

2007年度修士論文

$R\text{MnO}_3$ における
電場磁場ポーリングによる電気分極の制御

理工学研究科 物理学専攻
博士前期課程
物質科学研究室
B0676010 中村文暁

目次

第1章	序論	1
1.1	諸言	1
第2章	研究背景	3
2.1	強相関電子系	3
2.2	磁気構造に起因した強誘電性	4
2.3	マルチフェロイクスにおける電気磁気効果	7
2.3.1	$RMnO_3$	7
2.3.2	$CoCr_2O_4$	11
2.4	本研究の目的	14
2.4.1	$RMnO_3$ における外部静水圧による電気磁気特性制御	14
2.4.2	$Eu_{1-y}Y_yMnO_3$ における電気磁気ポーリングによる電気分極制御	14
第3章	実験方法	17
3.1	単結晶作製	17
3.2	結晶構造評価と試料成形	19
3.2.1	粉末 X 線回折実験の原理及び測定	19
3.2.2	粉末 X 線 Rietveld 構造解析	21
3.2.3	背面反射 Laue 法を用いた結晶軸の切り出し	23
3.2.4	結晶方位の確認	24
3.3	物性測定	27
3.3.1	交流複素誘電率測定	27
3.3.2	焦電流測定	29
3.3.3	磁化測定	31
3.3.4	比熱測定	31
3.3.5	磁歪測定	35
3.3.6	外部静水圧下での測定	36
第4章	実験結果	37
4.1	圧力印加による電気磁気特性の制御	37
4.2	$Eu_{0.8}Y_{0.2}MnO_3$ における電気磁気特性	43
4.2.1	外部磁場印加による制御	45
4.2.2	電気磁気特性の電場磁場ポーリングによる制御	49

第 5 章	本論文のまとめ	59
5.1	まとめ	59
5.1.1	圧力印加による電気磁気特性の制御	59
5.1.2	$\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ における電気磁気特性	59
5.2	今後の課題	59
	参考文献	61
	謝辞	63

第1章 序論

1.1 諸言

「磁場による誘電性 (誘電率、自発電気分極) の制御 (またはその逆効果)」という電気磁気効果¹は 1960 年代に発見されていた [1–6] が、その効果は非常に小さく、応用は期待できなかった。2003 年の Kimura らによる TbMnO_3 における「磁場による自発電気分極制御 (磁場誘起自発電気分極フロップ) の発見 [7] 以降、局在電子系物質における巨大な電気磁気効果が注目を集めている。この電気磁気効果はそれ以前のものとは比べて格段に大きく、様々な電子デバイスへの応用が期待されるため、盛んに研究されている。

現在では TbMnO_3 以外にも様々な物質で巨大電気磁気効果が観測されており、代表的なものとして、「磁場誘起自発電気分極フロップ : TbMnO_3 [7] 」、 「磁場誘起自発電気分極反転 : CoCr_2O_4 [8] 」、 「磁場誘起自発電気分極回転 : $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [9] 」、などがあげられる。巨大電気磁気効果のメカニズムについては現在もいろいろな議論がなされているが、近年もっとも有力視されているメカニズムは、「noncollinear な磁気構造に起因する Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による強誘電性発現のモデル」である。つまり、スパイラルの様な noncollinear な磁気構造が強誘電性を誘起し、その磁気構造を外部磁場によって制御することで、強誘電性が影響を受けるというものである。実際に TbMnO_3 をはじめ、巨大電気磁気効果を示す多くの物質の強誘電相で、noncollinear な磁気構造が観測されている。しかし、このモデルでは外部磁場効果など説明できない点も多く、巨大電気磁気効果のメカニズムは解明されたとは言えない。また、このモデルの他にも「Goodenough-Kanamori 則の逆効果による強誘電性発現のモデル」などいくつかのモデルが提唱されており、理論・実験両面から現在でも様々な議論、研究が行われている。

磁場誘起自発電気分極反転等の磁場印加に対する特殊な応答を示す物質は、電気分極の方向により + と - が記憶され、これを磁場によって制御できるため、デバイスへの応用により大きな可能性を持っている。本研究ではこのような新規デバイスへの発展を期待し、 RMnO_3 (R =希土類) において特異な電場磁場ポーリング²を行ったうえで電気磁気特性の制御を目指した。

¹Magnetoelectric Effect : ME 効果

²Magnetoelectric Poling :ME ポーリング、3.3.2 節焦電流測定参照

第2章 研究背景

2.1 強相関電子系

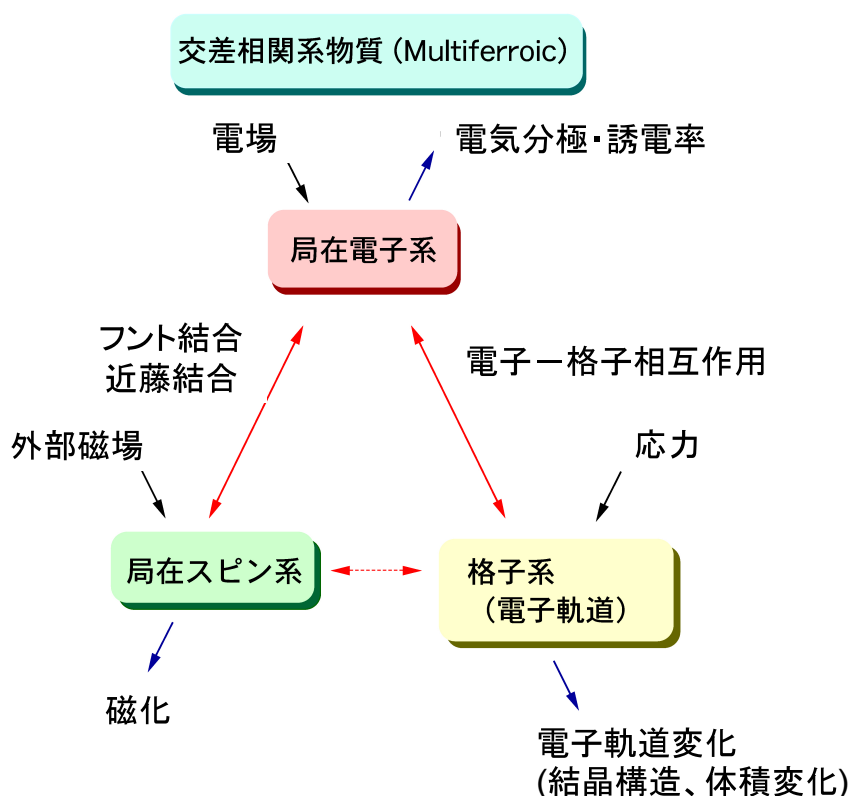


図 2.1: 強相関電子系

強相関電子系とは電子間に強い Coulomb 相互作用が働き、それをあらわに考慮しなければならない物質群のことを指し、現代の半導体産業を支えているバンド理論に基づく物質群とは一線を画している。強相関電子系物質では、電子の持つスピン・電荷・軌道の三つの自由度が互いに強く結合している。その結果、電場による電気伝導及び誘電性(電荷)の制御、磁場による磁性(スピン)の制御、圧力による格子(軌道)の制御などの自明な示強・示量変数間の結合以外に、磁場による電気伝導性や誘電性の制御や電場による磁性制御などといった非自明な結合(交差相関結合と呼ばれる)を示すことがある。また、強相関効果の特徴として、雪崩現象的に系が変化することで、外場による小さな摂動から大きな応答を得ることができることがあげられる。 Mn 酸化物における超巨大磁気抵抗効果は、このような強相関効果による巨大応答の1つである。また、このような強相関物質の中には、(反)強磁性、(反)強誘電性、強弾性などの複数の性質を併せ持つものもあり、こ

れらはマルチフェロイック (Multi ferroic) 物質と呼ばれ、近年注目を集めている。

このような交差相関には必ず逆効果が存在している。熱により電位差を生じる Seebeck 効果を例にあげると、その逆効果は、電流により熱冷却が可能な Peltier 効果となる。このような交差相関は応用上非常に重要であり、現在のスピントロニクス of 課題である電場や電流による磁性の制御の実現への糸口として期待されている。

このように強相関電子系では、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巨大な応答を示し、非自明な結合の物性を制御することができる。そのため、熱電変換材料や光電変換材料など環境にやさしいエネルギーデバイスや巨大磁気抵抗効果を利用した磁気ヘッドやメモリ等の電子デバイスなどの開発、新しいエレクトロニクス分野の構築といった応用の観点からも、盛んに研究がなされている。

本研究で注目した電気磁気効果とは、図 2.2 に示すように磁場により自発電気分極を制御したり、電場により磁性を制御する効果を指す。電場による磁性の制御は、物質中の原子のレベルでの電子構造の変化を利用した「電磁石」を構築することに相当し、そのような機能を備えた物質群が開拓されれば、新しいメモリ等の電子デバイスへの応用が期待できる。

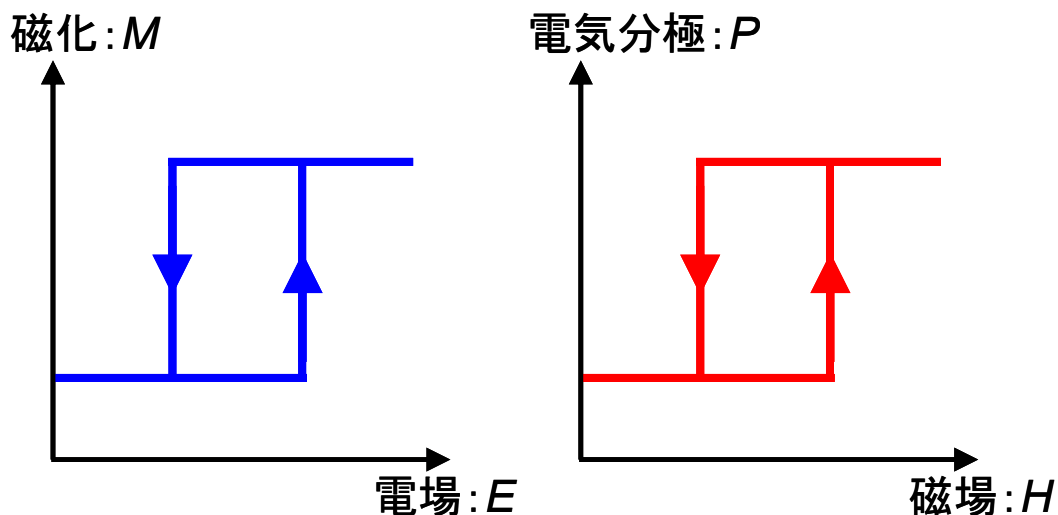


図 2.2: 電気磁気効果

2.2 磁気構造に起因した強誘電性

巨大な電気磁気効果を得るには、強誘電性と密接な関係にある格子系と磁性の間に結合が必要となる。マルチフェロイック物質における巨大電気磁気効果を説明するものとして、「磁気構造が強誘電性 (自発電気分極) を誘起する」モデルが考えられている。ここではそのメカニズムとして、「Goodenough-Kanamori 則 [13–16] によるもの」、「Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用 [17, 18] によるもの」、2つのモデル [19] について説明する。

① Goodenough-Kanamori 則の逆効果による強誘電性発現のモデル

原子位置と磁性の結合を示すものの1つとして、「Goodenough-Kanamori 則」がある。この Goodenough-Kanamori 則によると、陰イオン X を介した 2 つの遷移金属イオン M_1 、 M_2 の間に働く超交換相互作用 $J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ は、主に M_1 、 M_2 それぞれの d 電子の数と、これらの結合角 M_1-X-M_2 により決まる。つまり、結合角 M_1-X-M_2 が 180 度に近いと 90 度に近いかで、 M_1 と M_2 のスピンの間に働く相互作用の符号が変化する。

この効果の逆を考えると、スピン間に働く相互作用の符号 (磁気構造) によって、結合角 M_1-X-M_2 が変化する (図 2.3(a) 参照)。これによって、X の位置が空間反転対称性を破るときに、自発電気分極 P が発現する。このメカニズムで強誘電性を発現させる場合、格子とスピンの周期が重要になる。まず、それぞれが整合波数である必要がある。不整合であった場合、局所的には分極していたとしても、物質全体についてみたときには打ち消されて分極が消えてしまう。また、整合波数であったとしても、必ず強誘電性を示すわけではない。図 2.3(b) のような結晶構造を持っている物質¹に、図 2.3(c) のような磁気秩序が現れたときには強誘電性を発現するが、図 2.3(d) のような磁気秩序が現れたときには強誘電性を発現しない。このモデルでは、格子とスピンの周期が特別な場合²のみ強誘電性を発現する。³

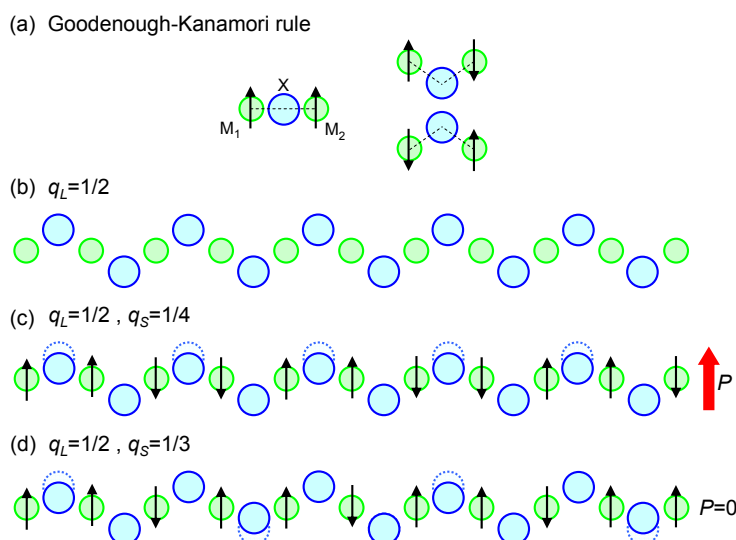


図 2.3: Goodenough-Kanamori 則の逆効果による自発電気分極発現のメカニズム。 M_1, M_2 のスピンの平行であれば、 M_1-X-M_2 は 180 度で安定、反平行であれば 90 度で安定であろうとする。(a) は Goodenough-Kanamori 則を示しており、結合角とスピン間の相互作用の関係を表している。(b) は自発電気分極を持たない結晶構造を示している (格子変調波数 $q_L = 1/2$)。 (c), (d) は、磁気変調波数 q_S が、それぞれ $1/4, 1/3$ の場合を示している。変位前の X の位置を点線で示した。

¹一般的な Mn 酸化物はこのような構造を持っている (右方向が $[110]$ になる)。

²原子変位が打ち消さないような格子とスピンの変調が必要。

³ミクロな電気分極モーメントが発現し、強誘電性が発現するという意味である。誘電体においては、ポーリング電場を印加し、この電気分極のドメインを揃えることによりマクロな自発電気分極が発現する (3.3.2 節参照)

② Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による強誘電性発現のモデル

次に「Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用」に基づく自発電気分極発現のメカニズムについて説明する。Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用によると、遷移金属イオン M_1 と M_2 の中心から陰イオン X がずれた場合 (反転対称を破ったとき)、2つのスピンを完全に平行や反平行にするのではなく、スピン間の角度を傾けるような相互作用が働く。このときスピンの傾きは陰イオンの変位方向によって決まる (図 2.4(a) 参照)。

この効果の逆効果を考えると、隣り合うスピン間の角度が平行または反平行からずれると、陰イオンが変位することになる。このようなスピン間の角度のずれを起源として格子が反転対称性を破るときに自発電気分極 P が発現する。この Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果をにより、自発電気分極を発現させる、すなわち陰イオンを同じ方向に変位させるには、隣り合うスピン間の回転軸方向 (ヘリシティ) が一定方向であればよい。図 2.4(c) に示したような横滑りスパイラル磁気構造持つときに自発電気分極が誘起される。このとき自発電気分極 P の向きは、スピンの回転軸方向 ($S_i \times S_j$) とその伝播ベクトル k の方向により決まる。これは以下のような式で表される [20]。

$$P \propto k \times (S_i \times S_j) \quad (2.1)$$

前に示した「Goodenough-Kanamori 則の逆効果による強誘電性発現のモデル」とは違い、このメカニズムでは格子やスピンの変調波数に関係なく自発電気分極が発現する。

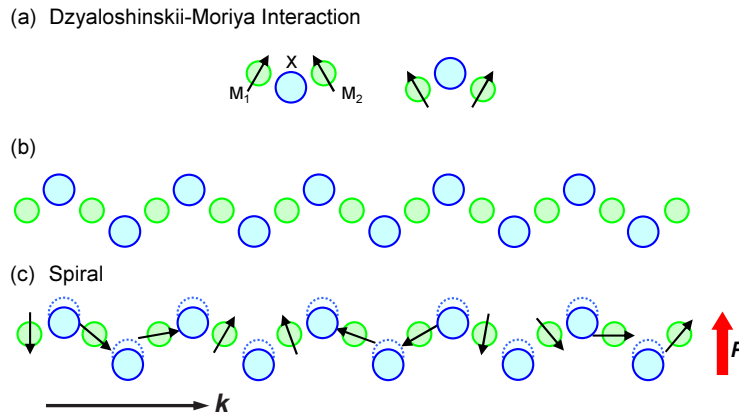


図 2.4: Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用による自発電気分極発現のメカニズム。

(a) は Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用を示しており、2つのスピスが完全に (反) 平行にならずスピン間に角度が生じる。(b) は自発電気分極を持たない結晶構造を示している。(c) は、スピスが回転する面と伝播ベクトル k が平行な横滑りスパイラル磁性を持つ場合を示している。このような磁気構造では、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果が働き自発電気分極が出現する。

2.3 マルチフェロイクスにおける電気磁気効果

近年、 RMn_2O_5 (R =希土類) [21], $CoCr_2O_4$ [8], $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ [9], $MnWO_4$ [22], $LiNiPO_4$ [23], $Ni_3V_2O_8$ [24], $CuFeO_2$ [25] など数多くの物質において巨大な電気磁気効果が観測されている。これら巨大な電気磁気効果のメカニズムとしては、2.2 節に挙げたものなどが考えられている。しかし、これらの巨大電気磁気効果については、いまだに不明な点が多く残っており、現在でも様々な視点から盛んに研究が行われている。この章では、マルチフェロイクスにおける最近の研究について、いくつかの物質を例に挙げながら紹介する。

2.3.1 $RMnO_3$

斜方晶 $RMnO_3$ (R =希土類 Gd, Tb, Dy) は、反強磁性強誘電体として知られている六方晶 $RMnO_3$ ($R=Y, Ho$) とは異なり、一般的には強誘電性を示さない反強磁性 Mott 絶縁体であると考えられていた。しかし、 $TbMnO_3$ が強誘電性を示すことが発見され [7]、その自発電気分極が磁場によって制御できることから $RMnO_3$ は注目を集めている。ここでは、 $TbMnO_3$ を含む $RMnO_3$ における巨大電気磁気効果とその発現メカニズムについて述べる。

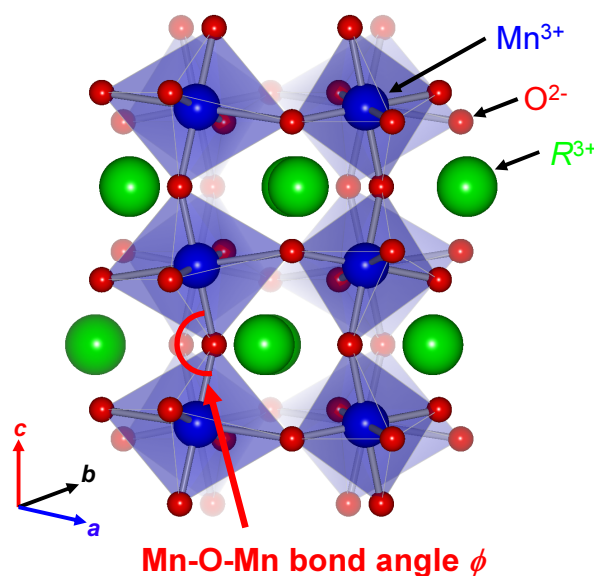


図 2.5: $RMnO_3$ の結晶構造 (斜方晶 $Pbnm$)

斜方晶 $RMnO_3$ は、図 2.5 に示したような歪みを持ったペロブスカイト構造を持つ。この構造は、 O^{2-} イオンからなる八面体の中心に Mn^{3+} が配置された MnO_6 八面体ユニット、において O^{2-} イオンを角共有することで 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いる。このとき、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 八面体を支えきれずに、図 2.5 のように Mn-O-Mn ボンド角 ϕ が 180° よりも小さくなり、歪み (GdFeO_3 型歪み) 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ているが、 R サイトの希土類イオンもその物性に大きな影響を与える。次に、Mn-O-Mn ボンド角と物性の関係について示す。

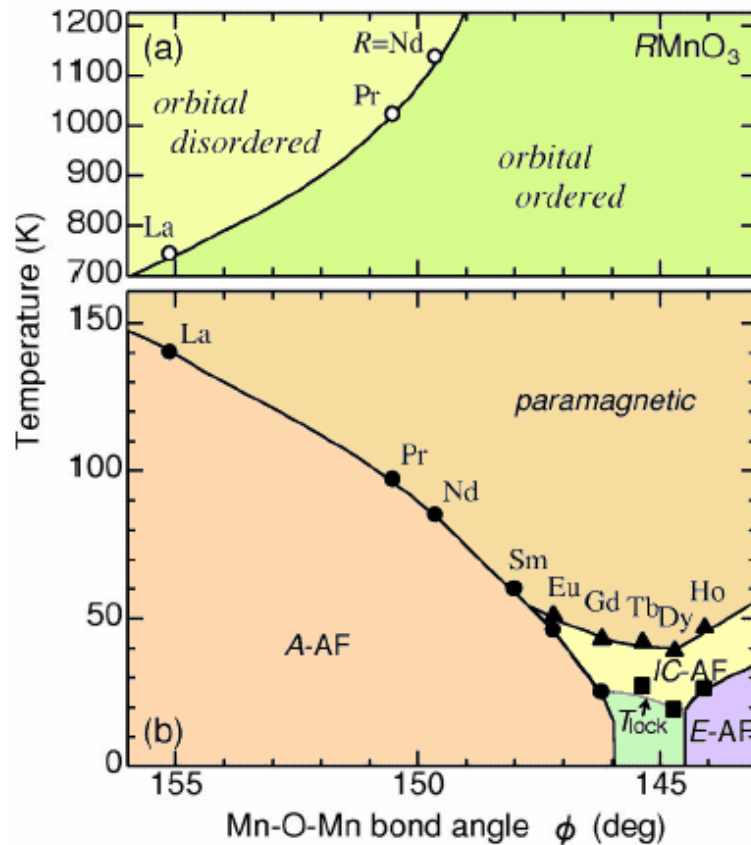


図 2.6: RMnO_3 における Mn-O-Mn ボンド角 ϕ に対する磁気・軌道相図 [27]

Mn-O-Mn ボンド角 ϕ は、 R サイトの希土類イオンの平均イオン半径に依存しており、平均イオン半径を小さくしていくと、Mn-O-Mn ボンド角は減少していく。この Mn-O-Mn ボンド角の減少により MnO_6 八面体の歪みが増大し、それに伴い磁気フラストレーションが増大していると考えられている。この磁気フラストレーションの増大により、図 2.6 に示すように、磁気秩序が A タイプ反強磁性から E タイプ反強磁性へと変化していく。また、これら 2 つの反強磁性相の間に位置する GdMnO_3 、 TbMnO_3 、 DyMnO_3 においては、スピンの変調周期が不整合な相が存在する。 TbMnO_3 、 DyMnO_3 ではこの不整合相からスパイラル反強磁性相へ転移することで強誘電性を示すようになる [28]。このスパイラル反強磁性強誘電相において磁場誘起自発電気分極フロップが観測されている [7]。

TbMnO_3 は、図 2.7(中) のに示すように、磁場を印加していない状態では自発電気分極を c 軸方向に持つが、磁場を b 軸方向に印加することによって、 c 軸方向の自発電気分極が消え、 a 軸方向に自発電気分極を持つようになる。

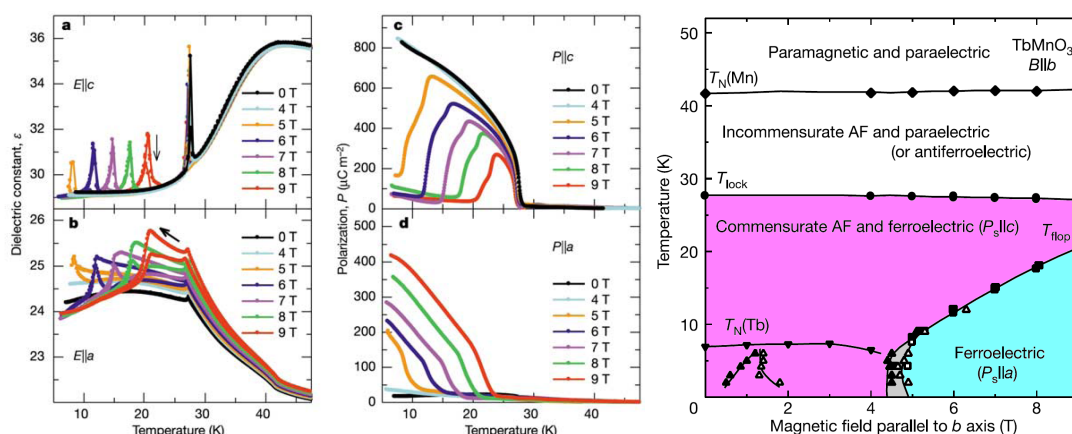


図 2.7: TbMnO₃ における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸及び c 軸方向の誘電率の温度依存性 (左), a 軸及び c 軸方向の自発電気分極の温度依存性 (中), 電気磁気相図 (右) [7]

このように自発電気分極を外部磁場によって制御できることから、TbMnO₃ では、磁気秩序が強誘電性を誘起していると考えられており、実際に強誘電相において、TbMnO₃ はスパイラル磁気構造⁴を持つことが確認されている (図 2.8 参照) [29]。

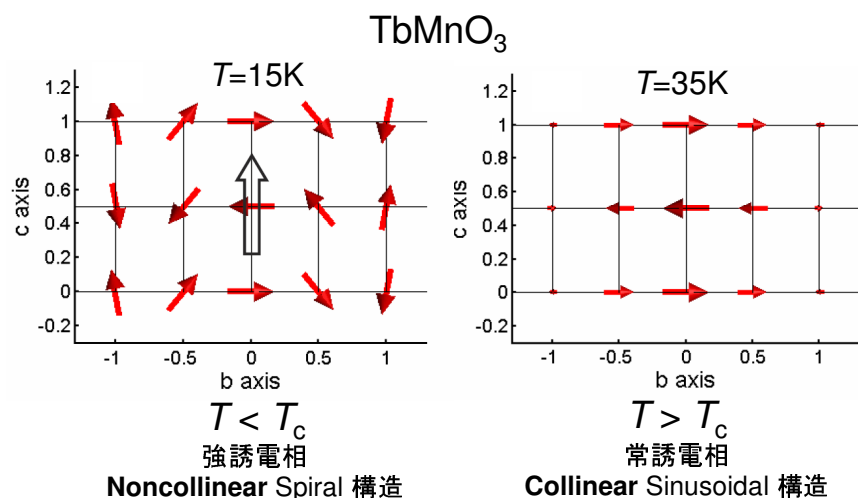


図 2.8: TbMnO₃ の強誘電相におけるスパイラル磁気構造 (左), 常誘電相における正弦波的不整合反強磁性構造 (右) [29] 赤の矢印がスピン、白抜きの矢印が自発電気分極を表す

⁴ スパイラル磁気構造による強誘電性発現のメカニズム (Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による強誘電性発現のモデル) については 2.2 節で述べている。

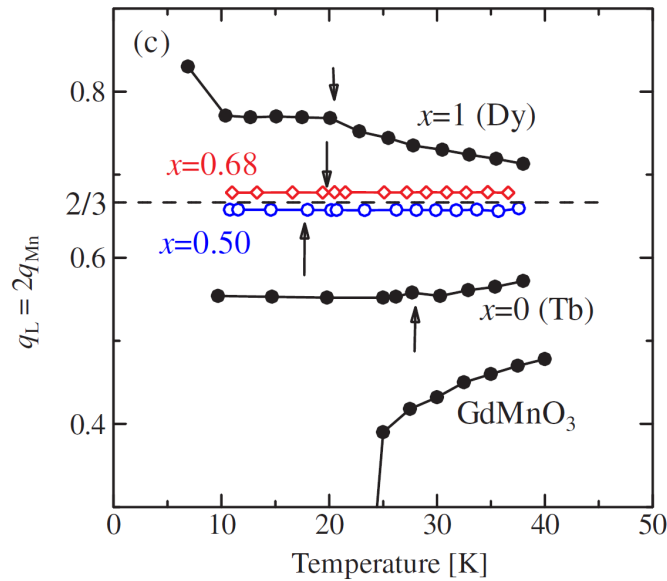


図 2.9: 斜方晶 $RMnO_3$ 結晶の格子変調波数ベクトル $q_L (=2q_{Mn})$ (磁気変調波数) の温度依存性 [30]。GdMnO₃ 以外は、強誘電転移温度を矢印で示しており、それ以下の温度では強誘電性を示す。Tb_{1-x}Dy_xMnO₃ $x=0.50, 0.68$ では、温度による q_L の変化が見られていない。これより強誘電転移と q_L の間には強い相関がないことがわかる。

また、Tb_{1-x}Dy_xMnO₃ における中性子散乱の研究より、強誘電性発現に重要なのは non-collinear な磁気構造 (スパイラル磁気構造) の noncollinearity、すなわち隣り合うスピン間に有限の角度が存在するかどうかであり、その整合性は重要ではないことが明らかにされている (図 2.9 参照)。

以上より、斜方晶 $RMnO_3$ 結晶における電気磁気効果では、斜方晶歪の増大に伴う磁気フラストレーションが引き起こす noncollinear な横滑りスパイラル磁気構造が非常に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

しかし、GdMnO₃ における強誘電性発現のメカニズムについては、いまだ議論がなされている。というのも、放射光 X 線回折実験より、GdMnO₃ の強誘電相における磁気変調波数 q_{Mn} は、 $1/4$ であることがわかっており [31]、「Goodenough-Kanamori 則の逆効果による強誘電性発現のモデル」の条件である整合性 (2.2 参照) も満たしていることからどちらのモデルを用いても強誘電性発現を説明することができる。現在のところ、中性子散乱実験による磁気構造解析が困難であるため⁵、磁気配列を決定する実験結果は報告されていない⁶。このため、GdMnO₃ における強誘電性がどのようなメカニズムにより発現しているかを明らかにするために精力的に研究が行われている。

このように磁気構造と強誘電性との関係が理論・実験両面から明らかにされていくことで、数多くの新しい磁性強誘電体が発見されてきた。そして、その多くの磁性強誘電体で磁場誘起自発電気分極フロップのような巨大な電気磁気効果が観測されている。その中でも、CoCr₂O₄ [8] において観測された電気磁気効果について紹介する。

⁵Gd の中性子吸収が大きいため磁気散乱による信号を解析し磁気構造を決定することが困難である。

⁶放射光 X 線を用い、結晶構造の変化を精密に求め、それを解析することで磁気構造を決定する (2 つのモデルでは格子の変位が違うので) という試みも行われているが、磁気構造の決定には至っていない。

2.3.2 CoCr_2O_4

ここでは、磁場による自発電気分極の反転が観測された CoCr_2O_4 [8] について紹介する。この物質は、磁気構造に誘起される強誘電性を持ちながら、同時に弱強磁性⁷を示す物質として注目を集めている。

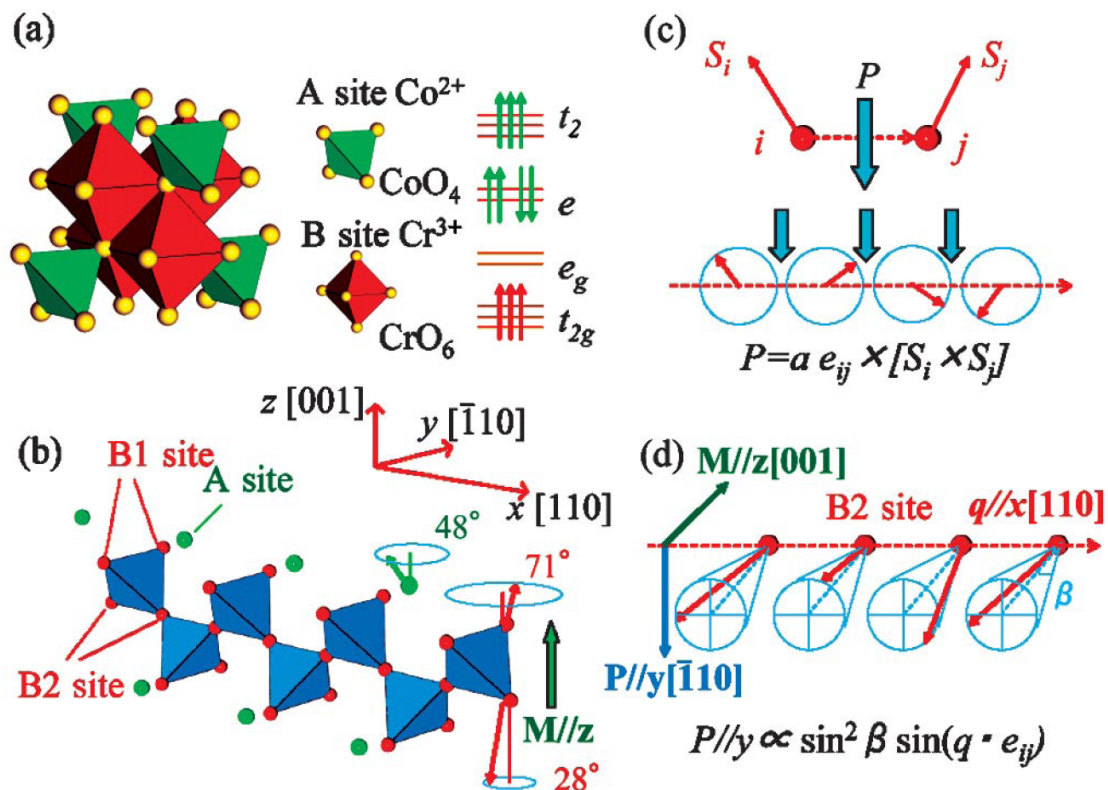


図 2.10: CoCr_2O_4 における磁気構造と自発電気分極。図はそれぞれ、結晶構造と $\text{Co}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ の電子状態 (a)、磁気状態 (b)、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による強誘電性発現のモデル (c) 及び磁化 M , 自発電気分極 P , 磁気伝播ベクトル q の関係 (d) を示している [8]。

CoCr_2O_4 は、図 2.10(a) に示すようなスピネル構造を持っている。図 2.10(b) を見てもわかるようにこのようなスピネル構造を持つ物質では、 B サイト (Cr^{3+} イオン) が四面体型に配置しているために、幾何学的磁気フラストレーションを持っている。この磁気フラストレーションにより、 CoCr_2O_4 はコニカル磁気構造を示す (図 2.10(b), 参照)。これは、 xy 平面にスピンを射影することでスパイラル磁気構造と考えることができる。これにより、 CoCr_2O_4 は強誘電性を示すと考えられ、同時に z 軸方向に強磁性成分も持ち合わせているので、新しい弱強磁性強誘電体⁸である可能性が高い。理論的に考えると、磁化 M , 自発電気分極 P , 磁気伝播ベクトル q は、図 2.10(d) のようにそれぞれ垂直になっているはずである。

⁷ より正確には弱いフェリ磁性

⁸ RMnO_3 は強磁性成分を持っていないが CoCr_2O_4 は強磁性成分を持っているので、 RMnO_3 とは違った磁場効果が期待できる。

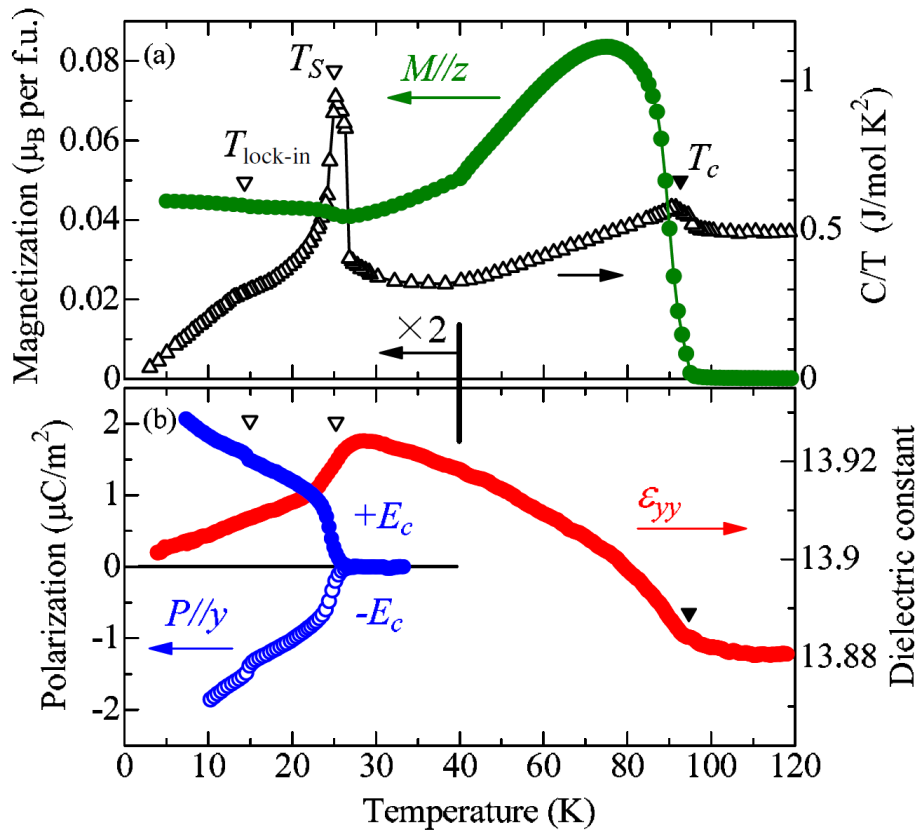


図 2.11: CoCr_2O_4 における磁化、比熱 (a) 及び自発電気分極、誘電率 (b) の温度依存性 [8]

次に、 CoCr_2O_4 の誘電特性について紹介する。図 2.11(a) に示したように、 $T_C = 93\text{K}$ で磁化が立ち上がり弱強磁性転移を示している。その後、不整合-コニカル磁性転移温度 $T_S = 26\text{K}$ 、不整合-整合 (lock-in) 転移温度 $T_{\text{lock-in}} = 15\text{K}$ で磁化、比熱に異常が見られている。また、誘電率 (図 2.11(b) 赤) は、 T_C と T_S において異常がみられる。次に、自発電気分極について紹介するが、この物質では、弱強磁性と強誘電性を同時に示すことから焦電流測定⁹の際に磁性、誘電性 2 つのドメインを同時にそろえるために、磁場 ($H \parallel z$, 0.01T) と電場 ($E \parallel c$, 400kV/m) を同時に印加しながら温度を下げていく¹⁰。その後、低温で磁場・電場を切り、昇温過程 (20K/min) で焦電流を測定していく。このようにして測定された自発電気分極は、図 2.11(b) 青のようになっている。これより、 T_S で強誘電転移し、 $T_{\text{lock-in}}$ でその自発電気分極が小さな異常を示していることがわかる。また、その自発電気分極の大きさは、他の強誘電体に比べるととても小さいことがわかる¹¹。この実験結果から、コニカル磁気構造から強誘電性を発現することができることがわかる。

⁹自発電気分極の大きさを見積もるための測定 (3.3.2 参照)。

¹⁰ME cooling と呼ぶ。通常の焦電流測定は電場のみを印加して電場ポーリングを行う。

¹¹ BaTiO_3 と比べ 5 桁程度、 RMnO_3 や RMn_2O_5 と比べると 2~3 桁程度小さい。

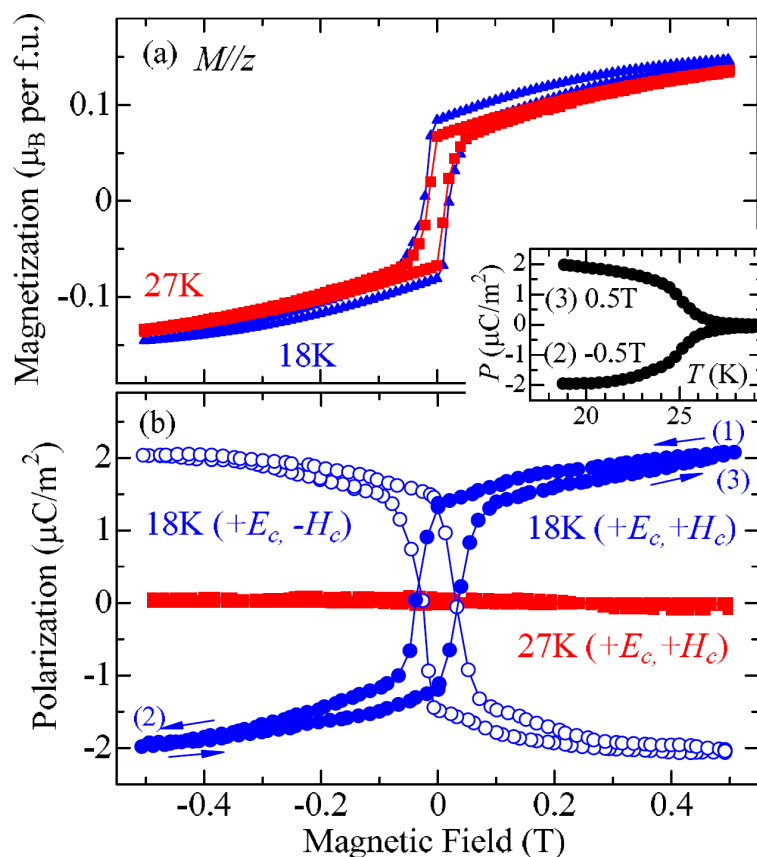


図 2.12: CoCr_2O_4 における磁化 (a) 及び自発電気分極 (b) の磁場依存性 [8]

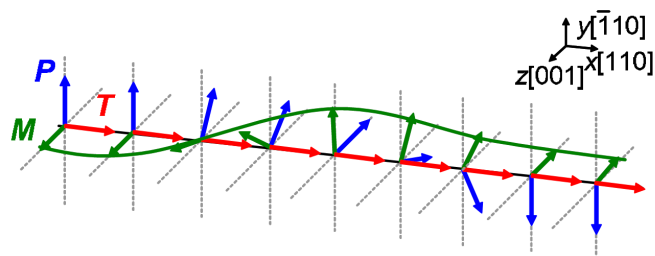


図 2.13: 磁化 M 、自発電気分極 P 、トロイダルモーメント T の関係と、その磁場反転による変化 [8]。

その強誘電相において磁場誘起電気分極反転が観測されている (図 2.12(b) 参照)。図 2.12(a) のように磁化の磁場依存性では、強磁性的ヒステリシスが観測されている。この磁化曲線と同様に磁場反転によって自発電気分極も反転している。これは、磁化 M 、自発電気分極 P の関係が図 2.13 に示されようにトロイダルモーメント T^{12} を保存するようにクランプされており、 M の反転に付随して P の反転が起こるためと考えられる。 CoCr_2O_4 では、強磁性成分 M を持っているためにこのような特殊な電気磁気効果が観測されていると考えられる。このような磁場誘起自発電気分極反転は強磁性成分 M を持たない RMnO_3 では観測されていない。

¹² $T \propto P \times M$ で定義される保存量。

2.4 本研究の目的

磁場誘起自発電気分極反転を示す物質は電子デバイスへの応用が期待される。しかし、この電気分極反転は CoCr_2O_4 において確認されてはいるが、その自発電気分極の値は非常に小さい。電子デバイスへの応用に展開するには、自発電気分極の値を大きくする必要がある。

本研究では、 CoCr_2O_4 に比べて 2 桁以上大きな電気分極を持つ $R\text{MnO}_3$ に着目し、磁場誘起電気分極反転を目指した。

そのために、強磁性相と (弱) 強誘電相を同時に持つことが示唆されている「 $\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$ 」に注目した。また、この「 $\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$ 」と近い R イオン半径を持つ GdMnO_3 に対して「静水圧印加」を行うことで、強誘電性と (弱) 強磁性を同時に示す相の発現を目指した。

2.4.1 $R\text{MnO}_3$ における外部静水圧による電気磁気特性制御

斜方晶 $R\text{MnO}_3$ において、 Mn-O-Mn ボンド角が変化することにより、 MnO_6 八面体の斜方晶歪みが増大し、それに伴い相図 2.6 に示すように電気磁気特性が大きく変化する。これまでに、 R イオンを置換して Mn-O-Mn ボンド角を変化させる事で、 $R\text{MnO}_3$ における電気磁気特性の制御 (化学圧力制御) が行われていた (2.3.1)。しかし、この方法では化学置換による乱れが生じてしまう。

これに対し、静水圧を印加することで直接斜方晶歪みを変化させれば、乱れの無い制御が可能である。また、静水圧印加で強磁性強誘電相を発現できれば、さらに磁場を印加することで磁場誘起電気分極反転が期待できる。これらの理由から、本研究では斜方晶 $R\text{MnO}_3$ 磁性強誘電相の外部静水圧による制御を試みた。

2.4.2 $\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$ における電気磁気ポーリングによる電気分極制御

スパイラル反強磁性強誘電相と A -type 反強磁性常誘電相の相境界付近に存在する $R\text{MnO}_3$ においては特異な電気磁気特性の発現が期待される。しかしこの相境界付近に存在する GdMnO_3 では Mn のスピン、軌道の秩序だけでなく、 Gd イオンの $4f$ モーメントもその物性に大きな影響を与えている。そのため、この相境界付近における $R\text{MnO}_3$ の正確な電気磁気特性を調べるためには、 R サイトに $4f$ モーメントのない (又は非常に小さい) イオンを含む物質を用いて研究を行う必要がある。 Eu^{3+} は $J=0$ であり、 Y^{3+} には $4f$ 電子が存在しない。そのために $\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$ は $4f$ モーメントを持たない物質であり、 R の平均イオン半径を変化させることで、相境界付近の電気磁気特性の制御が可能である。

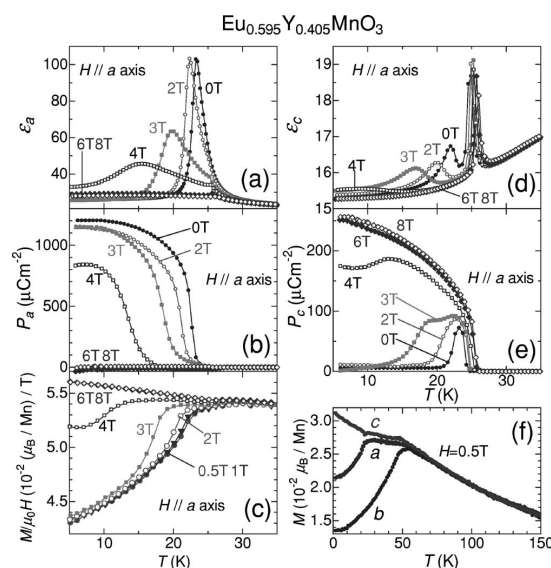


図 2.14: $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ における磁場印加時の誘電率、自発電気分極、磁化の温度依存性 [10]。

$\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ は、ゼロ磁場下において、スパイラル磁気構造に起因した自発電気分極が a 軸方向に発現している (P_a) [11]。 a 方向に磁場を印加していくと、 P_a が消失し (図 2.14(a))、 c 軸方向に自発電気分極 P_c が発現する。このことから、 $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ では自発電気分極が磁場によってフロップ制御可能であることが分かる。

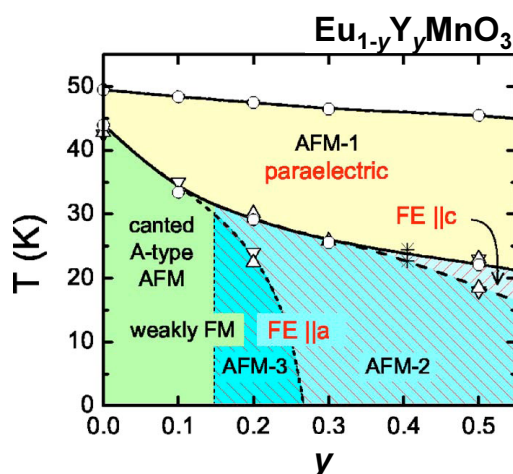


図 2.15: $\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$ の電気磁気相図 [12]。

$\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$ は y の変化に対して図 2.15 のような電気磁気相図を示す。この相図上において、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ は強誘電相 (FE $\parallel a$ 、AFM-2) と c 軸方向に磁化成分をもつ反強磁性相 (canted A-type AFM) の間に存在する。これより、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ は (弱) 強磁性と強誘電性を同時に示す狭義のマルチフェロイクスであると考えることができ、 CoCr_2O_4 (2.3.2) と同様に磁場誘起自発電気分極反転が期待できる。

このことから、本研究では $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ に注目し、様々な電場磁場ポーリング条件による電気磁気特性の制御を試みた。

第3章 実験方法

3.1 単結晶作製

本実験に使用した $RMnO_3$ 結晶は、浮遊帯域溶融法（FZ 法：Floating Zone method）によって成長させた単結晶試料である。単結晶作製の流れは図 3.1 のように、試料作製条件は表 3.1 の通りである。

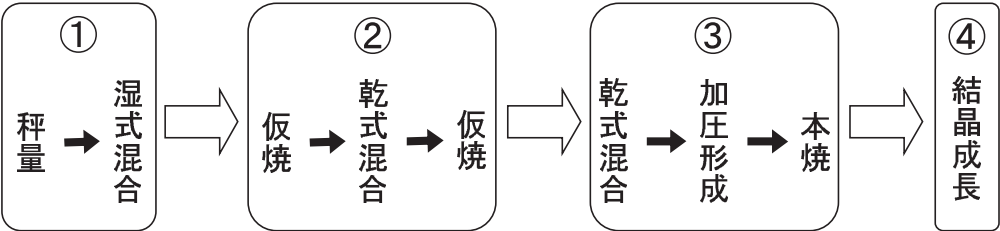


図 3.1: 単結晶作製の流れ

		仮焼	本焼	FZ	
				成長速度	雰囲気
$RMnO_3$	$Eu_{1-y}Y_yMnO_3$ $GdMnO_3$ $TbMnO_3$ $DyMnO_3$	1000°C, 12h × 2 in Air	1400°C, 48h in Air	3~6mm/h	in Ar 2.5atm
	$DyMnO_3$		1400°C, 48h in O ₂		in O ₂ 5atm

表 3.1: 仮焼・本焼および結晶成長 (FZ 法) の条件

① 秤量・湿式混合

純度 99.9 % 以上の原料粉末を目的の組成比となるように電子天秤を用いて秤量し、メノウ乳鉢に入れ混合した。この混合には、原料粉末がよく混合されるようにエタノールを使用した湿式混合法を用いた。原料粉末を十分に混合し、エタノールを蒸発させた。

② 仮焼・乾式混合

十分に混合した原料粉末を、アルミナ製のるつぼに移し、電気炉を用いて空気雰囲気中で 12 時間程度仮焼を行った。均一に反応させるためにこの仮焼を 2 回繰り返し、仮焼と

仮焼の間には乾式混合を行った。

③ 加圧形成・本焼

2度の仮焼の後、乾式混合を行い、均一の密度になるように試料をゴム風船に詰めた。まっすぐな棒状にする成形ために、試料の入ったゴム風船を紙で巻き、油圧プレス機を用いて $300\sim 400\text{kgf/cm}^2$ 程度の圧力をかけ、直径約 6mm、長さ約 100mm の棒状に加圧形成した。その原料棒を電気炉で 48 時間程度本焼を行い、焼結棒を作製した。

④ 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、NEC マシナリー製の赤外線加熱単結晶製造装置を使用した。ここで装置の構成および原理について簡単に説明する。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、昇降回転機能を持つ上下の主軸で構成されており、試料はこの主軸に固定する(図 3.2)。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内面鏡により反射されることで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。融液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。この状態で上下の主軸を下に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、焦点からずれ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つため、および試料の不均一をなくすため互いに逆回転させている。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、フラックス法のようなつぼなどからの不純物に汚染されることがない。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。

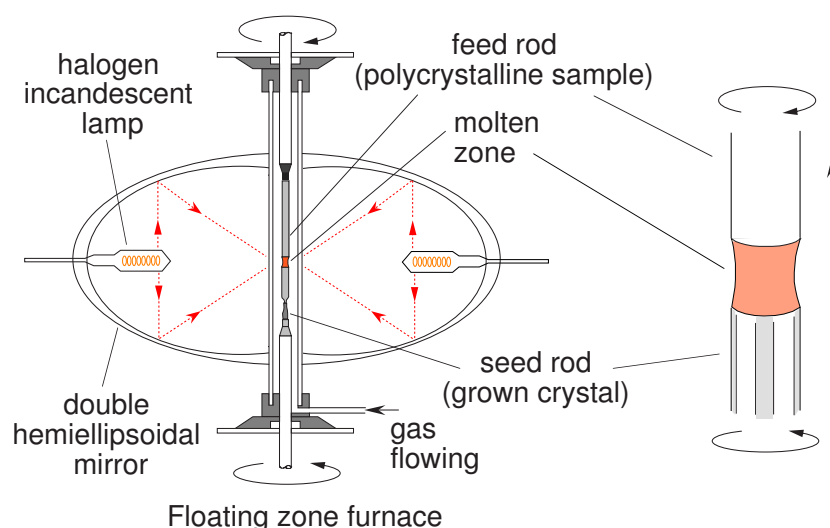
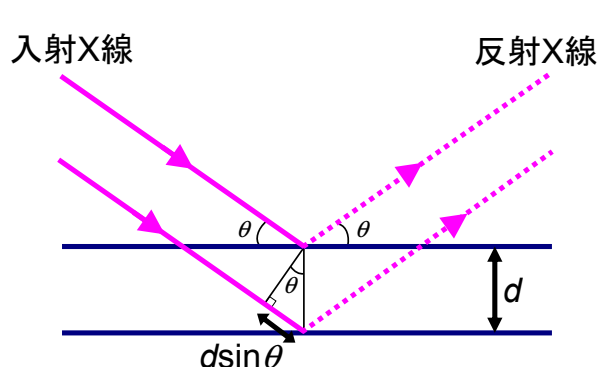


図 3.2: Floating Zone 炉概念図

3.2 結晶構造評価と試料成形

FZ 法により作製した単結晶試料は粉末 X 線回折パターンを測定し、Rietveld 法を用いて解析することで結晶の評価を行った。また、測定に用いた試料は、背面反射ラウエ法を用いることで結晶軸に沿って試料の切り出しを行った。ここでは、それらの測定方法や原理について説明する。なお、X 線発生装置としてはリガク社製 RINT2100 を使用した。

3.2.1 粉末 X 線回折実験の原理及び測定



理想的な結晶中では、各原子が規則正しく配列している。いま、この結晶中に格子間隔 d を持つ格子面が存在するとする。このような格子面に波長 λ の単色 X 線を当てると、 n を整数として、入射角 θ が Bragg の回折条件

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

図 3.3: X 線回折の原理 (Bragg の回折条件)

を満たす場合のみ、X 線は θ 方向に回折される (図 3.3 参照)。

単結晶試料をすりつぶした粉末試料に単色 X 線を入射した場合、粉末試料中では結晶格子の配向が完全にランダム (無配向と同義) になっているため (すべての格子面の情報を含んでいるため)、X 線の入射角がいずれかの格子面の Bragg の回折条件を満たすとき、X 線は回折される。つまり、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で、結晶構造 (各格子面) に関する情報を得ることができる。

X 線回折装置の概念図を図 3.4 に示す。加熱されたフィラメントから発生した電子がターゲット (本研究では Cu ターゲットを使用) に衝突し X 線を発生させる。ターゲットから発生した X 線はダイバージェンス・スリット (X 線の水平方向に対する開き角を決定) を通り、試料に対し角度 θ で入射する。 2θ 方向に散乱された X 線はスキャタリング・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 $\text{CuK}\alpha$ 線の波長から決まる回折方向 (θ_m) に散乱され単色化された X 線が計数カウンターに入射される。試料及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。

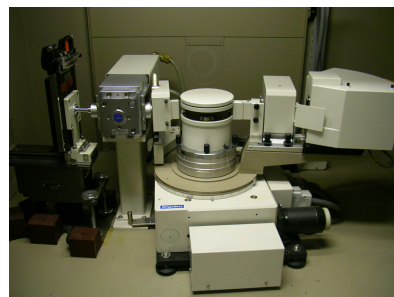
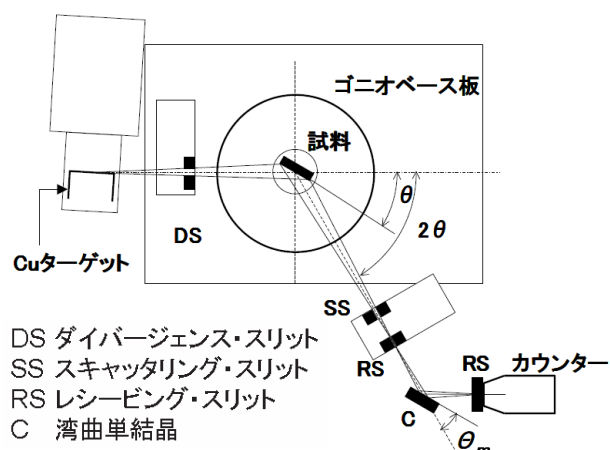


図 3.4: 粉末 X 線回折装置概念図と写真

本研究では、成長した単結晶の一部をメノウ乳鉢に入れ、できるだけ細かく粉砕し粉末状に磨り潰したものを粉末試料として使用した。粉末試料を試料ホルダーに均一に敷き詰め、X 線が当たる表面をできるだけ平らにし、管球に銅 (Cu) を用い下記 (表 3.2) の条件で粉末 X 線回折パターンの測定を行った。

	管電流	管電圧	ステップ幅 (2θ)	計数時間	測定角度範囲 (2θ)
RMnO_3	40mA	40kV	0.02°	1s	$20 \sim 110^\circ$

表 3.2: 粉末 X 線回折における測定条件

3.2.2 粉末 X 線 Rietveld 構造解析

先に述べたように粉末 X 線回折パターンからは、結晶構造に関する様々な情報を得ることができる。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歪みと結晶子サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率などが得られる。Rietveld 法とは、予想される結晶構造のモデルから理論的に計算される回折パターンと実際に観測された X 線回折パターンを非線形最小二乗法を用いてカーブフィットすることにより、結晶構造モデルの格子定数や原子位置などのパラメータを精密化することで、得られた結晶試料の結晶構造を同定する方法である。Rietveld 法によって求めた理論曲線と実際に測定した X 線回折パターンを図 3.5 に示す。これより Rietveld 法による理論曲線が実測値とよく一致しているのがわかる。

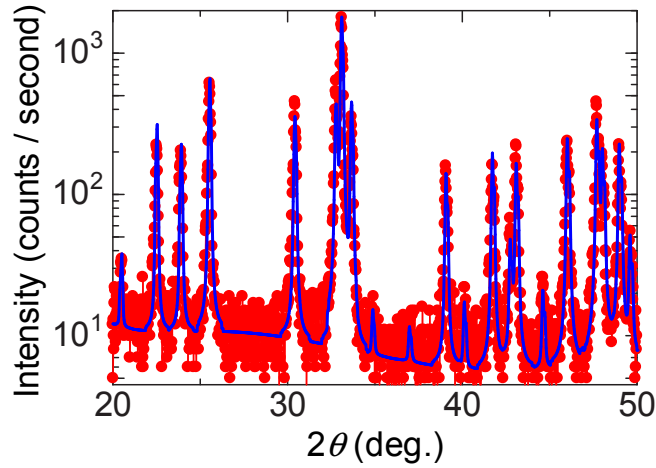


図 3.5: GdMnO₃ における Rietveld 法により得られた理論曲線 (青線) と実測による粉末 X 線回折強度パターン (赤丸) の比較

次に、粉末 X 線 Rietveld 構造解析の原理について示す。

先に述べたように Rietveld 解析では、X 線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、実測パターンとの非線形最小二乗法によるフィッティングを行う。具体的には、 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 $f(2\theta_i; x_i, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(x)$ 、統計的重みを $\omega_i (= 1/y_i)$ としたとき、残差二乗和 $S(x)$

$$S(x) = \sum_i \omega_i (y_i - f_i(x))^2 \quad (3.2)$$

を最小とする 1 組の可変パラメータ 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 Bragg 反射の強度とバックグラウンド関数 $y_b(2\theta_i)$ の和

$$f_i(x) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_K) + y_b(2\theta_i) \quad (3.3)$$

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 Bragg - Brentano 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 Bragg - Brentano 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 Bragg 反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 m_K は Bragg 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 Lorentz 偏光因子、 θ_K は Bragg 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。Rietveld 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は以下に示す因子が用いられる。

$$R_{\text{wp}} = \left[\frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

$$S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_e} = \left[\frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

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言える。我々のデータでは、例えば RMnO_3 結晶で $S=1.3 \sim 3$ の値が得られており、実験室系の X 線源で取得したデータとしては比較的よいフィッティングが得られていると言える。

実際の解析にはプログラム RIETAN-2000 を使用した。RIETAN-2000 は Izumi が開発した角度分散型回折法によるデータから Rietveld 解析を行うプログラムである [32]。

3.2.3 背面反射 Laue 法を用いた結晶軸の切り出し

得られた結晶試料は、誘電性及び磁性の各測定が行いやすい様に平行平板に成形する必要がある。本研究で扱った斜方晶 $RMnO_3$ は、物性が大きな異方性を持つ。異方性測定を行うために、背面反射 Laue 法を用い結晶軸を決定し、結晶軸に沿った試料の切り出しを行った。ここでは、その測定原理と測定方法について示す。

まず、背面反射 Laue 法の原理について紹介する。

単結晶試料にコリメーターで細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 Bragg の条件を満たすような波長の X 線が選り出されて回折する。その結果、フィルム上に結晶の対称性を反映する Laue スポットと呼ばれる斑点群を形成する (図 3.6)。この方法では、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。回折斑点の指数付けは他の方法に比べ面倒であり、回折強度の評価は難しいので、結晶構造がわからない物質の解析には用いない。しかし、実験が簡便であるために結晶方位や対称性などを調べるのによく用いられる。

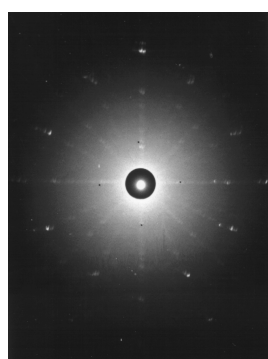


図 3.6: Laue 写真の例

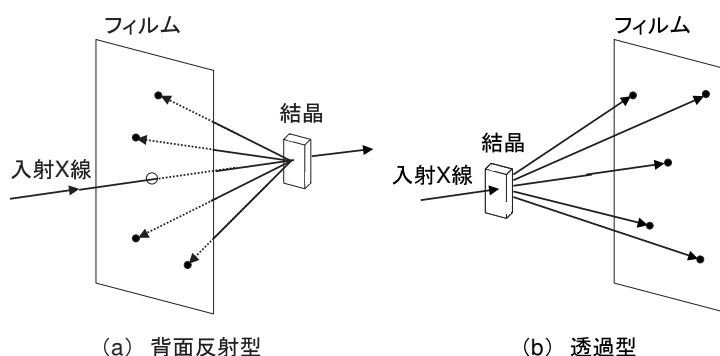


図 3.7: Laue 法の配置

Laue 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 3.7)。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 3.8 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と水平面内の 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 [33]。図 3.6 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。

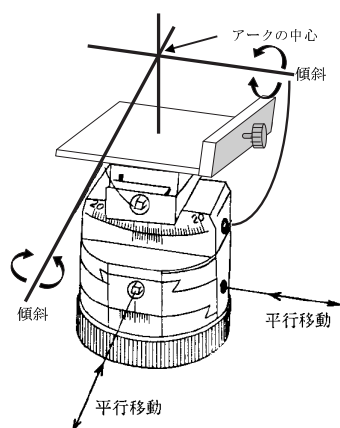


図 3.8: ゴニオメーター概念図

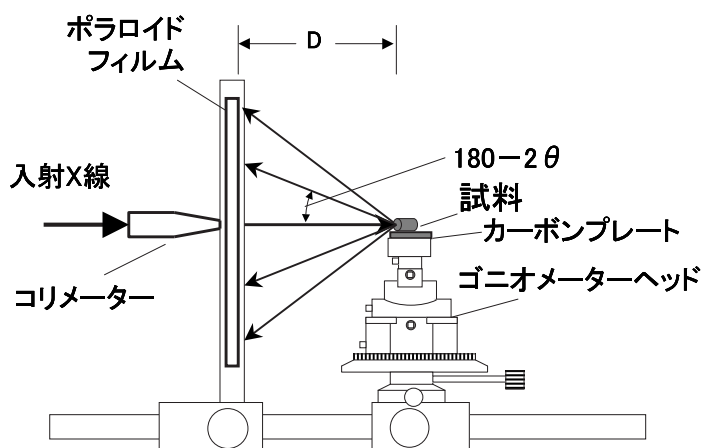


図 3.9: ラウエ写真の測定配置

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、それにエレクトロンワックスで試料を固定した。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ンワ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し、エレクトロンワックスを固化させて試料を固定した。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3.9)。そして、X線回折装置 RINT2100 にゴニオメーターを設置し、X線を照射した。X線管球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。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。

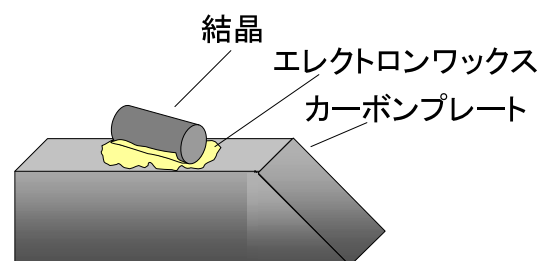


図 3.10: 結晶の固定法

3.2.4 結晶方位の確認

ロッキング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、切り出し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X線回折装置 RINT2100 を使用した。

まずロッキングカーブ測定の簡単な原理を示す。

この測定法(θ スキャン法)¹⁴は、 $2\theta/\theta$ スキャン法の特徴を積極的に利用することで結晶の配向性を評価する測定法である。簡単にいうと、 2θ 角を固定し、 θ 角を変化させて測定

¹⁴ 軸面回折実験での ω スキャンに対応

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、Bragg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 3.11)。 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。

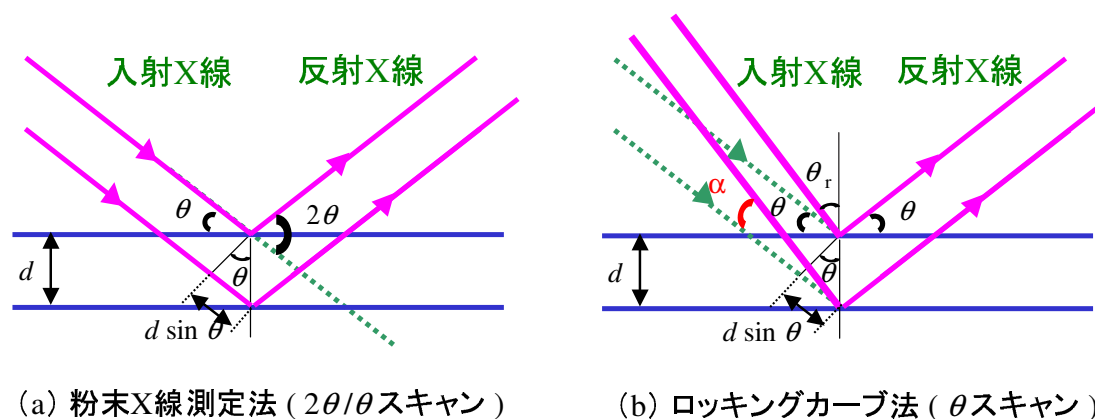


図 3.11: $2\theta/\theta$ スキャンと θ スキャン

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 3.12)。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、ロッキングカーブ測定法(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線測定条件としては、管球に銅(Cu)を使用しCuの特性X線(K_α 線 $\lambda=1.54056\text{\AA}$)を利用し、管電流 20mA、管電圧 20kV、ステップスキャン方式(ステップ幅 $0.02^\circ\theta$)、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。

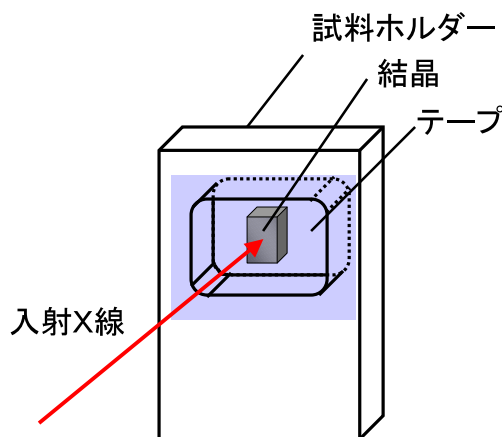


図 3.12: 試料の固定方法

測定方法としては、結晶面を確認する試料の Rietveld 解析の結果を参考にして、3軸(a 軸, b 軸, c 軸)についてのそれぞれのピークの角度に 2θ を固定し、そのピーク角度付近を 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、Rietveld 解析から得られたピークの角度と θ スキャンで観測されたピークの角度のずれを求め、装置の初期値(0.227)²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(3.7)に示す。

$$\text{結晶軸からのずれ角度} = 0.227 + \left(\text{測定で得られたピーク角度} - \frac{\text{固定した角度}(2\theta)}{2} \right) \quad (3.7)$$

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 (2008 年 2 月現在)

角度調整後、粉末 X 線と同様の 2θ - θ 測定を行った。その結果、図 3.13 (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 3.13 (下))。

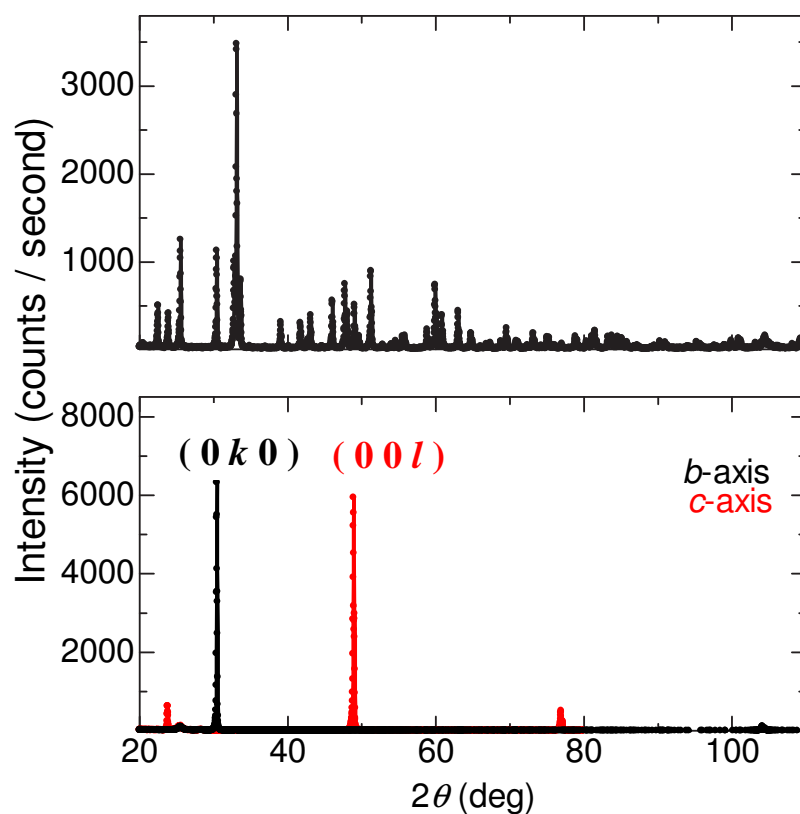


図 3.13: 粉末 (上段)、各結晶面 (下段) の X 線回折強度パターンを表す (GdMnO_3)。下段の黒、赤がそれぞれ b 軸, c 軸に垂直な面に X 線を照射したときの回折強度を示している。

3.3 物性測定

ここでは、本研究で行った物性測定 (交流複素誘電率測定、焦電流測定、磁化測定、比熱測定) の測定原理及び測定方法について簡単に示す。また、外部圧力下での物性測定についても述べる。

3.3.1 交流複素誘電率測定

交流複素誘電率測定には、Agilent Technologies 社製 HP4284A LCR meter を用い、自作のインサートを JTM 社製 GM(Gifford-McMahon) 型冷凍機付き超伝導マグネット (最大 8T) に封入することで、5~300K の温度範囲で零磁場及び磁場下での測定を行った。温度調節にはクライオスタットとインサートのヒーターを用い、それぞれ Lake Shore 社製 340 Temperature Controller で制御した。

複素誘電率の原理について述べる。

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無次元の物理量である。誘電率の大きさは誘電体の種類によって決まるが、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、真空の誘電率 ε_0 を用いて

$$\varepsilon^* = \varepsilon_r^* \varepsilon_0 = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (3.8)$$

と定義でき、複素誘電率の実部 ε' を誘電率、虚部 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

$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad (3.9)$$

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

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} = i\omega CV \quad (3.10)$$

が流れる。損失電流は

$$I_l = GV \quad (3.11)$$

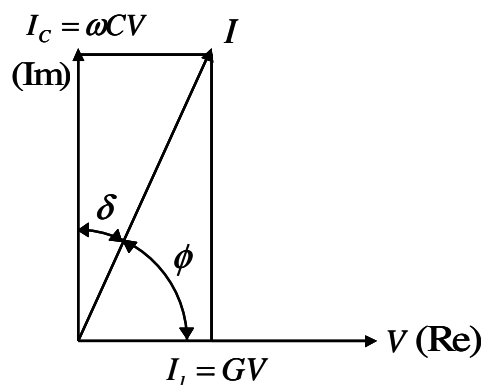


図 3.14: 電流と電圧関係

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° 位相が進むことができず、電圧と電流の関係は図 3.14 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 I は、充電電流 I_c と損失電流 I_l の和

$$I = I_c + I_l = (i\omega C + G)V \quad (3.12)$$

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 3.15 のようになる。また、この等価並列容量 C は、真空の静電容量 C_0 を用い

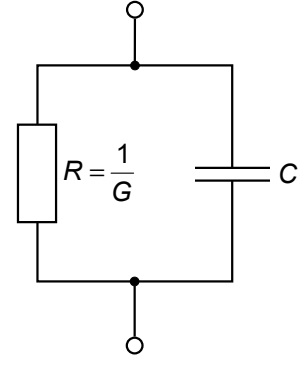


図 3.15: 等価回路

$$C = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} C_0 = \varepsilon'_r C_0 \quad (3.13)$$

のように定義される。 ε'_r は、比誘電率を表す。また、 I_l と I_c の両電流の比には

$$\tan \delta = \frac{|I_l|}{|I_c|} = \frac{G}{\omega C} \quad (3.14)$$

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、角度 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 (3.12) で表される全電流 I は式 (3.13) と式 (3.14) を用いて、

$$I = (i\omega \varepsilon'_r C_0 + \omega \varepsilon'_r C_0 \tan \delta) V \quad (3.15)$$

と表される。ここで比複素誘電率 ε_r^* は、比誘電率 ε'_r と比誘電損失 ε''_r から

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r \quad (3.16)$$

と定義される。また、

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} \quad (3.17)$$

とおくと、式 3.15 は、式 3.8, 式 3.16, 式 3.17 から

$$I = (i\omega \varepsilon'_r + \omega \varepsilon'_r \tan \delta) C_0 V = (i\omega \varepsilon'_r + \omega \varepsilon''_r) C_0 V = i\omega \varepsilon_r^* C_0 V \quad (3.18)$$

となる。誘電率 ε' 、誘電損率 ε'' 、誘電正接 $\tan \delta$ は、いずれも物質の固有な量であり、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比誘電率および比誘電損率

$$\varepsilon'_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} \quad (3.19)$$

$$\varepsilon''_r = \frac{G}{\omega C_0} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} \quad (3.20)$$

を実験から求めた。

今後、複素誘電率の実部 ε' を真空の誘電率 ε_0 で割った無次元量の比誘電率 ε'_r のことを誘電率 ε と記述することにする。

次に、測定方法について述べる。

複素誘電率測定に用いる試料は、 $3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の大きさ³の平行平板に切り出したものを用いた。試料の両面に焼き付け銀ペーストで電極を形成し、4本の導線を取り付けた。これを、自作したインサートに取り付けクライオスタットに封入し測定を行った。温度範囲、昇降温レート、交流複素誘電率測定周波数、交流印加電圧、磁場スイープレートなどの測定条件は、測定する試料ごとに最適だと考えられるものを採り決定した。表3.3に典型的な測定条件を示す。

	温度範囲	温調レート	周波数	交流電圧	磁場スイープレート
RMnO_3	5~60K	4K/min	10kHz	10V	0.0125T/s

表 3.3: 誘電率測定の測定条件

3.3.2 焦電流測定

試料の自発電気分極の測定には、強誘電体が持つ焦電性を利用した。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、表面電荷が中和されている。この状態から温度を上昇させると、自発電気分極はキュリー温度 (T_C) で消滅する。このとき試料表面の電荷の中和が破られ、電荷が出現する。この現象を焦電性といい、この電荷量の変化を測定することで自発電気分極の温度依存性を見積もることができる。測定には、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 を用い、自作のインサートを JTM 社製 GM(Gifford-McMahon) 型冷凍機付き超伝導マグネット (最大 8T) に封入することで、5~300K の温度範囲で零磁場及び磁場下での測定を行った。測定される電流が微小であるため、インサートに取り付けた抵抗温度計を用いると、ノイズが入り測定することができない。そこで、温度調節にはクライオスタットのヒーターのみを用い、Lake Shore 社製 340 Temperature Controller で制御した。

上記のように一般に、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、強誘電体はすでに自発分極に基づく多分域構造を有するので、直流電場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、分極を持たないキュリー点 T_C 以上で直流電圧を印加し、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

³誘電率測定では、静電容量 $C = \epsilon^* \frac{A}{d}$ が大きくなるように、なるべく「厚さ d の小さい(薄い)」試料がよい。また、焦電流測定では、「面積 A の大きい(広い)」試料が測定に適している(面積に比例して焦電流が大きくなるので)。誘電率測定に用いた試料を焦電流測定にも用いるので、試料は「薄く、面積の広い平行平板」がよい。

ないようにした。このとき、焦電流 i_P は以下の式で表せる。

$$i_P = \frac{dQ}{dt} = A \frac{dP_S}{dt} = A \frac{dP_S}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (3.21)$$

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 (3.21) から次のように導くことができる。

$$P_S = \frac{1}{A} \frac{1}{\frac{dT}{dt}} \int i_P dT \quad (3.22)$$

また、外部磁場変化での自発分極 P_S の変化によって生じる変位電流は厳密な意味での焦電流ではないが、式 (3.21) 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 3.16 に示す。

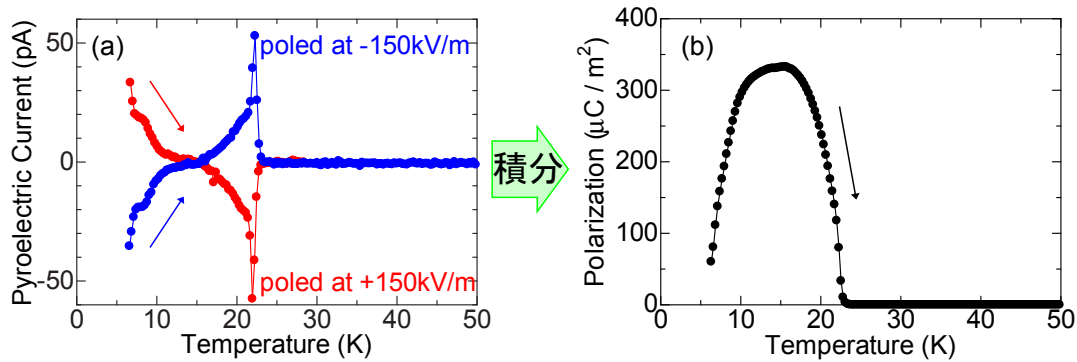


図 3.16: 焦電流の温度依存性 (a) の実験結果から積分して見積もった自発電気分極の温度依存性 (b) ($\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3, a$ 軸方向)。

焦電流測定に用いる試料は、誘電率測定に用いたものと同じものを使用した。この試料を、自作したインサートに取り付けクライオスタットに封入し測定を行った。通常の焦電流測定は、ポーリング電場を印加したまま、強誘電転移温度を横切るように冷却していき、低温でポーリング電場を取り除いた後、昇温過程にて測定を行う。この方法だと、降温過程での自発電気分極の振る舞いを観測することができない。そこで今回は、ポーリング電場を印加しながら冷却する過程においても焦電流を測定することで、降温過程での自発電気分極を観測することに成功した。ただし、この方法では電場を印加したまま測定を行っているために、電場を取り除いた状態でも「自発的に」電気分極を持っているか確認する必要がある。今回の実験では降温過程にて観測された電気分極が、電場を取り除いた状態でも存在する⁴、「自発電気分極」であることを確かめた。また、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。そこで、ポーリング電場を反転することで焦電流の方向が反転すれば強誘電性であるといえる。観測されたすべての自発電気分極に関してこの操作を行い、強誘電性であることを確認した。温度範囲、昇降温レート、ポーリング電場強度、磁場スweepレートなどの測定条件は、測定する試料ごとに最適だと考えられるものを探し決定した。表 3.4 に典型的な測定条件を示す。

⁴電気分極を持っている領域で温度を止め、電場を取り除いた後、通常の昇温過程での焦電流測定を行うことで確認できる。

	温度範囲	温調レート	ポーリング電場	磁場スイープレート
RMnO_3	5~60K	4K/min	300kV/m	0.0125T/s

表 3.4: 焦電流測定の測定条件

3.3.3 磁化測定

磁化測定には、PPMS-9(Physical Property Measurement System) の交流帯磁率測定測定オプションを使用した。

本研究で使用した磁化測定装置は、電磁誘導を測定原理に使用しており、ピックアップコイルの中で試料を動かし、そのときに生じた微少な電圧の変化を検出し、磁化の大きさを見積もる。図 3.17(a) に測定原理の模式図を示す。コイルの中で磁性体が動くことによりコイルを貫く磁束 Φ が時間的に変化する。このときコイルに発生する誘導起電力 V の変化は $V = -d\Phi/dt$ と表すことができる。試料をコイルの中で走査軸 x に沿って動かした場合、コイルに誘導される電圧の変化は図 3.17(a) のようになる。この微弱な電圧変化を検出し、試料の位置の関数として求めることにより、試料の磁化の値を求めることができる。

本研究では、図 3.17(b) に示すように、試料を非磁性のストローの中にワニスで固定したものを測定に用いた。試料を固定したストローを磁化測定装置用のインサートに付け、PPMS-9 にセットし測定を行った。測定の温度範囲は 2K~300K、外部印加磁場範囲は $-8\text{T} \sim 8\text{T}$ とした。

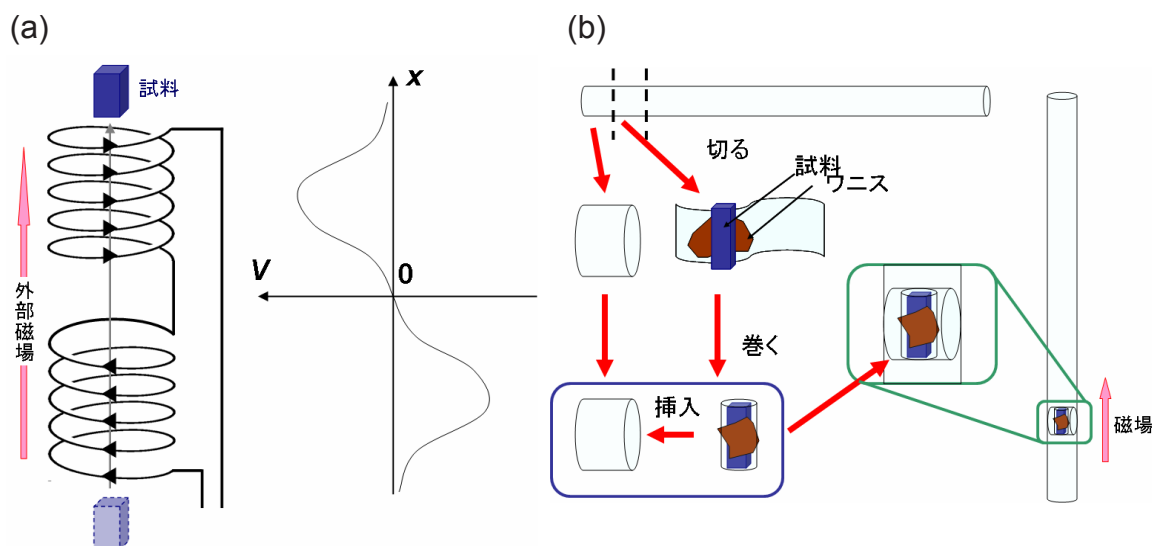


図 3.17: 磁化測定の原理 (a), 磁化測定用試料の準備 (b)

3.3.4 比熱測定

比熱測定は、PPMS-9 の比熱測定オプションを使用した。

本研究で使用した PPMS の比熱オプションでは、緩和法を用い比熱を測定している。微小時間における熱の流入及び流出は以下の式で表すことができる。

$$C_{\text{Total}} \frac{dT(t)}{dt} = -K_W(T(t) - T_b) + P(t) \quad (3.23)$$

ここで、 C_{Total} は測定試料とプラットフォームの比熱を合わせたもの、 $T(t)$ は測定試料とプラットフォームの温度、 T_b は熱浴の温度、 $P(t)$ はヒーターのパワー、 K_W はワイヤーの熱伝導率である。この式を解くことでヒーターを切った後の緩和の様子を得ることができ、以下のような式で表すことができる。

$$T(t) - T_b = T_0 \exp\left(\frac{-t}{C_{\text{Total}}/K_W}\right) \quad (3.24)$$

ここで $T_0 = T(t=0)$ であり、ヒーターを切ったときの試料 (+ プラットフォーム) と熱浴との温度差である。ワイヤーの熱伝導率が既知であるならば、ヒーターを切った後の緩和時間 $\tau = C_{\text{Total}}/K_W$ を測定することで C_{Total} を求めることができる。この C_{Total} からバックグラウンド (プラットフォーム) の比熱を差し引くことで試料の比熱を求めることができる。

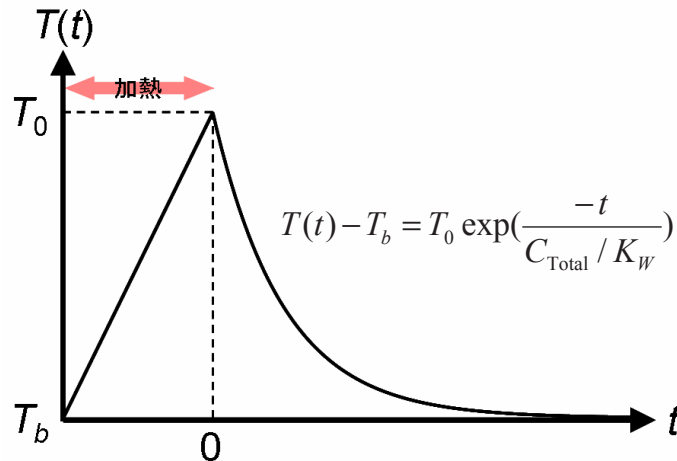


図 3.18: 緩和法による比熱測定の模式図

しかし、現実の系では試料とプラットフォームでは緩和時間が異なるため、2つの熱接触が悪く、全体として1つの緩和曲線でフィッティングすることができない場合、2つの緩和時間を持つものとしてフィッティングを行う必要がある。これを 2τ モデルと呼び、PPMS の比熱オプションでは 2τ モデルを用い、試料の比熱を見積もっている。

図 3.19 に示すように、比熱測定用パックは熱浴と抵抗温度計・ヒーターとの間を接続ワイヤーにより空中で支えられたプラットフォームからなる。測定時には、プラットフォームと試料の熱接触をよくすると共に、試料を固定するためにアピエゾングリス⁵を使用した。はじめにバックグラウンドとして、アピエゾングリスとプラットフォームだけの比熱

⁵今回は、60K 以下で測定を行ったので、アピエゾン N グリスを使用した。室温付近やそれ以上の高温で測定を行う場合はアピエゾン H グリスを使用する。

測定を行う (アデンダ測定)。その後、試料をプラットフォームに乗せ、全体の比熱を測定し、そこからアデンダの比熱を差し引くことで試料の比熱を求めた。比熱測定中は、接続ワイヤー以外からの熱の流入や流出を防ぐためサンプルスペースを高真空状態にしておく。本研究には、 $2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ (10mg) 程度の大きさの試料を用いた。

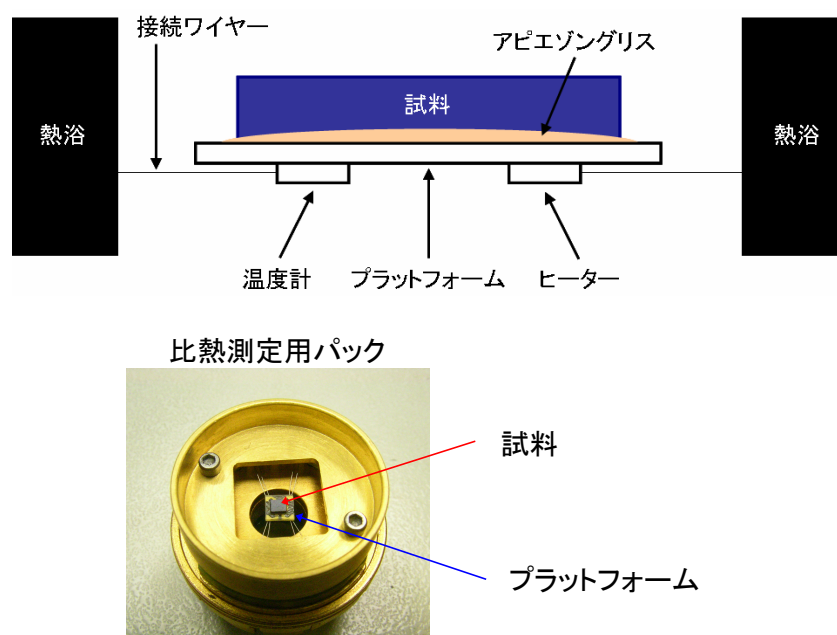


図 3.19: 比熱測定用パックの模式図とパックの写真

3.3.5 磁歪測定

格子歪みの測定にはストレインゲージ法を用いた。ストレインゲージ法は歪み測定方法の中でも簡易であり、かつ精密な測定が可能である。ストレインゲージは低温用で、1方向の歪みのみを測定できる共和電業社製の KFL-02-120-C1-11 を用いた。図 3.20 にストレインゲージの既略図を示す。

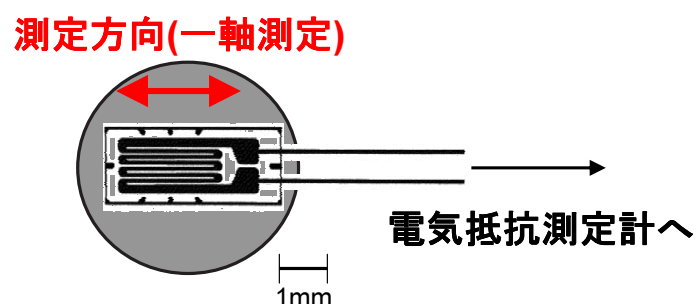


図 3.20: ストレインゲージ概念図

ストレインゲージを試料に貼り付け、クライオスタットに封入し電気抵抗測定を行った。ストレインゲージが伸びると抵抗は増大し、縮むと抵抗は現象する。格子歪みの相対変化量 $\Delta L/L$ は、ストレインゲージの抵抗変化 $\Delta R/R$ との次のような関係式からその値を求められる。

$$\frac{\Delta R}{R} = K_s \frac{\Delta L}{L} \quad (3.25)$$

ここで K_s はゲージ率であり、今回用いたストレインゲージでは $K_s = 1.97 \pm 1.5\%$ である。磁歪測定では、ストレインゲージの金属抵抗に磁場の Lorentz 力による正の磁気抵抗効果が働く。これより、磁歪以外の成分による抵抗変化が生じる。この抵抗変化による見かけ上の格子の変化量は 10^{-5} 程度であり、今回の測定においては無視できる値である。

3.3.6 外部静水圧下での測定

外部静水圧の印加にはクランプ式の圧力セルを用いた。プレス機により加圧し、室温で1GPa程度の圧力を印加することができる。誘電率・焦電流測定同様、自作のインサートを用いクライオスタットに封入することで、5K~300Kの範囲で測定を行うことができる。本研究では、外部静水圧下で格子歪み、誘電率及び焦電流測定を行った。

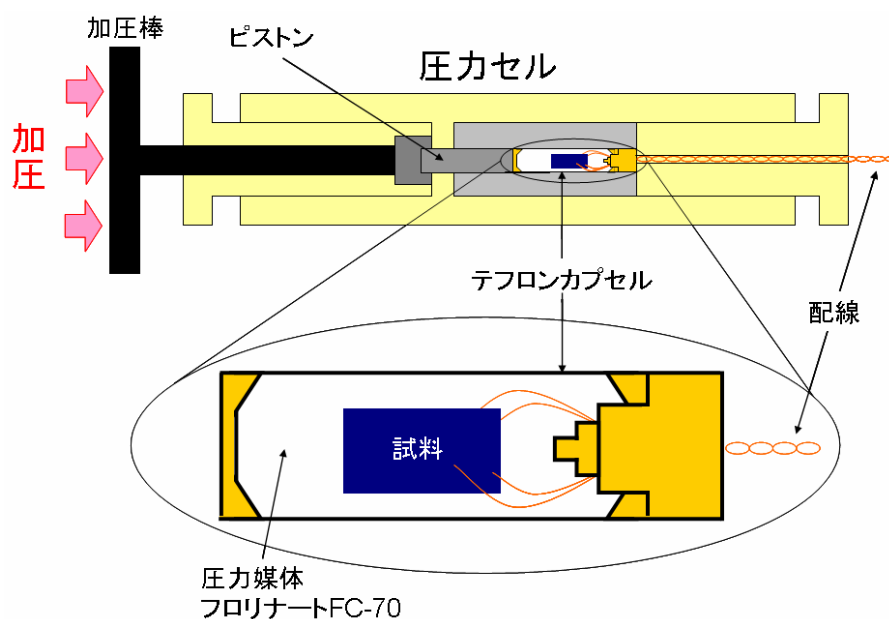


図 3.21: 圧力セルの模式図

静水圧印加の圧力媒体としてはフロリナート FC-70 と FC-77 を等量混合したものを用いた。図 3.21 に圧力セルの模式図を示す。テフロンカプセル中にフロリナートと試料を封入し、圧力セル中でテフロンカプセルを加圧することで、フロリナートを通し試料に圧力を印加することができる。加圧には油圧プレス機を用い、そのプレス機の圧力計の表示を使い、室温での印加静水圧の大きさを見積もった。しかし、今回の測定領域である 60K 以下の低温では、フロリナートが凝固し室温のときよりも圧力が低下する。低温 (5K) での圧力較正が以下のような式で報告されている [34]。

$$P[\text{GPa}] = P_0[\text{GPa}] \times 1.104 - 0.325 \quad (3.26)$$

これを用い室温での圧力 P_0 から低温での圧力 P を求めた。ただし実際の圧力とは、いくらか差があると考えられる。

第4章 実験結果

4.1 圧力印加による電気磁気特性の制御

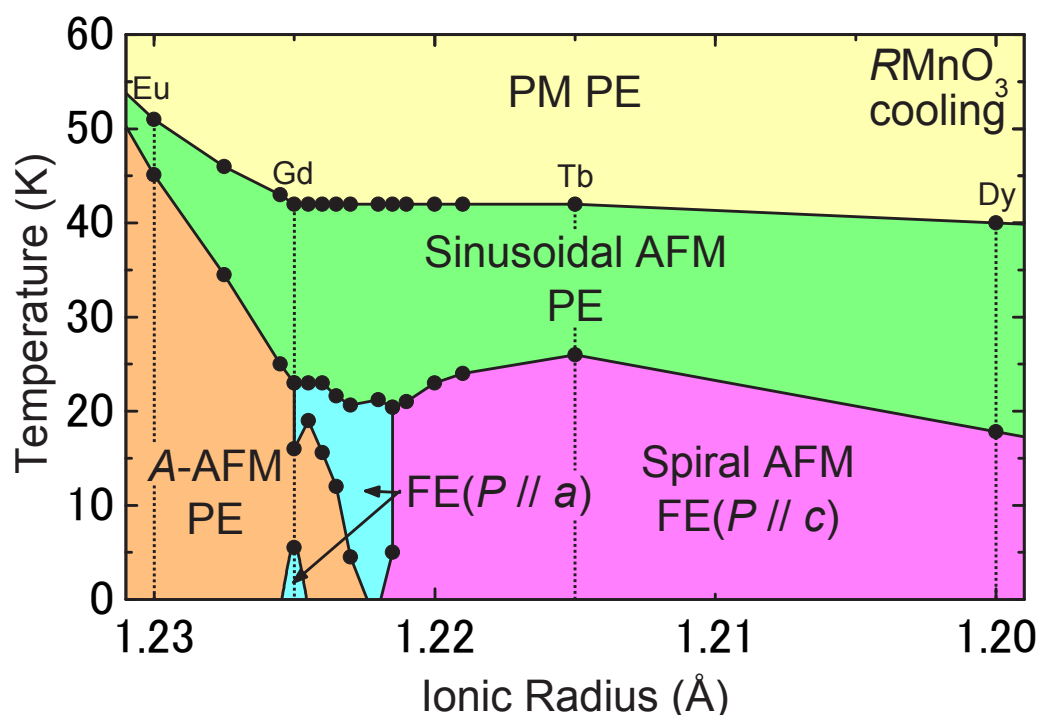


図 4.1: $RMnO_3$ の R サイトイオン半径に対する電気磁気相図

PM:常磁性相、Sinusoidal AFM:正弦波的反強磁性相、A-AFM:A-type 反強磁性相、Spiral AFM:スパイラル反強磁性相、PE:常誘電相、FE:強誘電相

$RMnO_3$ の希土類 R イオンを変化させることで、斜方晶歪みの変化 (化学的圧力) による電気磁気特性の制御が可能である (図 4.1)。A-type 反強磁性常誘電相 (A-AFM、PE) と強誘電相 (FE $P||a$) の相境界の物性を調べるには、 $Gd_{1-y}Tb_yMnO_3$ の物性測定をすればよいが、この時、Gd と Tb の化学固溶による乱れが生じる。このように、化学的圧力による制御では、元素置換に起因する乱れが生じてしまう。これに対し、外部静水圧を用いることで、化学的な乱れを導入すること無く相制御が可能である。本研究では静水圧による電気磁気特性の制御を目指し、 $RMnO_3$ ($R=Eu, Gd, Tb, Dy$) に外部静水圧を印加し、誘電率、自発電気分極及び格子歪みを測定した。ここでは、その結果を示す。

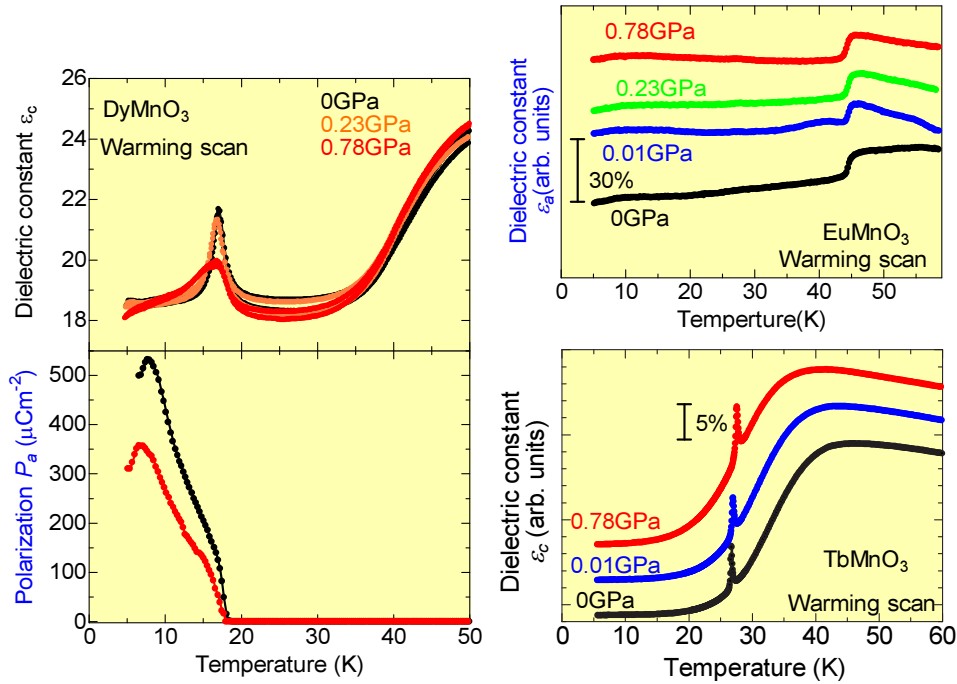


図 4.2: DyMnO₃ における誘電率及び自発電気分極 (左)、EuMnO₃、TbMnO₃ における誘電率 (右) の温度依存性

図 4.2 に外部静水圧下での DyMnO₃ の c 軸方向の誘電率及び a 軸方向の自発電気分極 (左)、EuMnO₃ の a 軸方向の誘電率 (右上)、TbMnO₃ の c 軸方向の誘電率 (右下) を示す。圧力印加ゼロにおいて、DyMnO₃ では 18K で誘電率に異常が観測され、この温度以下で a 軸方向に自発電気分極が発現する。外部圧力印加に対して、DyMnO₃ ではごくわずかに転移温度が下降し、自発電気分極が抑制されている。しかし、圧力誘起の相転移は観測されない。EuMnO₃ においては圧力印加ゼロで 45K 付近に A -type 反強磁性転移に起因する誘電率の異常があり、誘電率の静水圧印加による変化はほとんど観測されない。(相図より) 圧力印加ゼロで自発電気分極は発現せず、圧力印加による誘電率の変化がほとんどないことから、自発電気分極の変化も無いと考えられる。TbMnO₃ では圧力印加ゼロで、28K 付近に強誘電転移に起因する誘電率の異常が存在し、圧力印加に対してこの温度の微小な上昇が見られる。圧力印加ゼロで (相図より) 誘電率の変化と同様に 28K 以下で c 軸方向の自発電気分極 (P_c) が存在し、圧力印加によって転移温度が微小に上昇すると考えられる。

RMnO_3 においては、静水圧の印加により格子間隔が減少するのに対し、イオン半径は変化しない。そのため、格子間隔に対して R イオン半径は相対的に増大し、格子歪は減少する。これより、静水圧印加により相図上のイオン半径が減少する方向に物性変化するはずである。これに従えば、TbMnO₃ は圧力印加により強誘電転移温度は下降するはずである (相図 4.1 参照)。しかし、TbMnO₃ ではごくわずかに転移温度の上昇が見られた (図 4.2 (右下))。これは、静水圧によるクリーンな (乱れの無い) 制御であったために、化学圧力制御とは異なった振る舞いが得られたためであると考えられる。圧力印加に対して、

EuMnO_3 では物性にほとんど変化が無く、 DyMnO_3 の誘電特性の変化も微小である。これより、静水圧による物性への効果は化学圧力制御に比べて非常に微小であることが分かる。これは、 EuMnO_3 、 TbMnO_3 、 DyMnO_3 が *A*-type 反強磁性常誘電相とスパイラル反強磁性強誘電相の相境界から離れているためだと考えられる。しかし、相境界付近にある GdMnO_3 では圧力印加に対し、大きな電気磁気特性の変化が期待できる。

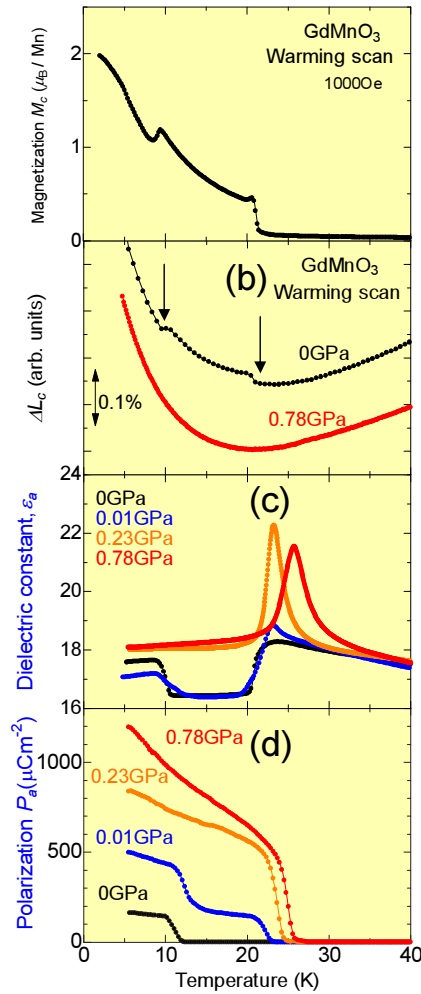


図 4.3: GdMnO_3 における c 軸方向の磁化 (a) 静水圧印加時の、 c 軸方向の格子歪み (b)、 a 軸方向の誘電率 (c) 及び自発電気分極 (d) の温度依存性

図 4.3 に GdMnO_3 の c 軸方向の磁化、外部静水圧下での c 軸方向の格子歪み (b)、 a 軸方向の誘電率 (c)、自発電気分極 (d) の温度依存性 (昇温過程) を示す。磁化に注目すると、22K と 12K 付近で異常がある。同様に、印加圧力ゼロにおいて、格子歪みに注目すると 22K と 12K 付近で異常が観測される (矢印)。誘電率は 0GPa においても 22K と 12K 付近で異常がある。0GPa においては 12K 以下で自発電気分極が発現する。また、印加圧力ゼロにおいて、 a 方向の自発電気分極 (P_a) が発現している。この測定結果は、12K ~ 22K で A-type 反強磁性常誘電相が発現し、12K 以下ではスパイラル反強磁性強誘電相を発現することを示している。

印加圧力を増加させるにつれて、強誘電転移温度が上昇しており、印加圧力ゼロで P_a が存在しなかった 12K ~ 25K で P_a が誘起されていることがわかる。このように外部圧力により大きく転移温度を上昇させることに成功した。印加圧力の大きさによる誘電特性の振る舞いの違いを細かく見ていくと、0.01GPa 印加時の誘電率は印加圧力の無いときと同様の振る舞いを示し、ここでは A-type 反強磁性相が発現していると考えられる。同時に 0.01GPa 印加時の P_a は 22K 以下で発現しているが、12K ~ 22K では、12K 以下に比べて抑制されている。これより、0.01GPa 印加時の 12K ~ 22K では、強誘電相と A-type

反強磁性相が同時に現れていると考えられる。さらに静水圧を 0.78GPa まで印加すると、 P_a は 25K 以下で発現し、*A*-type 反強磁性相に起因すると考えられる格子歪みの異常は消滅している。

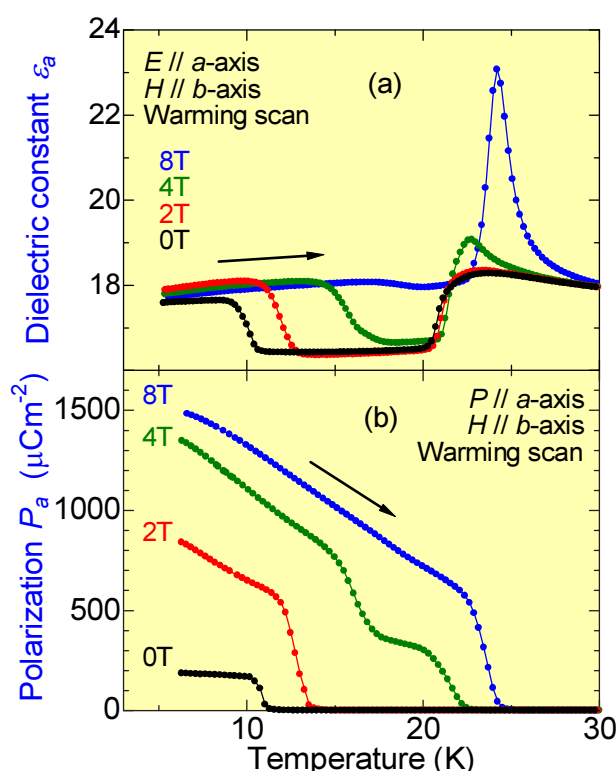


図 4.4: b 軸方向に磁場印加時の a 軸方向の誘電率 (a)、自発電気分極 (b) の温度依存性 (昇温過程) [35]

比較のために GdMnO_3 の b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸方向の誘電率 (a)、自発電気分極 (b) の温度依存性 (昇温過程) [35] を図 4.4 に示す。静水圧印加と同様の電気磁気特性の制御が観測されている。しかし、 b 軸方向に磁場を印加した状態では b 軸方向以外の磁化を測定することや、同時に c 軸方向に磁場を印加して電気磁気特性測定をすることも非常に困難である。

これに対し、今回のように静水圧印加により強誘電性と A -type 反強磁性が共存した相を発現させた場合、静水圧を印加した状態から、さらに様々な軸方向に磁場を印加することや、磁化測定が可能である。しかし、圧力印加をしつつ、さらに磁場を印加して測定を行う場合、圧力印加に用いたクランプセルの中で試料を決められた方向に固定し測定を行わなければならない、技術的に難しい。そのため、現時点では静水圧を印加したままの状態での磁場による制御や、磁化測定は出来ていない。しかし、磁場による制御に対して、これらは比較的容易であり、今後の課題である。

4.2 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ における電気磁気特性

ここでは、 RMnO_3 の相図 4.1 上で A -type 反強磁性常誘電相とスパイラル反強磁性強誘電相の相境界に存在し、 R サイトにおける $4f$ モーメントの影響の無い $\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$ 、特に弱強磁性と強誘電性を同時に示すと期待される $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ の電気磁気特性について述べる。 CoCr_2O_4 のように弱強磁性と強誘電性を同時に示す物質は、磁場による電気分極の反転といった特異な電気磁気特性を示す可能性がある。そこで、本研究では通常の磁場印加での電気磁気特性のほかに、ポーリング時の電場磁場履歴を変化させて、電気磁気特性の測定を行った。ここではその結果を示す。但し、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ では Eu 元素に中性子線が吸収されてしまい、中性子回折実験による厳密な磁気構造の決定が困難である。そのため、同系物質であり Y を多く含むため中性子解析により磁気構造が解明されている $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ ¹ や他の RMnO_3 の電気磁気特性とその磁気構造から、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ の磁気構造を予想した。

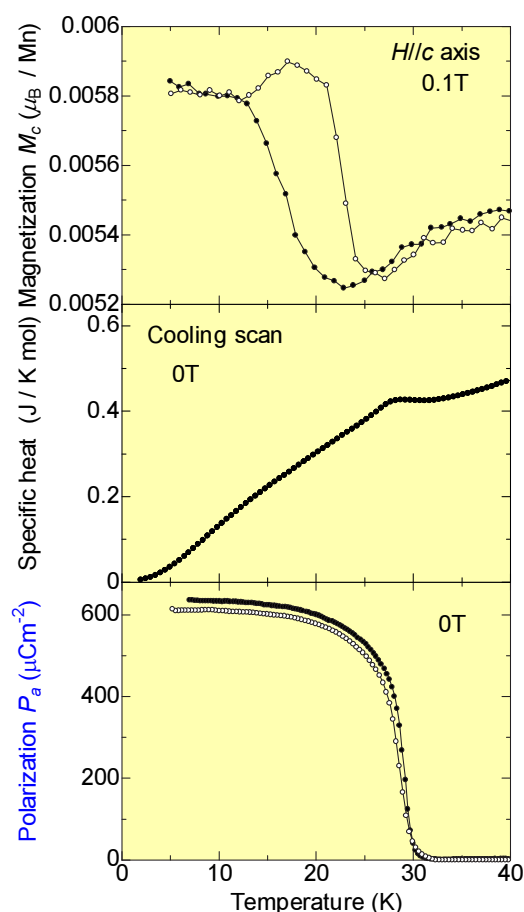


図 4.5: ゼロ磁場下における $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ における c 軸方向の磁化 (上)、比熱 (中)、 a 軸方向の自発電気分極 (下) (●: 降温過程、○: 昇温過程)

ゼロ磁場下における $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ の磁化、比熱、電気分極を図 4.5 に示す。45K 付近と 28K 付近で c 軸方向の磁化 (M_c) の減少が観測され、20K 付近に M_c の立ち上がりが観測される。これは、45K で常磁性相から不整合反強磁性相への転移があり、28K でスパイ

¹ スパイラル反強磁性磁気構造を持つ。(2.4.2 節参照) [11]

ラル反強磁性強誘電相への転移があるためだと考えられる。磁化の変化と対応して、比熱は 28K 付近と 45K 付近に異常が観測される。次に自発電気分極について見ていく。28K 以下において a 軸方向に自発電気分極が発現する。比熱と磁化における 28K 付近の異常はこれと一致している。また、この a 軸方向の P_a は $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ の P_a 相 (図 2.14) と同様に、 ab スパイラル磁気構造に由来していると考えられる。磁化の立ち上がりの起源を考えると、この温度範囲 ($T < 20\text{K}$) でも自発電気分極が存在することからスパイラル状の磁気構造を含んだモデルである必要があるため、2つの可能性が考えられる。一つは c 軸方向にキャントした A -type 反強磁性磁気構造のような c 軸方向に磁化成分を持つ磁気構造と、スパイラル反強磁性磁気構造の二相が共存しているモデルであり、もう一つは、スパイラル磁気構造が c 軸方向にキャントしたコニカル磁気構造を持つモデルである。どちらのモデルが正しいかはマクロな磁化測定からだけでは判断できない。いずれのモデルが正しいにせよ、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ は a 軸方向を向いた電気分極と、 c 軸方向への弱強磁性成分を同時に持った特異な状態をとることが可能であり、電場磁場ポーリングの条件によって、何らかの特異な電気磁気特性を発現することが期待出来る²。

しかし、この磁化の立ち上がりは非常に小さく、また微小ではあるが磁場 (0.1T) を印加しての測定である。そのため、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ がゼロ磁場で弱強磁性強誘電相であると判断することは出来ない。

²コニカル磁気構造なら磁場による電気分極反転が期待できる (2.3.2 節参照)。

4.2.1 外部磁場印加による制御

$\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ では他の RMnO_3 と同様に磁場の印加より電気磁気特性の変化が予想される。ここでは、それぞれの結晶軸方向に磁場を印加した場合の電気磁気特性の温度依存性を示す。

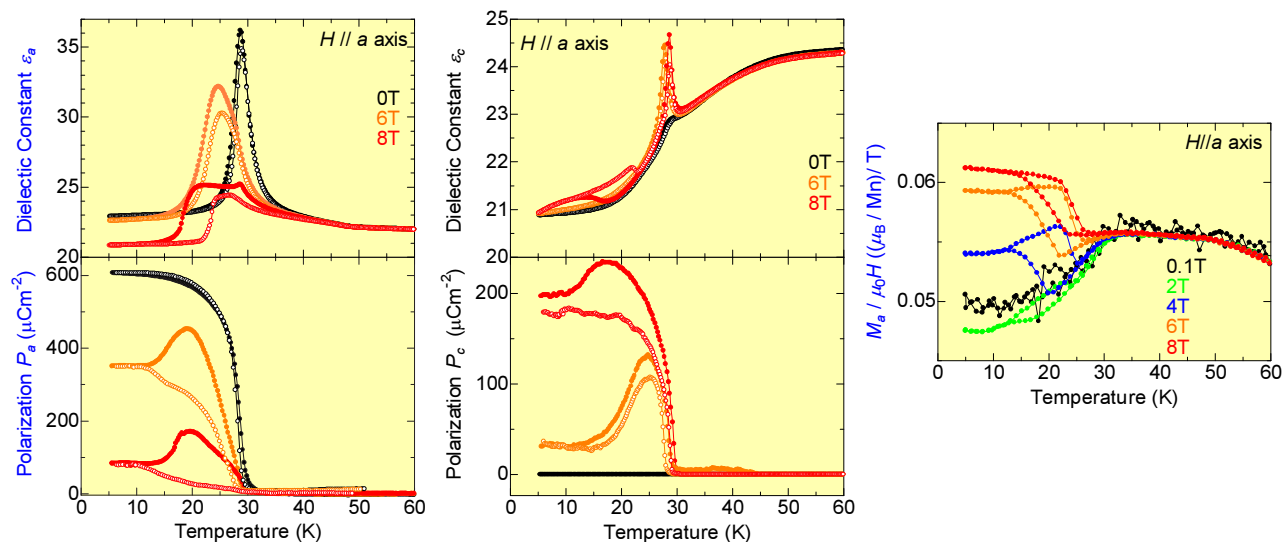


図 4.6: $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ における a 軸方向磁場印加時の誘電率 ε_a (左上) ε_c (中上)、自発電気分極 P_a (左下)、 P_c (中下)、及び $M_a/\mu_0 H_a$ (右) の温度依存性

a 軸方向に磁場を印加した場合の誘電率、自発電気分極、 $M_a/\mu_0 H_a$ ³ の温度変化を図 4.6 に示す。ゼロ磁場において、28K 以下で自発電気分極が a 軸方向に発現している。また、ゼロ磁場において 28K 付近で磁化は減少している。 a 軸方向の磁場を印加するに従い、 a 軸方向の電気分極の値は減少しており、特に 20K 以下ではさらに抑制されている (但し、ゼロにはなっていない)。これに対し、ゼロ磁場で c 軸方向に自発電気分極は発現しないが、6T 以上の磁場を印加することにより 30K 以下で c 軸方向の自発電気分極が発現する。同時に、 c 軸方向の誘電率に 30K でピークが新たに発現しており、これは c 軸方向の自発電気分極の発現に対応している。また、 a 軸方向の自発電気分極と同様に、 c 軸方向の自発電気分極も 20K 以下で抑制されている。 $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ において、 a 軸方向の磁場印加により、 P_a から P_c へのフロップが観測されており、これは磁場印加によってスパイラル面が ab スパイラルから bc スパイラルに変化しているためである (2.4.2 節参照)。このことから、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ に a 軸方向の磁場を印加したときも同様のメカニズムで P_a から P_c へのフロップが起こっていると考えられる。8T までの磁場強度では完全に P_a から P_c へのフロップしておらず、自発電気分極を a 、 c 軸の双方向に持った強誘電相となっている。この相は自発電気分極が a 軸方向を向いた相と c 軸方向を向いた相の 2 相が混合している場合と、自発電気分極が a 軸方向と c 軸方向の間を向いている場合の 2 通りの可能性がある。この自発電気分極の測定結果から、どちらが正しいか判断すること

³(a 軸方向の磁化 M_a) / (a 軸方向の印加磁場 $\mu_0 H_a$)

は出来ない。

また、磁場印加により、30K 付近に温度。温度ヒステリシスを持った転移が発現し、この転移温度は印加磁場の増加に対して上昇する。これは、*A*-type 反強磁性相常誘電相の発現に起因するものである⁴。この結果から高磁場側 ($H > 6\text{T}$) では、*A*-type 反強磁性相常誘電相と強誘電相が共存していると考えられる。

⁴*A*-type 反強磁性相常誘電相は温度ヒステリシスをともなった転移を示す

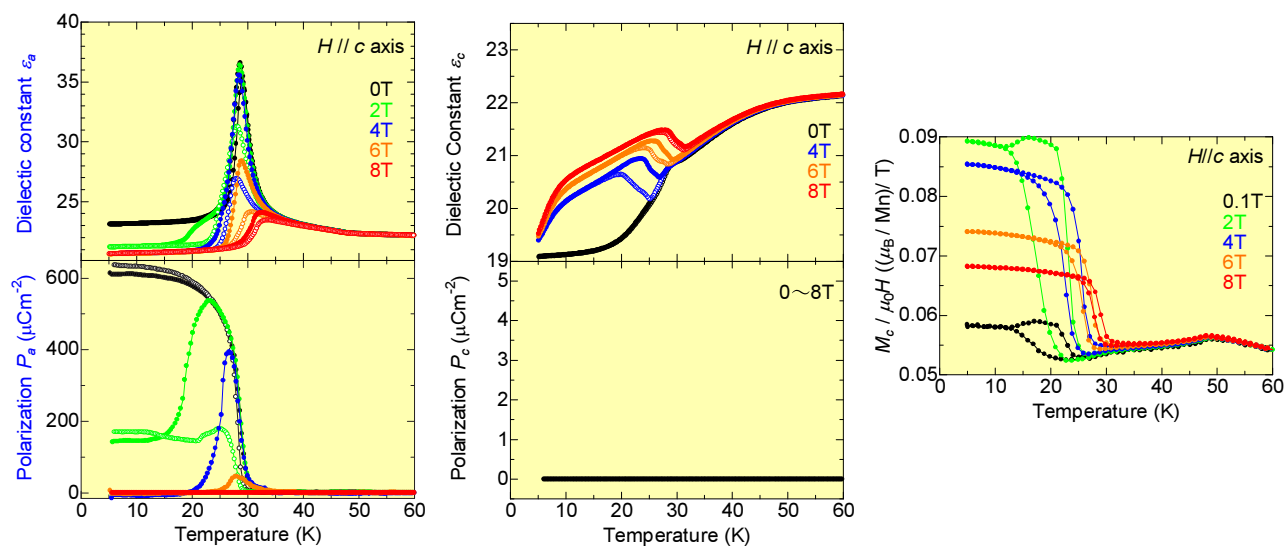


図 4.7: $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ における c 軸方向磁場印加時の誘電率 ε_a (左上) ε_c (中上)、自発電気分極 P_a (左下)、 P_c (中下)、及び $M_c/\mu_0 H_c$ (右) の温度依存性

次に c 軸方向に磁場を印加した場合の誘電率、自発電気分極、 $M_c/\mu_0 H_c$ ⁵ の温度変化を図 4.7 に示す。 a 軸方向の自発電気分極 (P_a) はゼロ磁場において、28K 以下で発現している。また、 a 軸方向の誘電率が 30K で立ち上がりを示しており、これは P_a の発現温度に対応している。印加磁場を増加していくと P_a が抑制されることが観測された。2T の磁場印加では 23K 以下で P_a が抑制され (ゼロにはなっていない)、4T では 20 K 以下での P_a が消えている。さらに磁場を印加していくと、強誘転移付近に残っていた P_a は抑制され、8T では完全に消える。この自発電気分極が消えている範囲では、誘電率においてヒステリシスを持つ A -type 反強磁性常誘電相的な振る舞いが見られる。一方、 c 軸方向の自発電気分極 P_c はゼロ磁場で発現せず、 c 軸方向に磁場を印加しても発現しない (図 4.7 中下)。また、キャント方向である c 軸に磁場を印加したとき c 軸方向の磁化は 30K 付近で立ち上がりを見せ、その転移温度は磁場印加に対して上昇している。これらの結果から、 c 軸方向の磁場印加によって A -type 反強磁性常誘電相が発現し、強誘電相が抑制されていることが分かる。

⁵(c 軸方向の磁化 M_c) / (c 軸方向の印加磁場 $\mu_0 H_c$)

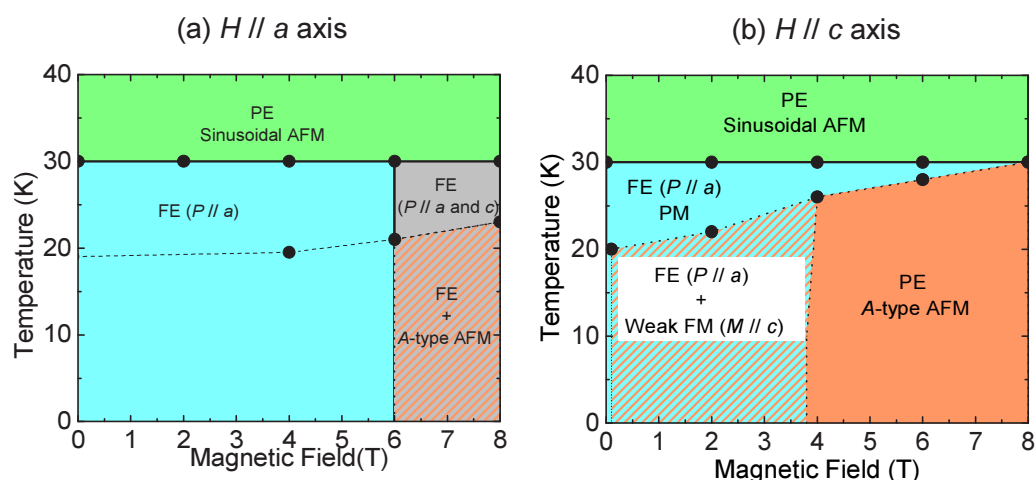


図 4.8: $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ における a 軸方向 (a)、 c 軸方向 (b) 磁場印加時の電気磁気相図

これらの実験結果から図 4.8 のような電気磁気相図が描ける。この相図は磁場一定での温度スキャンの実験結果に基づいて転移温度をプロットしている。

a 軸方向磁場印加の相図 (a) については以下のようにになっている。30K 以下において 0T ~ 6T で a 軸方向に自発電気分極 (P_a) を持ったスパイラル反強磁性強誘電相が発現している。印加磁場を 6T 以上まで増加すると、 a 軸方向と c 軸方向の両方に自発電気分極を示すスパイラル反強磁性強誘電相が発現する。20K 以下、印加磁場 6T 以上では A-type 反強磁性常誘電相と強誘電相が共存している (図の網掛け部分)。6T 以下でもスパイラル反強磁性相に A-type 反強磁性相がわずかに共存している可能性はあるが、共存を示す明確な実験結果は得られていない。

c 軸方向磁場印加の相図 (b) については以下のようにになっている。ゼロ磁場では 30K 以下において、 a 軸方向の自発電気分極 (P_a) を持つスパイラル反強磁性強誘電相が発現している。⁶磁場を印加していくと、 c 軸方向の磁化成分 (M_c) と P_a を同時に持つ相 (図の網掛け部分) が発現する。さらに磁場を印加すると、4T では 23K 以下で強誘電相が消え、A-type 反強磁性強誘電相が発現する。印加磁場の増加に対して A-type 反強磁性常誘電相の転移温度も上昇し、8T 磁場印加時に 30K 以下の温度では完全に A-type 反強磁性常誘電相であり自発電気分極は発現しない。

⁶ c 軸方向は A-type 反強磁性のキャント方向であるため、 c 軸方向に少しでも磁場を印加するとすぐに A-type 反強磁性相が誘起され始める。そのため、0.1T 印加時の磁化は A-type 反強磁性相が発現しており、相図上においてもゼロ磁場から A-type 反強磁性相が共存しているように見えている。しかし、誘電率の振る舞いから、実際はゼロ磁場ではスパイラル反強磁性強誘電相のみであり c 軸方向の磁化はほとんど無いと考えられる。

4.2.2 電気磁気特性の電場磁場ポーリングによる制御

前述 4.2.1 では常磁性常誘電温度領域で磁場を印加し、磁場一定下での電気磁気特性の温度依存性のみ注目した。ここでは、ポーリング条件を変更した上で、温度一定下での磁場スイープに対する電気磁気特性、また、特殊なポーリングを行った上での電気磁気特性の温度依存性について述べる。

a 軸方向磁場印加による c 軸方向の電気分極 P_c の制御

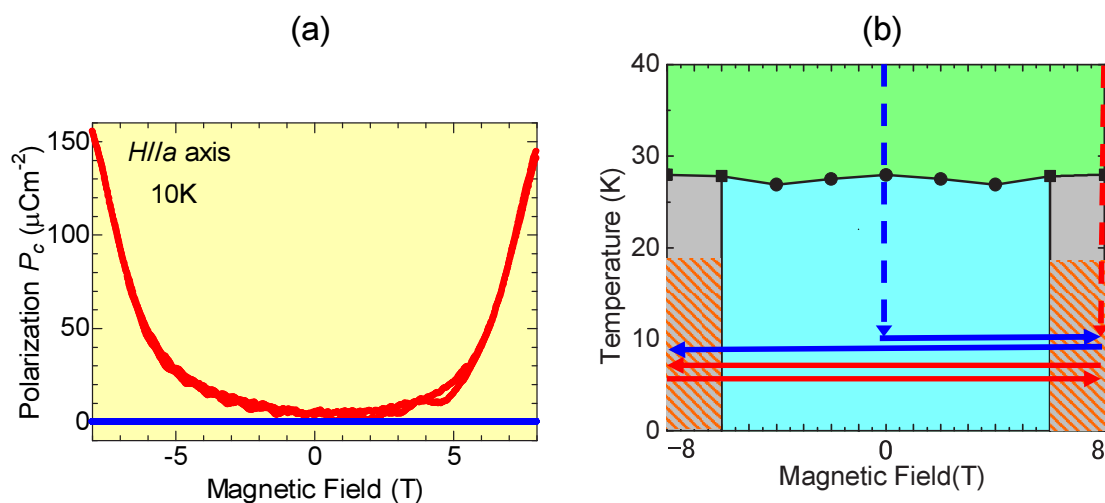


図 4.9: $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ における 10K での c 軸方向自発電気分極 (P_c) の a 軸方向磁場依存性 (a)、 a 軸方向に磁場を印加した時の相図 4.8(a) を用いた測定経路 (履歴) の模式図 (b)。0T、150V ポーリング後、0T → +8T → -8T → 0T で測定 (●)、8T、150V ポーリング後、+8T → -8T → +8T で測定 (●)

図 4.9 に、10K における c 軸方向の電気分極 (P_c) の a 軸方向磁場依存性を示す。図 4.9(a) (●印) は、ゼロ磁場下で 150V のポーリングを行いながら 10K まで冷却、10K で印加電場を消した後の、自発電気分極の磁場依存性である。ゼロ磁場において、 P_c は存在しないため (図 4.8)、 c 軸方向にポーリング電場を印加しても電気分極ドメインは揃わない。このため、8T まで印加磁場を増加させても P_c は発現しない。

図 4.9(a) (●印) は a 軸方向の磁場 8T、 c 軸方向の電場 150V のポーリングを行いながら 10 K まで冷却、10K で印加電場を消した後の、自発電気分極の磁場依存性である。磁場を 8T から -8T へと変化させると、0T に向かって電気分極が減少し、6T 以下では c 軸方向の電気分極はほぼゼロになる。この後 0T から -8T に向かって P_c は再び増加する。図 4.6 および図 4.9(a) (●印のスキャン) から分かるように、●印の測定過程でも 0T では、電気分極が a 軸方向にのみ存在しているために c 軸方向の電気分極はゼロである。しかし、●印のスキャンの場合、+8T における c 軸方向の電場ポーリングによって電気分極を c 軸にそろえ、ここから磁場スイープにより電気分極を a 軸にフロップさせた場合、 P_c はほ

ほぼゼロになるが電気分極ドメインは a 軸方向に揃っている。この揃っている電気分極ドメインを磁場により再び c 方向に向ければ P_c は発現する。

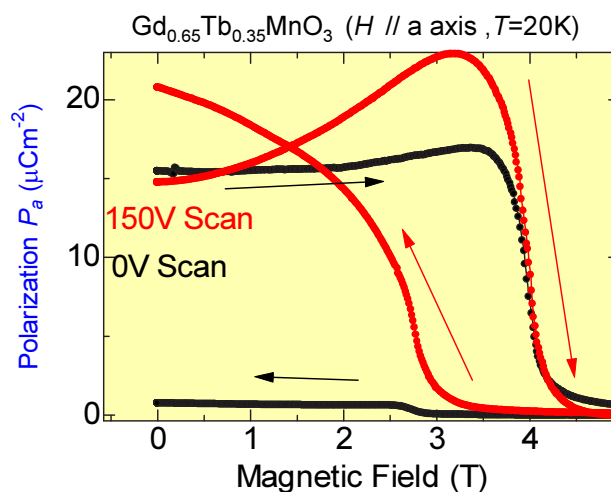


図 4.10: $\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3$ における a 軸方向の自発電気分極の a 軸方向の磁場依存性 ポーリング電場を切らずに印加したまま測定した場合 (●) とポーリング後、電場を切ってから測定した場合 (●)

通常、自発電気分極は一度消えると、電気分極ドメインが崩れてしまう。そのため、自発電気分極が消えた後は再び電場を印加し、ドメインを揃えながら測定しなければ自発電気分極は観測できない。例として、20K での $\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3$ における a 軸方向の自発電気分極 (P_a) の a 軸方向の磁場依存性を示す。ゼロ磁場で発現している P_a が a 軸方向の磁場印加によって 4T でゼロになる。その後、電場を再び印加しながら (●) ゼロ磁場までスキャンを行うと P_a が発現し、電場を印加せずに (●) スキャンを行うと P_a は 2T 付近にごくわずかな上昇が見られるものの、ポーリング電場を印加した場合に比べて非常に小さい。これに対し、図 4.9 の ● 印のスキャンのように、ある軸 (この場合 c 軸) から直交する別の軸 (a 軸) へ自発電気分極がフロップにすることにより、ある軸 (c 軸) の自発電気分極がゼロに観測された場合は、電気分極ドメインは別の軸 (a 軸) 方向を向いているだけで揃ったままである。これにより、フロップした自発電気分極が元の軸方向を向くような操作をすれば、電場を再び印加すること無く自発電気分極が発現する。

a 軸方向磁場印加による a 軸方向の電気分極 P_a の制御

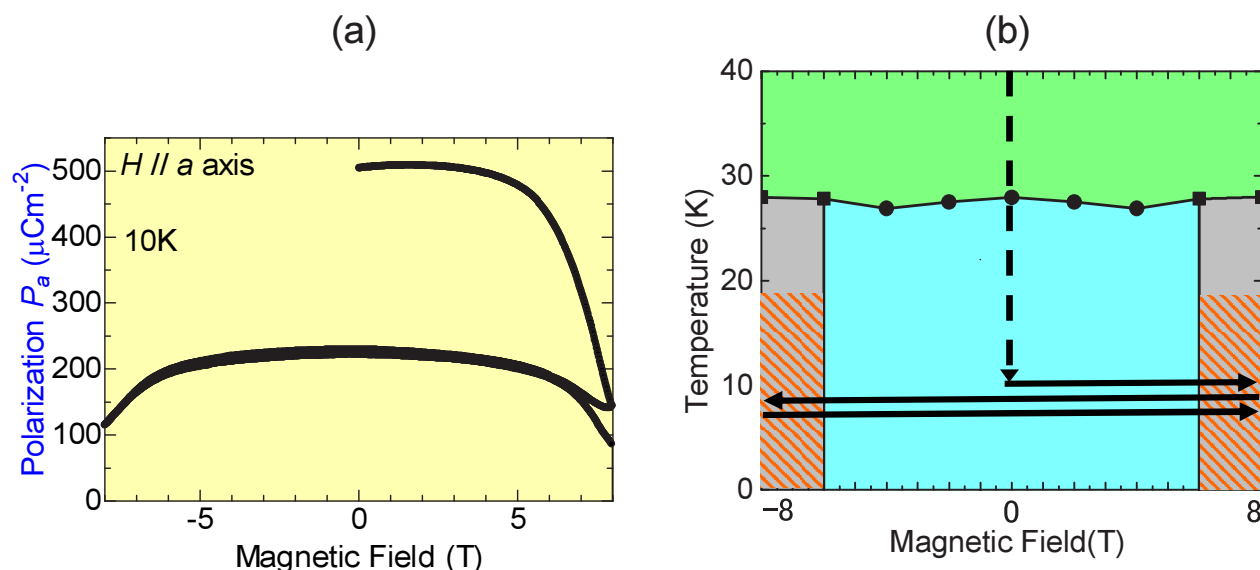


図 4.11: $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ における 10K での a 軸方向自発電気分極 (P_a) の a 軸方向磁場依存性 (a)、 a 軸方向に磁場を印加した時の相図 4.8(a) を用いた測定経路 (履歴) の模式図 (b)。0T、150V ポーリング後、0T→8T→-8T→8T で測定

図 4.11 に、10K での a 軸方向の電気分極 (P_a) の a 軸方向磁場依存性を示す。 P_a はゼロ磁場下で 150 V のポーリングを行い、10K まで冷却、10K で印加電場を消した上での、磁場に対する変化である。磁場を 0T ~ 8T に増加させていくと、 P_a が減少していく。これは a 軸方向の磁場印加により分極方向が a 軸方向から c 軸方向へとフロップし、同時に A-type 反強磁性常誘電相が発現することで自発電気分極が抑制されるためである。8T ~ -8T に磁場を変化させていくと 0T に向けて P_a は増加し、-8T に向かって減少する。このとき 0T での P_a の値は磁場スweep前の P_a に比べて小さくなっている。これは磁場印加により A-type 反強磁性常誘電相が発現したことで、電気分極ドメインの一部が常誘電的に崩れたことによるものである。すなわち a 軸方向への磁場印加によって P_c 方向にフロップすることにより減少した P_a は磁場減少により、電気分極の値はある程度回復するが、常誘電的に崩れたドメインは元に戻らない。この常誘電成分が 0T での自発電気分極の差 (500 と $200\mu\text{Cm}^{-2}$) として観測される。

c 軸方向磁場印加による a 軸方向の自発電気分極の制御

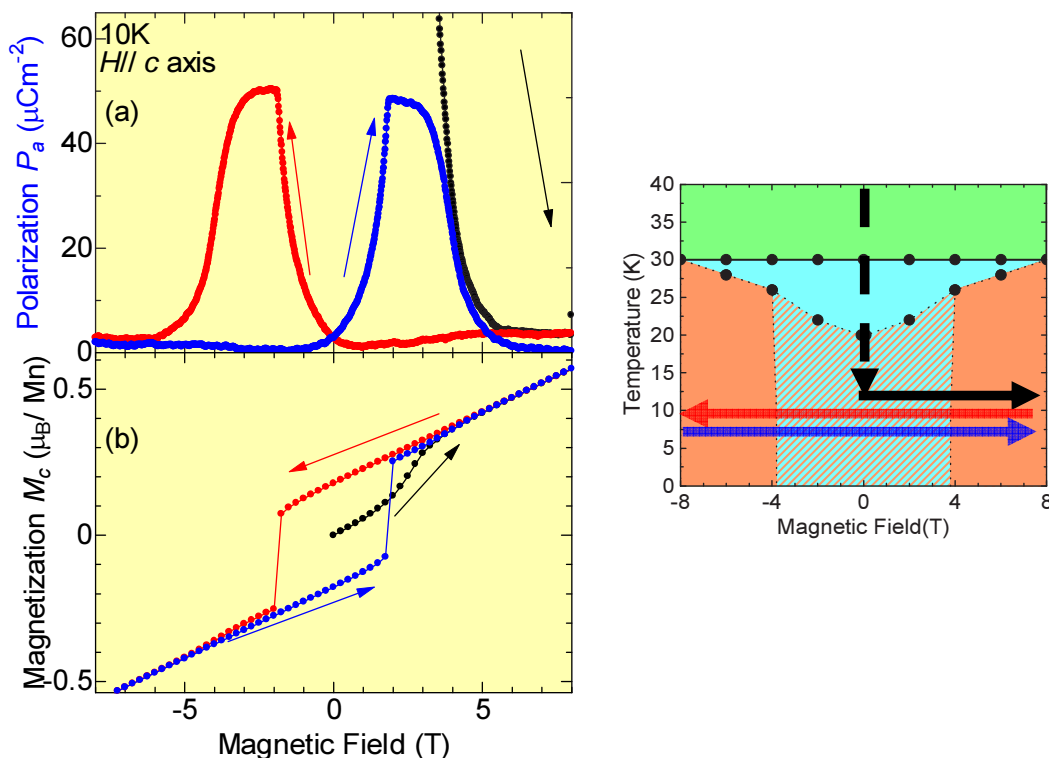


図 4.12: $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ における 10K での a 軸方向の自発電気分極 (P_a)(左上)、 c 軸方向磁化 (M_c)(左下) の c 軸方向磁場依存性。 c 軸方向に磁場を印加した時の相図 4.8(b) を用いた測定経路(履歴)の模式図(右)
電気分極は 0T、150V ポーリング後、0T→8T(●)、8T→-8T(●)、-8T→8T(●) で測定

図 4.12(左) に a 軸方向の電気分極 (P_a)(a)、 c 軸方向の磁化 (M_c)(b) の c 軸方向磁場依存性を示す。なお、 c 軸方向の電気分極 (P_c) はゼロ磁場で発現せず、 c 軸方向の磁場に対しての変化もないため(図 4.7)、ゼロのままである。まず、 P_a について注目する。測定は 60K、ゼロ磁場下で 150V の電場を印加し、10K まで冷却(図 4.12(右) の破線矢印)、10K で印加電場を消した後、磁場スイープを行った(図 4.12(右) の実線矢印)。 c 軸方向への磁場を 0T ~ 8T へ増加させていくと(●)、 P_a は減少し、4T ではほぼゼロになる。前述の相図 4.8(b) のように、4T 以上の P_a の消える相は A-type 反強磁性常誘電相であり、自発電気分極は消失しているはずである。そのために、再度電場を印加し、ドメインをそろえなければ磁場変化に対して、 P_a は発現しないはずである。

しかし、もう一度電場を印加することなしに、磁場を 8T ~ -8T へと減少させていく過程(●)において、磁化の方向が逆転した時点(-2T 付近)で P_a が再び発現する。この電気分極は -4T ~ -8T で消失する。この振る舞いは c 軸方向磁場印加時の相図 4.8(b) に示される電気磁気特性とは一致せず、磁場制御により特異な強誘電相が現れている。また、-8T ~ 8T への過程(●)において同様の振る舞いが見られる。磁化に注目すると(図 4.12(b)) この強誘電相は同時に弱強磁性相にあり、電気分極が出現する磁場(2T 付近)で、磁化方向が反転していることが分かる。

この、磁場スイープによって再び発現した自発電気分極は、消失前のゼロ磁場での自発電気分極 (●)(およそ $500\mu\text{Cm}^{-2}$) に比べ $50\mu\text{Cm}^{-2}$ 程度であり、小さい。しかし、有意に発現していると考えられる大きさである。また、この自発電気分極は最初のポーリング電場と同じ方向に発現しており、反転していない。この一度電気分極ドメインが崩れたことで消失した自発電気分極が、磁場変化によって再び発現する現象は非常に特異である。

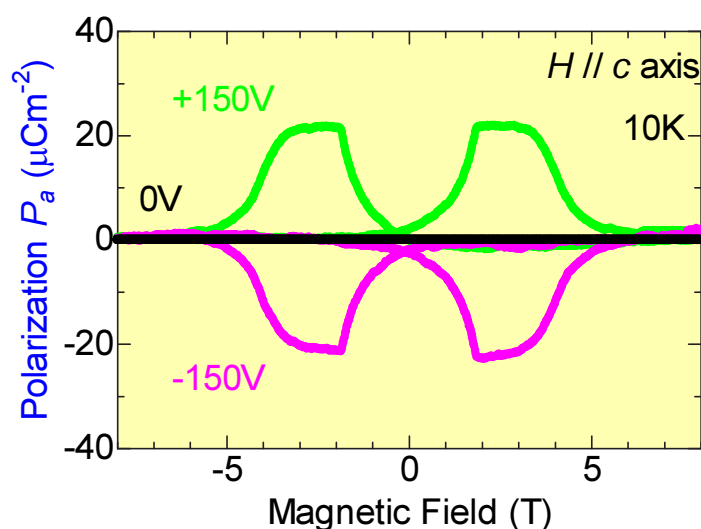


図 4.13: $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ における 10K での a 軸方向の自発電気分極 (P_a) の c 軸方向磁場依存性。電気分極は磁場 8T、電場をそれぞれ 0V(●)、+150V(●)、-150V(●) と変化させてポーリング後、ポーリング電場を切った状態で +8T → -8T → +8T の磁場スイープで測定

+8T の磁場下で電場を印加し、10K まで冷却、10K で印加電場を消した後、 a 軸方向の自発電気分極 (P_a) における c 軸方向の磁場依存性を図 4.13 に示す。+8T 磁場下では常誘電相であり、ポーリング電場を印加しても、ポーリング電場を切るとすぐに電気分極ドメインは崩れてしまう。そのため磁場を変化させても、電気分極は発現しないことが通常である。しかし、磁場 +8T、電場 +150V でポーリング処理を行いながら冷却し、ポーリング電場を切った状態で +8T ~ -8T へと磁場を変化させると、 P_a が発現する (●)。この P_a は、何度磁場スイープを行っても減衰が見られない。また、電場ポーリングを行わずに温調し、同じ磁場スイープを行っても P_a は発現せず (●)、-150V のポーリング電場を印加しながら温調した場合 +150V のときと逆符号の P_a が発現している (●)。これは P_a が 10K で 8T 印加時の常誘電相でもポーリング電場の方向を記憶していることを示している。

以上のことから、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ において、*A*-type 反強磁性常誘電相で電場ポーリングの方向を記憶しており、また、*c* 軸方向の磁場スイープにより、記憶したポーリング方向に自発電気分極を発現するという一種のメモリー効果を示すことが明らかになった。

このメモリー効果を応用に発展させるために発現メカニズムの解明が求められるが、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ は Eu 元素が中性子線を吸収するため、中性子回折実験による厳密な磁気構造の決定が困難である。そのために、現時点ではこのメモリー効果の起源は明らかでないが、いくつかのメカニズムが予想される。まず、 CoCr_2O_4 におけるコニカル磁気構造のように磁気構造に起因した磁氣的ドメインと電気分極ドメインに相関があり、そのため磁氣的ドメインにより電気分極ドメインが保存されるモデルが考えられる。しかし、このようなモデルを考えるには問題がある。もし、このようなモデルが成り立つのなら、磁化の反転に対して、揃えられた電気分極ドメインの方向も反転し、電気分極が反転するはずである。しかし、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ では磁場の印加によって自発電気分極方向は反転せず、常に最初のポーリング方向を向いて発現する。加えて、8T で磁気構造は *A*-type 反強磁性常誘電相であり、磁氣的なドメインは変化しているはずである。

また、8T 印加時の *A*-type 反強磁性常誘電相において、ミクロな電気分極が完全に消えておらず、ドメインを揃える核のような働きをするというモデルも考えられる。キャンセルしている磁化方向が反転するのをきっかけに、一部の磁気構造がこの核に影響され、スパイラル磁気構造となり、同時に電気分極ドメインが揃う。これにより自発電気分極が同じ方向に発現する。このモデルは、自発電気分極が磁化反転時に再度発現することを説明するのに適当であるが、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ の磁気構造がわからないため決定的な根拠はない。メモリー効果の発現メカニズムを解明し、応用へ展開するために、様々なポーリング条件下でのより詳細な電気磁気特性の研究が必要である。

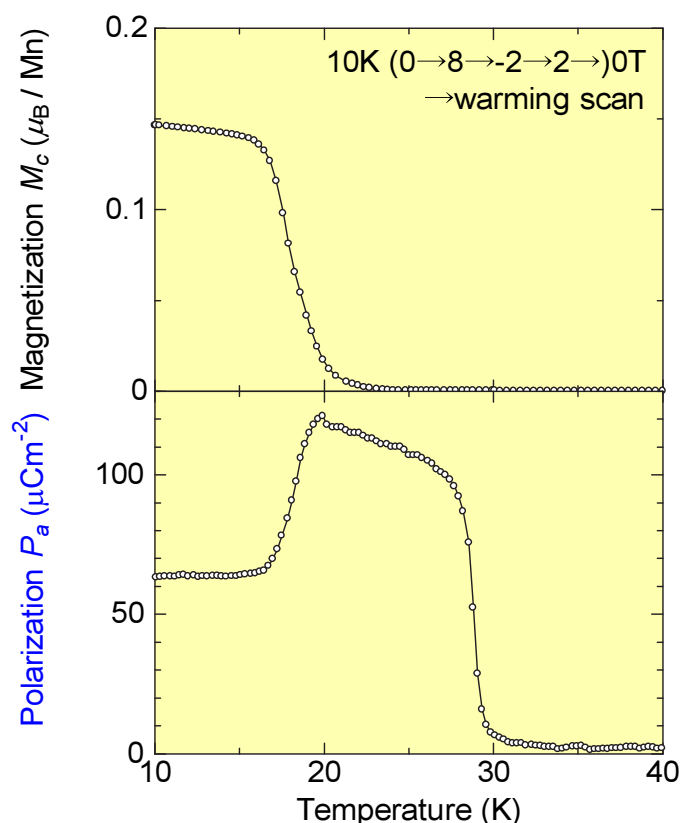


図 4.14: $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ における c 軸方向の磁化 (上) 及び a 軸方向の自発電気分極 (下) の温度依存性。 a 軸方向の電気分極は c 軸方向の磁場 0T、 a 軸方向の電場 150V でポーリングしながら降温し、10K で温度をポーリング電場を切り、温度一定で 0T→8T→-8T→2T→0T の過程で磁場スイープ、その後 0T で昇温過程にて測定、 c 軸方向の磁化も同様の磁場履歴で処理後 (電場印加は無し)、測定した。

この、10K での磁場スイープによって再度発現した強誘電相 (2T) から、磁場をゼロに変化させ、温度上昇に対する電気分極を測定した (図 4.14)。具体的には図 4.12(右) と同様のポーリングを行い、-8T→8T への測定において、2T まででスイープを止め、そこから 0T へスイープを行った。その後温度を上昇させながら測定を行った。図 4.12 よりこの経路では測定時のゼロ磁場において、 a 軸方向に自発電気分極 (P_a) が存在し、 c 軸方向に磁化成分を持つはずである。測定の結果は以下の通りである。30K 以下で P_a が存在している。また、20K 付近で c 軸方向への磁化の大きな立ち上がりが見られる。上記のような磁場履歴を経ずに、通常のゼロ磁場に近い磁場 (0.1T) で行った磁化の温度依存性測定での立ち上がり ($6 \times 10^{-6} (\mu_B / \text{Mn})$ 図 4.5(下)) に対して、上記の磁場履歴を経た後に発現する c 軸方向への磁化の立ち上がりは非常に大きい ($0.15(\mu_B / \text{Mn})$ 図 4.14(上))。そのため、明確に弱強磁性と呼ぶことができる。これより、20K 以下では c 軸方向に弱強磁性成分を持ち、 a 軸方向に自発電気分極を持つ弱強磁性強誘電相が出現していると考えられる。ゼロ磁場において強磁性強誘電相を発現することは、これまでに RMnO_3 では確認されておらず複雑な電気磁気ポーリングによって実現されたものである。

第5章 本論文のまとめ

5.1 まとめ

5.1.1 圧力印加による電気磁気特性の制御

外部圧力を印加することで、化学的乱れの無い電気磁気特性の制御を目指した。

EuMnO_3 、 TbMnO_3 、 DyMnO_3 では相境界から離れているため静水圧印加による劇的な変化は見られなかった。 A -type 反強磁性常誘電相とスパイラル反強磁性強誘電相の相境界付近に存在する GdMnO_3 に静水圧を印加することで、 A -type 反強磁性常誘電相から a 軸方向の自発電気分極 (P_a) をもつ強誘電相へと転移させることができた。圧力印加により A -type 反強磁性と P_a が混ざり合った相を発現することに成功した。

5.1.2 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ における電気磁気特性

強誘電相と弱強磁性相を同時に示すとされる $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ に注目し、電気磁気特性を測定した。

$\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ では、 c 軸方向への磁場 8T 印加時に一度消滅した a 軸方向の自発電気分極が、磁場スweepにより再び発現するという特異なメモリー効果が観測された。この自発電気分極の大きさは $50\mu\text{Cm}^{-2}$ 程度であり実用への発展も考えられる。また、特殊なポーリング条件によりゼロ磁場でも弱強磁性強誘電相が発現した。

5.2 今後の課題

GdMnO_3 において、静水圧印加により a 軸方向の自発電気分極を持つ強誘電相と A -type 反強磁性相が競合した相を発現させることに成功した。今後は、静水圧下で、さらに磁場を印加することによる制御を目指す。

$\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ では特異なメモリー効果が観測され、応用への発展が期待できる。磁気構造が確認できないため、この効果の起源を特定するのは困難であるが、いくつかの起源が予想できる。 CoCr_2O_4 のような磁気ドメインにより電気分極ドメインが記憶されるモデルや、わずかに自発電気分極が消えずに残っているモデルなどが考えられるが、どちらもこのメモリー効果を説明するには不十分である。そのため、今回と異なるポーリング条件下で、より詳細な物性測定を行い、このメモリー効果について解明することが課題である。

参考文献

- [1] D. N. Astrov, Sov. Phys. -JETP **10**, 628 (1960).
- [2] D. N. Astrov, Sov. Phys. -JETP **11**, 708 (1960).
- [3] B. I. Alshin and D. N. Astrov, Sov. Phys. -JETP **17**, 809 (1963).
- [4] George T. Rado, Phys. Rev. Lett. **23**, 644 (1969).
- [5] L. M. Holmes and L. G. Van Uitert, Phys. Rev. **B 5**, 147 (1972).
- [6] R. M. Hornreich, Hans J. Scheel, and B. Sharon, Phys. Rev. **B 16**, 1112 (1977).
- [7] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, Nature **426**, 55 (2003).
- [8] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **96**, 207204 (2006) .
- [9] T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **94**, 137201 (2005).
- [10] K. Noda, M. Akaki, T. Kikuchi, D. Akahoshi, and H. Kuwahara , J. Appl. Phys. **99**, 08S905 (2006).
- [11] R. Kajimoto, T. Yokoo, M. Kofu, K. Noda, and H. Kuwahara, J. Phys. Chem. Solids **68**, 2087 (2007).
- [12] J. Hemberge, F. Schrettle, A. Pimenov, P. Lunkenheimer, V. Yu, Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and A. Loidl, Phys. Rev. **B 75**, 035118 (2007).
- [13] J. B. Goodenough and A. L. Loeb, Phys. Rev. **98**, 391 (1955).
- [14] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [15] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959).
- [16] P. W. Anderson, Phys. Rev. **115**, 2 (1959).
- [17] I. Dzyaloshinskii, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958) .
- [18] T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91(1960).
- [19] 有馬孝尚, パリティ **21** No.01, 30 (2006).

- [20] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
- [21] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S-W. Cheong, Nature **429**, 392 (2004).
- [22] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima, Phys. Rev. Lett. **97**, 097203 (2006).
- [23] D. Vaknin, J. L. Zarestky, J.-P. Rivera, and H. Schmid, Phys. Rev. Lett. **92**, 207201 (2004).
- [24] G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **95**, 087205 (2005).
- [25] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez. Phys. Rev. **B 73**, 220401(R) (2006) .
- [26] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 67**, 180401(R) (2003).
- [27] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 68**, 060403(R) (2003).
- [28] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. **B 71**, 224425 (2005).
- [29] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S-W. Cheong, O. P. Vajk, and J. W. Lynn, Phys. Rev. Lett. **95**, 087206 (2005).
- [30] T. Arima, A. Tokunaga, T. Goto, H. Kimura, Y. Noda, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **96**, 097202 (2006).
- [31] T. Arima, T. Goto, Y. Yamasaki, S. Miyasaka, K. Ishii, M. Tsubota, T. Inami, Y. Murakami, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 72**, 100102(R) (2005).
- [32] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 198 (2000).
- [33] 高良和武, 菊田惺志, X線回折技術, 東京大学出版会.
- [34] 後藤恒昭, 固体物理 **21**, No.12, 936 (1999).
- [35] 野田耕平, 博士論文, 上智大学 (2006).

謝辞

本研究を遂行するにあたって、様々な方大変お世話になりました。

指導教官である桑原英樹教授には学部・大学院の3年間に渡り、辛抱強くご指導くださり、心から感謝しております。物理学に関する指導のみでなく、数多くのことを教えていただきありがとうございました。また、素晴らしい実験環境を与えていただき充実した研究ができたことを深く感謝いたします。

赤星大介助教には、未熟な私の言葉にも耳を傾けていただき、大変貴重なアドバイスをしていただいたことは大変感謝しております。

研究室の先輩である廣部康宏さん、野田耕平さん、中原正道さん、山内豊さん、赤木暢さん、佐藤智則さん、畠山良太さんには、大変お世話になりました。野田さん、赤木さんには磁性強誘電体のことを1から教えていただくと共に、実験方法、方針に関して的確なアドバイスしていただきました。山内さんには、学部生のときに共同研究を通して研究者としての基礎を教えていただき感謝しています。

同学年の岩堀晋也君、星野美緒さん、菊地寿幸君とは、学部の短い間でしたが、共に研究を楽しむことができ、感謝しています。

研究室の後輩である福島瞬君、田先雷太君、白石瑠里さん、菅家慎也君、人見真旦君、戸澤純一郎君、裴明学君、山本啓太君にも大変お世話になりました。

江馬一弘教授、坂間弘教授には本論文をご審査いただき、誠に感謝しております。

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

最後にこの3年間、学部・大学院を通して研究生活を支えてくださった家族や友人に心から感謝します。