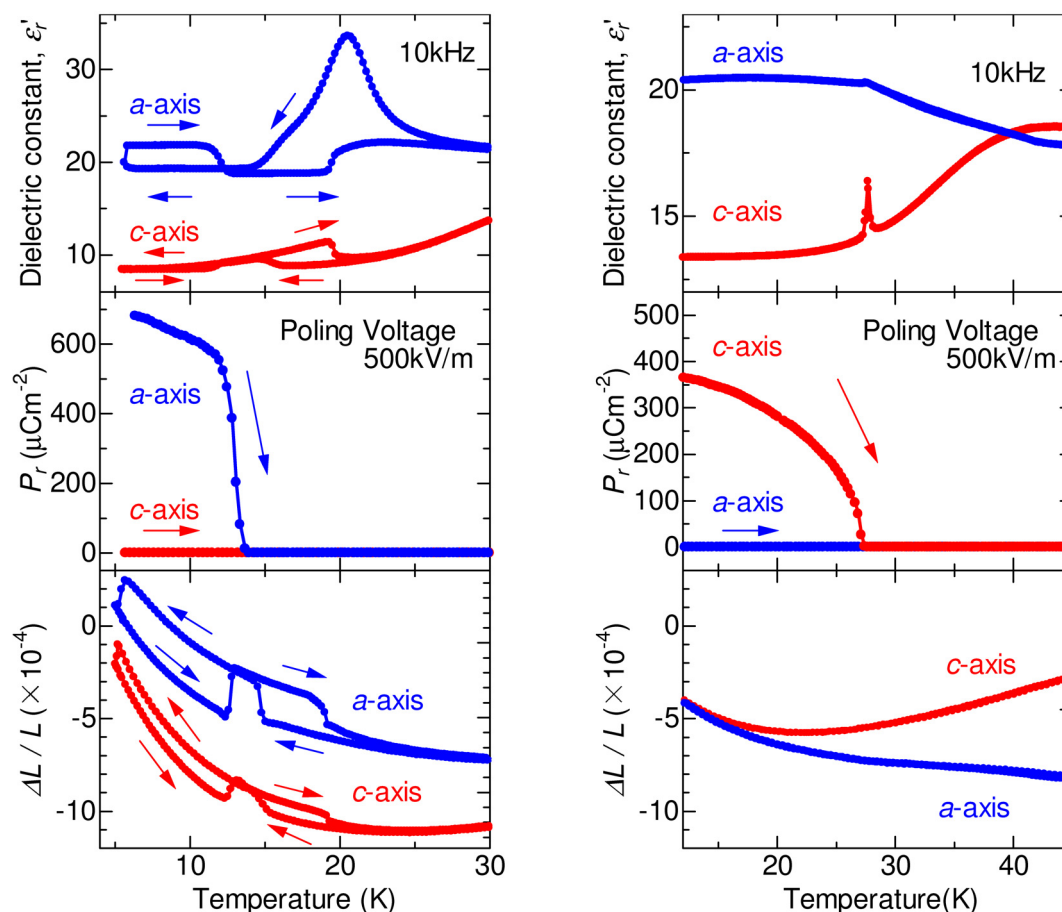


図 6.31: GdMnO₃ (左) と TbMnO₃ (右) における誘電率 ϵ_r' (上)、自発電気分極 P_r (中) 及び格子歪 $\Delta L/L$ (下) の温度依存性

強誘電相転移は、第3章の強誘電体の圧力効果という 3.3.5 で述べた 2 種類のタイプ (OD 型, 変位型) に分類することができる。そこで、GdMnO₃ と TbMnO₃ の強誘電性の起源の違いを明らかにするために静水圧下での誘電率測定を行った。ゼロ磁場下で自発電気分極を示す GdMnO₃ の *a* 軸 (左) および TbMnO₃ の *c* 軸 (右) の静水圧下での誘電率の温度依存性を図 6.32 に示す。図 6.32 からわかるように、GdMnO₃ は強誘電相に対応する 12.5K 以下での温度ヒステリシスが 0.5GPa 以上の静水圧で消失する。これは強誘電相転移温度

が当研究室で測定できる温度領域より低温 (5K 以下) にシフトしたからだと考えられる。このことから、 GdMnO_3 は変位型強誘電体であるといえる。一方、 TbMnO_3 は外部圧力を大きくするにつれて強誘電相転移温度が高温にシフトすることから (図 6.32 (右) 挿入図)、秩序無秩序型 (OD 型) 強誘電体であるといえる [26]。つまり、 GdMnO_3 は T_N^{Gd} にお

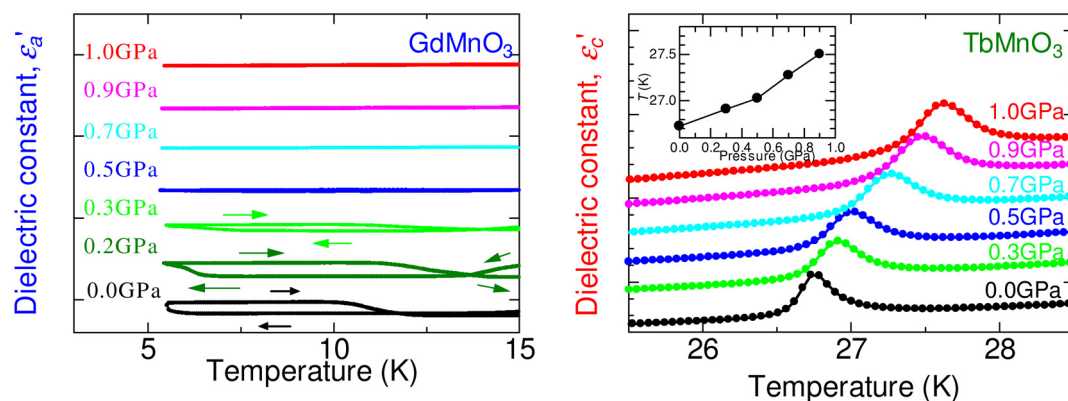


図 6.32: 静水圧下での a 軸の GdMnO_3 (左) および c 軸の TbMnO_3 (右) の誘電率

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電気分極が一定の向き (a 軸) に揃う一次の変位型強誘電相転移であり、一方、 TbMnO_3 はそれまでばらばらの方向を向いていた自発電気分極が $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ 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ない¹⁸二次の秩序無秩序型 (OD 型) 強誘電相転移であると考えられる。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 の強誘電相転移は $\text{Gd } 4f$ 磁気モーメントの影響による Mn の磁気転移であるのに対して、 TbMnO_3 の強誘電相転移は正弦波的な Mn のスピン変調が一定になる IC-C 相転移による Mn の磁気転移である。どちらにも共通していることは、 GdFeO_3 型歪の大きな斜方晶 $R\text{MnO}_3$ ($R=\text{Gd}, \text{Tb}$) における強誘電相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 (格子変調) 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いうことである。スピンプラストレートの大い磁性誘電体では、しばしば IC-C 転移が見られることから、そのような物質はスピン変調が格子変調を誘起して強誘電相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されることから、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が含まれていると考えられる¹⁹。

¹⁸ GdMnO_3 のような一次相転移的な静的格子歪ではなく、動的な格子変調は伴う。

¹⁹ 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氣的相互作用に起因していると考えられている。

6.4 Gd_{1-y}Tb_yMnO₃の結晶構造

これまで述べてきたように、ゼロ磁場下において、自発電気分極がGdMnO₃では*a*軸に、TbMnO₃では*c*軸に存在する。前者はGd 4*f* 磁気モーメントの磁気相転移により格子歪を伴って発現する一次の変位型強誘電体であり、後者は整合-不整合反強磁性相転移(Mn 3*d* スピン)を伴う二次の秩序無秩序型強誘電体である。そこで、この2つの組成間でのどのように強誘電相転移のメカニズムが変化していくのかを明らかにするために、*R* イオンの平均イオン半径を精密に制御することで希土類イオンの磁気モーメントと斜方晶歪を系統的に抑制(バンド幅制御, 化学圧力制御)したGd_{1-y}Tb_yMnO₃単結晶(*y*=0~1)を作製し、誘電性と磁性の変化を詳細に調べた。まずはじめに、化学圧力制御を行った結晶のゼロ磁場下での結果を述べ、その後それぞれの組成での磁場下の測定の結果について述べていく。作製した*RMnO*₃結晶は室温でX線リートベルト法により構造解析した結果、全固溶域でほぼ不純物を含まない斜方晶(*Pbnm*)であることが分かった。

6.4.1 ゼロ磁場下

化学圧力効果により一電子バンド幅を系統的に制御したGd_{1-y}Tb_yMnO₃結晶(*y*=0~1)のゼロ磁場下での*a*軸(左)および*c*軸(右)の誘電率(ϵ'_a, ϵ'_c)の温度依存性を図6.33に示す。

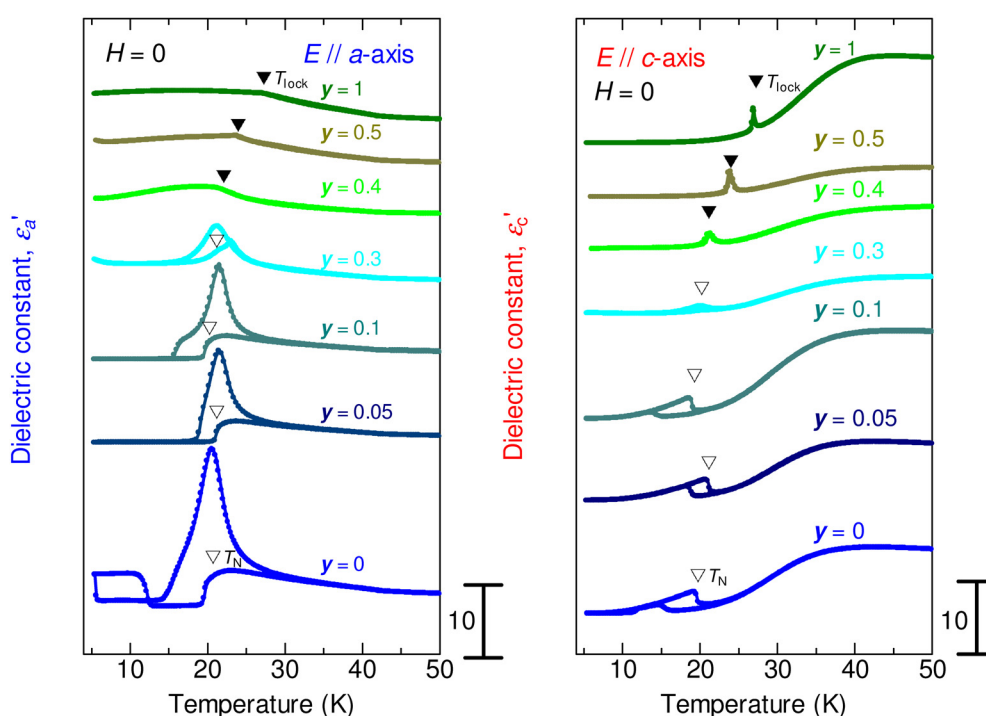


図 6.33: Gd_{1-y}Tb_yMnO₃(*y*=0~1)のゼロ磁場下での*a*軸(左)および*c*軸(右)の誘電率の温度依存性。誘電率は見やすくするために縦軸の大きさをオフセットしてある。▽および▼はそれぞれ反強磁性転移温度 T_N^{Mn} および整合-不整合転移温度 T_{lock}^{Mn} を表している。

図 6.33 からわかるように、 ϵ'_a において *y*=0.3 以下では Mn の T_N^{Mn} (~20K) 付近に GdMnO₃(*y*=0)で見られるような温度ヒステリシスが存在し、*y*=0.4 以上になると消失

しているのがわかる。自発電気分極を a 軸にもつ $\text{GdMnO}_3 (y=0)$ では T_N^{Mn} 付近に温度ヒステリシスが存在し、自発電気分極を c 軸にもつ $\text{TbMnO}_3 (y=1)$ では温度ヒステリシスをもたない。このことから、 $y=0.3$ と $y=0.4$ の間で自発電気分極の向きが a 軸から c 軸に変わると考えられる。そこで、ゼロ磁場下での自発電気分極の有無を調べるために各試料の a 軸 (左) および c 軸 (右) 方向の焦電流測定を行った。その結果を図 6.34 に示す。

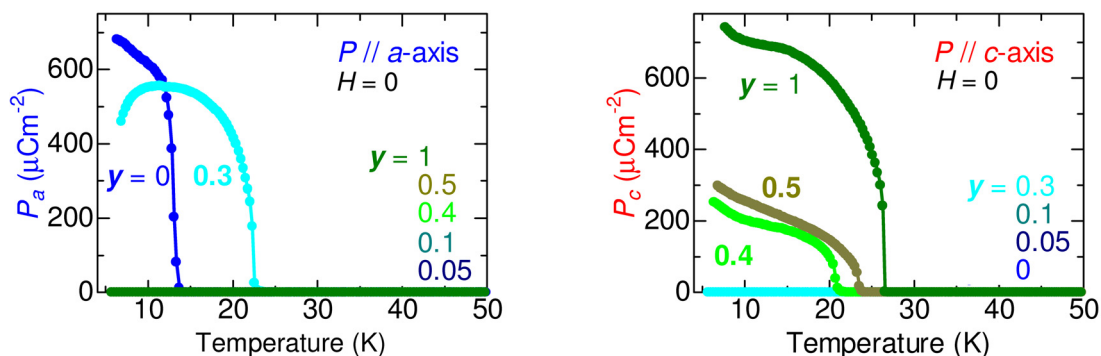


図 6.34: $\text{Gd}_{1-y}\text{Tb}_y\text{MnO}_3 (y=0\sim 1)$ のゼロ磁場下での a 軸 (左) および c 軸 (右) の自発電気分極の温度依存性

その結果、 $y=0.3$ では自発電気分極が GdMnO_3 と同じ a 軸方向を向いているが、 $y=0.4$ 以上では自発電気分極の向きが TbMnO_3 と同じ c 軸方向に向いていることがわかった (図 6.34)。しかし、 $y=0.3$ よりも Gd が多く含まれる物質である $y=0.05, 0.1$ では自発電気分極が観測されなかった。つまり、 $y=0.05, 0.1$ では a 軸に自発電気分極が存在せず、 $y=0.3$ で再び自発電気分極が存在するといった不自然な振る舞いであった。この原因として次のような 3 つの可能性が挙げられる。(1) この組成間では悪魔の花と呼ばれる複雑な磁気構造を示していることから、自発電気分極が消滅してしまっている。(2) 強誘電相転移温度が Tb で置換することで測定可能な範囲より低温にシフトしてしまい、強誘電相転移が観測できなかった。(3) $y=0.3$ では強誘電相転移温度が GdMnO_3 とは異なり Gd $4f$ 磁気モーメントに寄与するような低温 ($\sim 12.5\text{K}$) ではなく、 TbMnO_3 のような Mn $3d$ スピンに寄与するような高温 ($\sim 27\text{K}$) であることから、 $y=0$ と $y=0.3$ ではその強誘電相転移のメカニズムが異なる。この詳細については次節にまわすことにする。次節からは TbMnO_3 で自発電気分極フロップを示すなど最も特徴的な振る舞いを示す b 軸方向に外部磁場を印加したときの各組成の振る舞いを順次述べていく。また、 a 軸および c 軸方向に外部磁場を印加したときの GdMnO_3 および TbMnO_3 の焦電流測定において磁場の影響によって自発電気分極が容易に消滅してしまうため、その振る舞いに特徴的な変化が観測されないため今後議論しない。同様に GdMnO_3 および TbMnO_3 の測定において磁場の影響を受けない不整合反強磁性温度 $T_{\text{IC}}^{\text{Mn}}$ についても議論しないが、すべての組成で $T_{\text{IC}}^{\text{Mn}}$ は磁場によらずほぼ一定であった。

6.4.2 外部磁場下 (b 軸方向に外部磁場を印加したとき)

$\text{Gd}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{MnO}_3$ ($y=0.05$)

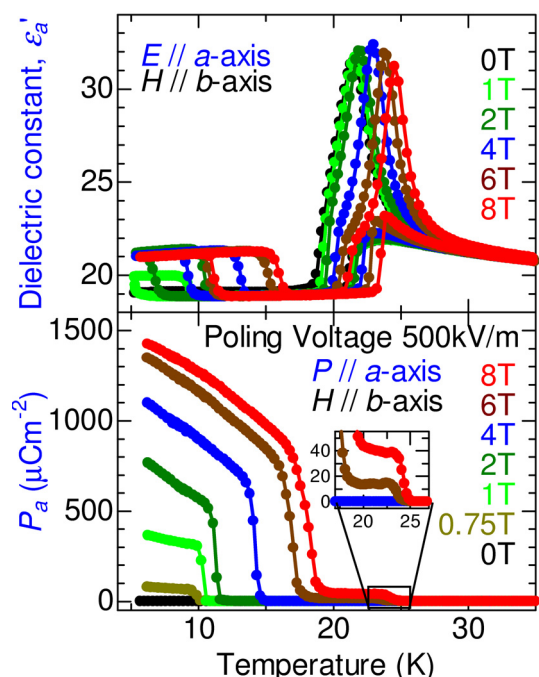


図 6.35: $\text{Gd}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{MnO}_3$ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a (上), 自発電気分極 P_a (下) の温度依存性

ためだと推測される。しかし、それを確かめるためには液体 ^4He のポンピングで得られる 1K 付近まで冷却し焦電流測定を行う必要がある。さらに注目すべきことは、 GdMnO_3 において 8T の磁場を印加したときに Mn 3d スピンに起因する温度領域 ($\sim 25\text{K}$) で観測された強誘電相 (FE2) が、図 6.35 (下) の挿入図からわかるように 6T 以上の磁場下で存在することである。この FE2 の自発電気分極の大きさは 4f 磁気モーメント起因の低温の FE1 の自発電気分極の大きさに比べて小さい (FE1 の自発電気分極の大きさの $\frac{1}{30}$ 位の大きさである) が、昇温過程の T_N^{Mn} 近傍において GdMnO_3 の ϵ'_a と同様の振る舞い (誘電率の盛り上がり) であることから考えると、確かに自発電気分極が存在していると思われる。ことから、Tb 置換量を増やすこと (斜方晶歪の増大) により FE2 の臨界磁場が減少する傾向があるのではないかと考えられる。この議論についての詳細は次節で議論する。

b 軸方向に外部磁場を印加したときの測定結果から得られた $y=0.05$ の磁気電子相図を図 6.36 に示す。相図は GdMnO_3 (図 6.20) と同様の表記にしている。相図に示されるように、自発電気分極は a 軸方向にのみ存在し、4f 磁気モーメントに起因する GdMnO_3 タイプの FE1 と b 軸方向に外部磁場を約 6T 以上印加したときに出現する Mn 3d スピンに起因する TbMnO_3 タイプの FE2 が存在する。また $y=0$ (図 6.20 (中)) と比べて FE2 が低磁場側にシフトしていることがわかる。

まずはじめにゼロ磁場で強誘電相が観測されない原因として、(2) の強誘電相転移温度 (降温過程) が測定範囲 ($\sim 5\text{K}$) より低温に存在していると考え、 GdMnO_3 において外部磁場を b 軸方向に印加したときに、磁場の増加とともに強誘電相転移温度 T_C が高温にシフトし、 P_a の大きさが大きくなるという実験結果から、同様の効果を期待して b 軸方向の磁場下での測定を行った。 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 および自発電気分極 P_a の温度依存性を図 6.35 に示す。低温の 0.75T 以上の磁場下で自発電気分極を a 軸方向に観測し T_C が高温にシフトするといった実験結果から、ゼロ磁場下で 4f 磁気モーメントが寄与する強誘電相 (FE1) が測定範囲 ($\sim 5\text{K}$) 以下の低温に存在すると予想される。つまり、ゼロ磁場下で自発電気分極 P_a が観測できなかったのは、強誘電相転移温度が測定範囲 ($\sim 5\text{K}$) 以下の低温にシフトした

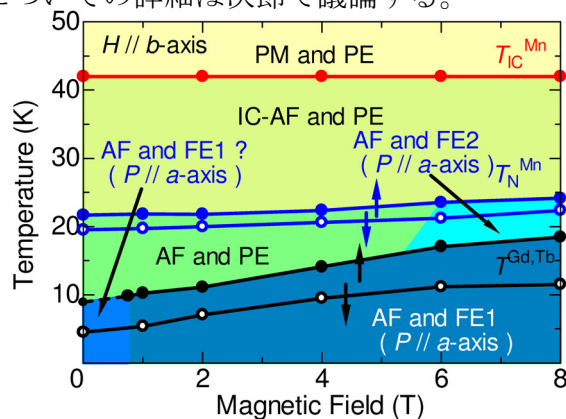


図 6.36: b 軸方向に外部磁場を印加したときの $\text{Gd}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{MnO}_3$ の磁気電子相図

$Gd_{0.9}Tb_{0.1}MnO_3 (y=0.1)$

先ほど述べたように b 軸方向に外部磁場を印加したとき、 Tb 置換量を増やす (バンド幅を狭める) ことで $FE2$ の臨界磁場が減少するのではないかと考え、バンド幅と $Mn\ 3d$ スピンが支配的な温度領域 ($\sim 25K$) で起こる強誘電相 ($FE2$) 転移の関係について詳細を調べるために、さらに Tb 置換量を増やした $y=0.1$ について外部磁場下での誘電率測定および焦電流測定を行った。 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 および c 軸の誘電率 ϵ'_c の温度依存性を図 6.37 に示す。さらに、誘電率と自発電気分極の相関を見やすくするために、 a 軸の誘電率 ϵ'_a 、自発電気分極 P_a の温度依存性の昇温過程のみを図 6.38 に示す。

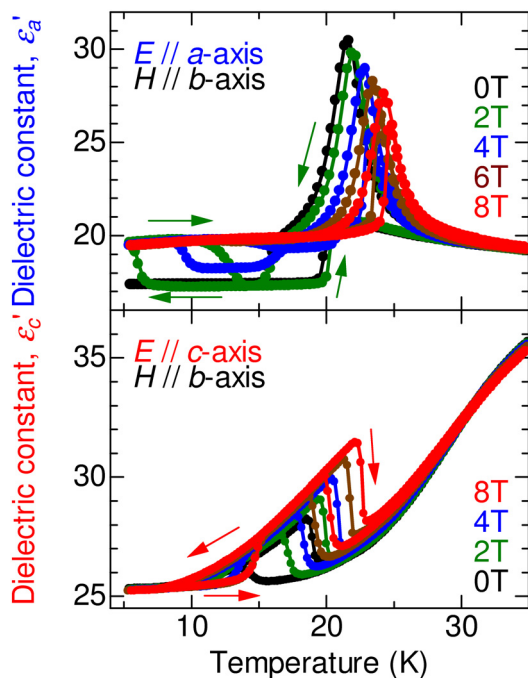


図 6.37: $Gd_{0.9}Tb_{0.1}MnO_3$ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a (上)、 c 軸の誘電率 ϵ'_c (下) の温度依存性

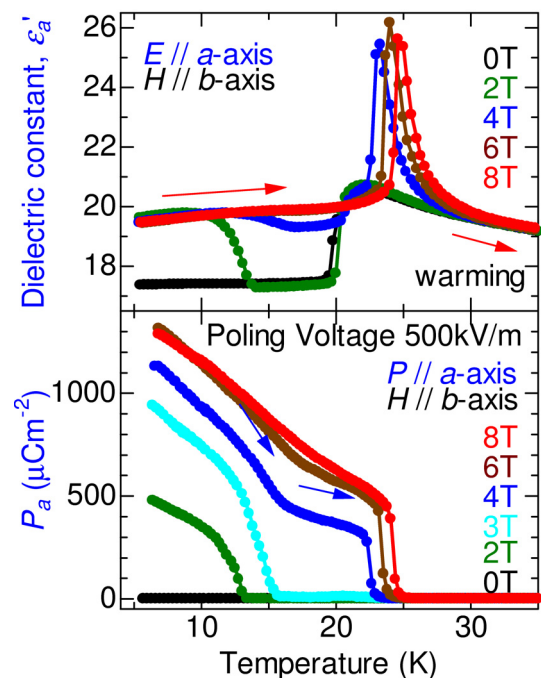


図 6.38: $Gd_{0.9}Tb_{0.1}MnO_3$ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a (上)、自発電気分極 P_a (下) の温度依存性 (昇温過程のみ表示)

$y=0, 0.05$ では磁場の増加に伴い低温での温度ヒステリシスがそのまま高温にシフトしたが、 $y=0.1$ では磁場の増加に伴い低温での温度ヒステリシスが出現したのち高温にシフトしながらつぶれているのがわかる (図 6.37 (上))。さらに注目すべきことは、 $y=0.05$ と比べてさらに低磁場 (4T 以上) で $Mn\ 3d$ スピンの影響の強い温度領域 ($\sim 25K$) で強誘電性を示したことである。この $Mn\ 3d$ スピンに起因した強誘電相 ($FE2$) は $TbMnO_3$ における T_{lock}^{Mn} での強誘電転移に似ている。つまり、強誘電相転移点が $Mn\ 3d$ スピンの寄与の大きな T_N^{Mn} 近傍にあり、 $4f$ 磁気モーメントに起因する $GdMnO_3$ タイプの強誘電相 ($FE1$) 転移とは異なることがわかる。このことから、 Tb 置換量を増やすと $FE2$ が出現する臨界磁場が減少してきていることがわかる (図 6.38 (下))。今まで述べてきた $y=0\sim 0.1$ の実験結果から、さらに Tb 置換量を増やしていくとゼロ磁場下で $FE2$ が存在するようになると考えられる。また、このような自発電気分極の振る舞いの傾向は、 $GdMnO_3$ タイプの強誘電相転移 ($FE1$) から $TbMnO_3$ タイプの強誘電相転移 ($FE2$) へと変化していく過程を如実に表し

ていると考えられる。つまり、Aサイト置換により系統的にGdサイドからTbサイドへバンド幅を狭めていくにつれ、4f磁気モーメントに起因した強誘電転移(GdMnO₃タイプ, FE1)が抑制されていき、その代わりにMnのIC-C転移に起因した強誘電転移(TbMnO₃タイプ, FE2)が出現してくるといえる。また、磁場によりTbタイプのFE2が誘起されることから、b軸の外部磁場効果はRMnO₃においてMn 3dスピン起因のFE2を強めるだけでなく、Mn 3dスピンに対してANNNIモデルでいうところの $J_2/(-J_1)$ の値を大きくするような方向(図5.15, 図6.13の右方向)に働くと考えられる²⁰。また3T以下の低磁場では4f磁気モーメントに起因するFE1のみが存在し、4T以上の高磁場では更にMn 3dスピンが支配的な温度領域で新たにFE2が存在すると考えられることから、4T以上の磁場下での測定から得られる自発電気分極の大きさはFE1とFE2の和と推測される。

そこで、Mn 3dスピンが寄与するに起因する強誘電相(FE2)が存在するかどうか調べるために、4f磁気モーメントが秩序化すると考えられる低温(~7K以下)ではなく秩序化しない温度(~13K)まで冷却して焦電流測定を行った。その結果、4f磁気モーメントが秩序化していなくてもMn 3dスピンが寄与する T_N^{Mn} 付近で強誘電性を示した。図6.39に示されるように、5.5Kおよび13Kまで冷却しても昇温過程の4f磁気モーメントの転移温度 $T^{Gd,Tb}$ (~15K)以上においては P_a の振る舞いが全く同じであることがわかる。このことから、b軸方向に外部磁場を3T以上印加したときの P_a の振る舞いはFE1とFE2の和であると考えられる²¹。以上の結果から、 $y=0.1$ における2つの強誘電相(FE1, FE2)転移は誘電性と磁性、格子系の強い相関によるものと推測でき、これらの交差相関を用いることで、磁場による強誘電相制御ができるのではないかと考えられる。また、 P_c は磁場によらず観測されなかった。

一般に強誘電相転移はなんらかの格子系の変化を伴うことから、この強誘電相における格子歪がどのような振る舞いをしているかを調べるために磁場下での格子歪測定を行った。 $y=0.1$ におけるb軸方向に外部磁場を印加したときのa軸方向の格子歪 $\Delta L_a/L_a$ の温度依存性を図6.40に示す。その結果、ゼロ磁場下では10K以下にGdMnO₃のときと同様な希土類イオンの4f磁気モーメントの秩序化に伴う格子歪は観測されなかったが、外部磁場をb

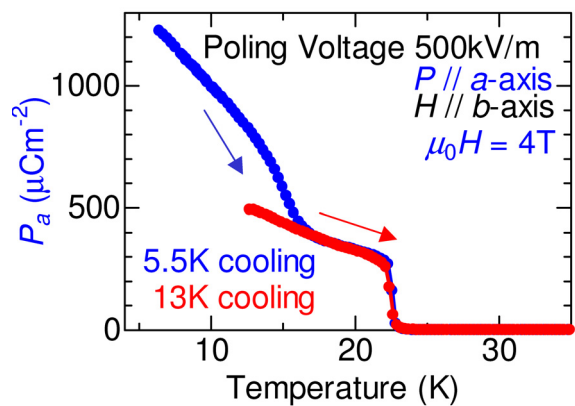


図 6.39: Gd_{0.9}Tb_{0.1}MnO₃ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの 5.5K(青), 13K(赤) まで冷却してからの a 軸の自発電気分極 P_a の温度依存性。

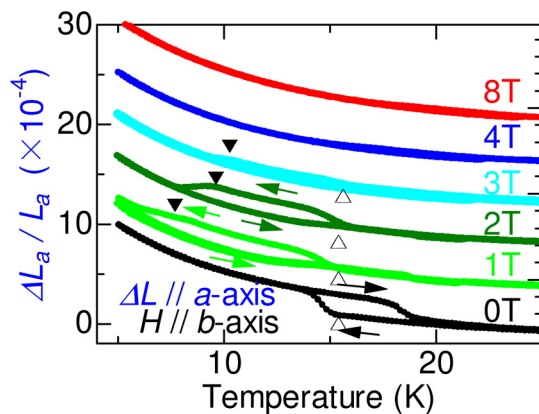


図 6.40: Gd_{0.9}Tb_{0.1}MnO₃ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸方向の格子歪 $\Delta L_a/L_a$ の温度依存性

²⁰p 69 の注も参照

²¹図 6.38(下), 図 6.39 をみると 4T の磁場下で $T^{Gd,Tb}$ (~15K) と T_C (~23K) において顕著な 2 段転移が見てとれる

軸方向に印加することで低温側から温度ヒステリシスを伴う格子歪²²(図 6.40 の▼) が出現し、この格子歪は磁場の増加に伴い 1T から 3T にかけて高温にシフトしていった。このことから、4*f* 磁気モーメントが起因する格子歪に起因する強誘電相が測定範囲 (~5K) 以下の低温に存在していると考えられる。また、ゼロ磁場下での格子歪測定で Mn 3*d* スピンに起因する温度領域 (~15K) に顕著に見られる格子歪 (図 6.40 の△) は、磁場の影響を受けて一次転移を示すような格子変位が消失していることがわかる。この格子変位が消失しているという意味で、この *y*=0.1 の 2 つ目の強誘電相 (FE2) 転移は TbMnO₃ のそれに似ているように思われる。

b 軸方向に外部磁場を印加したときの測定結果から得られた *y*=0.1 の磁気電子相図を図 6.41 に示す。相図は GdMnO₃ (図 6.20) と同様の表記にしている。相図に示されるように、自発電気分極は *a* 軸方向にのみに存在し、4*f* 磁気モーメントに起因する GdMnO₃ タイプの FE1 と *b* 軸方向に外部磁場を 3T 以上印加したときの Mn 3*d* スピンに起因する TbMnO₃ タイプの FE2 が存在する。また、*y*=0.05 (図 6.36) と比べて FE2 がさらに低磁場側にシフトしていることがわかる。

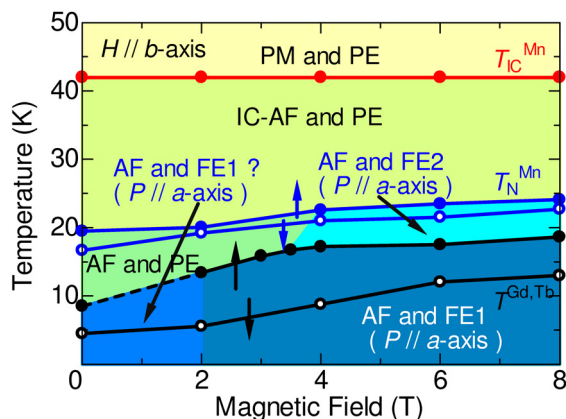


図 6.41: *b* 軸方向に外部磁場を印加したときの Gd_{0.9}Tb_{0.1}MnO₃ の磁気電子相図

²²図 6.40 の ← で示される過程で $\Delta L_a/L_a$ が減少する変位

$Gd_{0.7}Tb_{0.3}MnO_3 (y=0.3)$

次に、Tb置換量をさらに増やした $Gd_{0.7}Tb_{0.3}MnO_3$ について述べる。 b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸および c 軸の誘電率の温度依存性を図 6.42 に示す。さらに、誘電率と自発電気分極の相関を見やすくするために、昇温過程のみの a 軸の誘電率 ϵ'_a 、自発電気分極 P_a の温度依存性を図 6.43 に示す。

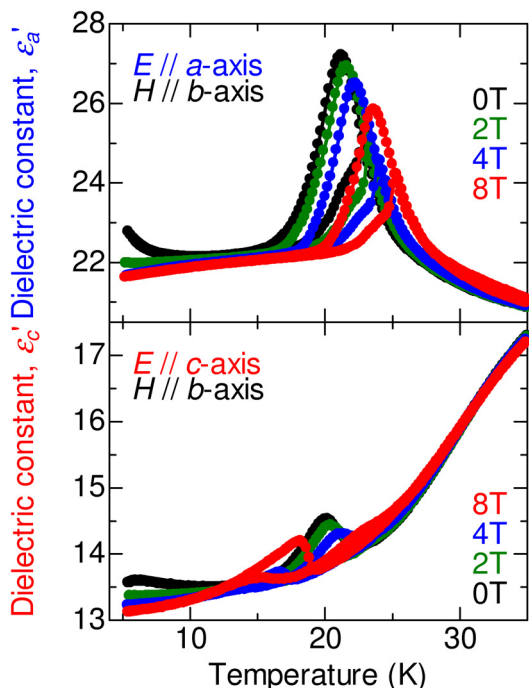


図 6.42: $Gd_{0.7}Tb_{0.3}MnO_3$ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a (上), c 軸の誘電率 ϵ'_c (下) の温度依存性

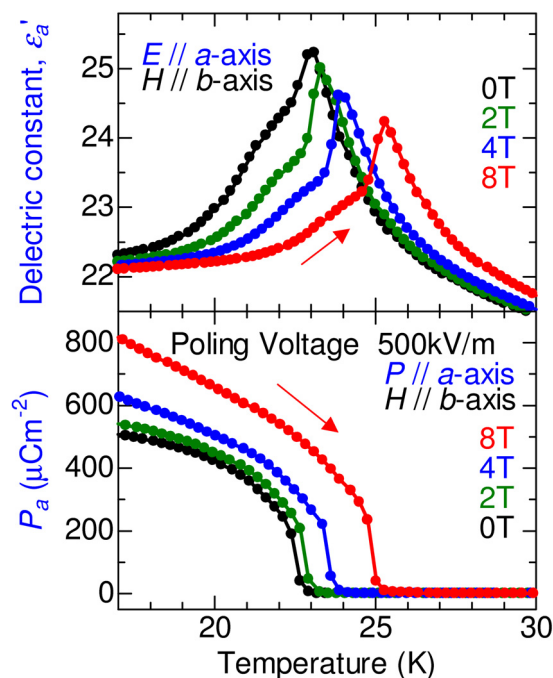


図 6.43: $Gd_{0.7}Tb_{0.3}MnO_3$ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a (上), a 軸の自発電気分極 P_a (下) の温度依存性 (昇温過程のみ表示)

ゼロ磁場下の測定においては、高温から低温に向かうにつれて $4f$ 磁気モーメントが寄与する温度 ($\sim 10K$) で ϵ'_a が増加する振る舞いを示す (図 6.34 (左), 図 6.42) ことと P_a が減少するという振る舞いを示す (図 6.44) から、 $4f$ 磁気モーメントに起因して強誘電性になんらかの影響を及ぼしているのではないかと考えられる。また、磁場下においては今まで述べてきた $y=0\sim 0.1$ とは対照的にすべての磁場領域 ($H=0\sim 8T$) で Mn $3d$ スピンが支配的な温度領域 ($\sim 25K$) で強誘電相転移を示した。この結果は $y=0.1$ で述べたように、 $y(Tb)$ の増加とともに FE2 がさらに低磁場側にシフトしてゼロ磁場下においても Mn $3d$ スピンに起因する $TbMnO_3$ タイプの強誘電相 (FE2) が存在するといった予想と一致した。つまり、Tb 置換量を増やす (バンド幅を狭める) と FE2 が出現する臨界磁場が減少し、 $y=0.3$ においてゼロ磁場で FE2 が出現するといった結果が得られた。

$y=0.3$ での自発電気分極の振る舞いは、Mn 3dスピンの寄与の大きな T_N^{Mn} 近傍に強誘電相転移点があるなどGdMnO₃のそれとは異なることがわかる。そこで、 $y=0.1$ のときと同様にGdMnO₃の強誘電相転移の起源である4f磁気モーメントが秩序化すると考えられる低温(~7K以下)ではなく秩序化しない温度(~10K)まで冷却して焦電流測定を行った。その結果、4f磁気モーメントが秩序化していなくてもMn 3dスピンの寄与する T_N^{Mn} 付近で強誘電性を示した。このことから、 $y=0.3$ のゼロ磁場下での強誘電相は $y=0.05, 0.1$ においてb軸方向に外部磁場を印加したときに観測されるFE2であると考えられる。この T_{look} で出現する強誘電相(FE2)転移においてはTbMnO₃の同様に格子歪が観測されなかった。このことから、 $y=0.05, 0.1$ において P_a が観測されず $y=0.3$ で再び P_a が観測される²³といった不自然な振る舞いは、強誘電相転移のメカニズムの違い(強誘電相転移の温度の違い)からきていると考えられる。 $y \leq 0.1$ では強誘電相転移温度が希土類4f磁気モーメントの支配的な温度(~7K)であり、 $y=0.3$ では強誘電相転移温度がMn 3dスピンの支配的な温度(~20K)である。以上のことから、このGdMnO₃とTbMnO₃の組成間で自発電気分極の向きが変わる境界($y=0.3$ と $y=0.4$ の間)と自発電気分極のメカニズムが異なる境界($y=0.1$ と $y=0.3$ の間)が存在することがわかった。

b軸方向に磁場を印加したときの測定結果から得られた $y=0.3$ の磁気電子相図を図6.45に示す。相図はGdMnO₃(図6.20)およびTbMnO₃(図6.30)と同様の表記にしている。相図に示されるように、青線で表される T_N^{Mn} および黒線で表される希土類イオンの秩序化に起因する温度 $T^{Gd,Tb}$ は磁場の増加とともに増加する。b軸方向の外部磁場強度によらず3dスピンの起因するTbMnO₃タイプのFE2がa軸方向のみに存在する。つまり、これまで述べてきたように $y=0 \sim 0.1$ とTb置換量が増えていくとFE2が低磁場側にシフトし、 $y=0.3$ ではFE2がゼロ磁場で出現したことがわかる。

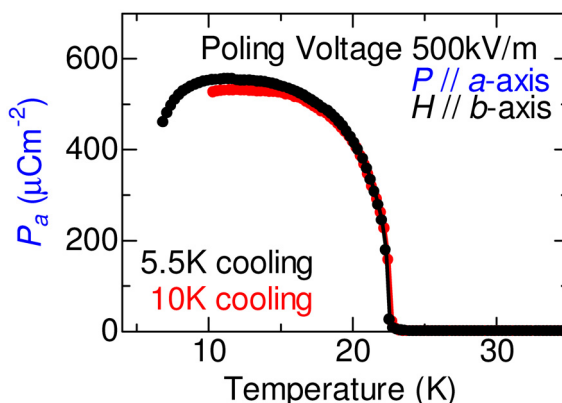


図 6.44: Gd_{0.7}Tb_{0.3}MnO₃ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの 5.5K(黒), 10K(赤)まで冷却してからの a 軸の自発電気分極 P_a の温度依存性

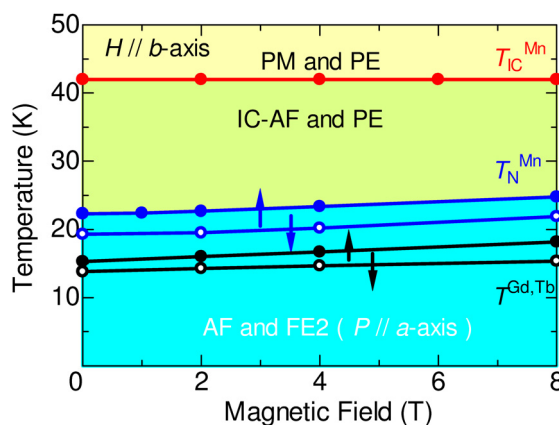


図 6.45: b 軸方向に外部磁場を印加したときの Gd_{0.7}Tb_{0.3}MnO₃ の磁気電子相図

²³6.4.1 で述べたゼロ磁場下の焦電流測定の結果

$\text{Gd}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{MnO}_3 (y=0.4)$

図 6.46 に 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 および自発電気分極 P_a , 図 6.47 に c 軸の誘電率 ϵ'_c および自発電気分極 P_c の温度依存性を示す。

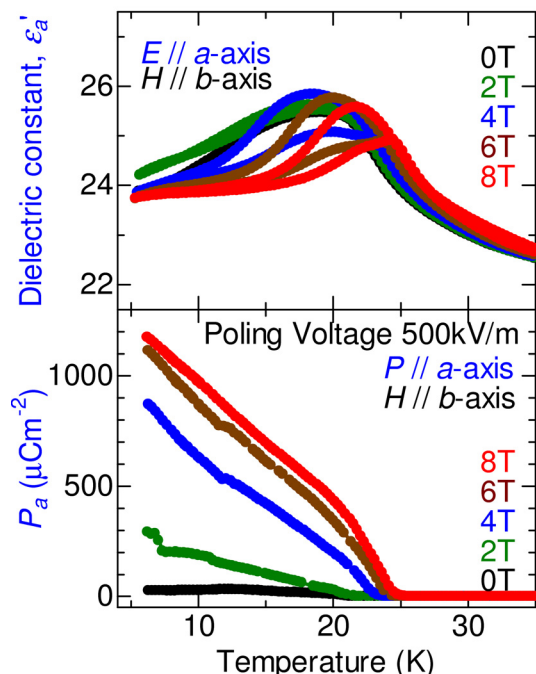


図 6.46: $\text{Gd}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{MnO}_3$ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a (上), 自発電気分極 P_a (下) の温度依存性

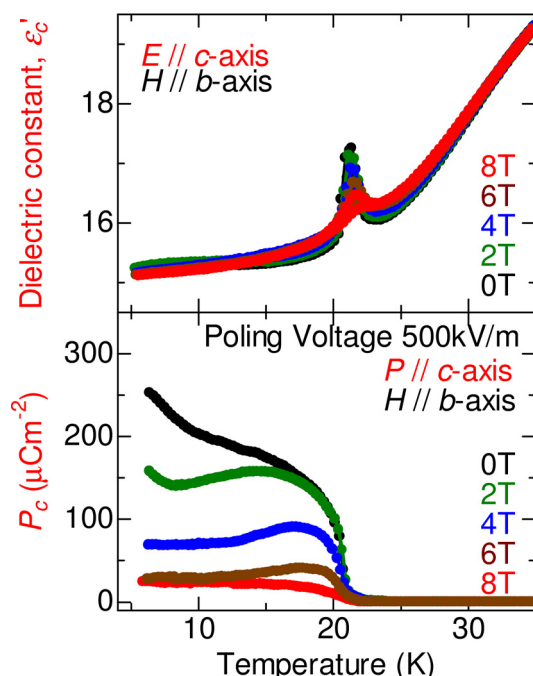


図 6.47: $\text{Gd}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{MnO}_3$ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの c 軸の誘電率 ϵ'_c (上), 自発電気分極 P_c (下) の温度依存性

ここで注意すべき点は TbMnO_3 と同様に b 軸方向に磁場を印加することにより分極フロップ (P_c が P_a に向きを変える) が観測されたことである。まず、ゼロ磁場下で自発電気分極を示す c 軸方向の実験結果 (ϵ'_c, P_c) から述べる (図 6.47)。ゼロ磁場下で 21K 付近にピーク状の誘電異常が観測される。また、 b 軸方向に外部磁場を印加するとピークの温度はほとんど変化しないが、そのピークの高さは減少し、その温度で強誘電性を示した。また、 P_c の大きさは磁場の増加とともに減少していった。また、この T_{look} で出現する強誘電相 (FE2) 転移においては $y=0.3, 1$ と同様に格子歪が観測されなかった。

次に、 a 軸方向の実験結果 (ϵ'_a, P_a) について述べる (図 6.46)。ゼロ磁場では、自発電気分極を示さなかったが、 b 軸方向に 2T 以上の外部磁場を印加すると a 軸方向に自発電気分極 P_a が観測された。また、4T 以上の外部磁場印加ではっきりとした温度ヒステリシスが現れた (図 6.46 (上))。 P_a の大きさに注目すると、 TbMnO_3 では P_c の方が P_a よりも大きな値を示しているが、 $y=0.4$ では P_c に比べて P_a の方が大きくなっていることがわかる。これは $y=0.4$ が TbMnO_3 タイプの P_a をもつ $y=0.3$ に近い組成であるため、 P_a を強く出す成分を内在的にもっているためであると考えられる。このことは、 TbMnO_3 タイプの強誘電転移が P_a および P_c のどちらでも発現しうる²⁴ことを意味しており、 $y=0.4$ ではそれらが拮抗していると考えられる。

²⁴大ききの絶対値が図 6.46 と図 6.47 の縦軸からわかるように同じ大きさでないことに注意。

b 軸方向に磁場を印加したときの測定結果から得られた $y=0.4$ の磁気電子相図を図 6.48 に示す。相図は GdMnO_3 (図 6.20) および TbMnO_3 (図 6.30) と同様の表記にしている。相図に示されるように、青線で示される $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ は磁場の増加とともに高温側にシフトしていき、その温度以下で強誘電性を示す。 b 軸方向の磁場の大きさによらず $4f$ 磁気モーメントに起因する GdMnO_3 タイプの FE1 は存在しない。しかし、 b 軸方向の低磁場下 (2T 以下) では $3d$ スピンに起因する TbMnO_3 タイプの FE2 が c 軸方向のみに存在し、外部磁場 (2T 以上) 下では a 軸方向および c 軸方向の 2 方向に $\text{Mn } 3d$ スピンに起因する TbMnO_3 タイプの FE2 が存在する。

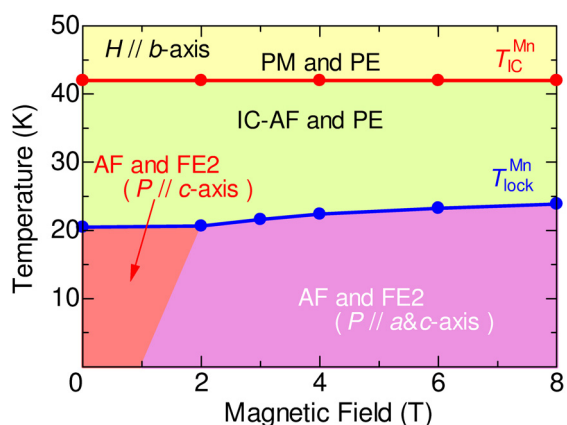


図 6.48: b 軸方向に外部磁場を印加したときの $\text{Gd}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{MnO}_3$ の磁気電子相図

$\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MnO}_3 (y=0.5)$

図 6.49 に $y = 0.5$ の試料に 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 および自発電気分極 P_a , 図 6.50 に c 軸の誘電率 ϵ'_c および自発電気分極 P_c の温度依存性を示す。

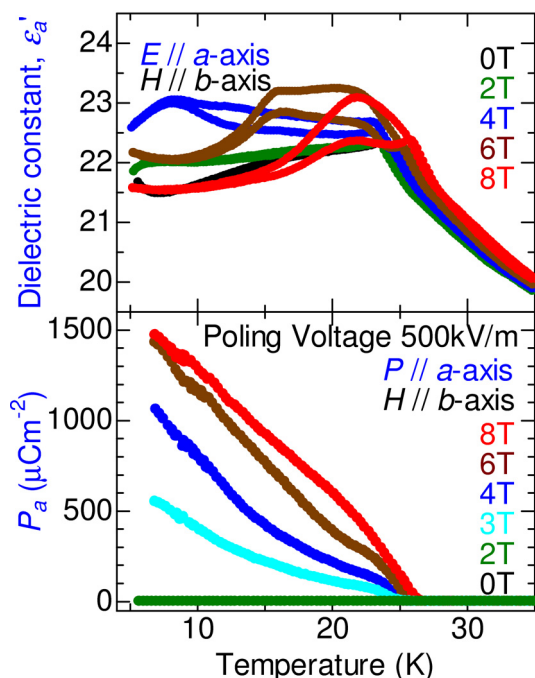


図 6.49: $\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MnO}_3$ 結晶における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸の誘電率 ϵ'_a (上), 自発電気分極 P_a (下) の温度依存性

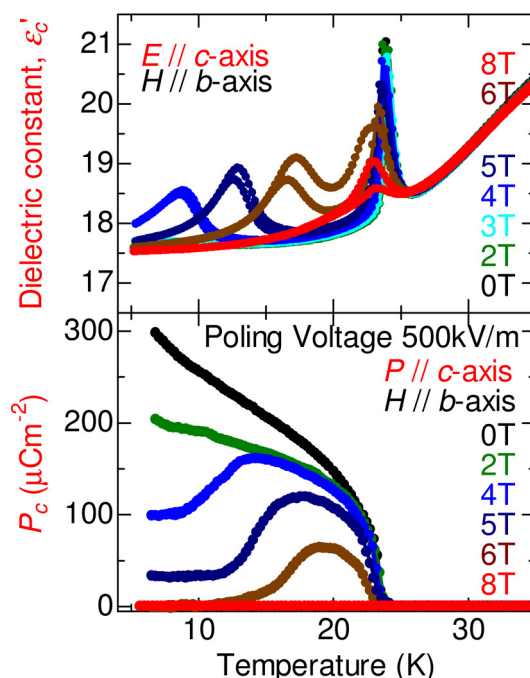


図 6.50: $\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MnO}_3$ 結晶における b 軸方向に外部磁場を印加したときの c 軸の誘電率 ϵ'_c (上), 自発電気分極 P_c (下) の温度依存性

TbMnO_3 および $y=0.4$ と同様に b 軸方向に磁場を印加することにより分極フロップ (P_c が P_a に向きを変える) が観測された。まず、ゼロ磁場下で自発電気分極を示す c 軸方向の実験結果 (ϵ'_c, P_c) から述べる (図 6.50)。 b 軸方向に外部磁場を印加すると、 $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ ($\sim 24\text{K}$) はほとんど変化しないが、そのピークの大きさは減少し、その温度で強誘電性を示した。さらに、 b 軸方向に 4T 以上の外部磁場を印加すると低温で TbMnO_3 で観測されるような新たにピークが出現し、外部磁場の増加とともにそのピークは高温側へシフトした。また、このピークの振る舞いは TbMnO_3 でのシャープな変化と対照的にブロードな変化であった。この新たに出現したピークに伴って高温から低温に向かうにつれて $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ で発達した P_c が 4T 以下の外部磁場下では $T^{\text{Gd,Tb}}$ で分極フロップにより抑制され減少し、6T 以上の外部磁場下では消失した。おそらく、このピークは $4f$ 磁気モーメントのフリップによる再配列に起因したものではないかと考えられる。また、分極フロップは TbMnO_3 の 5T の外部磁場と比べてさらに低磁場 ($\sim 4\text{T}$) で観測された。また、この強誘電転移においては $y=0.3, 0.4, 1$ のとき同様に格子歪が観測されなかった。以上のことから、 T_{lock} で出現する FE2 では格子歪を伴わない強誘電転移であることがわかる。

次に、 a 軸方向の実験結果 (ϵ'_a, P_a) について述べる (図 6.49)。 b 軸方向の 4T 以上の外部磁場下では ϵ'_c で誘電異常が見られる温度ではっきりとした温度ヒステリシスをもつ変化が観測された。ゼロ磁場では a 軸方向に自発電気分極を示さなかったが、磁場下 (3T 以上) では焦電流測定において $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ で高温から低温に向かうにつれて P_a が発達した。以上

の結果から、ゼロ磁場で c 軸方向に向いていた自発電気分極が外部磁場により a 軸方向に 90° フロップし、 P_a は外部磁場により高温から低温かけて発達していき、それに伴い P_c が抑制されていくと考えられる。

b 軸方向に磁場を印加したときの測定結果から得られた $y=0.5$ の磁気電子相図を図 6.51 に示す。相図は GdMnO_3 (図 6.20) および TbMnO_3 (図 6.30) と同様の表記にしている。相図からわかるように、外部磁場の影響を受けているいろいろな自発電気分極状態が存在する。低磁場下 (2T 以下) では Mn $3d$ スピンに起因する TbMnO_3 タイプの強誘電相 (FE2) が c 軸方向のみに存在する。また、 b 軸方向の外部磁場 ($H=2\sim 6\text{T}$) 下では a 軸方向および c 軸方向の 2 方向に FE2 と $4f$ 磁気モーメントに起因する GdMnO_3 タイプの強誘電相 (FE1) が存在する。さらに高磁場 ($H=6\sim 8\text{T}$) では、FE1 と FE2 が a 軸方向のみに存在する。黒線で示される $4f$ 磁気モーメントの秩序化する温度 $T^{\text{Gd,Tb}}$ は磁場の増加とともに高温へ劇的にシフトしていく。

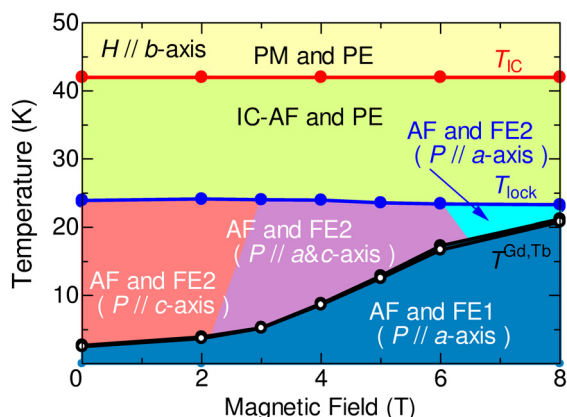


図 6.51: b 軸方向に外部磁場を印加したときの $\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MnO}_3$ の磁気電子相図

6.4.3 磁気電子相図

次に今までの実験結果から得られた磁気電子相図をすべて示し、簡単にまとめる。左側に自発電気分極の向きがゼロ磁場下で a 軸に存在する組成 (上から順に $y=0, 0.05, 0.1, 0.3$) を、右側に c 軸に存在する組成 ((上から順に $y=0.4, 0.5, 1$)) を示している (図 6.52)。左側の相図からもわかるように、水色の領域で表される FE2 の臨界磁場が y (Tb 置換量) の増加に伴い減少しているのがわかる。右側の相図においては、ピンク色で表される領域 ($P//a&c$ -axis) の臨界磁場が y (Tb 置換量) の増加に伴い増加しているのがわかる。 y (Tb 置換量) を系統的に大きくしていくと $y=0.3, 0.4$ においては FE1 が観測されないという不自然な振る舞いを示した。

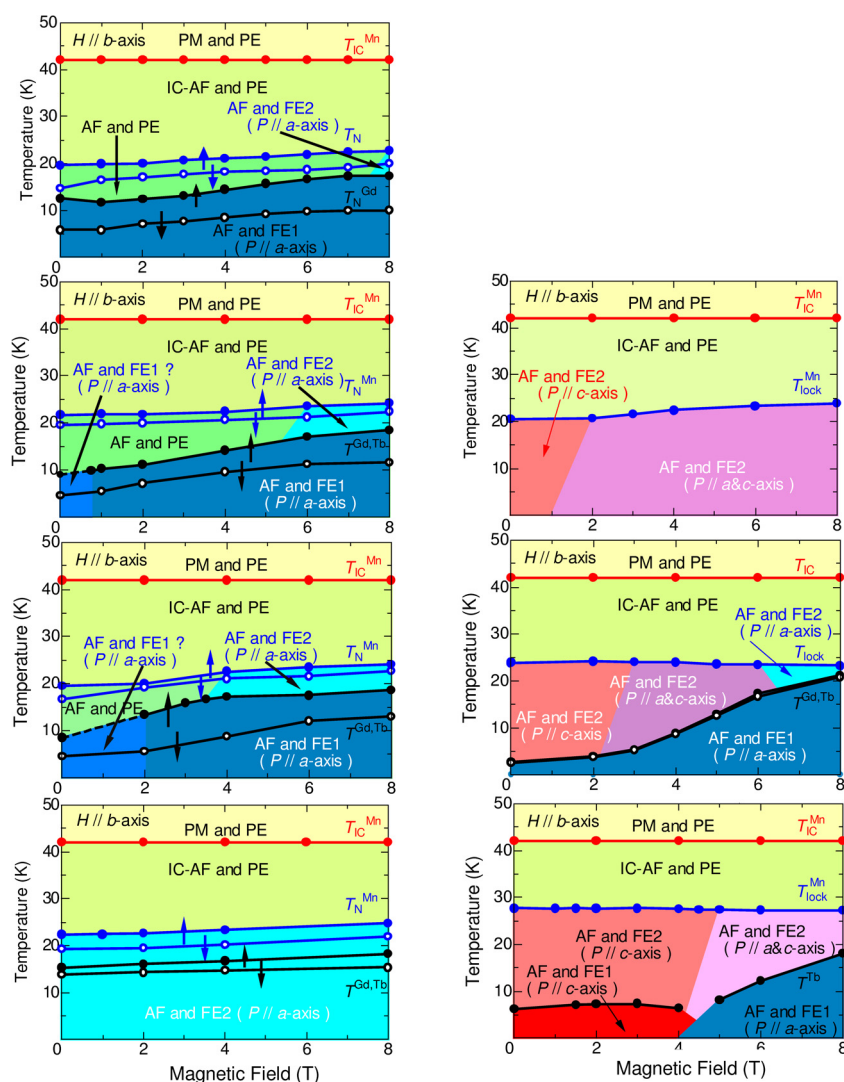


図 6.52: $Gd_{1-y}Tb_yMnO_3$ ($y=0\sim 1$) の磁気電子相図

6.4.4 $\text{Gd}_{1-y}\text{Tb}_y\text{MnO}_3$ 結晶 ($0 \leq y \leq 1$) のまとめ

化学圧力 (一電子幅バンド幅) を制御した $\text{Gd}_{1-y}\text{Tb}_y\text{MnO}_3$ 結晶 ($0 \leq y \leq 1$) において複素誘電率測定, 格子歪測定, 磁化測定, 焦電流測定を行った。得られた結果は以下の通りである。

- $y \leq 0.3$ では反強磁性温度 T_N^{Mn} で誘電率の振る舞いに温度ヒステリシスが観測され、 $y \geq 0.4$ では観測されない。また、焦電流測定の結果から自発電気分極が $y \leq 0.3$ では a 軸方向にあり、 $y \geq 0.4$ では c 軸にある存在する。このことから、 $y=0.3$ と $y=0.4$ の間で自発電気分極の向きが a 軸から c 軸に変わる境界があると考えられる。
- $y \leq 0.1$ では強誘電転移温度が $4f$ 磁気モーメントが支配的な温度 $T^{\text{Gd,Tb}}$ と一致し、 $y \geq 0.3$ では Mn $3d$ スピンが支配的な反強磁性温度 T_N^{Mn} と一致した。このことから、 $y=0.1$ と $y=0.3$ の間で自発電気分極の起源が異なる強誘電相 ($4f$ 磁気モーメントに起因する強誘電相 (FE1) と Mn $3d$ 磁気モーメントに起因する強誘電相 (FE2)) の境界があると考えられる。
- $y \leq 0.1$ ではゼロ磁場において、 $4f$ 磁気モーメントに起因した強誘電相 (FE1) が存在し、 b 軸 (磁化容易軸) 方向に磁場を印加することで Mn $3d$ のスピンの起因した新たな強誘電相 (FE2) がさらにも出現する。その臨界磁場は Tb 置換量を増やす (バンド幅を狭める) と減少する。このことから、 b 軸方向の外部磁場の印加により ANNNI モデルでいうところの $J_2/(-J_1)$ の値を大きくする方向 (図 5.15, 図 6.13 の右方向) に作用し、整合相 (C 相) が出現することで TbMnO_3 にみられるような不整合 - 整合転移 (IC-C 転移) が誘起され、 TbMnO_3 タイプの強誘電相 (FE2) が出現すると考えられる。
- $y \geq 0.4$ において b 軸方向に外部磁場を印加したとき、 $4f$ 磁気モーメントがスピンプリップし、自発電気分極の向きが c 軸方向から a 軸方向にスイッチした。また、 $y=0.4$ ではスピンプリップが起こる臨界磁場が 3T であり $y=1$ では 5T であったことから、Tb の量を増やしていくとその臨界磁場が増加していることがわかった。

第7章 本論文のまとめ

7.1 まとめ

$R\text{MnO}_3$ 結晶 ($R=\text{Gd}, \text{Tb}$) において複素誘電率測定, 格子歪測定, 磁化測定, 焦電流測定を行い得られた結果を以下にまとめる。

ゼロ磁場下でのまとめ

- GdMnO_3 では低温 ($\sim 6\text{K}$) および A 型反強磁性転移温度 T_N^{Mn} ($\sim 20\text{K}$) において温度ヒステリシスおよび格子歪が存在し、低温 ($\sim 6\text{K}$) で $\text{Gd } 4f$ 磁気モーメントと $\text{Mn } 3d$ スピンの反強磁性的な結合に起因する強誘電相 (FE1) 転移を起こす。自発電気分極の振る舞いから、その強誘電転移は高温から低温に向かうにつれて急な立ち上がりを示すことから一次相転移であるといえる。さらに、圧力下での誘電率の振る舞いから強誘電転移温度が低温にシフトすることから変位型強誘電体である。以上のことから、 GdMnO_3 は一次の変位型強誘電体である。
- TbMnO_3 では低温 ($\sim 7\text{K}$) において $\text{Tb } 4f$ 磁気モーメントに起因した強誘電相 (FE1) 転移を起こし、整合不整合転移温度 $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ ($\sim 27\text{K}$) においては $\text{Mn } 3d$ スピンに起因する強誘電相 (FE2) 転移を起こす。自発電気分極の振る舞いから、その強誘電転移は高温から低温に向かうにつれて緩やかな立ち上がりを示すことから二次相転移であるといえる。また、 GdMnO_3 とは異なり TbMnO_3 における強誘電転移には温度ヒステリシスおよび格子歪が存在しない。さらに、圧力下での誘電率の振る舞いから強誘電転移温度が高温にシフトすることから秩序無秩序型強誘電体である。以上のことから、 TbMnO_3 は二次の秩序無秩序強誘電体である。

磁場下でのまとめ

- GdMnO_3 において大きな磁気異方性があり、外部磁場の方向によって異なる振る舞いをする。 $\text{Gd } 4f$ 磁気モーメントに起因する強誘電相 (FE1) は a 軸および c 軸方向に磁場を印加したときは容易に消失し、 b 軸方向に磁場を印加したときは増強される。 A 型反強磁性転移温度 T_N^{Mn} ($\sim 20\text{K}$) においては、 c 軸方向に外部磁場を印加すると転移温度が高温へシフトしそのシフト量が大きいことから、 c 軸方向の外部磁場印加は反強磁性相 (AF 相) をより安定化させる効果があると考えられる。また、 b 軸方向に外部磁場を印加すると TbMnO_3 に見られる不整合 - 整合転移 (IC-C 転移) に起因した強誘電転相 (FE2) が現れることから、 b 軸方向の外部磁場印加は整合相 (C 相) をより安定化させる効果があると考えられる。 T_N^{Mn} とは対照的に不整合反強磁性転移温度 $T_{\text{IC}}^{\text{Mn}}$ は磁場の影響をほとんど受けない。

- TbMnO_3 においても大きな磁気異方性があり、外部磁場の方向によって異なる振る舞いをする。 c 軸方向に外部磁場 (7T 以上) を印加すると、高温から低温に向かうにつれて GdMnO_3 の T_N^{Mn} 近傍で見られるような誘電率 ϵ'_a の急激な減少を示す。この減少は c 軸に外部磁場を印加する反強磁性相をより安定させることから起きていると考えられる。また、すでに報告されているように 5T 以上の外部磁場を印加すると $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ とは別に低温でもう一つ新たな誘電異常 (20K 以下で出現する新たなピーク (図 6.25 中▼)) が ϵ'_c に観測される。その新たに出現した誘電異常に伴って自発電気分極の向きが c 軸から a 軸に分極フロップしたことを確認した。不整合整合転移温度 $T_{\text{lock}}^{\text{Mn}}$ は GdMnO_3 の A 型反強磁性転移温度 T_N^{Mn} とは対照的に磁場の影響をあまり受ず、不整合反強磁性転移温度 $T_{\text{IC}}^{\text{Mn}}$ は GdMnO_3 と同様に磁場の影響をほとんど受けない。

一電子幅バンド幅を制御した $\text{Gd}_{1-y}\text{Tb}_y\text{MnO}_3$ 結晶において複素誘電率測定, 格子歪測定, 磁化測定, 焦電流測定を行い得られた結果を以下にまとめる。

ゼロ磁場下でのまとめ

- 焦電流測定の結果から $y \leq 0.3$ では自発電気分極が a 軸方向にあり、 $y \geq 0.4$ では c 軸にあることがわかった。また、 $y \leq 0.3$ では反強磁性温度 T_N^{Mn} で誘電率の振る舞いに温度ヒステリシスが観測され、 $y \geq 0.4$ では観測されない。このことから、自発電気分極の方向と T_N^{Mn} での格子変位に何らかの関係があり、 $y=0.3$ と $y=0.4$ の間で自発電気分極の向きが a 軸から c 軸に変わる境界があるのではないかと考えられる。
- $y \leq 0.1$ では強誘電転移温度が $4f$ 磁気モーメントが支配的な温度 $T^{\text{Gd,Tb}}$ であり、 $y \geq 0.3$ では Mn $3d$ スピンが支配的な反強磁性温度 T_N^{Mn} であったことから、 $y=0.1$ と $y=0.3$ の間で自発電気分極の起源が異なる強誘電相 ($4f$ 磁気モーメントに起因する強誘電相 (FE1) と Mn $3d$ 磁気モーメントに起因する強誘電相 (FE2)) が異なる境界があると考えられる。

磁場下でのまとめ

- $y \leq 0.1$ では磁化容易軸 (b 軸) に磁場を印加すると、 $4f$ 磁気モーメントに起因した強誘電相 (FE1) とは別に Mn $3d$ のスピンの起因した新たな強誘電相 (FE2) が出現し、その臨界磁場は Tb の量を増やすと減少する。このことから、 b 軸方向の外部磁場の印加により ANNNI モデルでいうところの $J_2/(-J_1)$ の値を大きくする方向に作用し、整合相 (C 相) が出現することで TbMnO_3 にみられるような不整合 - 整合転移 (IC-C 転移) が誘起され、 TbMnO_3 タイプの強誘電相 (FE2) が出現すると考えられる。
- $y \geq 0.4$ では b 軸に外部磁場を印加すると $4f$ 磁気モーメントがスピンプリップし、自発電気分極の向きが c 軸方向から a 軸方向にスイッチした。また、 $y=0.4$ では $4f$ 磁気モーメントがスピンプリップが起こる臨界磁場が 3T であり $y=1$ では 5T であったことから、Tb 置換量を増やしていくとその臨界磁場が増加していることがわかった。

7.2 今後の課題

- 強誘電相転移温度が測定範囲 ($\sim 5\text{K}$) 以下の低温にシフトしたと考えられる ($0.05 \leq y \leq 0.1$) において実際に強誘電性を確かめるために、液体 ^4He のポンピングを用いて 1K 付近まで冷却してから焦電流測定を行う。
- 精密に一電子幅バンド幅の制御が行われる圧力下の誘電率測定を行うことで、強誘電転移におけるメカニズムが異なる FE1 および FE2 の境界 ($0.1 \leq y \leq 0.3$) および自発電気分極の向き (P_a, P_c) の境界 ($0.3 \leq y \leq 0.4$) 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る。
- 強誘電転移におけるメカニズムを比熱測定的面から ($0 \leq y \leq 1$) について調べる。
- 中性子回折実験を行い、低温でのスピン構造を調べる。
- 誘電性を特徴付ける格子変調を温度変化の観点から調べるために低温での粉末 X 線解析を行う。
- 上記の中性子および X 線回折実験から、磁気構造, 格子変調などミクロスコピックな強誘電出現のメカニズムを探る。

参考文献

- [1] 桑原 英樹, 博士論文, 東京大学 (1998).
- [2] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [3] 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).
- [4] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **68**, 060403(R) (2003).
- [5] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [6] 木村剛, *固体物理* **39**, 175 (2004).
- [7] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257201 (2004).
- [8] J. Hemberger, S. Lobina, H.-A. Krug von Nidda, N. Tristan, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **70**, 024414 (2004).
- [9] Y. Koyata, H. Nakamura, N. Iwata, A. Inomata, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1383 (1995).
- [10] A. Inomata and K. Kohn, *J. Phys. C: Condens. Matter* **8**, 2673 (1996).
- [11] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S-W. Cheong, *Nature* **429**, 392 (2004)
- [12] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, S. Guha, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107207 (2004)
- [13] D. Higashiyama, S. Miyasaka, N. Kida, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **70**, 17445 (2004).
- [14] 朝光敦, 沖本洋一, 十倉好紀, *固体物理* **32**, 258 (1997).
- [15] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).

- [16] P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [17] P. -G. Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [18] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, A. Asamitsu, T. Arima, G. Kido, and N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3931 (1995).
- [19] H. Y. Hwang, S. -W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **75**, 914 (1995).
- [20] L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, Phys. Rev. **B 54**, R15622 (1998).
- [21] 大木義路, 「誘電体物性」, 培風館.
- [22] 作道恒太郎, 「固体物理」, 裳華房.
- [23] 黒澤達美, 「物性論」, 裳華房.
- [24] 電気学会通信教育会, 「誘電体现象論」, 電気学会.
- [25] <http://ishiwara-www.pi.titech.ac.jp/ishi-kenkyu1.htm>.
- [26] 中村輝太郎, 「強誘電体と構造相転移」, 裳華房.
- [27] 長山準, 修士論文, 上智大学 (2003).
- [28] 徳永正晴, 「誘電体」, 培風館.
- [29] 中井泉, 泉富士夫, 「粉末 X 線解析の実際—リートベルト法入門」, 朝倉書店.
- [30] 「X 線回折ハンドブック」理学電気株式会社 (1998).
- [31] 高良和武, 菊田惺志, 「X 線回折技術」, 東京大学出版会.
- [32] 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.
- [33] 小林 俊一, 「物性測定の進歩 II」, 丸善株式会社 (1996).
- [34] N. A. Hill, J. Phys. Chem. **B 104**, 6694 (2000).
- [35] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 67**, 180401(R) (2003).
- [36] Z. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, Phys. Rev. **B 56**, 2623 (1997).
- [37] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi, Phys. Rev. **B 64**, 104419 (2001).

- [38] T. Katsufuji, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, K. Kitazawa, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **66**, 134434 (2002).
- [39] H. Sugie, N. Iwata, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1558 (2002).
- [40] T. Katsufuji and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **64**, 054415 (2001).
- [41] G. Lames, A. P. Ramirez, C. M. Varma, and M. A. Subramanian, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 257208 (2003).
- [42] H. Kuwahara, K. Noda, J. Nagayama, and S. Nakamura, *Physica B* (in press; cond-mat/0412155).
- [43] K. Noda, J. Nagayama, S. Nakamura, and H. Kuwahara, *J. Appl. Phys.* (in press; cond-mat/0412148).
- [44] 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).
- [45] 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).
- [46] S. Sawada, Y. Shiroishi, A. Yamamoto, M. Takashige, and M. Matsuo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 2099 (1977).
- [47] K. Aiki, K. Fukuda, and O. Matsumura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, 1064 (1969).
- [48] J. E. Bouree and J. Hammann, *J. Phys.* **36**, 391 (1975).
- [49] R. Bidaux, J. E. Bouree, and J. Hammann, *J. Phys.* **36**, 803 (1975).
- [50] 下村晋, 浜谷望, 藤井保彦, *固体物理* **31**, 1 (1996).

謝辞

本研究を遂行するにあたって、いろいろな方々に大変お世話になりました。

指導教官である桑原英樹助教授には学部・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。物理学に関することはもとより、数多くのことを教えていただきありがとうございます。また、すばらしい研究環境を与えて頂き充実した研究ができたことを深く感謝いたします。

研究室の先輩である広部康宏さん、野田耕平さん、柿島彩さん、長山準さん、小玉修平さんには大変お世話になりました。広部さんには測定プログラムや測定装置のことや物理学に関することなど教えていただき大変感謝しております。野田さんには、重要な実験を手伝って頂いたことや修士論文発表および作成など、大変お世話になり感謝しています。柿島さんには学部時代に卒業研究のサポートおよび進路について相談にのっていただきありがとうございます。長山さんには、何も知らない私に研究室全般におけること、装置の扱い方など、また私のわからない分野(誘電体)について一から教えて頂き大変感謝しています。小玉さんには、実験以外にも就職活動などいろいろと心の支えになっていただき大変感謝しています。

同輩の藤波毅君、久保圭展君、宮下裕輔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できました。卒業した今でも悩みなどいろいろと相談にのっていただきありがとうございます。特に久保君とは修士課程での2年間も一緒に研究室で過ごしました。久保君のおかげで学会準備や修士論文作成など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。

研究室の後輩である小山雄也君、中原正道君、平川基城君、山内豊君にも大変お世話になりました。平川君には結晶構造解析など手伝って頂いたこと、小山君には圧力中での誘電率測定などの行って頂きありがとうございます。特に中原正道君とは修士課程を含めて2年間一緒に深夜をともにし、心の支えになったこと、様々な実験のサポートをしていただき大変感謝しております。また、山内君とは修士課程の1年だけという短い期間だけでしたが、山内君の発する一言一言には驚かされ勇気付けられました。本当にありがとうございました。

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のマシント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。

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PPMSのマシント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、クルップホールの皆さんには、装置作製に関していろいろな助言していただき大変お世話になりました。ありがとうございました。

坂間弘助教授には4年間担任していただいたこと、奨学金(育英会)のときには推薦状などなど大変お世話になりました。また、修士課程においては幾度となく研究室に足を運ばせていただきその度に温かいお言葉をかけていただき心が大変癒されました。大変感謝しています。ありがとうございました。

最後にこの6年間、学部・大学院での研究生活を支えて下さった家族や友人に心から感謝します。