

2009年度修士論文

斜方晶  $R\text{MnO}_3$  結晶における  
磁性強誘電相制御及び不純物置換効果

理工学研究科 理工学専攻 物理学領域

博士前期課程

物質科学研究室

B0878042 人見 真旦



# 目次

第1章 序論	1
1.1 諸言	1
第2章 研究背景	3
2.1 強相関電子系における交差相関	3
2.2 磁気構造に誘起される強誘電性	5
2.3 マルチフェロイックにおける最近の研究	8
2.3.1 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$	8
2.3.2 $R\text{MnO}_3$	12
2.3.3 $\text{CuFeO}_2$ における不純物置換効果	20
2.4 本研究の目的	22
第3章 実験方法	23
3.1 単結晶作製	23
3.2 結晶構造評価と試料形成	26
3.2.1 粉末 X 線回折実験の原理及び測定	26
3.2.2 粉末 X 線 Rietveld 構造解析	27
3.2.3 背面反射 Laue 法を用いた結晶軸の切り出し	29
3.2.4 結晶方位の確認	31
3.3 物性測定	33
3.3.1 交流複素誘電率測定	33
3.3.2 焦電流測定	35
3.3.3 磁化測定	37
3.3.4 比熱測定	38
第4章 実験結果	41
4.1 希土類 $4f$ 磁気モーメントによる巨大電気磁気効果の制御	41
4.2 Mn サイト不純物置換効果	47
4.3 単結晶試料による $E$ -type 反強磁性強誘電相の観測	53
第5章 本論文のまとめ	65
5.1 まとめ	65
5.1.1 希土類 $4f$ 磁気モーメントによる巨大電気磁気効果の制御	65
5.1.2 Mn サイト不純物置換効果	65
5.1.3 単結晶試料による $E$ -type 反強磁性強誘電相の観測	66

5.2 今後の課題 .....	66
参考文献	67
謝辞	70

# 第1章 序論

## 1.1 諸言

磁性と誘電性は物性物理学の中でも最も基本的な性質である。その両者の結合、「磁場による誘電性（誘電率、自発電気分極）の制御」及び「電場による磁性の制御」といった電気磁気効果<sup>\*1</sup>の可能性を最初に提唱したのは P. Curie である<sup>1)</sup>。その後、実験的に 1960 年代にその存在が証明された<sup>2-7)</sup>。しかし、電気磁気効果は物理学の問題としては興味深いものではあったが、応用という観点からはその大きさが小さいこともあり、大きな研究分野として発展はしなかった。しかし、2003 年の T. Kimura らによる  $RMnO_3$  ( $R$  は希土類イオン) における特異な電気磁気結合現象の発見<sup>8)</sup> を発端とし、電気磁気効果の研究は新しい展開を見ることになる。この系では、Mn-O-Mn の結合角の変化により、スピン間の交換相互作用にフラストレーションが生じる結果、非自明な磁気構造が現れる。その磁気構造の発現に伴って、電気分極が発生することが見出された。これは、従来の電気磁気効果のように、結晶構造自体が空間反転対称性をそもそも破っている場合とは異なり、時間反転対称性を破る磁気秩序が空間反転対称性を同時に破るという意味で画期的であった。このように、複数の対称性が秩序によって同時に破れていることをマルチフェロイックと呼んでいる。その後、今日までに世界中でマルチフェロイックの研究が精力的に行われている<sup>9)</sup>。この系での電気磁気効果は非常に大きいため、新規メモリなどの様々な電子デバイスへの応用が期待できる。このため、基礎研究だけでなく、応用の観点からも盛んに研究が行われている。

$RMnO_3$  における巨大電気磁気効果の発見以降、現在では数多くの物質で巨大電気磁気効果が観測されている。その種類は多岐にわたり、「磁場誘起自発電気分極フロップ： $TbMnO_3$ <sup>8)</sup>」「磁場誘起自発電気分極反転： $CoCr_2O_4$ <sup>10)</sup>」「磁場誘起自発電気分極回転： $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ <sup>11)</sup>」など様々な効果が観測されている。近年もっとも有力視されている巨大電気磁気効果のメカニズムは、「非共線的 (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」<sup>12, 13)</sup> である。つまり、非共線的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、非共線的な磁気構造が観測されている。また、このモデル以外にも「Goodenough-Kanamori 則の逆効果による強誘電性発現のモデル」<sup>14-17)</sup> 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。

そこで本研究では、磁性強誘電体である斜方晶  $RMnO_3$  結晶に注目し、その磁性強誘電相の外場制御の制御臨界値の低減を目指し、磁性強誘電相における相競合・相分離や相制御について研究を行うとともに、新規磁気構造による電気磁気効果の発見を目指し単結晶成長とその精密な物性測定を行った。

<sup>\*1</sup>Magnetoelectric Effect: ME 効果



## 第2章 研究背景

### 2.1 強相関電子系における交差相関

物質の性質は、主に電子によって決まる。金属では、自由に動き回ることのできる伝導電子が多数存在する。半導体や絶縁体では、エネルギー・ギャップの下のバンドが完全に電子で詰まり、その上のバンドは(低温では)完全に空である。金属や半導体中の電子は、しばしば相互作用の無い自由電子として扱われる。

しかし、電子は  $-e = -1.6 \times 10^{-19}$  C の負電荷を持ち、互いにクーロン斥力で反発し合いながら運動している。単純金属や半導体では、このクーロン斥力は互いに遮蔽され、無視してもそれほど間違いではない。しかし、 $d$  電子を含む遷移金属化合物、銅酸化物超伝導体や  $f$  電子を含む希土類化合物を中心とする「強相関物質」では、電子間のクーロン相互作用は十分には遮蔽されず、無視できないほど大きな効果を持つ。したがって、電子は自由電子とは程遠く、他の電子と互いに影響し合い、自由に動き回ることにはできない。

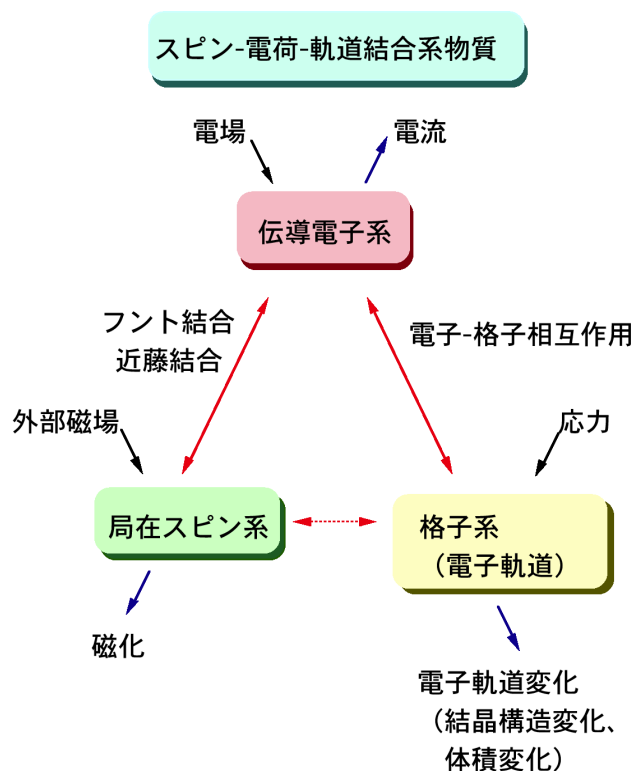


図 2.1: 強相関電子系<sup>18)</sup>

このように、電子間のクーロン相互作用をあらわに考慮しなければならない物質群のことを強相関電子系と呼び、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3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）の制御など自明な結合以外に、磁場による誘電性の制御などといった非自明な結合による交差相関を示すことがある。このような交差相関には必ず逆効果が存在しており、例えば、熱により電位差を生じる Seebeck 効果に対しては、電流により熱冷却が可能な Peltier 効果が存在している。このような逆効果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。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<sup>\*1</sup> 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、近年マルチフェロイック物質と呼ばれ注目を集めている。

以上のような強相関電子系では、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観点から、応用面も含め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誘電性を制御したり、電場により磁性を制御することを指す。電場による磁性の制御を例えて言うとすると、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。

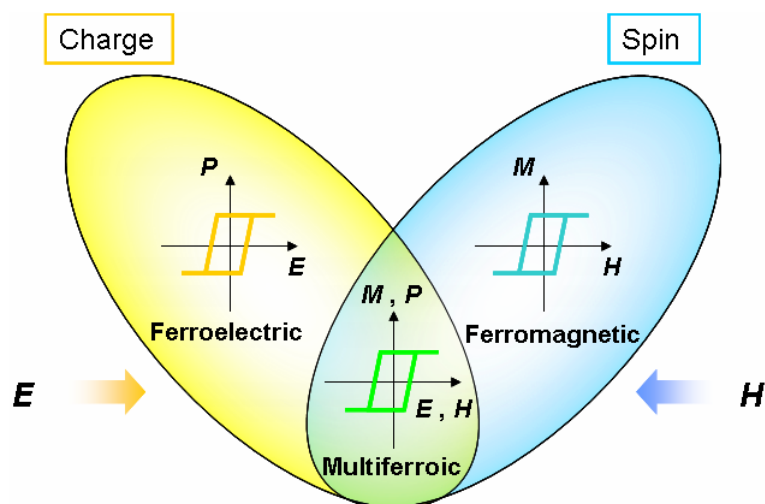


図 2.2: マルチフェロイックにおける電気磁気効果の概念図<sup>19)</sup>

<sup>\*1</sup>Colossal Magnetoresistance Effect: CMR 効果



## 2.2 磁気構造に誘起される強誘電性

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。近年発見されてい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。

ここではその磁気構造が強誘電性（自発電気分極）を発現させるメカニズムについて「Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用<sup>12,13)</sup>によるもの」、「Goodenough-Kanamori 則<sup>14-17)</sup>によるもの」、2つのモデル<sup>20)</sup>について説明する。

### ① Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による強誘電性発現のモデル

「Dzyaloshinskii-Moriya(DM) 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示す。DM 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あるいは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（図 2.3(a) 参照）。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。

この効果の逆効果を考えると、隣り合うスピン間に傾きが生じると陰イオンが変位すると考えることができる。このようにスピン構造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。自発電気分極を発現させるためには、陰イオン同士が同じ方向に変位する必要があり、これを逆 DM 相互作用で実現するためには、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。すなわち、図 2.3(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、隣り合ったスピンを  $S_i, S_j$  とすると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<sup>21)</sup>。

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

後に示す「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は関係なく自発電気分極を発現する。そのため、実際に実験によって調べられている物質もこちらの方が多い。

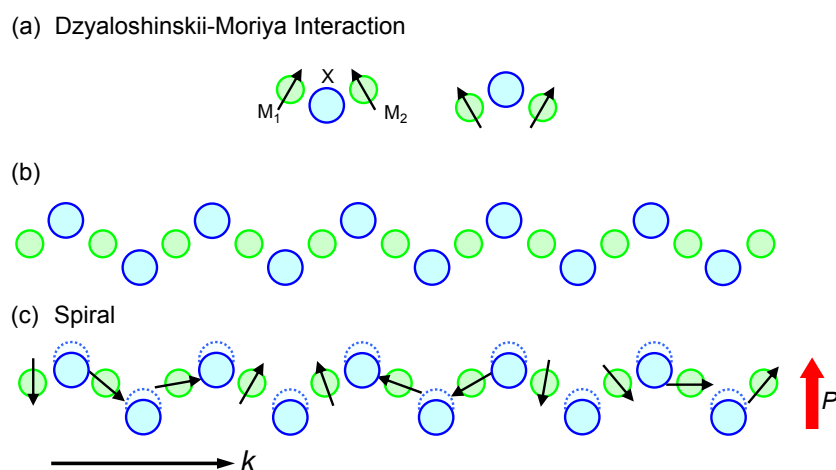


図 2.3: 逆 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用による自発電気分極発現のメカニズム。(a) は Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用を示しており、結合角が  $180^\circ$  からずれることで 2 つのスピンの間に角度が生じる。(b) は自発電気分極を持たない結晶構造を示している。(c) は、スピンの回転軸 (紙面に垂直) と伝播ベクトル  $k$  が垂直な横滑りスパイラル磁性を持つ場合を示している。このような磁気構造では、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果が働き自発電気分極  $P$  が出現する<sup>22)</sup>。

## ② 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(GK) 則」がある。この GK 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  $JS_1 \cdot S_2$  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。図 2.4(a) のように結合角  $M_1$ -X- $M_2$  が  $180^\circ$  に近いが、または  $90^\circ$  に近いかで、 $M_1$  と  $M_2$  のスピン間に働く相互作用の符号が変化する<sup>\*2</sup>。

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- $M_2$  が変化すると考えることができる。これによって反転対称性を破るとき、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 (commensurate) 波数である必要がある。不整合 (incommensurate) 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 2.4(b) のような結晶構造を持っている物質<sup>\*3</sup> に、図 2.4(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 2.4(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<sup>\*4</sup> のみ強誘電性を発現する。

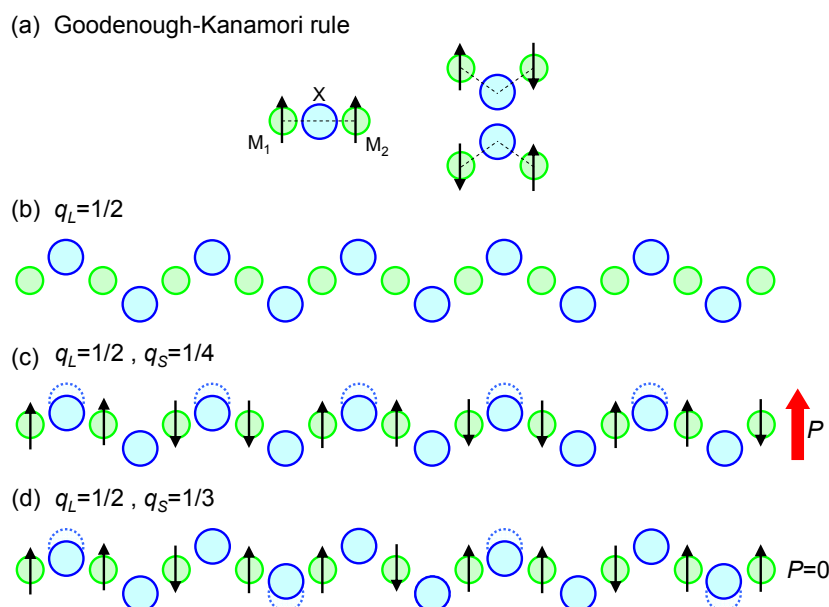


図 2.4: 逆 Goodenough-Kanamori 則による自発電気分極発現のメカニズム。

(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、 $1/4$  の場合 (c)、 $1/3$  の場合 (d) を示している。変位前の X の位置を点線で示した<sup>22)</sup>。

<sup>\*2</sup>  $RMnO_3$  では、Mn-O-Mn の結合角が変化することで図 2.4(a) のようにスピン間に働く相互作用の符号が変化する。

<sup>\*3</sup> ペロブスカイト型 Mn 酸化物はこのような構造を持っている (水平右方向が  $[110]$  になる)。

<sup>\*4</sup> 原子変位を打ち消さないような格子とスピンの変調が必要。

## 2.3 マルチフェロイックにおける最近の研究

(反)強磁性、(反)強誘電性、強弾性などを2つ以上同時に示す物質群を「マルチフェロイック」と呼んでいる。この物質群では複数の性質が相関を持つことで交差相関を示すことが期待できることから、基礎研究のみならず応用の観点からも注目を集めている。その中でも、磁性と誘電性との結合を持つ物質における電気磁気効果が現在盛んに研究され、様々な現象が観測されている。

電気磁気効果の研究の歴史は古く、1984年にP. Curieによってその概念が提唱され<sup>1)</sup>、1960年には $\text{Cr}_2\text{O}_3$ において線形の電気磁気応答が実験的に観測されていた<sup>2,3)</sup>。しかし線形電気磁気効果の大きさは、その上限が磁化率と誘電率の積の平方根になることが理論的に証明されており<sup>23)</sup>、実験的に観測された大きさも非常に小さかったため、産業応用的視点で注目されることは無かった。ところが最近、マンガン酸化物 $\text{RMnO}_3$ や $\text{RMn}_2\text{O}_5$ において、非線形な応答を示す巨大な電気磁気効果が発見された。中でも、 $\text{TbMnO}_3$ における電気分極の向きが磁場印加により $90^\circ$ 回転する<sup>8)</sup>現象や、 $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ における磁場による電気分極反転<sup>24)</sup>という、これまでにない新しい電気磁気応答は、電気(磁気)的書き込み-磁気(電気)的読み出し記録素子の可能性に繋がるとして、大きな注目を集めている。これらの発見を契機に、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ <sup>10)</sup>、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ <sup>25)</sup>、 $\text{MnWO}_4$ <sup>26)</sup>、 $\text{LiNiPO}_4$ <sup>27)</sup>、 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ <sup>28)</sup>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。このような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。これらは、磁気フラストレーションに起因した長周期磁気秩序という共通した磁氣的性質を持つ。磁気構造も含めた微視的磁性の詳細は古くから知られていたが、現在は反強磁性と強誘電性を併せ持つマルチフェロイック物質という新たな観点での研究が精力的に行われている<sup>29)</sup>。

この章では、マルチフェロイック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 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$

ここでは、磁場による自発電気分極の反転が観測された $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ <sup>10)</sup>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もちながら、同時に強磁性を示す物質として注目を集めている。

$\text{CoCr}_2\text{O}_4$ は、図2.5(a)に示されるようなスピネル構造を持っている。スピネルのBサイトにいる $\text{Cr}^{3+}$ イオンのスピン( $S = 3/2$ )はいわゆるパイロクロア格子と呼ばれる幾何学的構造のためフラストレーション効果を受けるが、一方でAサイトの $\text{Co}^{2+}$ イオンのスピン( $S = 3/2$ )との交換相互作用による分子場を受け、この結果、図2.5(b)に示したようなコニカル磁気構造が実現している。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、強誘電性を示すと考えられ、同時に強磁性成分も持ち合わせているので、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ は新しい強磁性強誘電体<sup>\*5)</sup>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2.5(d)のようにそれぞれ直交している。

\*5)  $\text{RMnO}_3$ は、強磁性成分を持っていないが $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ は強磁性成分を持っているので、 $\text{RMnO}_3$ とは違った磁場効果が期待できる。

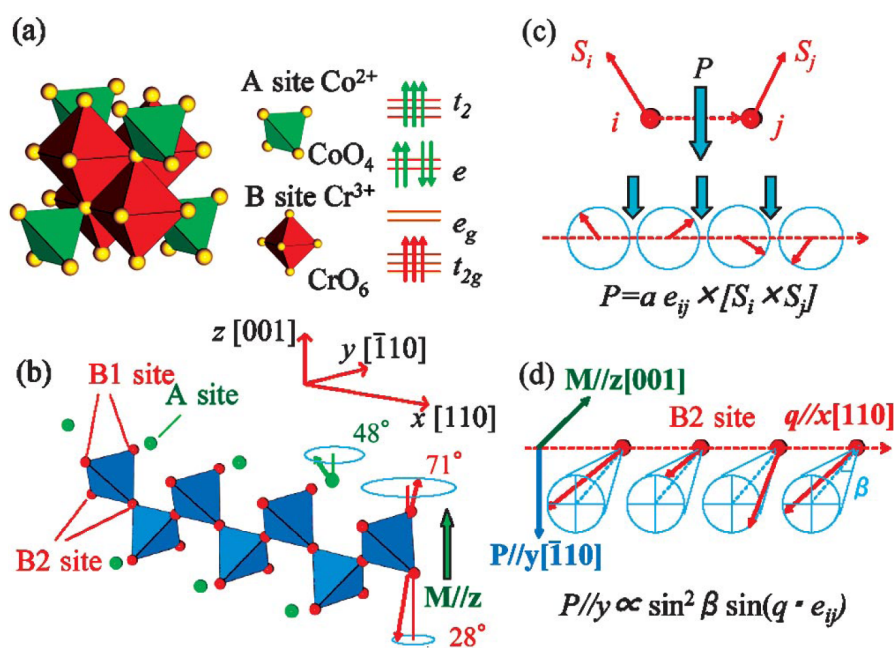


図 2.5:  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  における磁気構造と自発電気分極。図はそれぞれ、結晶構造と  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  の電子状態 (a)、磁気状態 (b)、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による強誘電性発現のモデル (c) 及び磁化  $M$ 、自発電気分極  $P$ 、磁気伝播ベクトル  $q$  の関係 (d) を示している<sup>10)</sup>。

$\text{CoCr}_2\text{O}_4$  は、図 2.6(a) に示したように、 $T_C = 93 \text{ K}$  で磁化が立ち上がりフェリ磁性状態に転移する。その後、不整合 (incommensurate) コニカル磁性転移温度  $T_S = 26 \text{ K}$ 、lock-in 転移<sup>\*6</sup>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 2.6(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、この物質では強磁性と強誘電性を同時に示すことから焦電流測定<sup>\*7</sup> 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 ( $H_c \parallel z, 0.01 \text{ T}$ ) と電場 ( $E_c \parallel y, 400 \text{ kV/m}$ ) を同時に印加しながら温度を下げていく<sup>\*8</sup>。その後、低温で磁場・電場を切り、昇温過程 (20 K/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 2.6(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非常に小さいことがわかる<sup>\*9</sup>。この実験結果から、コニカル磁気構造から強誘電性が発現することがわかる。

\*6 不整合相から整合相への磁気転移。

\*7 自発電気分極の大きさを見積もるための測定 (3.3.2 節参照)。

\*8 ME cooling と呼ぶ。通常の焦電流測定は電場のみ印加してポーリングを行う。

\*9  $\text{BaTiO}_3$  と比べ 5 桁程度、 $\text{RMnO}_3$  や  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  と比べると 2 ~ 3 桁程度小さい。

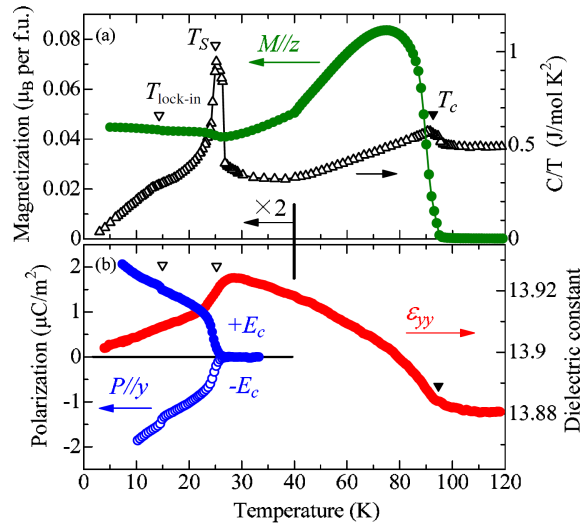


図 2.6:  $CoCr_2O_4$  における磁化、比熱 (a) 及び自発電気分極、誘電率 (b) の温度依存性<sup>10)</sup>。

このようなコニカル磁気構造起源のマルチフェロイックの重要な特徴は、 $M$  と  $P$  のドメイン構造<sup>\*10</sup>が結合を起こすことである。図 2.7 には (a) 通常の磁化曲線と (b) 磁場による分極変化を比較して示した。 $c$  軸方向にかけた磁場を正負に走査すると、 $M$  は通常の強磁性体と同様のヒステリシスを伴った正負の変化を示す。一方、 $P$  の磁場変化も、 $E_c$  の極性のプラスから出発してもマイナスから出発しても、いずれの場合にも磁場走査による  $M$  の反転と同時に  $P$  が反転するのである。

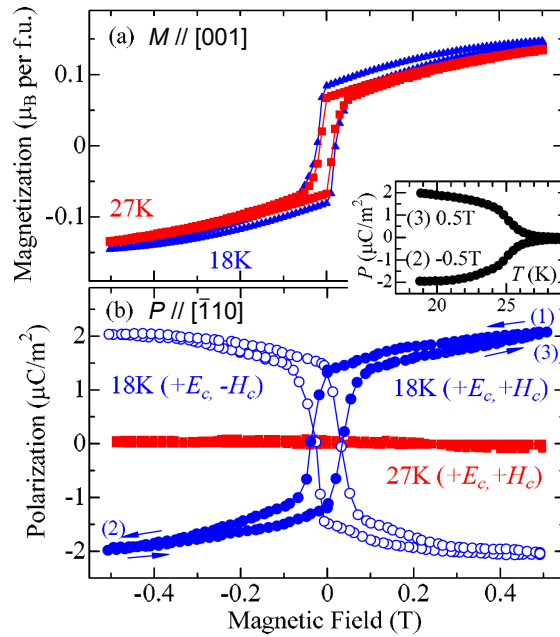


図 2.7:  $CoCr_2O_4$  における磁化 (a) 及び自発電気分極 (b) の磁場依存性<sup>10)</sup>。

\*10あるいは正確にはそれらのドメイン壁 (Domain wall: DW)。

これは磁化  $M$ 、自発電気分極  $P$ 、トロイダルモーメント  $T^{*11}$  の関係が図 2.8(a) に示したように磁場によって変わっていくためだと考えられる。つまり  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  では、強磁性成分を持っているためにトロイダルモーメント  $T$  が保存されるので、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ることができる。実際に  $[001]$  方向の磁場を正負に走査して  $M$  の極性を繰り返し反転させても、 $P$  はその絶対値が減衰することなく、そのたびに極性を反転させる (図 2.8(b) 参照)。

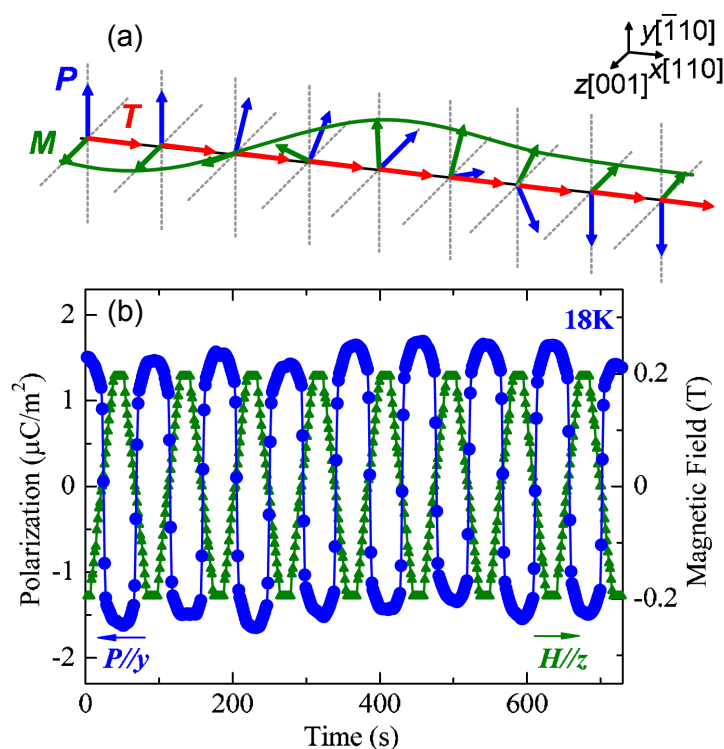


図 2.8: 磁化  $M$ 、自発電気分極  $P$ 、トロイダルモーメント  $T$  の関係と磁場反転による変化 (a)、及び 18 K における磁場誘起自発電気分極反転 (b)<sup>10)</sup>。

<sup>\*11</sup> $T \propto P \times M$  で定義される保存量。

### 2.3.2 $RMnO_3$

斜方晶  $RMnO_3$  ( $R$  は希土類イオン) は超巨大磁気抵抗 (CMR) 効果を示すペロブスカイト型 Mn 酸化物系の母体結晶でもあるが、その良く知られた物質群の一部は、基底状態が強誘電性を示す<sup>8)</sup>。 $RMnO_3$  の  $Mn^{3+}$  イオンは  $3d^4$  の電子配置を持ち、3 個の電子は  $t_{2g}$  軌道 (3 重縮退) に、1 個の電子は  $e_g$  軌道 (2 重縮退) にフント則によりすべてスピンの向きをそろえて収容される ( $S = 2$ )。 $e_g$  軌道の電子には軌道自由度が存在し、 $RMnO_3$  では図 2.9 に示すように棒状の軌道形を持つ  $3x^2 - r^2$  軌道電子と  $3y^2 - r^2$  軌道電子が  $ab$  面内では交互に整列し、また  $c$  軸方向では同じ軌道が積層する軌道整列状態を示す<sup>\*12</sup>。このため、面内の最近接 Mn スピン間には強磁性相互作用  $J_1$  が、また  $c$  軸方向には反強磁性相互作用  $J_c$  が働く。 $R = La$  ( $LaMnO_3$ ) 系で、層状反強磁性構造 ( $A$ -type 反強磁性) が現れるのはこのためである。しかし、Tb や Dy など、ペロブスカイトの  $R$  サイトのイオン半径を小さくしていく<sup>\*13</sup>と、ペロブスカイト構造の斜方晶歪みが大きくなり、このため斜方晶  $b$  軸方向の次近接の反強磁性相互作用  $J_2$  が強くなっている。 $J_1$  と  $J_2$  は競合してスピン系にはフラストレーションが生じるので、この結果、スピンは  $b$  軸方向に不整合波数 ( $q$ ) を持つスピン秩序が形成される<sup>30)</sup>。

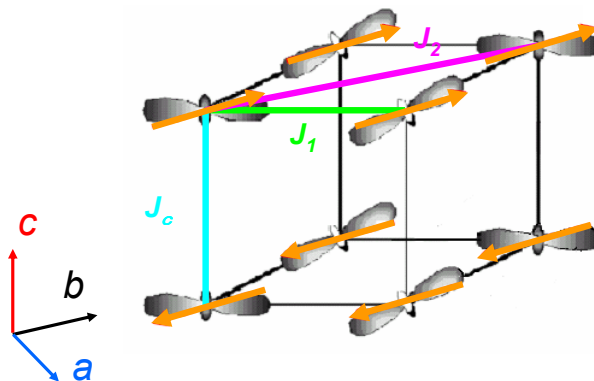


図 2.9: ペロブスカイトの Mn が作る基本格子上での  $3d$  電子の軌道 ( $e_g$  軌道) の整列、及び競合するスピン交換相互作用  $J_1$  (強磁性的)・ $J_2$  (反強磁性的)。

斜方晶  $RMnO_3$  は、図 2.10 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  $MnO_6$  八面体ユニットがその  $O^{2-}$  イオンを角共有することで三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 2.10 のように Mn-O-Mn ボンド角が  $180^\circ$  よりも小さくなり、斜方晶歪み ( $GdFeO_3$  型歪み) をを持ったペロブスカイト型構造 (斜方晶  $Pbnm$ ) になる。

\*12 軌道整列転移温度は室温よりはるか高く、1000 K 程度である (図 2.11 参照)。

\*13 ランタノイドでは、原子番号を大きくしていくとイオン半径が小さくなる (ランタノイド収縮)。



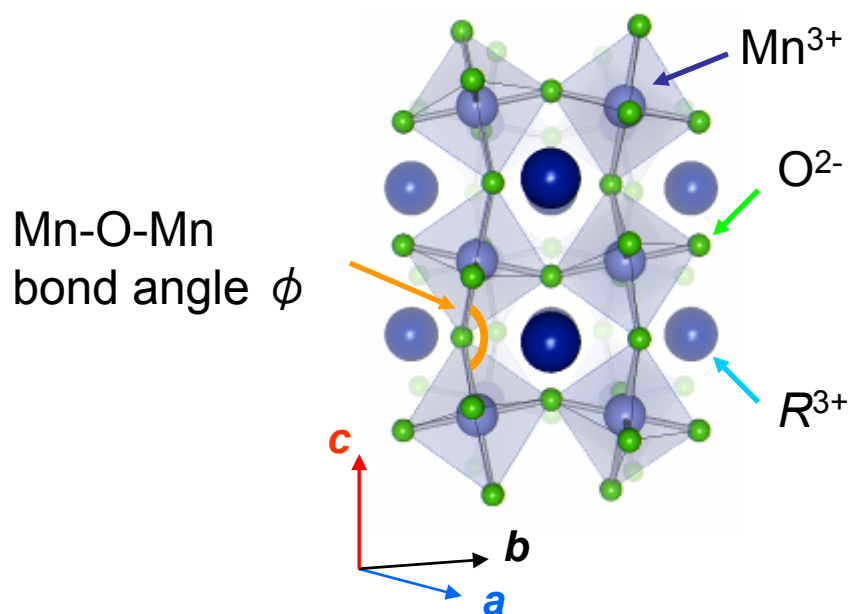


図 2.10:  $RMnO_3$  の結晶構造 (斜方晶  $Pbnm$ )

この系では、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 ( $R$  サイト) と物性の関係について示す。

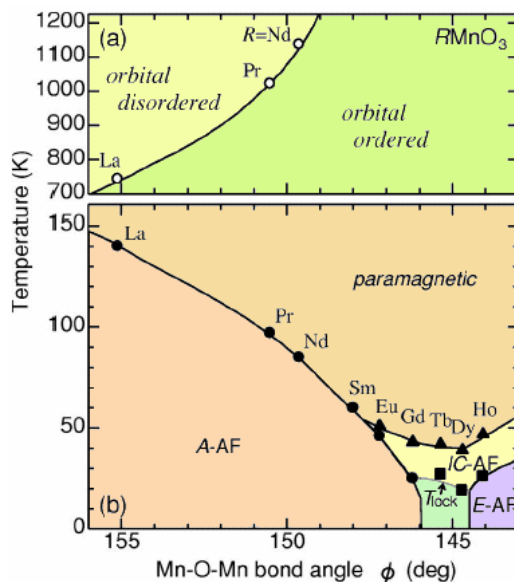


図 2.11:  $RMnO_3$  における Mn-O-Mn ボンド角に対する磁気・軌道相図<sup>30)</sup>

斜方晶  $R\text{MnO}_3$  における軌道秩序及び磁気構造の Mn-O-Mn ボンド角  $\phi$  依存性が明らかにされている<sup>30)</sup>。Mn-O-Mn ボンド角  $\phi$  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  $\phi$  は減少していく。この Mn-O-Mn ボンド角の減少により  $\text{MnO}_6$  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 ( $J_1, J_2$ ) が増大している。この磁気フラストレーションの増大により、磁気秩序が  $A$ -type 反強磁性からスパイラル反強磁性、 $E$ -type 反強磁性へと変化していく。 $\text{TbMnO}_3$ 、 $\text{DyMnO}_3$  では不整合共線の正弦波反強磁性相 ( $IC$ -AF) からスパイラル反強磁性相へ転移<sup>\*14</sup>することで強誘電性を示すようになる<sup>31)</sup>。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<sup>8)</sup>。

### TbMnO<sub>3</sub>

$R = \text{Tb}$  ( $\text{TbMnO}_3$ ) では、図 2.12 の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。

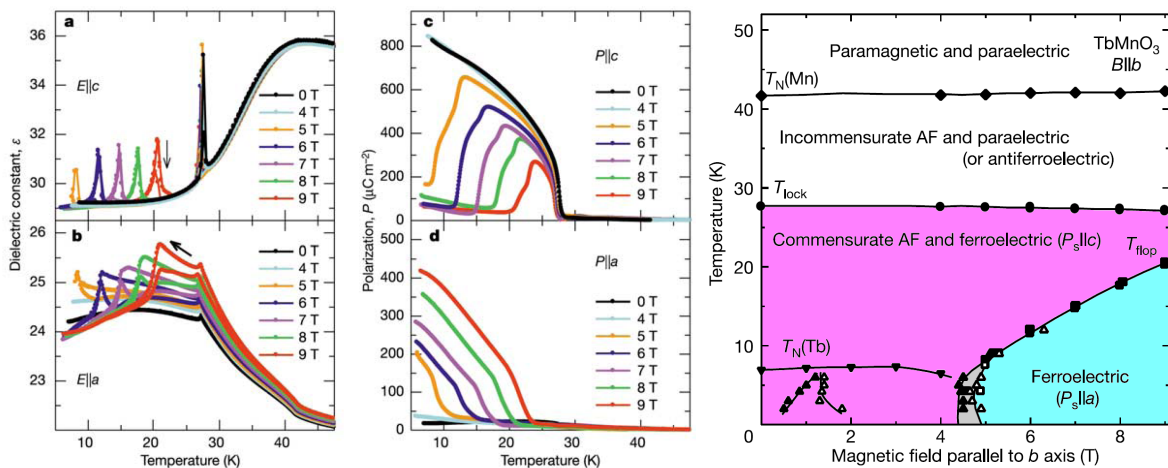


図 2.12:  $\text{TbMnO}_3$  における  $b$  軸方向に外部磁場を印加したときの  $a$  軸及び  $c$  軸方向の誘電率の温度依存性 (左, a, b)、 $a$  軸及び  $c$  軸方向の自発電気分極の温度依存性 (中, c, d)、電気磁気相図 (右)<sup>8)</sup>。

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、 $\text{TbMnO}_3$  では磁気秩序が強誘電性を誘起していると考えられている。実際に  $\text{TbMnO}_3$  においては強誘電相においてスパイラル磁気構造<sup>\*15</sup>を持つことが確認されている (図 2.13 参照)<sup>32)</sup>。

\*14 図 2.11 では  $T_{\text{lock}}$  となっているが、実際は lock-in 転移 (不整合-整合転移) ではなく、スパイラル反強磁性への転移であることが分かっている。

\*15 スパイラル磁気構造による強誘電性発現のメカニズム (DM 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。また図 2.12 (右) では整合反強磁性 (commensurate AF) となっているが、正しくは不整合反強磁性 (incommensurate AF) であることが明らかにされている。逆 DM 相互作用では整合性 (commensurability) は重要ではない。

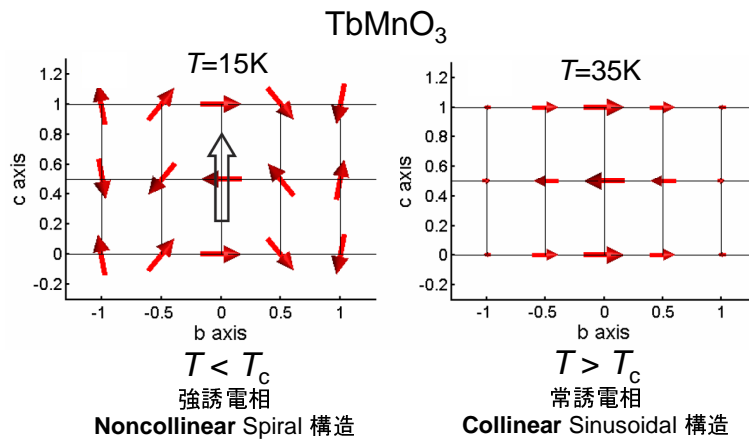


図 2.13: TbMnO<sub>3</sub> の強誘電相における非共線のスパイラル磁気構造 (左)、常誘電相における共線的正弦波反強磁性構造 (右)<sup>32</sup>。

### Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

また、Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> における研究により、強誘電性発現に重要なのは非共線的な磁気構造 (スパイラル磁気構造) の非共線性、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 (commensurability) は重要ではないことが明らかにされている (図 2.14 参照)。

以上のように、斜方晶 *RMnO<sub>3</sub>* 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による非共線的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ている。

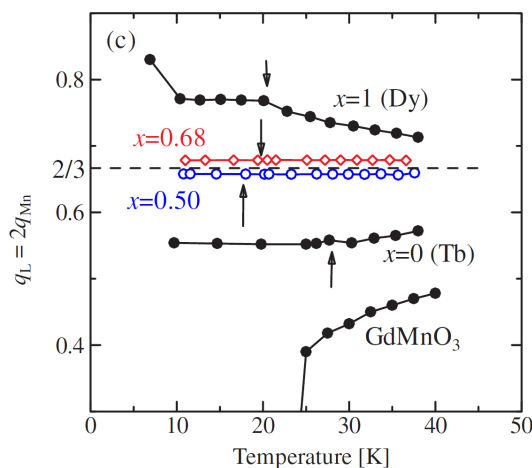


図 2.14: 斜方晶 *RMnO<sub>3</sub>* 結晶の格子変調波数ベクトル  $q_L (=2q_{\text{Mn}}$ : 磁気変調波数) の温度依存性<sup>33</sup>。GdMnO<sub>3</sub> 以外は、強誘電転移温度を矢印で示しており、それ以下の温度では強誘電性を示す。Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>  $x = 0.50, 0.68$  では、温度による  $q_L$  の変化が見られていない。これより強誘電転移と  $q_L$  (格子整合性) の間には強い相関がないことがわかる。

$\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ 

また、斜方晶  $\text{RMnO}_3$  では、 $R$  サイトの平均イオン半径が重要であると同時に、 $R^{3+}$  イオンの持つ  $4f$  磁気モーメントが電気磁気特性に大きな影響を与えていることがわかっている。図 2.15 に示すように、 $4f$  磁気モーメントの影響を排除<sup>\*16</sup>した  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  では、ゼロ磁場下で 23 K から 25 K では  $c$  軸方向の自発電気分極 ( $P_c$ )、23 K 以下では  $a$  軸方向の自発電気分極 ( $P_a$ ) を持つ強誘電相が観測されている<sup>34</sup>。この系では、 $R$  サイトの平均イオン半径は  $\text{Tb}^{3+}$  と等しくなるように組成比を制御している。希土類  $4f$  磁気モーメントの影響を排除することによって、 $\text{TbMnO}_3$  とは基底状態が異なることがわかる。この系では、 $a$  軸方向に磁場を印加していくと、 $P_a$  が消失し (図 2.15(b))、 $c$  軸方向に  $P_c$  が発現する (図 2.15(e))。このことから、 $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  では自発電気分極を磁場によって制御することが可能であることがわかる。

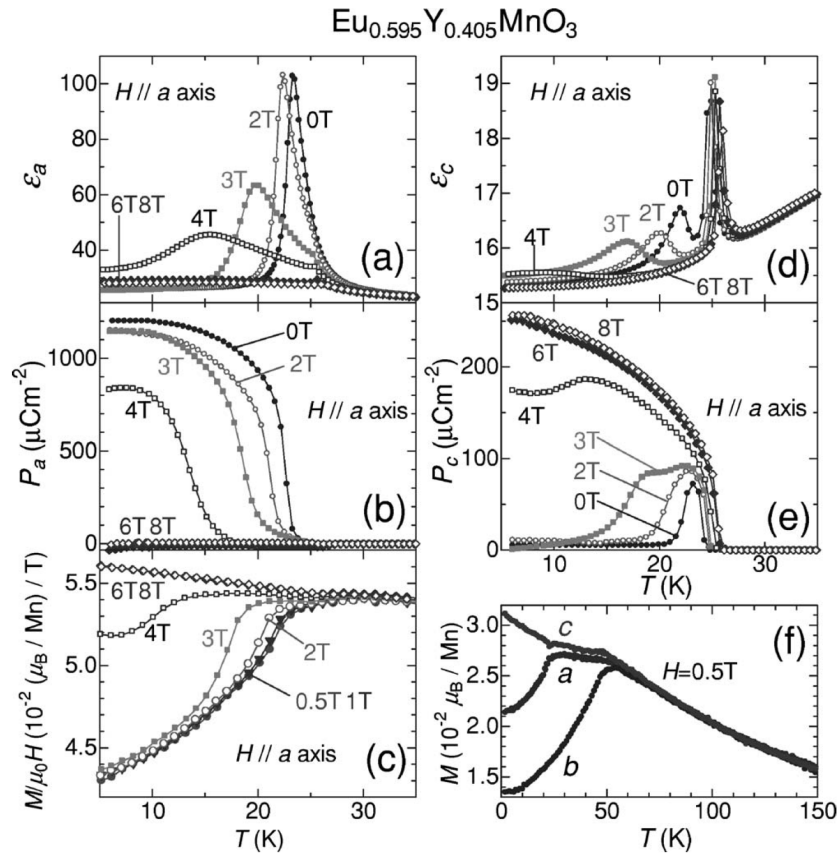


図 2.15:  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  におけるゼロ磁場及び磁場印加時の誘電率、自発電気分極、磁化の温度依存性<sup>34</sup>。

\*16  $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ :  $J = 0$ ,  $\text{Y}^{3+}$ :  $4f$  電子無し



### $E$ -type 反強磁性による強誘電性の発現

斜方晶  $RMnO_3$  では、斜方晶歪みをより大きくすることによって ( $R = \text{Ho} - \text{Lu}, \text{Y}$ )、基底状態がスパイラル反強磁性相から共線的な  $E$ -type 反強磁性相へ変化する。斜方晶  $RMnO_3$  における  $E$ -type 反強磁性相は、Goodenough-Kanamori 則の逆効果によって強誘電性を誘起すると考えられている<sup>37,38)</sup> (2.2 節参照)。図 2.17 に斜方晶  $RMnO_3$  における  $E$ -type 反強磁性による強誘電性発現の概念図を示す。

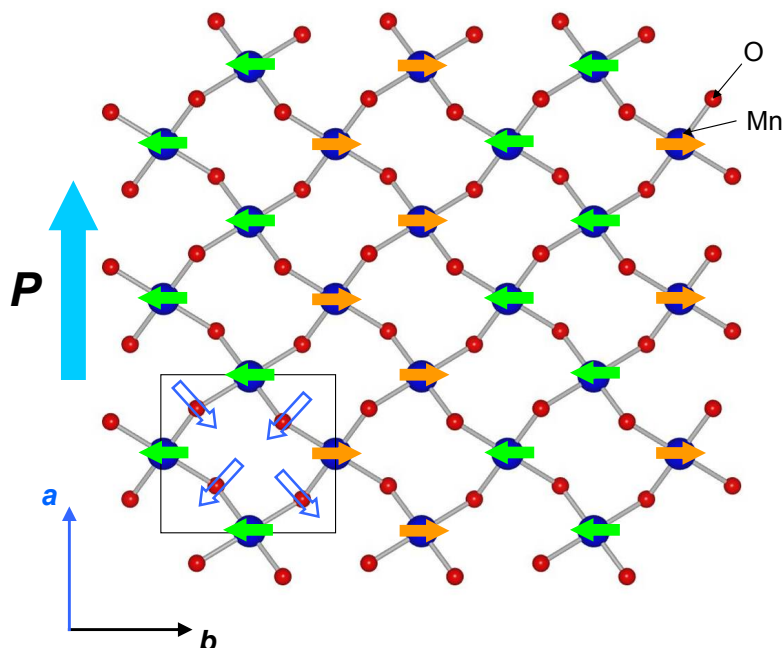


図 2.17: 斜方晶  $RMnO_3$  における  $E$ -type 反強磁性による強誘電性発現のモデル。Mn 上の矢印はスピンの向きを、O 上の青い矢印は O の変位方向を表している。また四角で囲んだ部分は  $ab$  面内の格子の単位胞を表している。

$E$ -type 反強磁性相が現れることによって、Mn のスピンの強磁性的にジグザグに揃ったチェーンを  $a$  軸方向に形成する<sup>37)</sup>。このとき、 $ab$  面内の格子の単位胞<sup>\*17</sup>に注目すると、強磁性的な相関を持ったスピンの数が 3 つ、それらと反強磁性的な相関を持ったスピンの数が 1 つ存在している。Goodenough-Kanamori 則の逆効果を考えると、隣り合う Mn のスピン同士が強磁性的な場合は Mn-O-Mn の結合角は  $180^\circ$ 、反強磁性的な場合は  $90^\circ$  が安定となる。そのため、Mn-O-Mn の結合角は青い矢印のように変位する。このような変位が系全体に一樣に起こることによって、自発電気分極  $P$  が  $a$  軸方向に発現することになる。

実際に、斜方晶  $RMnO_3$  における  $E$ -type 反強磁性による強誘電性の発現は実験的にも観測されている<sup>38)</sup>。図 2.18 に、斜方晶  $RMnO_3$  の多結晶試料による電気磁気相図と自発電気分極を示す。上段 (a) は希土類  $4f$  モーメントを有している試料での電気磁気相図、中段 (b) は希土類  $4f$  モーメントを排した試料での電気磁気相図、下段 (c) は希土類  $4f$  モーメントを排した試料の 2 K での自発電気分極の値を示したものである。

\*17 スピン格子の単位胞は格子の単位胞の  $1 \times 2 \times 1$  倍。

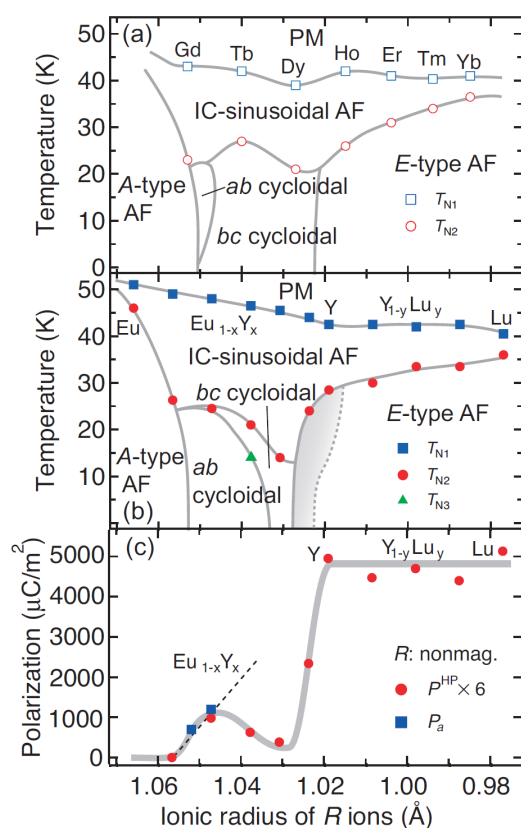


図 2.18: 斜方晶  $RMnO_3$  (多結晶試料) の電気磁気相図 ((a) 及び (b))、及び 2 K における自発電気分極値 (c)<sup>38)</sup>。

斜方晶  $RMnO_3$  では、 $R$  サイトのイオン半径を小さくすることによって斜方晶歪みが増大していくが、歪みが大きくなることで六方晶が比較的安定となる<sup>\*18)</sup>。六方晶ではペロブスカイト型構造をとらず、磁場による自発電気分極フロップなどの興味深い電気磁気効果は発現しない<sup>\*19)</sup>。図 2.18 に示した実験では、比較的六方晶が安定な組成では特別な作製方法をとっている。六方晶の単結晶試料をまず作製し、その試料に 1050 ~ 1100 で 5.5 GPa の高圧処理を施すことによって、同一組成内による  $P$  の値のばらつき等の無い良質な斜方晶の多結晶試料の作製に成功している<sup>38)</sup>。このように、 $E$ -type 反強磁性による強誘電性が発現する多結晶試料の作製は報告されているが、単結晶試料における  $E$ -type 反強磁性による強誘電性の発現は未だ報告はなされていない。図 2.18(c) に示した多結晶試料の電気分極の値は、単結晶試料と多結晶試料との電気分極値の比を考慮し、6 倍した値<sup>\*20)</sup>となっている。 $E$ -type 反強磁性によって強誘電性を示している範囲では電気分極の値がスパイラル磁気構造により強誘電性が発現している範囲での値よりもより大きな値 (5000  $\mu\text{C}/\text{m}^2$  程度) を示しており<sup>\*21)</sup>、理論的予測と矛盾しない<sup>37)</sup>。

<sup>\*18)</sup>  $4f$  モーメントを有する場合は  $\text{Dy}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 0.1$ )、排した場合は  $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 0.5$ ) において、斜方晶単相ではなく六方晶の相が混在してしまう。本研究では斜方晶単相の  $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 0.5$ ) の単結晶試料の作製に成功している。単結晶作製方法については 3.1 節参照。

<sup>\*19)</sup> 六方晶  $RMnO_3$  もマルチフェロイック物質であるため、別の観点から研究が盛んに行われている。

<sup>\*20)</sup>  $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  ( $x \leq 0.5$ ) の領域で単結晶及び多結晶試料を作製し、両者の電気分極値の比を見積もっている。

<sup>\*21)</sup> このときのポーリング電場は 800 kV/m である。

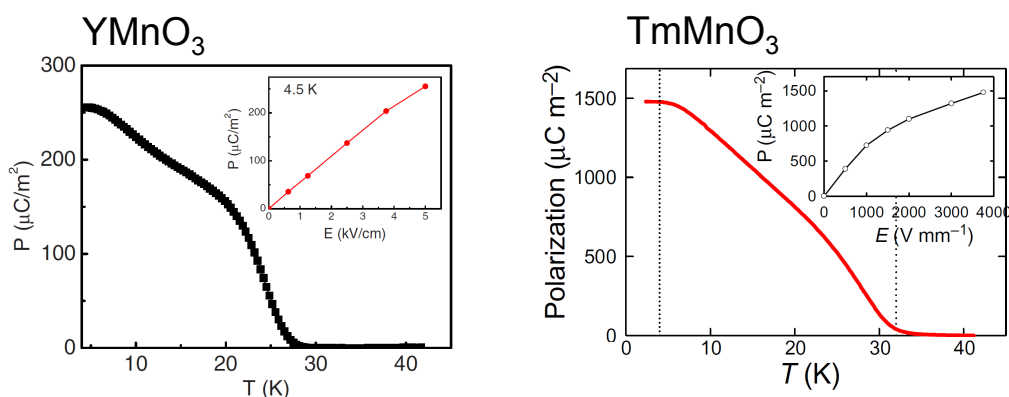


図 2.19: 斜方晶多結晶  $\text{YMnO}_3$  (左)<sup>39)</sup>、 $\text{TmMnO}_3$  (右)<sup>40)</sup> の自発電気分極の温度依存性 (全体図) 及びポーリング電場依存性 (挿入図)。

また、 $E$ -type 反強磁性によって強誘電性が発現するものでは、電気分極の値がポーリング電場の強弱によって変化することが報告されている<sup>\*22</sup>。スパイラル磁気構造による強誘電性の場合には 100 kV/m 程度のポーリング電場で電気分極が飽和する (全ての分極が揃え切った状態)。一方、図 2.19 に示したように、 $E$ -type 反強磁性によって誘起された自発電気分極は、 $\text{YMnO}_3$  では 500 kV/m、 $\text{TmMnO}_3$  では 4000 kV/m のポーリング電場に対しても電気分極は飽和していない (分極が揃え切っていない状態) ことが分かる。このように、強誘電性を発現する基底状態が異なることによって、自発電気分極などのマクロな性質に違いが現れることが分かる。

### 2.3.3 $\text{CuFeO}_2$ における不純物置換効果

マルチフェロイック物質における不純物置換の効果を示した実験が過去にいくつかの報告がなされている。ここでは  $\text{CuFeO}_2$  における  $\text{Al}^{3+}$  置換について説明する。

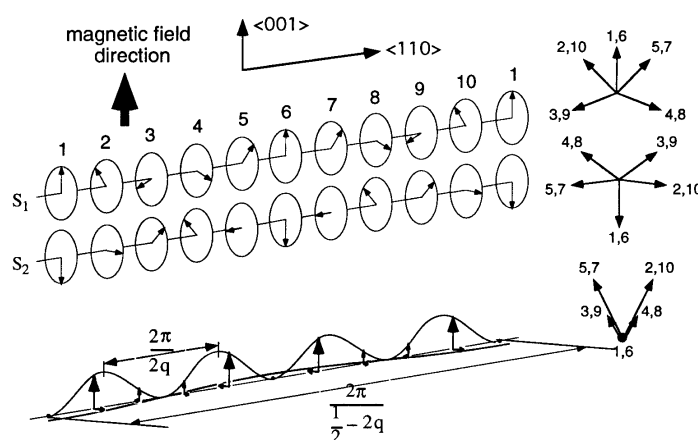


図 2.20:  $\text{CuFeO}_2$  の強誘電相における磁気構造の概念図<sup>41)</sup>。

\*22 この電気分極のポーリング電場依存性は単結晶試料と多結晶試料による違いではないことが本研究で解明された (4.3 節参照)。



$\text{CuFeO}_2$  は、磁性を担う  $S = 5/2$  の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンが三角格子のレイヤーを組む典型的なフラストレーション系として知られており、磁場下で現れる図 2.20 に示すようなプロパーな螺旋磁気構造において、実際に自発電気分極の存在が報告されていた<sup>42)</sup>。この強誘電相は、特殊な磁気対称性（プロパー螺旋磁気構造）と結晶対称性（三角格子が積層した菱面体晶）を併せ持つことによって空間対称性を破っている。

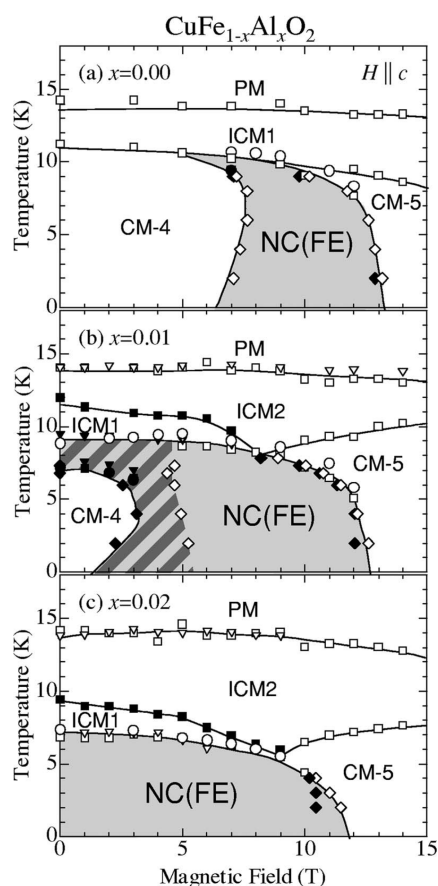


図 2.21:  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.00$ (a),  $x = 0.01$ (b),  $x = 0.02$ (c)) における  $c$  軸磁場印加時における磁気相図。それぞれの点は、電気分極 (○)、誘電率 (▽)、磁化の温度依存性 (□)、磁化の磁場依存性 (◇) の測定によるものを示している。灰色の領域において自発電気分極が発現している<sup>43)</sup>。

この  $\text{Fe}^{3+}$  サイトを非磁性不純物で置換した  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  では、 $\text{Al}^{3+}$  を 2% ドープした試料において、ゼロ磁場から自発電気分極が現れている。各組成についての磁気相図を図 2.21 に示す。いずれの場合も、この自発電気分極は、非共線的な磁気相 (NC) においてのみ発現する。5 T 以上の磁場下で観測された強誘電相が、 $\text{Al}^{3+}$  ドープによってゼロ磁場で観測された。

このような、わずかな不純物ドーピングに対する磁気相図の劇的な変化は、磁場と同じく、不純物ドーピングが試料内のフラストレーションを大きく変化させることを意味している。またこの結果は、他のフラストレーションした磁性体に対しても、不純物ドーピングがその電気磁気特性に大きく影響を及ぼす可能性を示唆している。

## 2.4 本研究の目的

ここに紹介した以外の物質でも、数多くの物質で巨大な電気磁気効果は観測されており、現在でも盛んに研究が行われている。本研究では、現在のマルチフェロイクス研究のきっかけになった  $\text{TbMnO}_3$  を含む斜方晶  $\text{RMnO}_3$  結晶に注目した。斜方晶  $\text{RMnO}_3$  結晶における巨大電気磁気効果のメカニズムを明らかにし、今後、新規なマルチフェロイック物質群を開拓していく上での研究指針を明らかにすることを主眼におき研究を行った。

### 希土類 $4f$ 磁気モーメントによる巨大電気磁気効果の制御

前述したように、斜方晶  $\text{RMnO}_3$  結晶では、 $R^{3+}$  イオンの持つ  $4f$  磁気モーメントが磁性強誘電相の持つ電気磁気特性に大きな影響を与えている。我々は今まで、 $4f$  磁気モーメントのキャラクターの違い（異方的あるいは等方的）を制御して希土類  $4f$  磁気モーメントの影響を調べた<sup>44, 45)</sup>。本研究では  $4f$  磁気モーメントのキャラクターとその濃度を精密に制御し、斜方晶  $\text{RMnO}_3$  結晶では希土類  $4f$  磁気モーメントがどのような影響を持ち、その影響をどのように相制御に活用できるかを詳細に調べた。

### Mn サイト不純物置換効果

斜方晶  $\text{RMnO}_3$  結晶における自発電気分極制御は数 T 以上の高磁場でのみ観測されている (2.3.2 節参照)。そこで本研究では電子デバイスなどへの応用上の観点から、自発電気分極フロップを誘起する臨界磁場の低減を目指した。その方法として、斜方晶  $\text{RMnO}_3$  結晶において Mn サイトを不純物 ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) で置換し、結晶格子に乱れを導入した (2.3.3 節参照)。

### 単結晶試料による $E$ -type 反強磁性強誘電相の観測

$\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$  は  $y$  の変化に対して図 2.16 のような電気磁気相図 (単結晶試料) を示す。 $y$  を増加させると ( $0.4 < y \leq 0.5$ )、 $P_c$  相がより発達し、その温度領域が広がっていく。しかし、 $P_c$  が発現する温度領域は  $P_a$  に比べ狭く、電気分極の値も微小なものである。 $P_a$  相と  $P_c$  相の関係を明らかにするには、 $P_c$  の値を増加させ、その温度領域を広げることが必要である。また、より  $y$  を増加させることによって斜方晶歪みが増大し、 $E$ -type 反強磁性強誘電相が発現することが期待できる。多結晶試料での観測はすでに行われているが<sup>38)</sup>、単結晶試料での  $E$ -type 反強磁性強誘電相は観測されていない (2.3.2 節参照)。単結晶試料で異方性を考慮した実験を行うことで、より詳細な電気磁気特性を知ることができる。そこで本研究では、 $P_c$  相が発達すると予想され、斜方晶歪みが増大する  $\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$  ( $y > 0.5$ ) において、斜方晶単相の単結晶の作製及びその物性の精密な測定を試みた。

# 第3章 実験方法

## 3.1 単結晶作製

本研究に使用した斜方晶  $R\text{MnO}_3$  結晶は、全て浮遊帯域溶融法<sup>\*1</sup> によって結晶成長させた単結晶試料である。単結晶試料の典型的な作製手順を図 3.1(a)、仮焼及び本焼の反応条件を図 3.1(b) 及び (c) に、また単結晶作製条件を表 3.1 に示す。

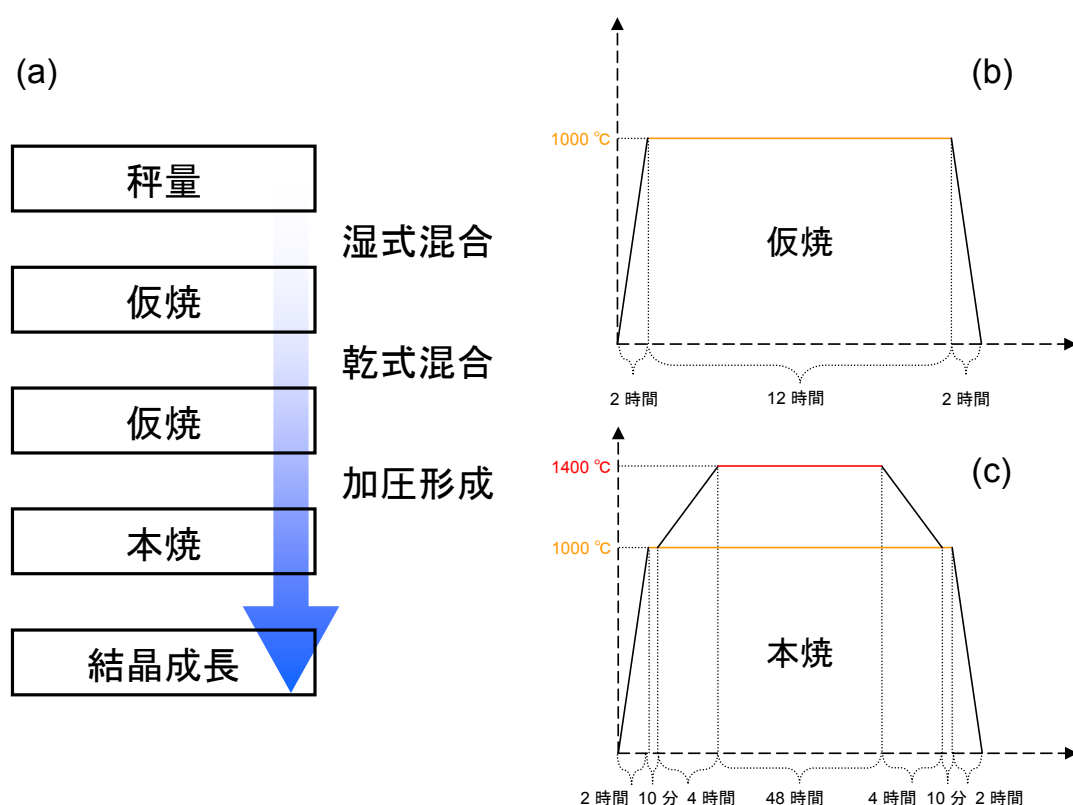


図 3.1: 単結晶作製の流れ (a)、及び仮焼 (b) と本焼 (c) のシーケンス。

### ① 秤量及び混合

純度 99.9 % の  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  など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、原料粉末がよく混ざり合うようにエタノールを使用した湿式混合法を用い、20 ~ 30 分混ぜ続けることで各原料 (各元素) が均一になるように原料混合粉末を作製した。

<sup>\*1</sup>FZ 法: Floating Zone method

## ② 仮焼

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。また原料粉末を十分均一に反応させるため、この仮焼は 2 回に分けて行い、仮焼と仮焼の間に行う混合はエタノールを用いない乾式混合法で行った。

## ③ 試料加圧形成

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ゴム風船に詰めた。まっすぐな棒状にするためにこのゴム風船を紙で隙間無く巻き、油圧プレス機を用いて 300 ~ 350 kgf/cm<sup>2</sup> 程度の圧力をかけ、直径約 6 mm、長さ約 100 mm の棒状に加圧形成した。

## ④ 本焼

その後原料棒を再び電気炉に移し本焼を行った。48 時間程度本焼を行い焼結棒を作製した。

	仮焼	本焼	FZ		
			成長速度	雰囲気	種結晶
$(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$ $(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{Mn}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$ $\text{TbMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$	1000°C, 12h × 2 in Air	1400°C, 48h in Air	3 ~ 6 mm/h	in Ar 2.5 atm	同じ組成 polycrystal
$\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$ $0.5 < y$	1000°C, 12h × 2 in O <sub>2</sub>	1400°C, 48h in O <sub>2</sub>		in O <sub>2</sub> 6.5 atm	$\text{Eu}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{MnO}_3$ single crystal

表 3.1: 仮焼・本焼及び結晶成長 (FZ 法) の条件

## ⑤ 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 (SC-M15HD) 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、昇降回転機能を持ち試料を固定する上下の主軸で構成されている (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。また成長雰囲気ガス及びガス圧は変えることができる。

本研究では、溶融帯を保持している種結晶に原料棒と全く同じ組成の多結晶を用いているものと、わずかに組成の異なる単結晶試料を用いているものがある (表 3.1 参照)。Eu<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>MnO<sub>3</sub> における 0.5 < y の組成での試料については、六方晶が比較的安定なため、斜方晶単相の単結晶の作製は困難であった。そこで本実験では種結晶に斜方晶単相の良質な単結晶を用い、結晶構造を種結晶から引きずらせながら結晶成長を行うことにより、

0.5 <  $y$  の組成での斜方晶単相の単結晶の作製に成功した。

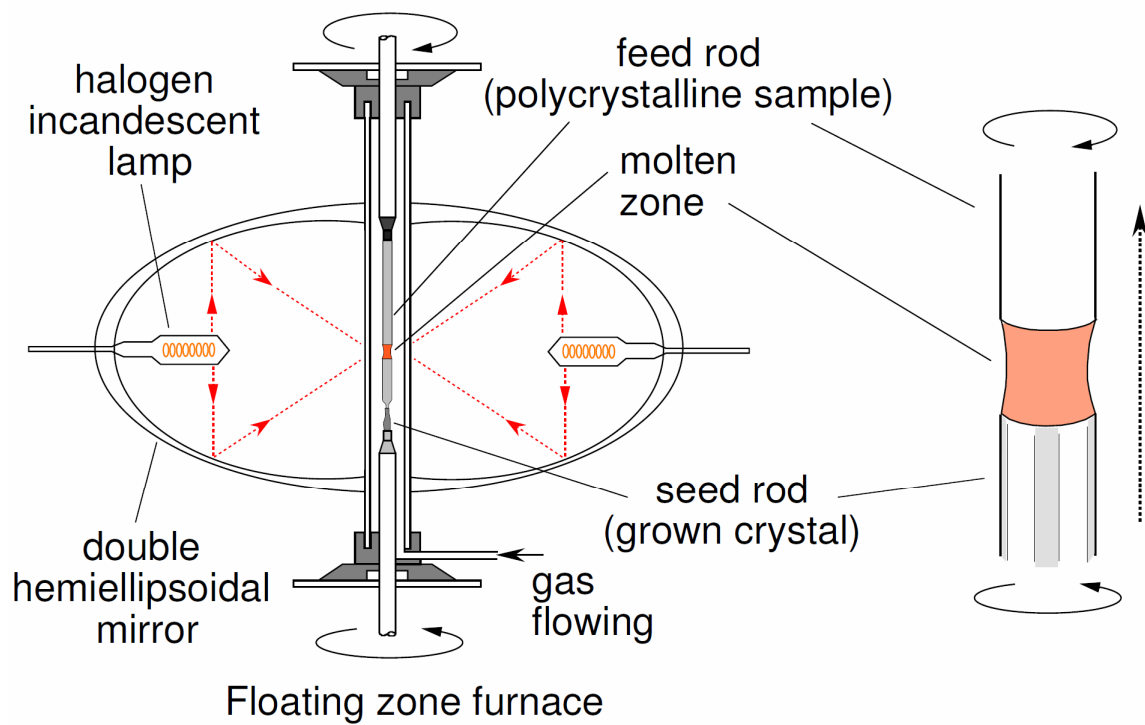


図 3.2: 赤外線加熱単結晶製造装置概念図<sup>46)</sup>

## 3.2 結晶構造評価と試料形成

粉末 X 線回折実験、及び粉末 X 線 Rietveld 構造解析により結晶試料の格子定数、結晶構造、不純物の有無などを知ることができる。本研究では、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性の評価を行った。また、測定に用いた試料は、背面反射 Laue 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。X 線発生装置としてはリガク株式会社製 RINT2100 を使用した。

### 3.2.1 粉末 X 線回折実験の原理及び測定

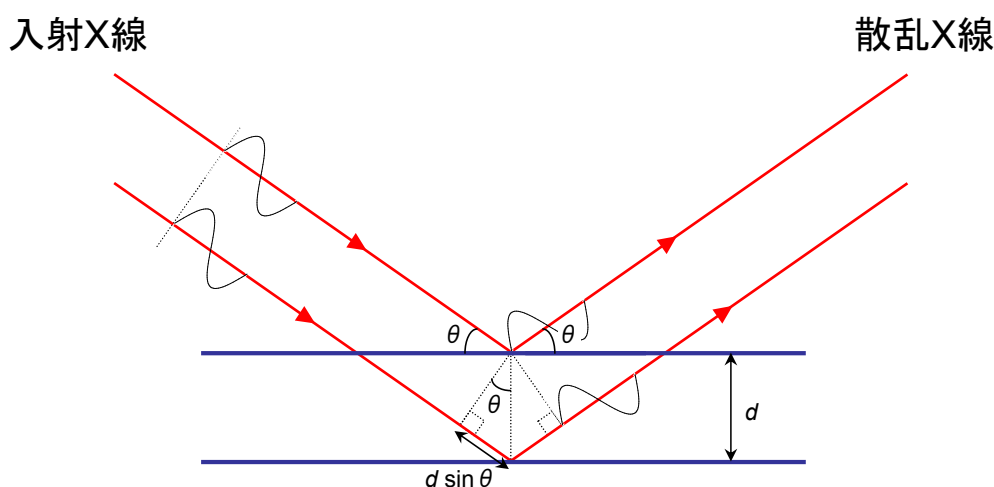


図 3.3: X 線回折の原理 (Bragg の回折条件)

理想的な結晶中では、各原子が規則正しく配列している。この結晶中に格子間隔  $d$  を持つ格子面を想定する。このような格子面に波長  $\lambda$  の単色 X 線を当てると、入射角  $\theta$  が Bragg の回折条件

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

を満たす場合のみ、X 線は  $\theta$  方向に回折される (図 3.3 参照)。

単結晶をすり潰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  $\theta$  で入射する。  $2\theta$  方向に散乱された X 線はスキャタリング・スリット、レシーピング・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 ( $\theta_m$ ) に散乱され単色化された

X線が係数カウンターに入射される。試料及び係数管を回転させることによって角度  $2\theta$  に対する強度分布が観測される。

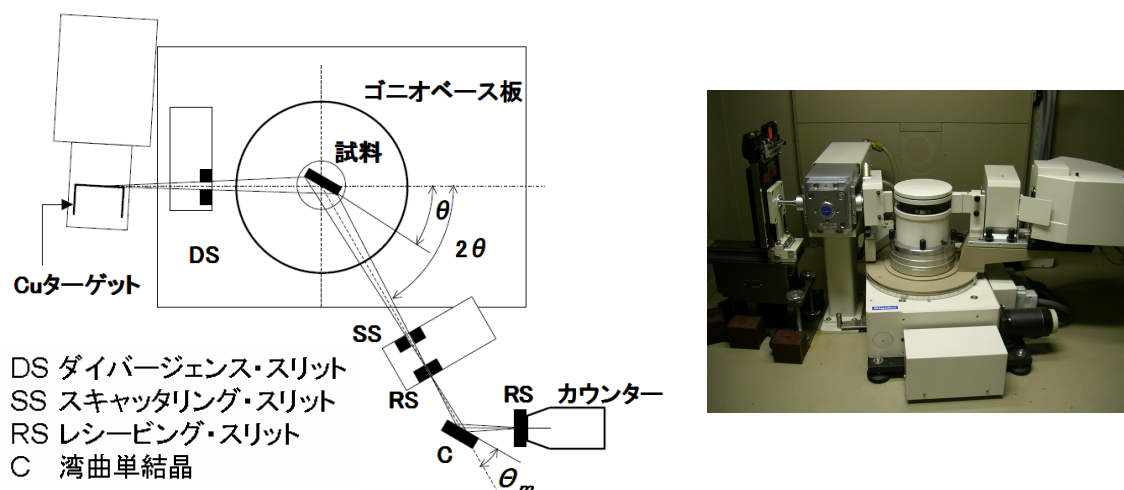


図 3.4: 粉末 X 線回折装置概念図と写真<sup>47)</sup>

本研究では、成長した単結晶の一部 (約 4.0 g 程度) をメノウ乳鉢に入れ、できるだけ細かく粉砕し、エタノールを加えて更に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整地し、管球に銅 (Cu)、管電圧 40 kV、管電流 40 mA、ステップスキャン方式でステップ幅  $0.02^\circ (2\theta)$ 、計測時間 10 秒、測定角度範囲  $5\sim 110^\circ (2\theta)$  の条件で粉末 X 線回折パターンの測定を行った。

### 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。

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

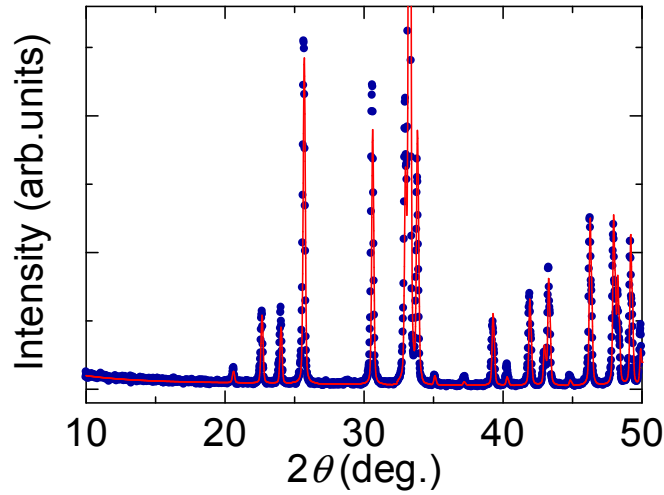


図 3.5:  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  における Rietveld 法により得られた理論曲線 (赤線) と実測による粉末 X 線回折強度パターン (青丸) の比較。

(回折角:  $2\theta$ ) 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  $S(x)$

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

を最小とする 1 組の変パラメータ  $x$  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、 $\theta_K$  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、斜方晶  $RMnO_3$  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<sup>48)</sup>。

### 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  $RMnO_3$  結晶は、結晶軸によって大きな異方性を持つことが予想される。異方性測定を行うために、背面反射 Laue 法を用い結晶方向を調べ、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 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。

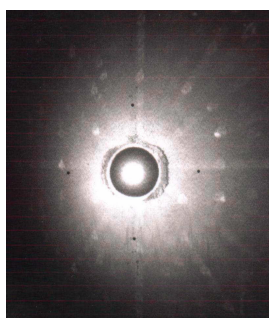


図 3.6: Laue 写真の例

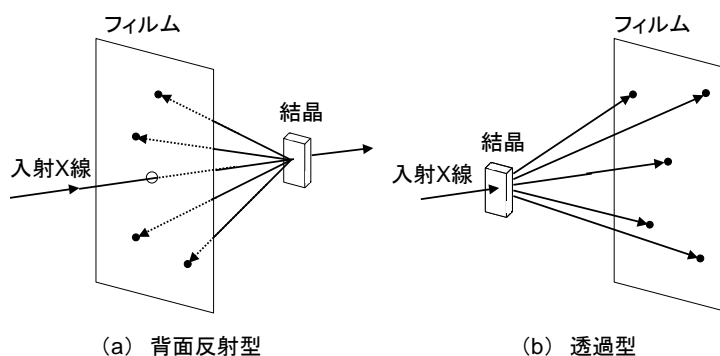


図 3.7: Laue 法の配置<sup>22)</sup>

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。 $1/\mu$  ( $\mu$ :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<sup>49)</sup>。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 Laue 写真を示す。これは  $\text{TbMnO}_3$  結晶の  $Pbnm$  setting の  $a$  軸入射を表している。

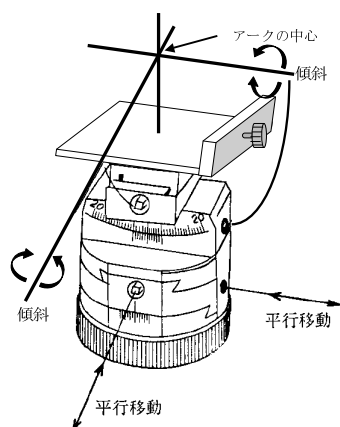


図 3.8: ゴニオメーターヘッド概念図<sup>22)</sup>

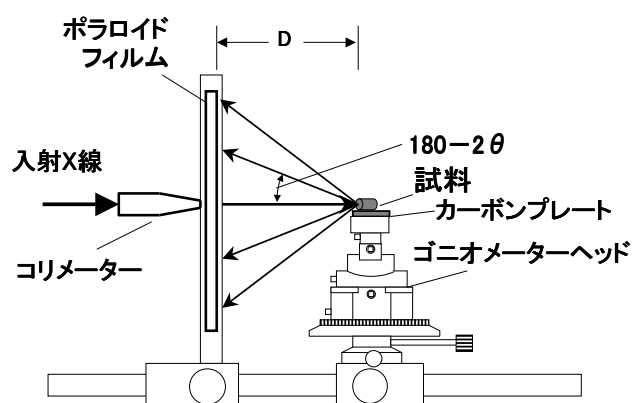


図 3.9: Laue 写真の測定配置<sup>22)</sup>

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し、エレクトロニ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ヘッドを設置し、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、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 50 ~ 60 秒の条件で測定を行った。斜方

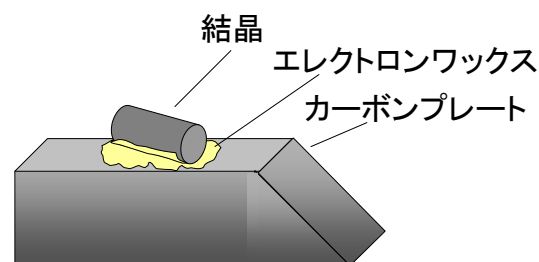


図 3.10: 結晶の固定法<sup>22)</sup>

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。

### 3.2.4 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。

まずロックンクカーブ測定の簡単な原理を示す。

この測定法 ( $\theta$  スキャン法) 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 3.4 における  $2\theta$  角を固定し、 $\theta$  角を変化させて測定する方法である。 $2\theta$  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。 $\theta$  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, 3.12)。 $\theta$  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。

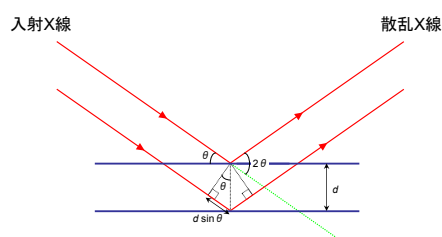


図 3.11: 粉末 X 線測定方法 ( $2\theta/\theta$  スキャン)

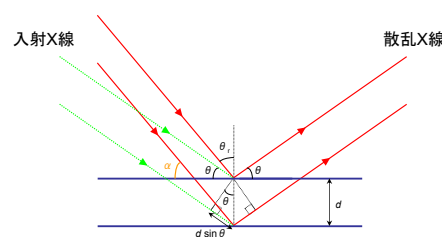


図 3.12: ロックンクカーブ ( $\theta$  スキャン)

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 3.13)。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 ( $\theta$  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、管電流 20 mA、管電圧 20 kV、ステップスキャン方式によるステップ幅  $0.02^\circ(\theta)$ 、計数時間 2 ~ 10 秒でピークが検出される測定角度範囲で  $\theta$  スキャンを行い、ピーク強度データを収集した。

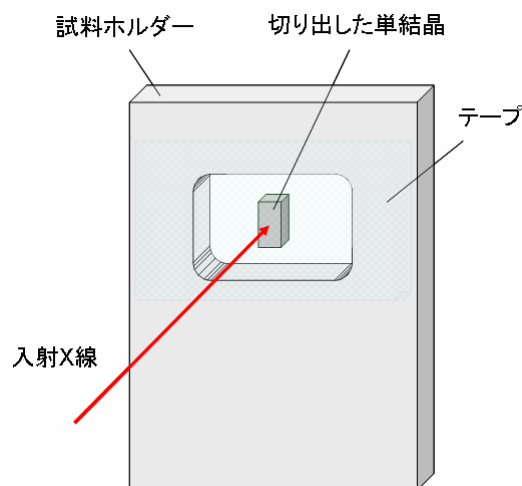


図 3.13: 試料の固定方法

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固定し、そのピーク角度付近を  $\theta$  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  $\theta$  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 ( $0.224$ )<sup>\*2</sup> 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。

$$\text{結晶軸からのずれ} = 0.224 + \left( \text{測定で得られたピーク角度} - \frac{\text{固定した角度} (2\theta)}{2} \right) \quad (3.7)$$

その状態で粉末 X 線と同様な測定を行った。その結果、図 3.14 (上段) 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 3.14 (下段))。

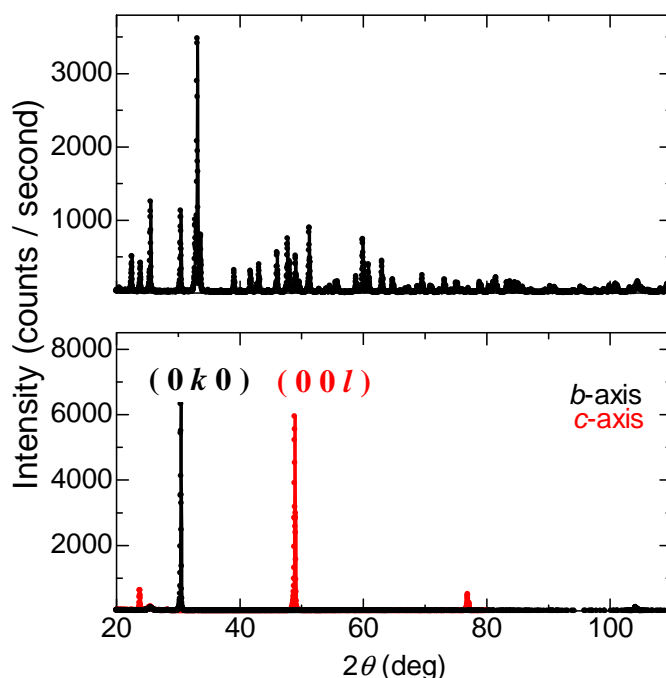


図 3.14: 粉末 X 線 (上段) 各結晶面の X 線 (下段) の回折強度パターンを表す ( $\text{GdMnO}_3$ )。下段の黒, 赤がそれぞれ  $b$  軸,  $c$  軸に垂直な面に X 線を照射したときの回折強度を示している<sup>22)</sup>。

<sup>\*2</sup>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 (2010 年 2 月現在)

### 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。

#### 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 8 T）に封入することで、5 ~ 300 K 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<sup>22)</sup>。

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、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  $\epsilon^*$  は、真空の誘電率  $\epsilon_0$  を用いて

$$\epsilon^* = \epsilon_r^* \epsilon_0 = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.8)$$

と定義でき、複素誘電率の実部  $\epsilon'$  を誘電率、虚部  $\epsilon''$  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  $\omega$  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  $90^\circ$  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

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

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  $90^\circ$  位相が進むことができず、電圧と電流の関係は図 3.15 のようになる。

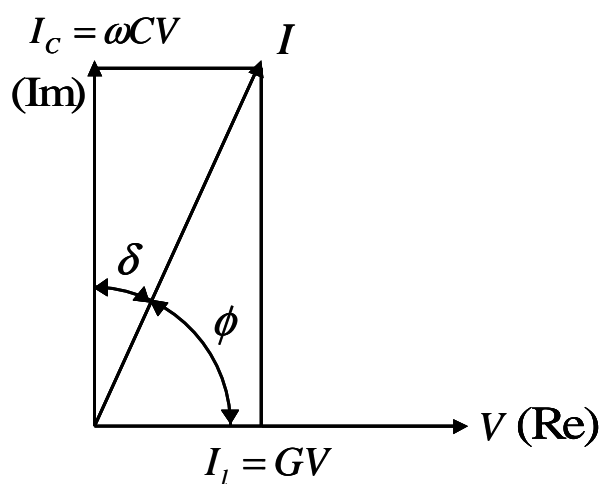


図 3.15: 電流と電圧関係<sup>22)</sup>

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は

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

となり、全電流  $I$  は  $I_c$  より  $\delta$  だけ位相が遅れ、電圧より  $\phi$  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 3.16 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

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

のように定義される。 $\varepsilon'_r$  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  $\delta$  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  $I$  を式 (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  $\varepsilon_r^*$  は、比誘電率  $\varepsilon'_r$  と比誘電損失  $\varepsilon_r''$  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

$$I = (i\omega\varepsilon'_r + \omega\varepsilon'_r \tan \delta)C_0V = (i\omega\varepsilon'_r + \omega\varepsilon_r'')C_0V = i\omega\varepsilon_r^*C_0V \quad (3.18)$$

となる。誘電率  $\varepsilon'$ 、誘電損率  $\varepsilon''$ 、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  $\varepsilon'$  を真空の誘電率  $\varepsilon_0$  で割った無次元量の比誘電率  $\varepsilon'_r$  のことを誘電率  $\varepsilon$  と記述することにする。

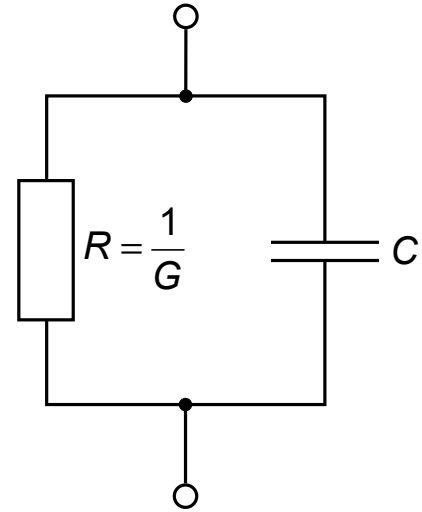


図 3.16: 等価回路<sup>22)</sup>

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<sup>\*3</sup>の平行平板に切り出したものを使用した。試料の両面に焼き付け銀ペーストで電極を形成し、図 3.17 のように 2 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。本研究における斜方晶  $\text{RMnO}_3$  結晶の測定には、昇降温レート  $\pm 4 \text{ K/min}$  で温度範囲  $5 \sim 60 \text{ K}$ 、測定周波数  $10 \text{ kHz}$ 、交流電圧  $10 \text{ V}$  の条件化で測定を行った。

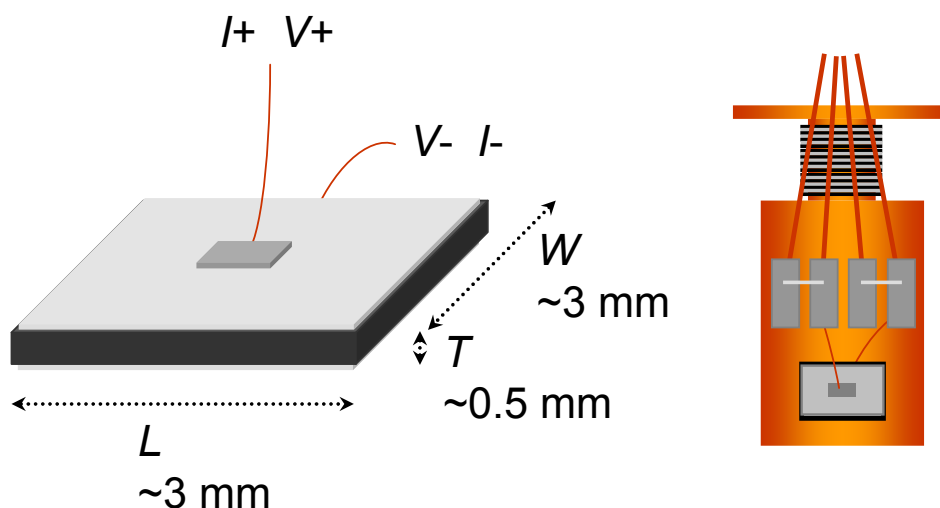


図 3.17: 交流複素誘電率測定用試料及び交流複素誘電率測定用インサートトップの模式図

### 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、 $20 \text{ fA}$  までの微小電流が測定可能で、 $505 \text{ V}$  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  $8 \text{ T}$ ) に封入することで、 $5 \sim 300 \text{ K}$  の温度範囲でゼロ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<sup>22)</sup>。

<sup>\*3</sup>誘電率測定では、なるべく「厚さの薄い」試料がよい。焦電流測定では、「面積の広い」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ため）。また、「厚さの薄い」試料では同じ電圧 ( $V$ ) に対して、電場 ( $V/m$ ) がより大きくなる。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。

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）を行っておく必要がある。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場（ポーリング電場）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いようにした<sup>\*4</sup>。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。

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

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 3.18 に示す。

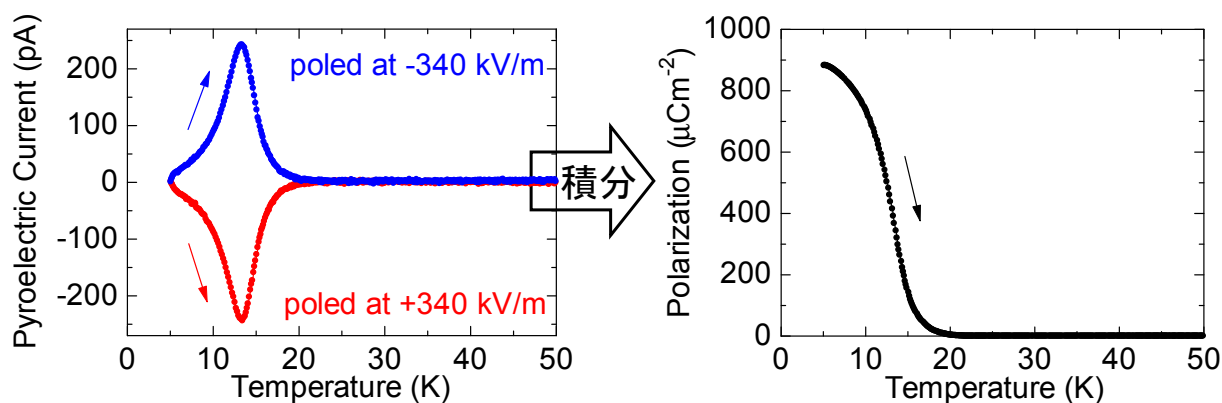


図 3.18: 焦電流の温度依存性の実験結果（左）から積分して見積もった自発電気分極の温度依存性（右）( $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$ ,  $c$  軸磁場 2 T 印加時の  $a$  軸方向の自発電気分極)

焦電流測定に用いる試料は、誘電率測定のために用いたものと同じものを使用した。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。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

<sup>\*4</sup>4.3 節では、特殊な電場ポーリングも行っている。



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の振る舞いを観測することに成功した。ただし、これ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で観測された電気分極が、電場を取り除いた状態でも存在していることを確認し<sup>\*5</sup>、「自発電気分極」であることを確かめた。また、強誘電体は直流電場の符号を変えたとき焦電流の向き（自発電気分極の向き）が反転する。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。本研究における斜方晶  $R\text{MnO}_3$  結晶の測定には、昇降温レート  $\pm 4$  K/min で温度範囲  $5 \sim 60$  K、ポーリング電場約  $20 \sim 1000$  kV/m の条件化で測定を行った。

### 3.3.3 磁化測定

磁化測定には、Quantum Design 社製 PPMS(Physical Property Measurement System)-9T の交流帯磁率測定測定オプションを使用した<sup>22)</sup>。

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 3.19(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  $\Phi$  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 3.19(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 3.19(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-9T にセットし測定を行った。測定の温度範囲は  $5 \sim 300$  K とした。

<sup>\*5</sup>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。

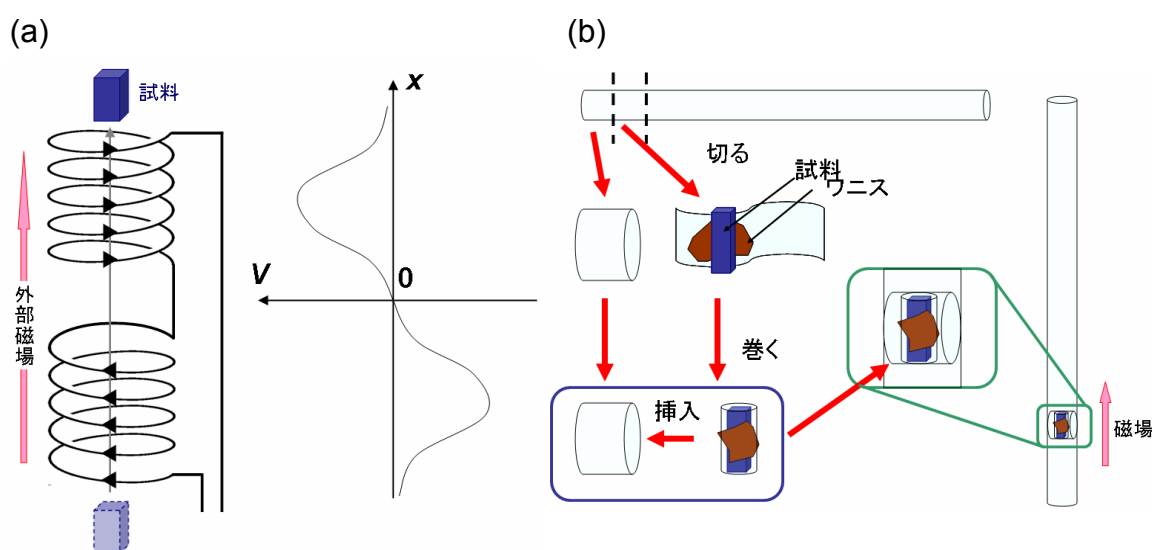


図 3.19: 磁化測定原理 (a)、磁化測定用試料の準備 (b)<sup>22)</sup>。

### 3.3.4 比熱測定

比熱測定は、PPMS-9T の比熱測定オプションを使用した<sup>22)</sup>。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、 $C_{\text{Total}}$  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  $C_{\text{Total}}$  を求めることができる。この  $C_{\text{Total}}$  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。

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  $2\tau$  モデルと呼び、PPMS の比熱オプションでは  $2\tau$  モデルを用い、試料の比熱を見積もっている。

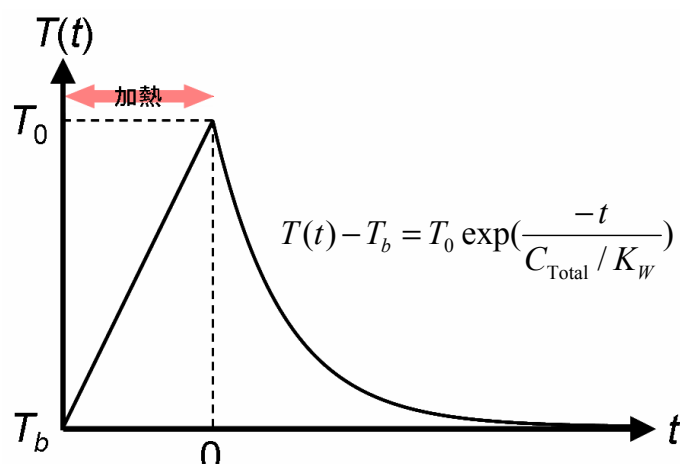


図 3.20: 緩和法による比熱測定の様式図<sup>22)</sup>

図 3.21 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<sup>\*6</sup>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、 $2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$  (10 mg) 程度の大きさの試料を用いた。

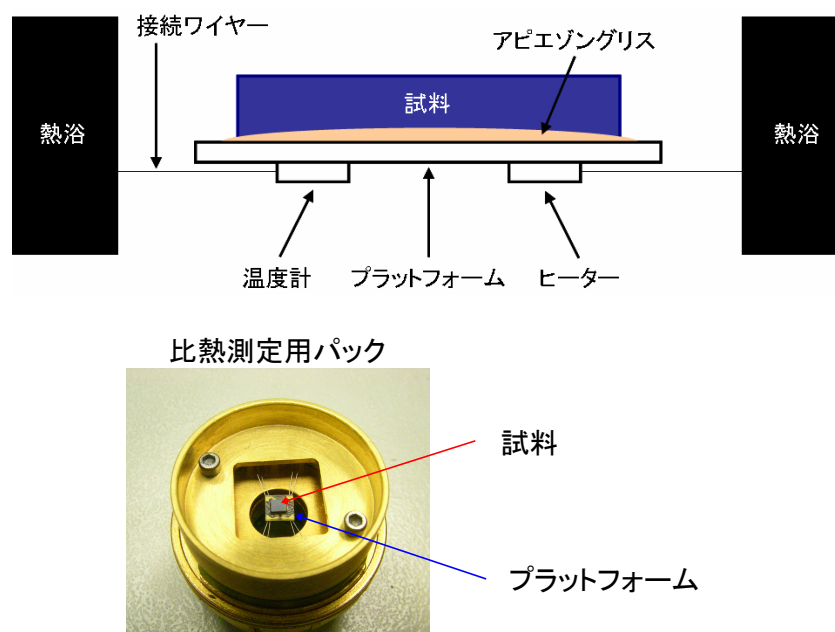


図 3.21: 比熱測定用パックの様式図とパックの写真<sup>22)</sup>

<sup>\*6</sup>今回は、60 K 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。



## 第4章 実験結果

### 4.1 希土類4*f*磁気モーメントによる巨大電気磁気効果の制御

斜方晶  $R\text{MnO}_3$  結晶では、 $R^{3+}$  イオンの持つ4*f*磁気モーメントが電気磁気特性に大きな影響を与えている。本研究では4*f*磁気モーメントのキャラクターとその濃度を精密に制御し、斜方晶  $R\text{MnO}_3$  結晶では希土類4*f*磁気モーメントがどのような影響を持ち、その影響をどのように相制御に活用できるかを詳細に調べた。格子歪み (Mn-O-Mn 結合角) の変化による影響を受けないように  $R$  サイトの平均イオン半径を  $\text{Tb}^{3+}$  イオンのイオン半径と同じになるように組成比を制御した  $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$ 、及び  $(\text{Eu},\text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ <sup>\*1</sup> について詳細な電気磁気相図を作成した。ここではその結果について示す。

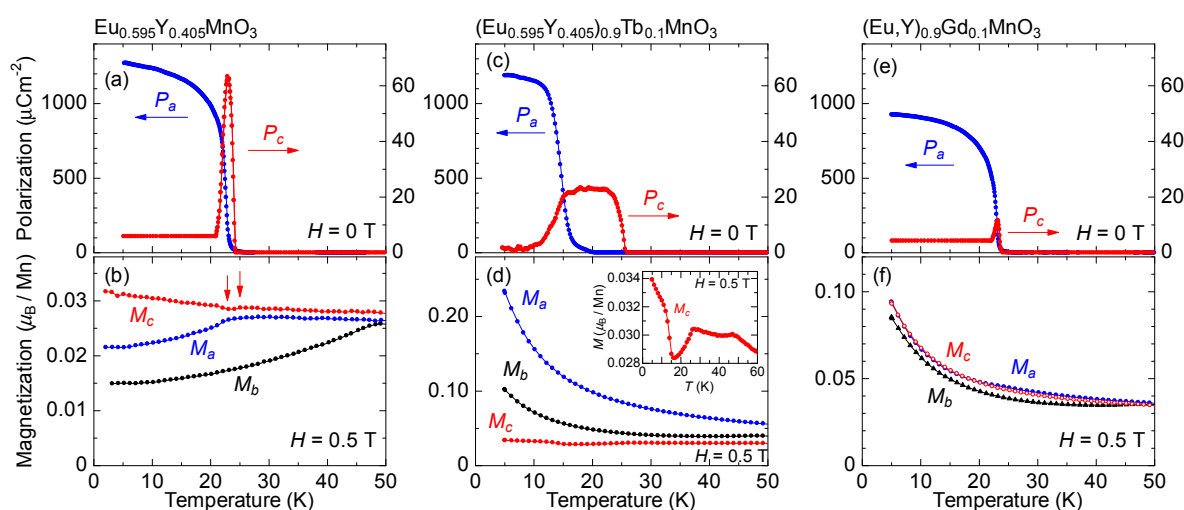


図 4.1:  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  ((a), (b)),  $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{MnO}_3$  ((c), (d)), 及び  $(\text{Eu},\text{Y})_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnO}_3$  ((e), (f)) における  $a$  軸 ( $P_a$ ) 及び  $c$  軸 ( $P_c$ ) 方向の自発電気分極 (上段) と、 $a$  軸 ( $M_a$ )、 $b$  軸 ( $M_b$ )、 $c$  軸 ( $M_c$ ) 方向の磁化 (下段) の温度依存性。(b) の矢印は  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  の強誘電転移温度を示している。(d) の内挿図に  $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{MnO}_3$  における  $M_c$  の拡大図を示す。全ての磁化は 0.5 T 印加した状態で測定を行った。

図 4.1 に  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ 、 $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 、及び  $(\text{Eu},\text{Y})_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnO}_3$  における  $a$  軸 ( $P_a$ ) 及び  $c$  軸 ( $P_c$ ) 方向の自発電気分極 (上段) と、 $a$  軸 ( $M_a$ )、 $b$  軸 ( $M_b$ )、及び  $c$  軸 ( $M_c$ ) 方向の磁化 (下段) の温度依存性を示す。4*f*磁気モーメントを持たない  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  では、 $P_c$  が 25 K 以下に発現し (a)、同時に  $M_c$  がわずかに減少する (b)。

<sup>\*1</sup> $(\text{Eu},\text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  では、 $R$  サイトの平均イオン半径を  $\text{Tb}^{3+}$  イオンと同じに制御するには  $x = 0.69$  が限界値となる。Gd 置換量  $x$  によって Eu と Y の量も調節している。複雑に見えないように Eu と Y の比は明示していない。また、 $0.69 < x$  では  $\text{Tb}^{3+}$  と同じイオン半径にすることはできない。

一方、この温度では  $M_a$  及び  $M_b$  に異常は見られない。この自発電気分極は 23 K で  $c$  軸 ( $P_c$ ) から  $a$  軸 ( $P_a$ ) に方向が変化する。この電気分極フロップは  $bc$  面内スパイラルから  $ab$  面内スパイラル反強磁性相への磁気転移に起因すると考えられる<sup>50)</sup>。この磁気転移に伴い、23 K 付近から  $M_a$  が減少する。 $M_b$  は共線の正弦波反強磁性転移温度の 47 K から磁化の減少が見られる<sup>\*2)</sup>。

$\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  に  $\text{Tb}^{3+}$  をドーブすることによって、電気磁気特性に大きな影響が現れる。 $R$  サイトに対して  $\text{Tb}^{3+}$  を 10 % ドーブした  $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{MnO}_3$  では、 $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  に比べて  $a$  軸方向への強誘電転移温度 ( $T_{\text{FE}a}$ ) が 8 K 低温側へシフトし、 $P_c$  の領域が広がっている (図 4.1(c) 参照)。 $M_c$  は  $P_c$  を持つ強誘電転移温度 ( $T_{\text{FE}c} = 26$  K) で減少し、 $P_a$  を持つ強誘電転移温度 ( $T_{\text{FE}a} = 15$  K) で増加する (図 4.1(d) 内挿図参照)。この変化は  $P_c$  相から  $P_a$  相へのフロップ、すなわち  $bc$  面内スパイラルから  $ab$  面内スパイラルへの磁気構造変化と考えて矛盾しない。ここで注目すべきは、 $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  に比べ、 $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$  では磁気異方性が非常に大きいという点である。 $M_a$  は、 $M_b$  と  $M_c$  よりも大きく、この磁気異方性は温度を下げていくほど大きくなり、また  $\text{Tb}$  の濃度を増やしていくことでも大きくなる<sup>\*3)</sup>。

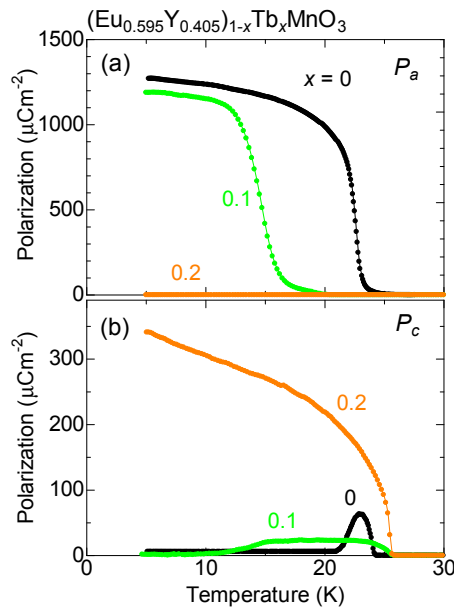


図 4.2:  $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) における  $a$  軸 (a) 及び  $c$  軸 (b) 方向の自発電気分極の温度依存性。

図 4.2 にゼロ磁場における  $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) の自発電気分極の温度依存性を示す。 $\text{Tb}$  の濃度を増やしていくことによって、 $P_c$  は急激に発達し、 $T_{\text{FE}c}$  はわずかに上昇する。一方、 $P_a$  は  $\text{Tb}$  ドーブに対して非常に壊れやすく、 $x = 0.2$  では完全に消失している。 $x \geq 0.2$  の領域では、 $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$  における電気磁気特性は  $\text{TbMnO}_3$  とよく似た振舞いを見せる<sup>\*4)</sup>。

<sup>\*2)</sup>  $b$  軸方向に  $3d$  スピンが向いた共線の正弦波反強磁性であり、磁化容易軸が  $b$  軸であるため。

<sup>\*3)</sup>  $ab$  面内スパイラルに転移した際に  $M_a$  の減少が見られないのはこの  $\text{Tb}$  の異方性による  $M_a$  の増加のためと考えられる。

<sup>\*4)</sup>  $\text{TbMnO}_3$  における電気磁気特性は 2.3.2 節に示している。

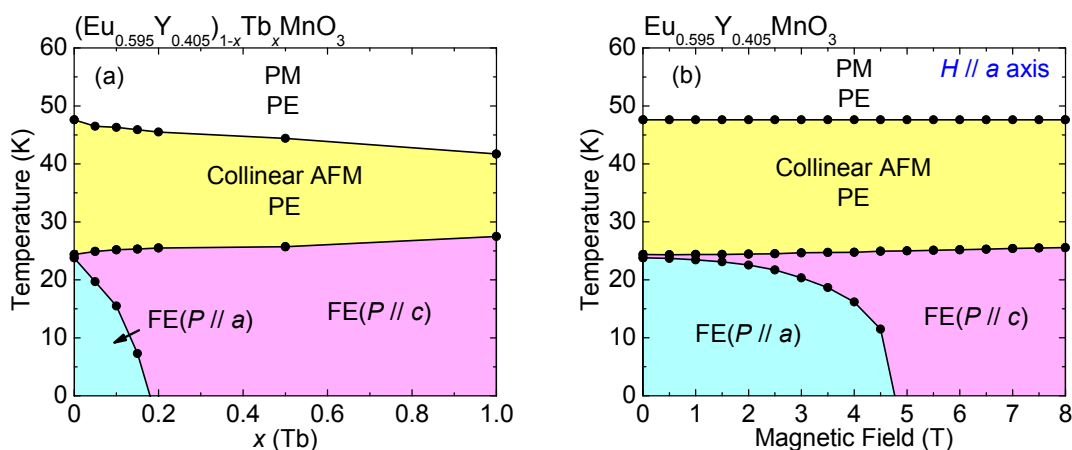


図 4.3:  $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) における電気磁気相図 (a)、及び  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  の  $a$  軸方向磁場印加時における電気磁気相図 (b) (PM: 常磁性相, PE: 常誘電相, AFM: 反強磁性相, FE: 強誘電相)。各点は誘電率の温度依存性から見積もっている。

図 4.3(a) に  $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) における電気磁気相図を示す。 $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$  では、 $\text{Tb}$  の濃度  $x$  を増加させていくと  $T_{\text{FE}a}$  は急激に低下し、 $x = 0.2$  では  $P_a$  相は完全に消失する。一方、 $P_c$  相は全ての  $x$  において存在し、 $T_{\text{FE}c}$  は  $x$  を増加させていくにつれわずかに上昇する。また図 4.3(b) に  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  の  $a$  軸方向磁場印加 ( $H_a$ ) 時における電気磁気相図を (a) と比較するために示す<sup>34)</sup>。 $H_a$  を増加させていくにつれ、 $T_{\text{FE}a}$  が減少し、 $P_a$  は 5 T 以上の磁場で消失する。 $P_c$  相は  $H_a$  を印加しても存在し続け、 $T_{\text{FE}c}$  はほとんど変化しない。 $H_a$  を印加することにより  $P_a$  相は抑制され、それとは対照的に  $P_c$  相は安定化する。スパイラル面内 ( $P_a$  相では  $ab$  面内) でスパイラルの進行方向 ( $b$  軸方向) に垂直 ( $a$  軸方向) に磁場を印加した場合、ゼーマンエネルギーの利得を稼ぐようにスパイラル面の法線が磁場の方向を向いたコニカル構造に変化する。すなわち、スパイラル面が  $90^\circ$  回転し、磁場方向とスパイラル (コニカル) 面が垂直になるように磁気構造が変化する。すなわちスパイラル磁気構造は、スパイラル面内でスパイラルの進行方向と垂直な磁場印加により容易にスパイラル面が  $90^\circ$  回転する。これが  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  における  $H_a$  印加時の  $P_a$  の抑制化に対応する (図 4.4(a) 参照)。一方、スパイラル面 ( $P_c$  相では  $bc$  面内) の法線方向 ( $a$  軸方向) に磁場を印加した場合、スピンのスパイラル面に垂直方向に少し傾く (キャントする) ため、スパイラル面の面積が小さくなるものの、スパイラル (コニカル) 磁気構造自体は保つことができる。そのためスパイラル磁気構造はスパイラル面の法線方向の磁場に対しては強い耐性を持つ。これは  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  における  $H_a$  印加時の  $P_c$  の安定化に対応する (図 4.4(b) 参照)。

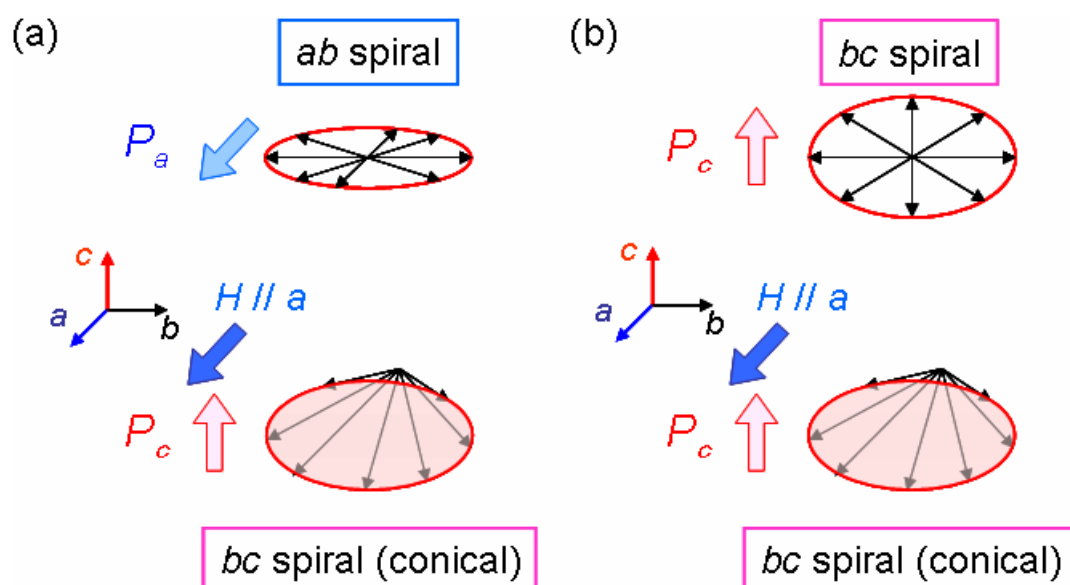


図 4.4:  $ab$  面内スパイラル (a) 及び  $bc$  面内スパイラル (b) のゼロ磁場及び  $a$  軸方向磁場印加時における Mn  $3d$  スピンの概念図。

図 4.3(a)、及び 4.3(b) を比較すると、この二つの電気磁気相図は非常によく類似している。このことは、 $Tb^{3+}$  ドープは  $Mn^{3+}$  の副格子に  $H_a$  を印加することと類似した効果があるということを示している。 $Tb^{3+}$  は軌道角運動量  $L = 3$  であるため、磁気異方性の強い  $4f$  モーメントを持っている。実際  $Tb^{3+}$  の磁気モーメントは 7 K 以下で  $ab$  面内で  $b$  軸から  $57^\circ$  傾いた方向に秩序するが<sup>\*51)</sup>、7 K 以上の温度領域においても磁気異方性を持っていると考えられる。前述した  $Tb^{3+}$  ドープによる  $M_a$  の増大もこの結論と矛盾しない (図 4.1(d) 参照)。Eu<sub>0.595</sub>Y<sub>0.405</sub>MnO<sub>3</sub> の  $P_a$  相は 5 T の外部磁場 ( $H_a$ ) によって壊され、(Eu<sub>0.595</sub>Y<sub>0.405</sub>)<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> の  $P_a$  相は  $x = 0.2$  で消失する。よって、(Eu<sub>0.595</sub>Y<sub>0.405</sub>)<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> の内部磁場<sup>\*5)</sup>は 5 T の外部磁場に相当していることが分かる。

\*5)ここでは、希土類  $4f$  モーメントと Mn  $3d$  スピンとの磁氣的相互作用を「内部磁場」と表現している。



再び図 4.1 右列 ((e), (f)) に戻って Gd ドープ効果を見てみると、Gd ドープの効果は Tb ドープとは対照的である。 $(\text{Eu}, \text{Y})_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnO}_3$  では、ゼロ磁場で  $P_c$  相が 23 K ~ 24 K と狭くなり、磁気異方性も  $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{MnO}_3$  と比べかなり小さくなっている (図 4.1(e), (d) 参照)。

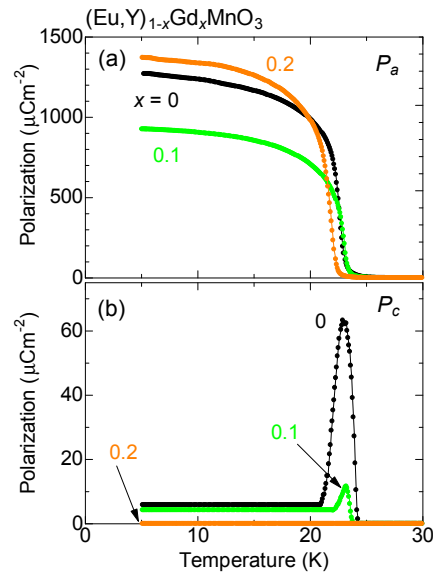


図 4.5:  $(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) における  $a$  軸 (a) 及び  $c$  軸 (b) 方向の自発電気分極の温度依存性。

図 4.5 にゼロ磁場における  $(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) の自発電気分極の温度依存性を示す。 $P_a$  相は Gd ドープに対して比較的影響を受けにくく、 $x = 0.69$  まで  $P_a$  相は発現しているが、その転移温度  $T_{\text{FE}a}$  は Gd ドープ量  $x$  の増加に伴って低温側へシフトしている。 $x = 0.69$  では  $T_{\text{FE}a}$  が 8 K 低下する。一方、 $P_c$  相の領域は  $x$  の増加に伴い狭くなり、 $P_c$  は  $x = 0.2$  で完全に消失している。

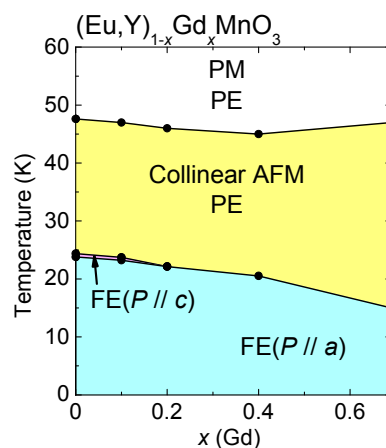


図 4.6:  $(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.69$ ) における電気磁気相図 (PM: 常磁性相, PE: 常誘電相, AFM: 反強磁性相, FE: 強誘電相)。各転移温度は誘電率の温度依存性から見積もった。

図 4.6 に  $(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.69$ ) における電気磁気相図を示す。図 4.3(a) と図 4.6 を比較すると、 $(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  と  $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$  の電気磁気相図は互いに大きく異なっていることが分かる。Gd の濃度が増加するにつれ、 $T_{\text{FE}a}$  と  $T_{\text{FE}c}$  は共に低下し、 $P_c$  相は  $x \geq 0.2$  では観測されない。一方、 $\text{Tb}^{3+}$  の場合は Tb の濃度を増加させていくと  $T_{\text{FE}a}$  は急激に低下し、 $x = 0.2$  では  $P_a$  相は完全に消失する。 $P_c$  相は全ての  $x$  において存在し、 $T_{\text{FE}c}$  は  $x$  を増加させていくにつれわずかに上昇する。これらの電気磁気相図の違いは  $\text{Gd}^{3+}$  と  $\text{Tb}^{3+}$  の  $4f$  モーメントの性質の違い<sup>\*6</sup>に起因していると考えられる。 $\text{Gd}^{3+}$  の  $4f$  モーメントは  $L = 0$  で等方的であるために、 $(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  の磁気異方性は  $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$  に比べ非常に小さくなっている (図 4.1(d), (f) 参照)。ほぼ等方的な  $(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  の磁化の振舞いは、Gd の  $4f$  モーメントと Mn  $3d$  スピン間の磁氣的相互作用は特定の軸方向の磁化を強める効果 (「内部磁場」) は無いことを意味している。

もう一つの注目すべき点は、 $x$  の増加に伴い、 $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$  の強誘電転移温度  $T_{\text{FE}c}$  がわずかに上昇しているのに対し、 $(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  では強誘電転移温度  $T_{\text{FE}a}$ ,  $T_{\text{FE}c}$  が低下しているということである。強誘電転移温度が低下する原因としては、 $R$  サイトのイオン半径のばらつきによる格子のランダムネスの効果か、もしくは  $\text{Gd}^{3+}$  または  $\text{Tb}^{3+}$  の  $4f$  モーメントによる局所的な磁気構造の乱れによる効果であると考えられる。一般的に、 $R$  サイトのランダムネスを評価する量として以下の式で表される分散  $\sigma^2$  が用いられる<sup>52, 53</sup>。

$$\sigma^2 = \Sigma(g_i r_i^2 - r_R^2) \quad (4.1)$$

ここで、 $g_i$ ,  $r_i$  ( $i = 1 \sim 3$ ) 及び  $r_R$  はそれぞれ、 $R$  サイトにおける  $i$  番目のイオンの占有率、 $i$  番目のイオンのイオン半径、そして  $R$  サイトの平均イオン半径を示している。このときの  $r_R$  は  $\text{Tb}^{3+}$  のイオン半径と等しい。 $R$  サイトのランダムネスを表すこの分散  $\sigma^2$  の値は、Gd もしくは Tb の濃度を増加させるにつれ単調に減少していく。 $R$  サイトの格子のランダムネスの効果は主に効いているのであれば、系に Gd や Tb をドーピングすることによって強誘電転移温度は上昇していくはずである。しかし、Gd ドーピングによっては、明らかに強誘電転移温度が減少している (図 4.6 参照)。そのため、 $R$  サイトの中での  $\text{Gd}^{3+}$  の等方的な  $4f$  モーメントのばらつきによる局所的な磁気構造の乱れが、この強誘電転移温度の減少の原因となっており、さらに  $P_c$  相は  $P_a$  相よりも磁氣的乱れの影響をより受けやすいと考えられる。一方、Tb ドーピングによっては  $T_{\text{FE}c}$  がわずかに上昇するが、これは Tb の異方的な  $4f$  モーメントによって  $a$  軸方向に内部磁場が発生し、それによって  $P_c$  相が安定化されているためだと考えられる。

<sup>\*6</sup> $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ :  $^8\text{S}_{7/2}$ ,  $L = 0$ ,  $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$ :  $^7\text{F}_6$ ,  $L = 3$

## 4.2 Mn サイト不純物置換効果

斜方晶  $R\text{MnO}_3$  結晶における磁場誘起自発電気分極フロップの臨界磁場の低減を目的とし、Mn サイトを非磁性及び磁性不純物 ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) で置換することによって結晶に格子及び磁性の乱れを導入した。本研究では主に、Mn  $3d$  スピンの振舞いに対する影響のみを観測することができる希土類  $4f$  磁気モーメントを含まない  $\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$  を不純物置換の対象とした。ここではその結果について示す。

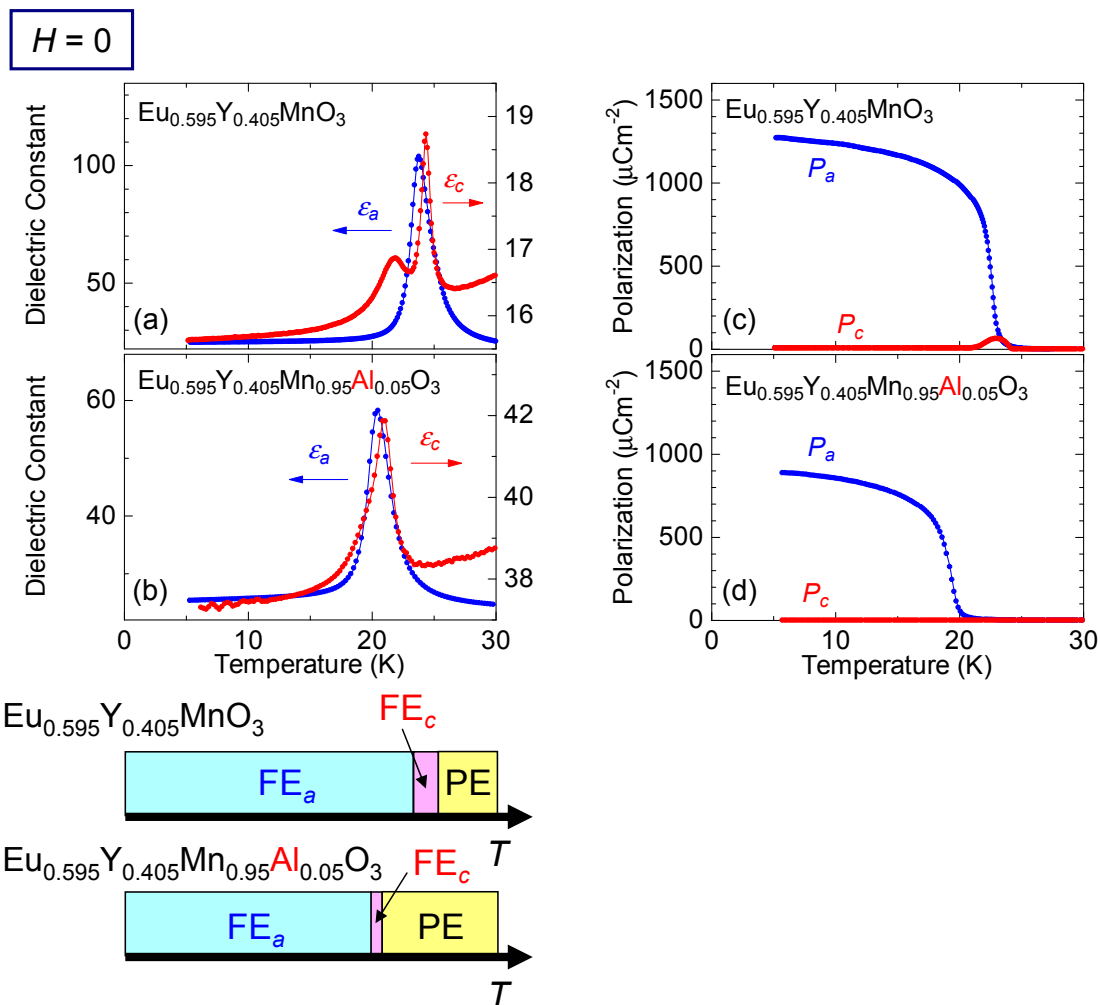


図 4.7:  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  における  $a$  軸、 $c$  軸方向の誘電率 (a) と自発電気分極 (c) の温度依存性、及び  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$  における  $a$  軸、 $c$  軸方向の誘電率 (b) と自発電気分極 (d) の温度依存性。下段模式図は温度に対する相図を示す (本文参照)。

図 4.7 に  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  ((a), (c))、及び  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$  ((b), (d)) における  $a$  軸、 $c$  軸方向のゼロ磁場下での誘電率と自発電気分極の温度依存性を示す<sup>\*7</sup>。 $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  では、 $P_c$  相 ( $\text{FE}_c$ ) が 25 K 以下に発現し、23 K 以下では  $P_a$  相 ( $\text{FE}_a$ ) に自発電気分極方向が変化する<sup>\*8</sup>。この  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  の Mn サイトに非磁性イオンである  $\text{Al}^{3+}$  を 5 % ドープすることによって  $\text{FE}_c$  への転移温度が 4 K 低温側へシフト

<sup>\*7</sup>本研究の不純物置換対象である  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  については 2.3.2 節で示している。

<sup>\*8</sup> $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  の自発電気分極の振舞いについては図 4.1(a) 参照。

し、 $FE_a$  への転移温度は 3 K 低下している。それに伴い、 $FE_c$  領域が狭くなっている (図 4.7 下段参照)。図 4.7(d) において  $P_c$  が見られないのは、 $FE_c$  領域が狭いために焦電流が測定できなかったためだと考えられる。この系における Mn サイトへの  $Al^{3+}$  ドープは、強誘電転移温度を数 K 低下させる効果を持つことが分かる。

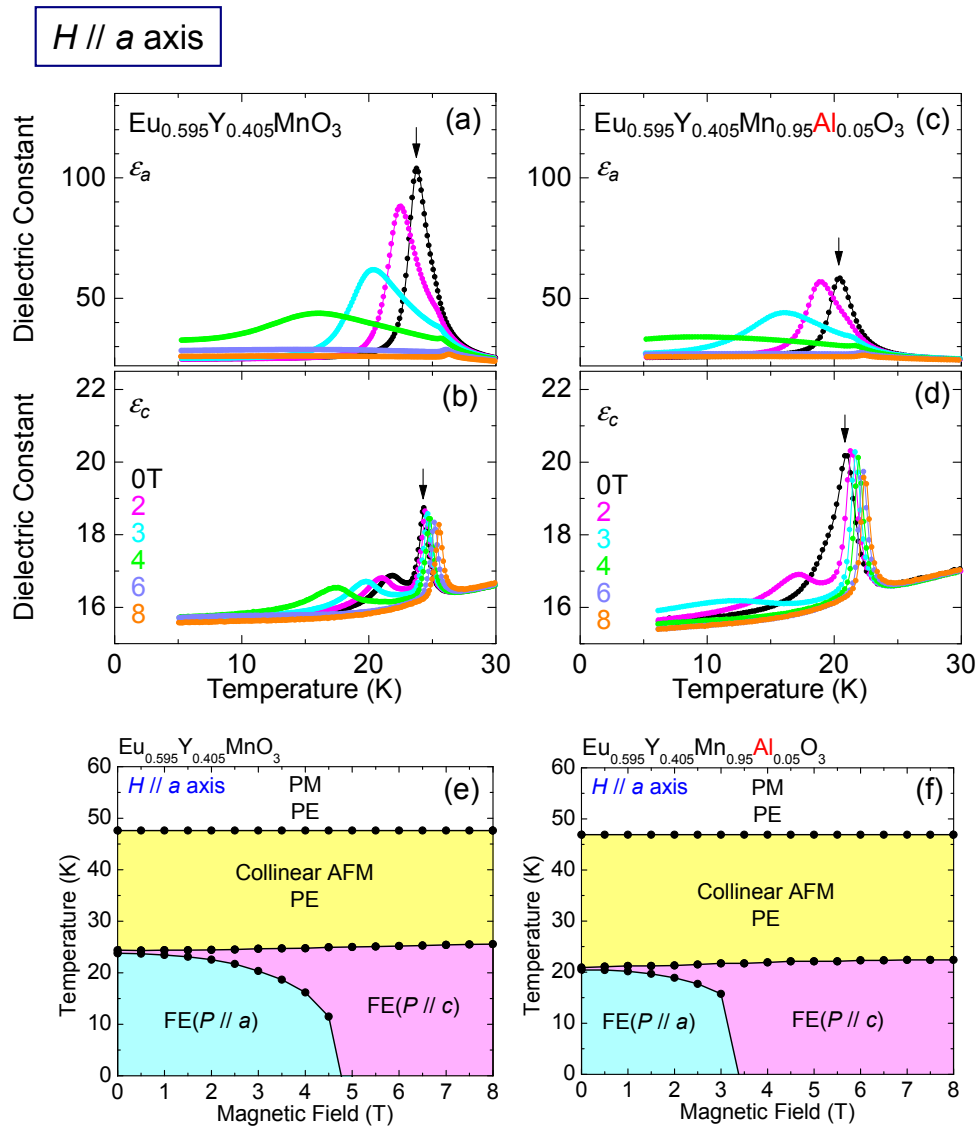


図 4.8:  $a$  軸方向磁場印加時における  $Eu_{0.595}Y_{0.405}MnO_3$  の  $a$  軸 (a)、 $c$  軸 (b) 方向の誘電率、及び  $Eu_{0.595}Y_{0.405}Mn_{0.95}Al_{0.05}O_3$  の  $a$  軸 (c)、 $c$  軸 (d) 方向の誘電率の温度依存性。 $a$  軸方向磁場印加時における  $Eu_{0.595}Y_{0.405}MnO_3$ 、及び  $Eu_{0.595}Y_{0.405}Mn_{0.95}Al_{0.05}O_3$  の電気磁気相図 ((e) 及び (f)) (PM: 常磁性相, PE: 常誘電相, AFM: 反強磁性相, FE: 強誘電相)。

次に  $P_c$  相 ( $bc$  スパイラル) を安定化し、 $P_a$  相 ( $ab$  スパイラル) を抑制する  $a$  軸方向への磁場印加の効果調べた<sup>\*9</sup>。測定結果、及び測定結果から作成した磁場温度相図を図 4.8 に示す。不純物を置換していない母物質  $Eu_{0.595}Y_{0.405}MnO_3$  において、 $H_a$  下では  $P_a$  が抑制され、5 T で消失している。一方、 $Al^{3+}$  ドープした  $Eu_{0.595}Y_{0.405}Mn_{0.95}Al_{0.05}O_3$  では、

<sup>\*9</sup>4.1 節で磁場誘起電気分極フロップ ( $H_a$  時の  $P_a$  から  $P_c$ ) について議論している。

$H_a = 3.5$  T で完全に  $P_a$  相が消失している。共線の正弦波反強磁性相への転移温度は 47 K で、 $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  と比較してもほぼ変化は無い。 $\text{Al}^{3+}$  ドープは、共線の正弦波反強磁性相には影響は無く、強誘電転移温度のみを数 K 低下させ、 $P_a$  相を消失させる転移磁場を低下させる効果を持つことが分かる。

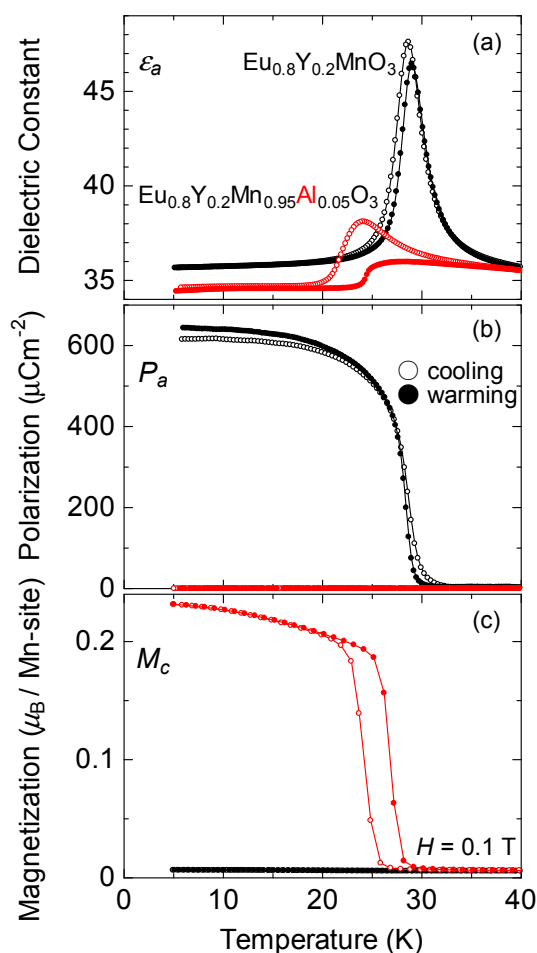


図 4.9:  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$  (黒)  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$  (赤) における  $a$  軸方向の誘電率 (a)、自発電気分極 (b)、及び  $c$  軸方向の磁化 (c) の温度依存性。

次に  $A$ -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位置する  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ <sup>35)</sup> に対する不純物置換効果を調べた。その結果を図 4.9 に示す。ゼロ磁場下において 29 K 以下で  $P_a$  を持ち、一方、Mn サイトに非磁性  $\text{Al}^{3+}$  を 5% ドープした  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$  では、ゼロ磁場下で自発電気分極は発現せず、強誘電相が消失していることがわかる。また 25 K 付近に  $M_c$  の立ち上がりが見られ、これは canted  $A$ -type 反強磁性相の典型的振舞いである。この結果から、 $A$ -type 反強磁性常誘電相と強誘電相が競合している領域に  $\text{Al}^{3+}$  をドープすることによって強誘電相が消失し、ゼロ磁場下で  $A$ -type 反強磁性常誘電相へ転移したと考えられる。

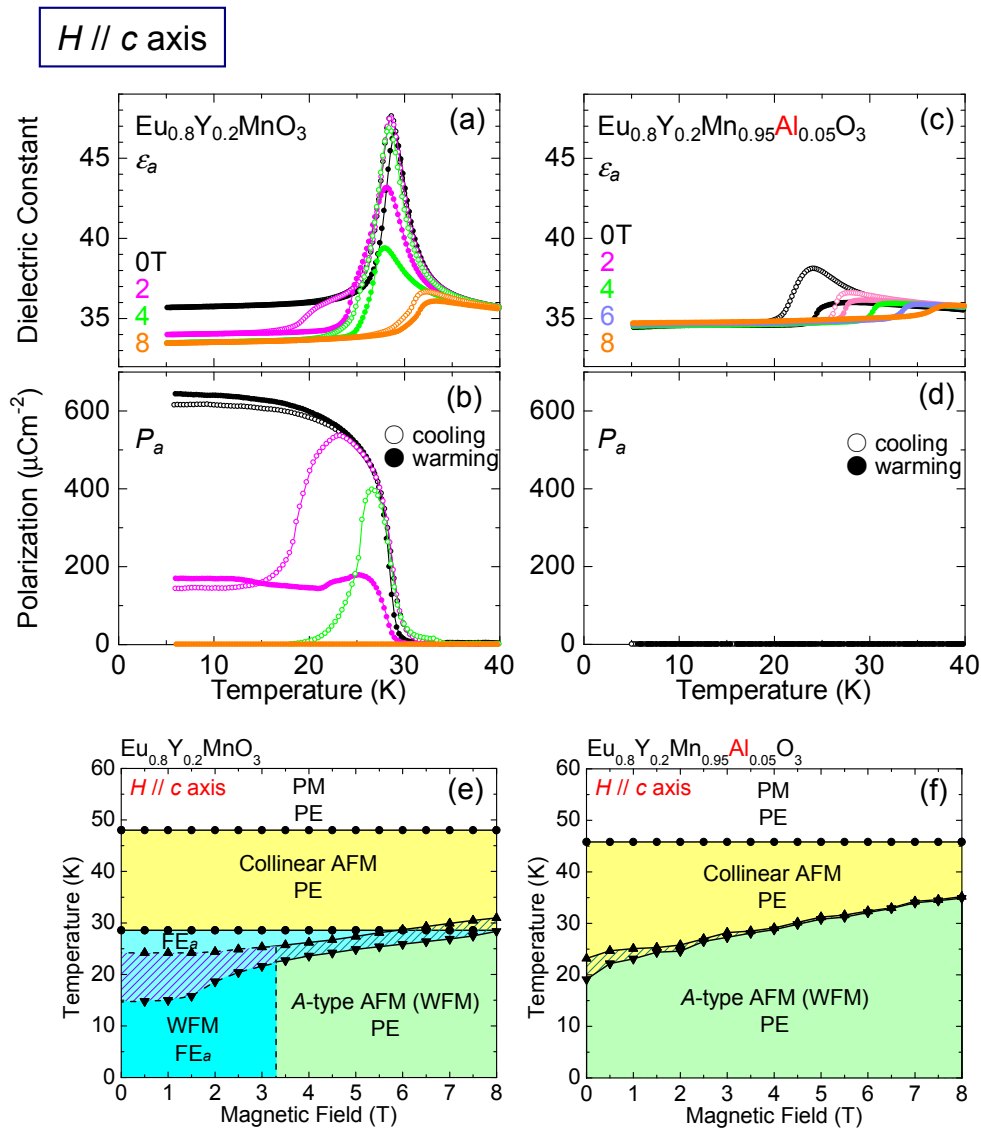


図 4.10:  $c$  軸方向磁場印加時における  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$  の  $a$  軸方向の誘電率 (a) と自発電気分極 (b)、及び  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$  の  $a$  軸方向の誘電率 (c) と自発電気分極 (d) の温度依存性。 $c$  軸方向磁場印加時における  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、及び  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$  の電気磁気相図 ((e), (f)) (PM: 常磁性相, PE: 常誘電相, AFM: 反強磁性相, FE: 強誘電相)。

さらに  $c$  軸方向への磁場印加時 ( $H_c$ ) における電気磁気特性について述べる。 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$  では、 $H_c$  は  $P_a$  ( $ab$  スパイラル) を安定化させる効果を持つ。図 4.10 に  $H_c$  下における  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$  の  $\epsilon_a$  (a) と  $P_a$  (b)、及び  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$  の  $\epsilon_a$  (c) と  $P_a$  (d) の温度依存性を示す。 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$  では、 $H_c$  による強誘電転移温度そのものはほとんど変化は見られない。しかし  $H_c$  を増加していくことによって  $P_a$  が抑制され、A-type 反強磁性相へ転移する。 $c$  軸方向は A-type 反強磁性のキャント方向であるため、 $H_c$  を印加していくことで期待した A-type 反強磁性常誘電相が誘起 (安定化) されたと考えられる。一方、ゼロ磁場ですでに強誘電相が壊されている  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$  では  $H_c$  下による自発電気分極の発現は見られない。

以上の測定結果から  $H_c$  下における  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$  (e)、及び  $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$  (f) の電気磁気相図を作成した (図 4.10)。 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$  では、 $H_c$  を印加していくことによって強誘電相から  $A$ -type 反強磁性相へ基底状態が変化していくことが分かる。一方、 $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$  では、 $\text{Al}^{3+}$  ドープによってゼロ磁場下で観測された  $A$ -type 反強磁性常誘電相が  $H_c$  によって高温側へ発達していくことが分かる。

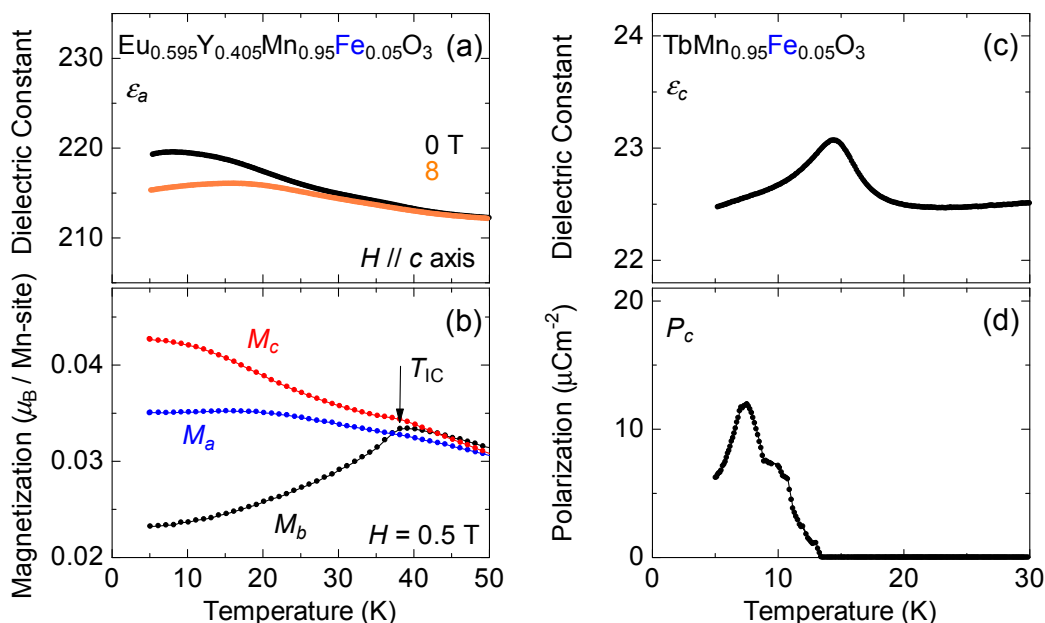


図 4.11:  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  の  $c$  軸方向磁場印加時における  $a$  軸方向の誘電率 (a)、 $a$  軸 ( $M_a$ )、 $b$  軸 ( $M_b$ )、 $c$  軸 ( $M_c$ ) 方向の磁化 (b)、 $\text{TbMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  の  $c$  軸方向の誘電率 (c)、及び自発電気分極 (d) の温度依存性。

次に非磁性イオンの  $\text{Al}^{3+}$  を磁性イオンの  $\text{Fe}^{3+}$  に変えて不純物置換を行った実験について述べる。図 4.11 に、 $\text{Fe}^{3+}$  磁性イオンを不純物置換した  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  の  $c$  軸方向磁場印加時 ( $H_c$ ) における  $a$  軸方向の誘電率  $\varepsilon_a$  (a)、及び各軸方向の磁化 (b) の温度依存性を示す。 $H_c$  は  $P_a$  ( $ab$  スパイラル) を安定化させる効果を持つ<sup>\*10</sup>。ゼロ磁場、及び  $H_c = 8$  T における  $\varepsilon_a$  にピークが見られないことから、この系では強誘電相は発現していないことが分かる。実際に焦電流測定からも自発電気分極は観測されなかった。 $M_b$  には、38 K において  $b$  軸方向をスピンの向きとする共線的正弦波反強磁性転移と考えられる磁化の落ち込みが見られる (図 4.11(b) 矢印)。 $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  における Mn サイトへの磁性不純物  $\text{Fe}^{3+}$  ドープによって、強誘電相が壊され、さらに非磁性  $\text{Al}^{3+}$  ドープではほとんど変化の無かった共線的正弦波反強磁性相への転移温度が低下することが分かる。

\*10 図 4.4 に示した説明と同様の理論から、 $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  では、 $H_c$  下で  $a$  軸方向の強誘電相が強められる<sup>54)</sup>。

一方、 $4f$  モーメントの影響が強い  $\text{TbMnO}_3$  (4.1 節参照) における  $\text{Fe}^{3+}$  ドープでは  $4f$  モーメントを含まない  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  とは異なった電氣的振舞いを見せる。図 4.11 右に  $\text{TbMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  の  $c$  軸方向の誘電率  $\varepsilon_c(c)$ 、及び自発電気分極  $P_c(d)$  の温度依存性を示す。4.1 節でも述べたように、 $\text{TbMnO}_3$  では 28 K 以下で  $P_c$  が発現している。 $\text{TbMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  では、 $\varepsilon_c$  に 14 K にピークが見られ、その転移温度付近で  $P_c$  がわずかに発現している<sup>\*11</sup>。この結果から、 $\text{TbMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  では 14 K 以下にわずかながら強誘電相 ( $P_c$  相) が生き残っているものと考えられる。磁性不純物  $\text{Fe}^{3+}$  を Mn サイトへドープすることは、共線的正弦波反強磁性相、スパイラル反強磁性強誘電相を含む磁気秩序を壊す効果があることが分かる。また、 $\text{TbMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  では強誘電相がわずかに発現しているということから、希土類  $4f$  磁気モーメントがスパイラル反強磁性強誘電相を安定化させる効果があると考えられた。

---

<sup>\*11</sup> $\text{TbMnO}_3$  に比べ 3 桁程小さい。



### 4.3 単結晶試料による $E$ -type 反強磁性強誘電相の観測

ここでは、 $E$ -type 反強磁性強誘電相の発現が期待できる  $\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$  ( $y > 0.5$ ) における斜方晶単相の単結晶作製の研究結果について述べる。今まで、 $\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$  の  $y > 0.5$  における単結晶試料による電気磁気特性は調べられていなかったが、本研究では斜方晶単相の単結晶作製に成功し、その詳細な電気磁気特性を評価することが可能となった<sup>\*12</sup>。

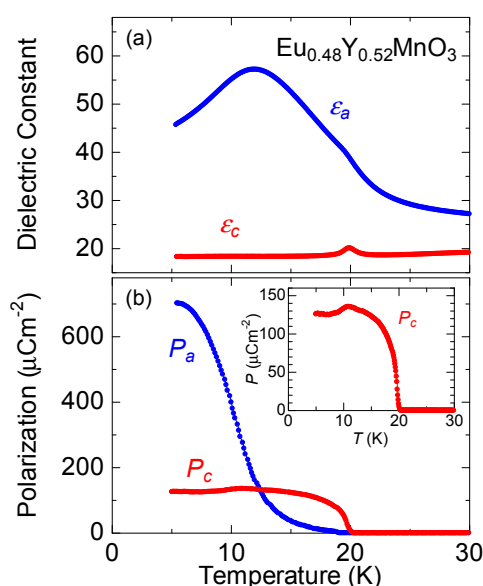


図 4.12:  $\text{Eu}_{0.48}\text{Y}_{0.52}\text{MnO}_3$  における  $a$  軸、 $c$  軸方向の誘電率 (a)、及び自発電気分極 (b) の温度依存性。(b) の内挿図は  $c$  軸方向の自発電気分極の温度依存性の拡大図を示す。

図 4.12 に  $\text{Eu}_{0.48}\text{Y}_{0.52}\text{MnO}_3$  の  $a$  軸 ( $\epsilon_a$ )、 $c$  軸 ( $\epsilon_c$ ) 方向の誘電率 (a)、及び  $a$  軸 ( $P_a$ )、 $c$  軸 ( $P_c$ ) 方向の自発電気分極 (b) の温度依存性を示す。 $\epsilon_c$  は 20 K にピークを持ち、同時に  $P_c$  が発現している。一方  $\epsilon_a$  は 12 K 付近になだらかなピークを持ち、 $P_a$  は 15 K 付近から発現し、12 K 以下の低温側では急激に発達していく。この温度領域で  $P_c$  を拡大して見ると、12 K 付近の  $P_a$  の発達に伴い  $P_c$  の落ち込みが見られる。これは  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  と同様に、 $bc$  面内スパイラル ( $P_c$ ) から  $ab$  面内スパイラル ( $P_a$ ) への磁気転移に起因する電気分極フロップが存在していると考えられる。

しかし、より Y の濃度を増加させた<sup>\*13</sup>組成での単結晶試料では、これとは異なる振舞いを見せる。図 4.13 に Y 濃度を 0.55 まで増加させた  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  における  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_c$  (a) と  $P_a$ ,  $P_c$  (b)、 $a$  軸 ( $M_a$ )、 $b$  軸 ( $M_b$ )、 $c$  軸 ( $M_c$ ) 方向の磁化 (c)、及び比熱 (d) の温度依存性を示す。

\*12 単結晶作製条件などの詳細は 3.1 節参照。

\*13 格子歪みを大きくした

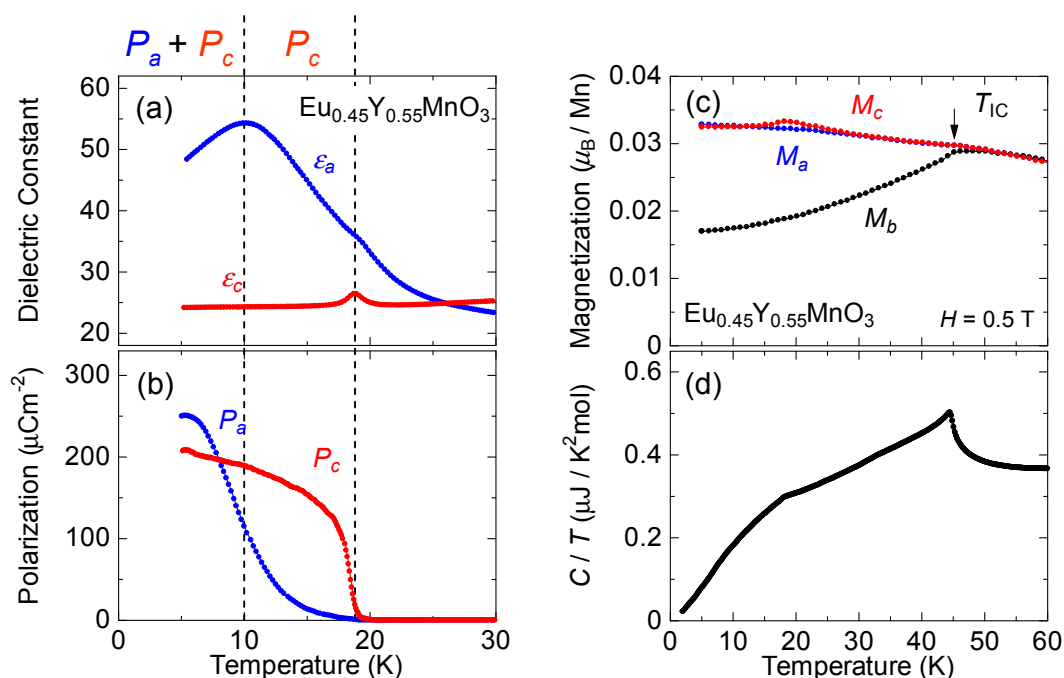


図 4.13:  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  における  $a$  軸、 $c$  軸方向の誘電率 (a) と自発電気分極 (b)、 $a$  軸、 $b$  軸、 $c$  軸方向の磁化 (c)、及び比熱 (d) の温度依存性。

$\epsilon_a$  は 10 K になだらかなピークを持ち、 $P_a$  は 17 K 付近から徐々に発達し、10 K 以下の低温では急激に発達していく。一方、 $\epsilon_c$  は 18 K にピークを持ち、同時に  $P_c$  が鋭い立ち上がりを見せる。46 K に共線的正弦波不整合反強磁性転移 ( $T_{\text{IC}}$ ) に伴う磁化 ( $M_b$ ) の落ち込み、及び比熱のピークが見られる。 $P_c$  の低温側を見ると、 $y = 0.52$  で見られたような  $\epsilon_a$  のピークが存在する 10 K 以下において電気分極フロップに伴う  $P_c$  の減少は見られない。これは、スパイラル面のフロップによって  $P_a$  が発達している  $\text{Eu}_{0.48}\text{Y}_{0.52}\text{MnO}_3$  とは違い、新たな磁気構造によって  $P_a$  が発現している可能性を示唆している。10 K 以下では  $P_a$  と  $P_c$  の共存領域が存在し、今までに無い新たな強誘電共存領域の存在を確認することができた。この  $P_a$  と  $P_c$  の共存領域の存在を確かめるため、 $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  における [101] 方向の自発電気分極の測定も合わせて行った (結果については後述 (図 4.16 参照))。

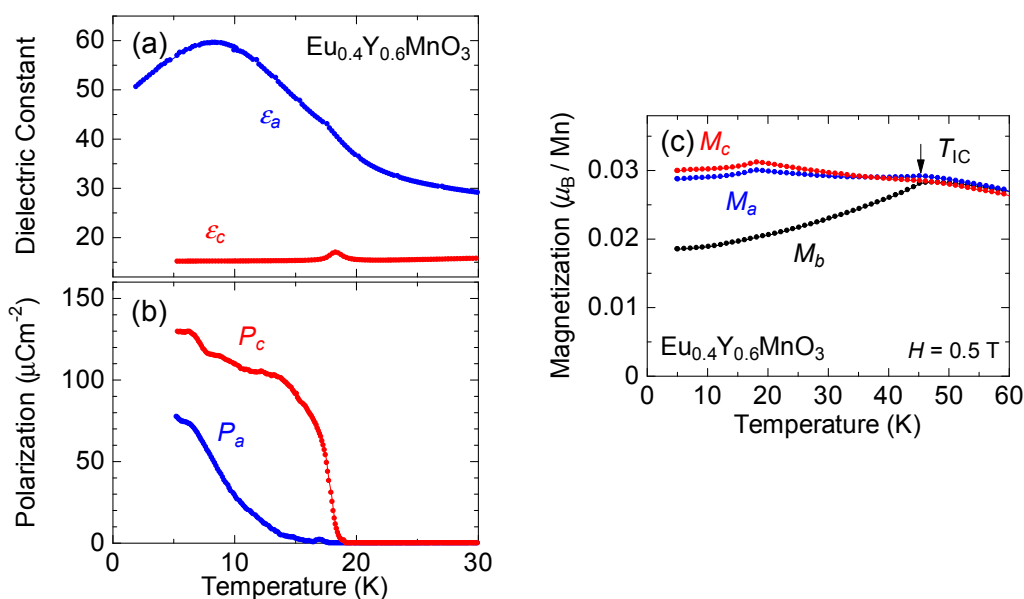


図 4.14:  $\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{MnO}_3$  における  $a$  軸、 $c$  軸方向の誘電率 (a) と自発電気分極 (b)、及び  $a$  軸、 $b$  軸、 $c$  軸方向の磁化 (c) の温度依存性。

図 4.14 に  $\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{MnO}_3$  における  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_c$ (a) と  $P_a$ ,  $P_c$ (b)、各軸方向 ( $M_a$ ,  $M_b$ ,  $M_c$ ) の磁化 (c) の温度依存性を示す。 $\epsilon_c$  は 18 K にピークを持ち、同時に  $P_c$  が発現している。ここでも  $\text{Eu}_{0.48}\text{Y}_{0.52}\text{MnO}_3$  に見られるような電気分極フロップに伴う  $P_c$  の減少は見られない。一方、 $\epsilon_a$  は 8 K になだらかなピークを持ち、 $P_a$  は 15 K 付近から立ち上がりを見せ、8 K 以下の低温でより発達していく。8 K 以下では、 $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  と同様に  $P_a$  と  $P_c$  の共存領域が確認された。

次に、 $P_a$  と  $P_c$  の共存状態との比較のため、まず典型的な電気分極フロップを示す ( $\text{Eu}_{0.405}\text{Y}_{0.595}\text{Tb}_{0.1}\text{MnO}_3$ <sup>\*14</sup>) について議論する。図 4.15 に ( $\text{Eu}_{0.405}\text{Y}_{0.595}\text{Tb}_{0.1}\text{MnO}_3$ ) における  $P_a$ ,  $P_c$ (a)、特殊なポーリング処理下 (c) での [101] 方向<sup>\*15</sup>へポーリング電場印加時の自発電気分極 (b) の温度依存性、及び電気分極の発現方向の概念図 (d) を示す。(a) より明らかなように、 $P_c$  は 26 K 以下で発現し、15 K 以下で減少が見られる。一方、 $P_a$  は 20 K から現れ、15 K 以下で大きく発達している。これは電気分極フロップによって、 $P_c$  の減少と同時に  $P_a$  が発達したものと考えることができる。 $P_a$  と  $P_c$  との値の差は 1 桁以上あるため、図 4.15(a) の  $P_c$  は値を 10 倍して示してある。このように典型的な電気分極フロップを示す ( $\text{Eu}_{0.405}\text{Y}_{0.595}\text{Tb}_{0.1}\text{MnO}_3$ ) を [101] 方向に切り出した試料を平行平板コンデンサに形成し、焦電流測定から自発電気分極を見積もった。[101] 方向へのポーリング電場は、通常とは異なる<sup>\*16</sup>特殊なポーリング方法をとっている。図 4.15(c) のように、強誘電相の上から電場を印加し、 $P_c$  への転移温度を横切り、 $P_a$  へフロップを起こす前に 20 K で電場を切り、十分放電したのちに 5 K まで冷却し、昇温過程で測定を行った。つまり、 $P_c$  相の温度範囲のみのポーリングを行い、 $P_a$  相の温度領域ではポーリングを行わないように測定を行った。その結果、 $P_a$  相でのポーリングを行っていないにもかかわらず、昇温過程では  $P_a$  と  $P_c$  が足し合わされた様な 2 段転移が制御された (図 4.15(b) 参照)。

<sup>\*14</sup> $\text{Eu}_{0.405}\text{Y}_{0.595}\text{MnO}_3$  の  $P_c$  の領域を広げるために  $\text{Tb}^{3+}$  を  $R$  サイトに対して 10 % ドープしたものを比較の対象として用いた。( $\text{Eu}_{0.405}\text{Y}_{0.595}\text{Tb}_y\text{MnO}_3$ ) については 4.1 節参照。

<sup>\*15</sup> $P_a$  相、 $P_c$  相両方の分極ドメインを揃えられる方向。

<sup>\*16</sup>通常のポーリング方法は 3.3.2 節参照。

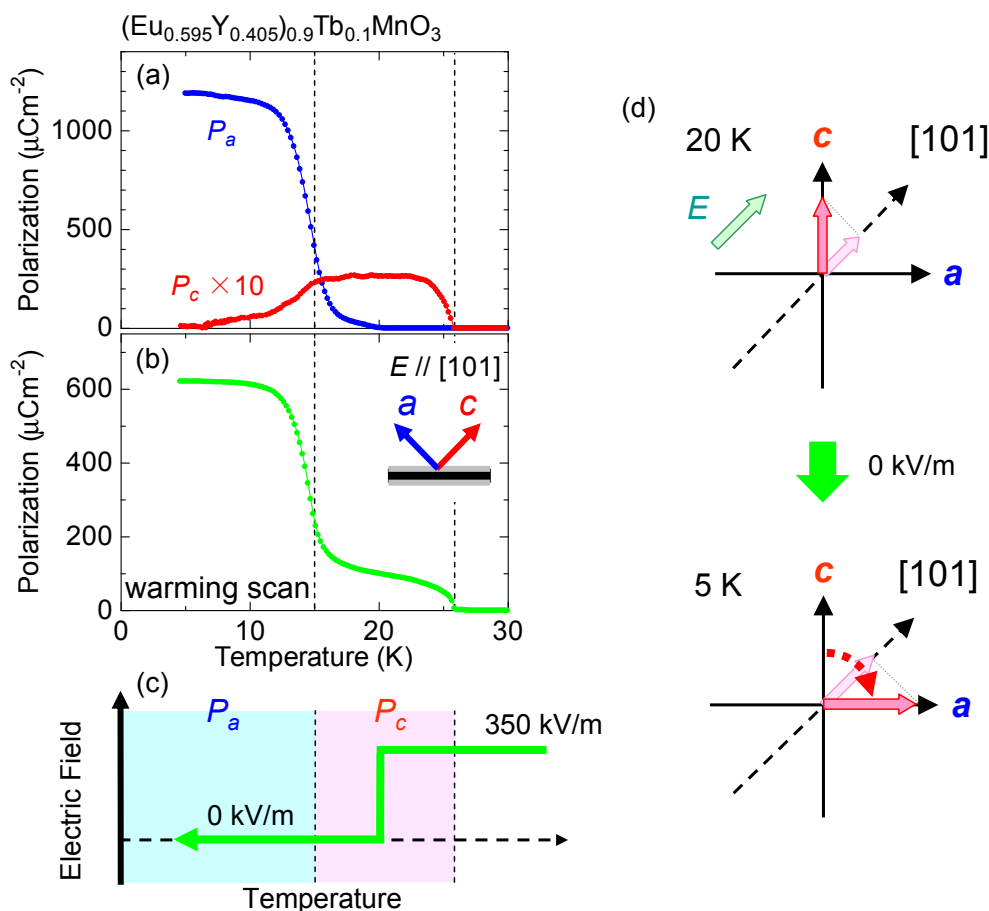


図 4.15:  $(\text{Eu}_{0.405}\text{Y}_{0.595})_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{MnO}_3$  における  $a$  軸、 $c$  軸方向の自発電気分極 (a)、特殊なポーリング処理下 (c) での  $[101]$  方向へポーリング電場印加時の自発電気分極 (b) の温度依存性、及び電気分極の発現方向の概念図 (d)。

これは、図 4.15(d) に示すように、 $P_c$  相が現れる温度領域では、ポーリング電場によって  $c$  軸方向に電気分極が誘起されているが、 $P_a$  相が現れる温度領域ではポーリングは行っていないが、 $P_c$  相で一度分極のドメインが揃ったものが  $a$  軸方向にフロップを起こしているため、ポーリング電場が 0 kV/m にもかかわらず  $P_a$  を発現させていると考えることができる。これは電気分極フロップの一つの特徴とみることができる。

次に、ここに示した  $(\text{Eu}_{0.405}\text{Y}_{0.595})_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{MnO}_3$  のような典型的な電気分極フロップを示すものではなく、 $P_a$  と  $P_c$  の共存状態が確認された  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  について、その自発電気分極の性質をより詳しく調べるため、先程と同じく  $[101]$  方向に切り出した試料を平行平板コンデンサに形成し、焦電流測定から自発電気分極を見積もった。図 4.16 に  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  における  $P_a$ ,  $P_c$  (a)、特殊なポーリング処理下 (c) での  $[101]$  方向へポーリング電場印加時の自発電気分極 (b) の温度依存性を示す。橙線はポーリング電場を印加しながら 5 K まで冷却<sup>\*17</sup>、緑線は  $P_c$  への転移温度を横切り、 $P_a$  と  $P_c$  の共存状態に入る前に 17 K で電場を切り、十分放電したのちに 5 K まで冷却した。それぞれ昇温過程で測定を行った。

\*17 通常のポーリング条件と同様。

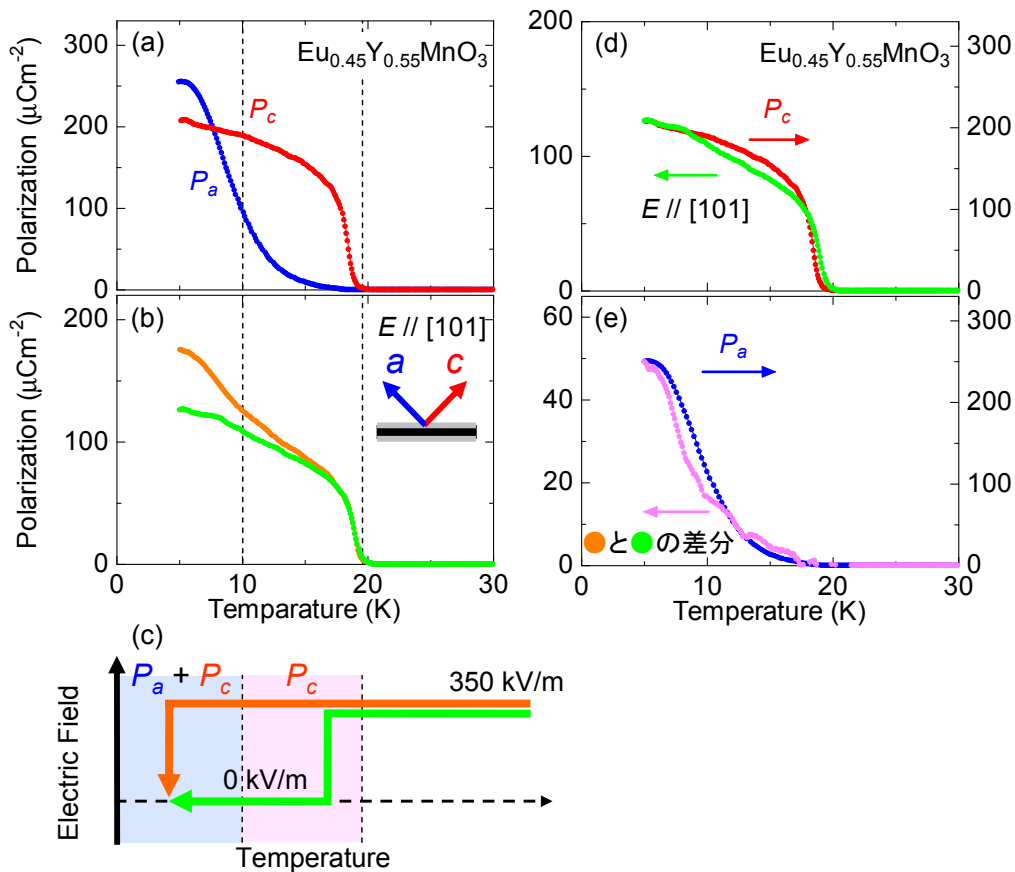


図 4.16:  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  における  $a$  軸、 $c$  軸方向の自発電気分極 (a)、及び特殊なポーリング処理下 (c) での  $[101]$  方向へポーリング電場印加時の自発電気分極 (b) の温度依存性。  $c$  軸方向と  $[101]$  方向ポーリング時の自発電気分極の比較 (d)、及び  $a$  軸方向の自発電気分極と  $[101]$  方向のポーリング条件の違いによる自発電気分極の差の比較 (e) の温度依存性。

$[101]$  方向へポーリング電場印加時の自発電気分極を見ると、橙線のポーリング条件下と緑線のポーリング条件下では、15 K 以下の低温側の電気分極の値に違いが現れていることが分かる。 $P_c$  と緑線のポーリング条件下での電気分極を比較したものを図 4.16(d) に示す。この二つを比べると、形が非常に類似していることが分かる。さらに図 4.16(e) に示した  $P_a$  と、橙線のポーリング条件下と緑線のポーリング条件下での電気分極の差との比較を見ると、こちらも形が非常に類似していることが分かる<sup>\*18</sup>。つまり、緑線のポーリング条件下では  $P_c$  成分のみが観測され、橙線のポーリング条件下と緑線のポーリング条件下での電気分極の値の差は  $P_a$  成分そのものであると考えられ、橙線のポーリング条件下の電気分極にのみ  $P_a$  成分が観測されていると考えることができる。これは先程、 $(\text{Eu}_{0.405}\text{Y}_{0.595})_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{MnO}_3$  で示したような典型的な電気分極フロップの振舞いとは明らかに異なっている。ここに示した  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  では、ポーリング電場によって  $P_c$  相の分極ドメインを揃えても、 $P_a$  相には影響は与えない。つまりこの系での  $P_a$  は 10 K 以下の  $a$  軸へのポーリング電場によってのみ発現することが分かる。

\*18 これら 2 つの電気分極の絶対値のオーダーの違いについては、 $[101]$  方向の測定では  $P_a$  及び  $P_c$  の射影成分を見ていること、またポーリング電場 (350 kV/m) を印加している軸方向が異なっていることなどが要因として考えられる。

これらの結果は、 $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  の  $P_a$  相がスパイラル磁気構造によって強誘電相が誘起されているのではなく、新たな磁気構造によって発現しているということを強く支持するものである。

図 4.17 に  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  における 17 K まで [101] 方向へポーリング電場を印加した際の電気分極の発現方向の概念図を示した。17 K までポーリング電場を印加することによって  $P_c$  相の分極ドメインが揃う。17 K で電場を切り十分放電した後、5 K まで冷却する、つまり  $P_a$  相の温度領域ではポーリング電場を印加しないことで、 $P_a$  は発現しない。 $P_c$  から  $P_a$  への電気分極フロップの場合はこのようなポーリング条件下でも  $P_a$  が発現するはずであるが、 $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  では  $P_c$  相が低温まで存在し、 $P_a$  相への電気分極フロップは起こらない。

一方、5 K まで [101] 方向へポーリング電場を印加した際の  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  における自発電気分極の発現方向の概念図を図 4.18 に示す。5 K まで [101] 方向へポーリング電場を印加することによって、 $P_c$  相、 $P_a$  相ともに分極ドメインを揃えていると考えられる。よって 5 K では  $P_a$  が発現し、[101] 方向に射影される。また  $P_c$  も 5 K まで発達を続け、 $P_a$ 、 $P_c$  ともに発現している状態が現れる。 $P_c$  相と  $P_a$  相が別々の磁気構造によって独立に発現しているため、このような共存状態が存在していると考えられる。

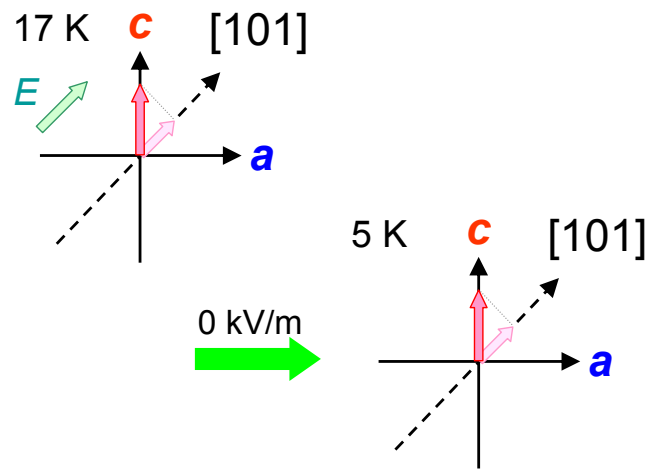


図 4.17:  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  における 17 K まで [101] 方向へポーリング電場を印加した際の自発電気分極の発現方向の概念図。

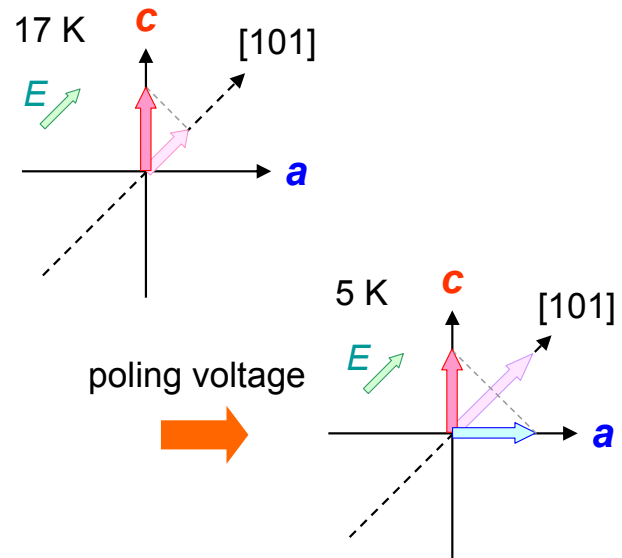


図 4.18:  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  における 5 K まで [101] 方向へポーリング電場を印加した際の自発電気分極の発現方向の概念図。

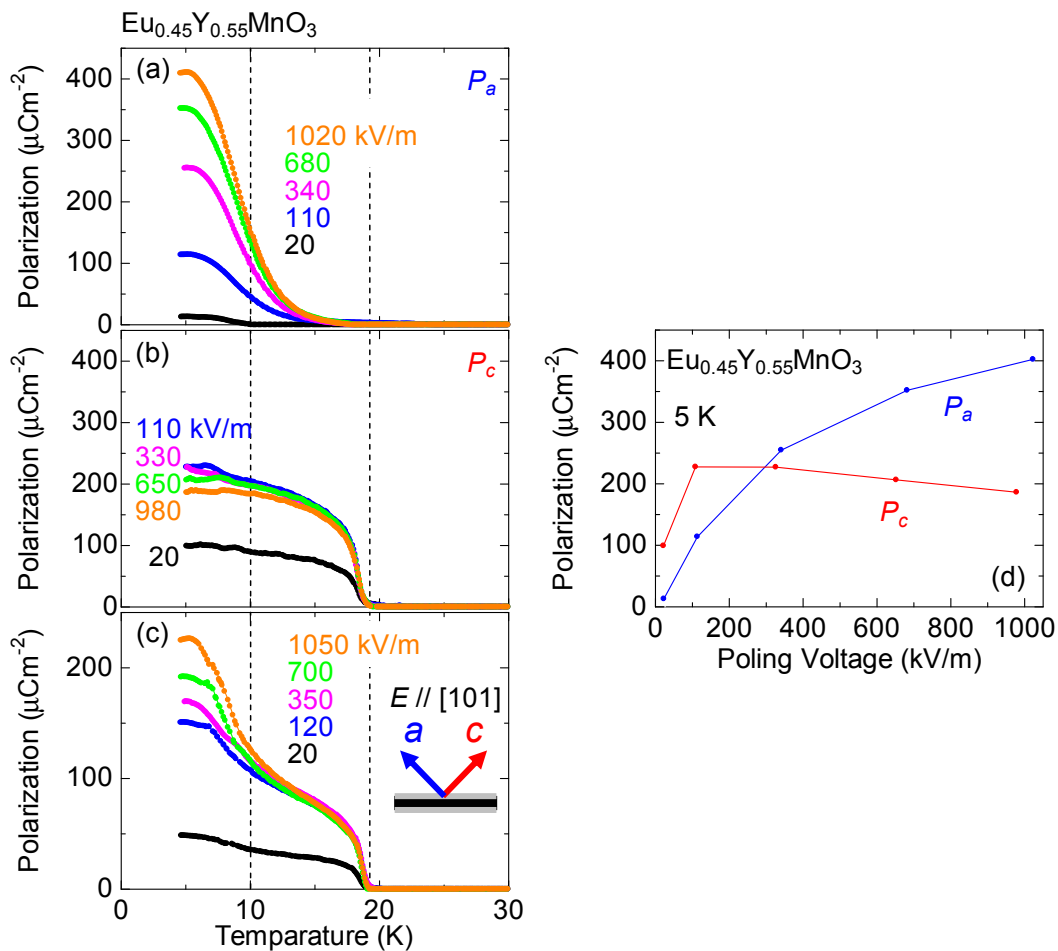


図 4.19:  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  における  $a$  軸 (a)、 $c$  軸 (b)、 $[101]$ (c) 方向ポーリング電場に対する自発電気分極の温度依存性、及び  $a$  軸、 $c$  軸方向の 5 K における自発電気分極値のポーリング電場依存性 (d)。

次に  $P_a$  相と  $P_c$  相の電氣的応答の相違について議論する。図 4.19 に  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  における各ポーリング電場<sup>\*19</sup>に対する  $P_a$ (a)、 $P_c$ (b)、及び  $[101]$  方向の自発電気分極 (c) の温度依存性を示す。 $P_a$  の振舞いを見ると、ポーリング電場を強くすることによって電気分極の値も大きくなっていき、1020 kV/m のポーリング電場に対しても電気分極が飽和していないことが分かる。つまり、1020 kV/m のポーリング電場では全ての分極ドメインを揃え切ることができていないと考えられる。一方、 $P_c$  は 110 kV/m 以上のポーリング電場に対して電気分極が飽和していることが分かる。これはスパイラル磁気構造における逆 DM 相互作用によって誘起される自発電気分極に見られる振舞いである (図 4.20(a) 参照)。これら  $P_a$  と  $P_c$  のポーリング電場に対する振舞いの相違は、 $[101]$  方向ポーリング時の自発電気分極にも如実に現れている。すなわち、10 ~ 18 K の  $P_c$  領域では電気分極は飽和しており、10 K 以下の  $P_a$  領域では飽和していないことが分かる。

図 4.19(d) に  $P_a$ 、 $P_c$  の 5 K における自発電気分極値のポーリング電場依存性を示す。 $P_a$  と  $P_c$  のポーリング電場依存性が明らかに異なっていることが分かる。これらの相違は、 $P_a$  相と  $P_c$  相が異なる磁気構造によって発現していることに起因していると考えられる。

\*19 ここでは通常のポーリングを行っている。

$P_c$ 相は、ポーリング電場に対する振舞いから  $bc$  面内スパイラルに起因する強誘電相<sup>\*20</sup>であると考えられる。一方、ポーリング電場に対する自発電気分極値の振舞いが  $E$ -type 反強磁性強誘電相を示す多結晶試料 (図 2.19 参照)<sup>39,40</sup> と類似していることから、 $P_a$  相は  $E$ -type 反強磁性磁気構造における逆 GK 相互作用によって誘起された強誘電相であると考えられる。また  $a$  軸方向に自発電気分極を発現していることも  $E$ -type 反強磁性磁気構造における逆 GK 相互作用に基づく理論的予測と一致する<sup>37</sup>。以上のことから、 $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  では 10 K 以下に  $P_c$  相と  $P_a$  相、つまりスパイラル反強磁性強誘電相 ( $P_c$ ) と  $E$ -type 反強磁性強誘電相 ( $P_a$ ) の共存状態であると考えられる。

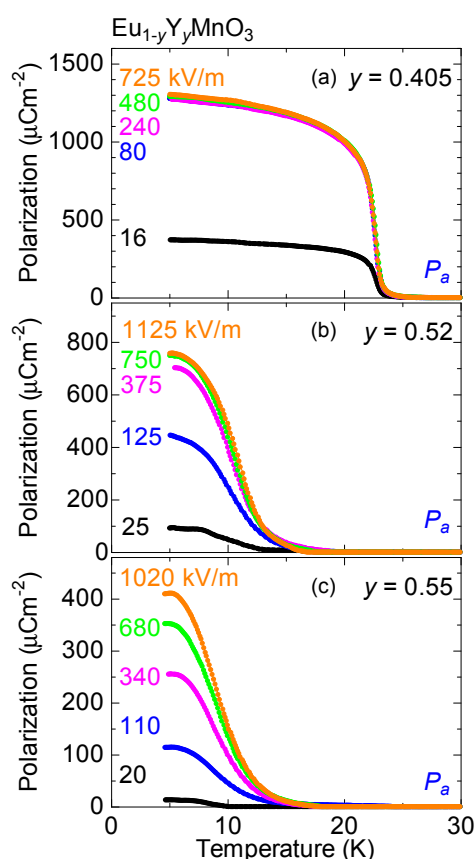


図 4.20:  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  (a),  $\text{Eu}_{0.48}\text{Y}_{0.52}\text{MnO}_3$  (b),  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  (c) における各ポーリング電場に対する  $a$  軸方向の自発電気分極の温度依存性。

図 4.20 に  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  (a),  $\text{Eu}_{0.48}\text{Y}_{0.52}\text{MnO}_3$  (b),  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  (c) における各ポーリング電場に対する  $P_a$  の温度依存性を示す。Y の濃度 ( $y$ ) を増加させていくことによって  $P_a$  のポーリング電場に対する振舞いに変化していくことが分かる<sup>\*21</sup>。 $y = 0.405$  では、80 kV/m のポーリング電場で電気分極が飽和していることが分かる。スパイラル磁気構造が誘起する強誘電相では、このように 80 ~ 100 kV/m 程のポーリング電場で電気分極が飽和する。 $y = 0.52$  では、375 kV/m のポーリング電場で電気分極が飽和しているが、 $y = 0.55$  では 1020 kV/m のポーリング電場でも電気分極は飽和していない。 $P_a$  相の磁気構造が  $y$  とともに変化し、 $y = 0.55$  で  $E$ -type 反強磁性強誘電相に磁気構造が変化していると考えられる。

<sup>\*20</sup> $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  の  $P_c$  相と同様の磁気構造。

<sup>\*21</sup>各試料に対するポーリング電場の強さが統一できていないのは、各試料の厚さの違いによる。



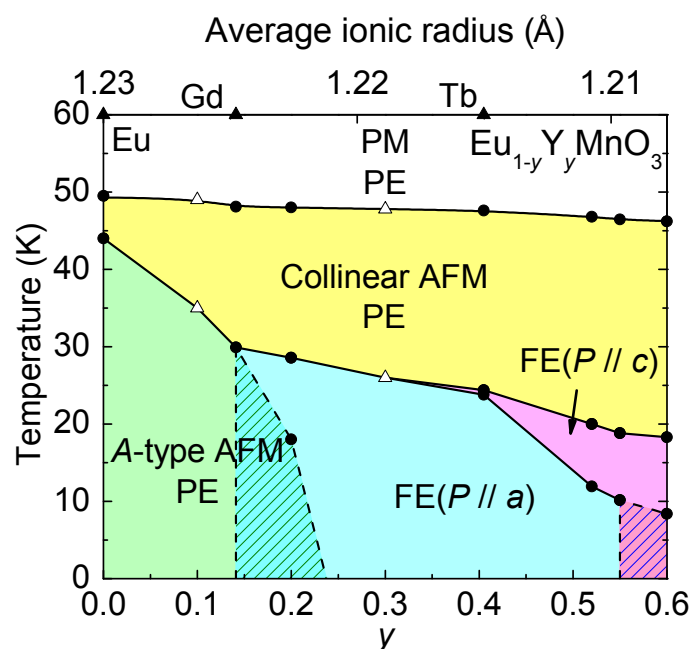


図 4.21:  $\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.6$ ) における電気磁気相図 (PM: 常磁性相, PE: 常誘電相, AFM: 反強磁性相, FE: 強誘電相)。各転移温度は誘電率の温度依存性、及び Ref. 33( $\Delta$ ) から見積もった。

図 4.21 に  $\text{Eu}_{1-y}\text{Y}_y\text{MnO}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.6$ ) における電気磁気相図を示す。 $y$  の増加に伴い、強誘電転移温度がわずかに低下している。 $y > 0.5$  では、 $P_c$  相の領域が  $y = 0.405$  と比べ劇的に広がっている。注目すべき点は、 $0.55 \leq y \leq 0.6$  において  $10 \sim 8$  K 以下に  $P_c$  と  $P_a$  の共存状態が存在しているという点である。この共存状態の  $P_a$  相は、 $ab$  面内スパイラルではなく、 $E$ -type 反強磁性に起因していると考えられる。

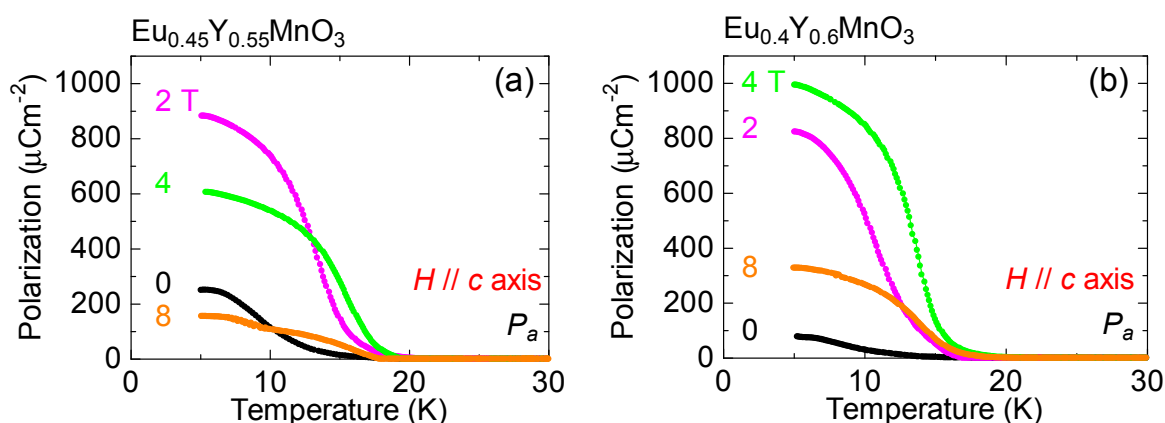


図 4.22:  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  (a)、及び  $\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{MnO}_3$  (b) における  $c$  軸磁場下での  $a$  軸方向の自発電気分極の温度依存性。

次に  $P_a$  と  $P_c$  の共存状態が見られる  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  と  $\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{MnO}_3$  において、磁場中の強誘電相の振舞いを見ていく。図 4.22 に  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  (a)、及び  $\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{MnO}_3$  (b) における  $H_c$  下での  $P_a$  の温度依存性を示す。 $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{MnO}_3$  とともに  $H_c$  を印加することによって電気分極が発達していることが分かる。しかし、 $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  では 4 T と 8 T、 $\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{MnO}_3$  では 8 T の  $H_c$  を印加することによって電気分極が再び減少している。これらの振舞いはスパイラル反強磁性強誘電相では見らず、 $E$ -type 反強磁性強誘電相に特有の現象だと考えられる。

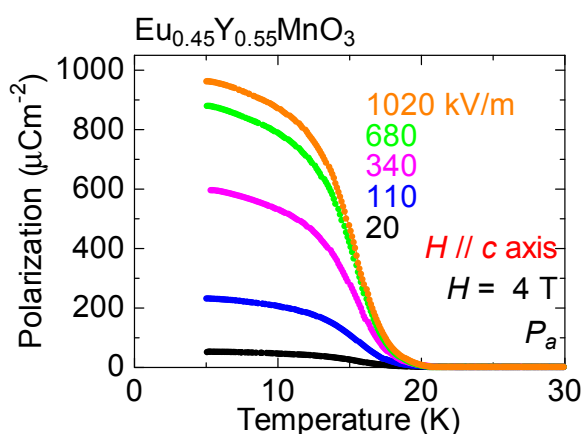


図 4.23:  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  の各ポーリング電場に対する  $c$  軸磁場 (4 T) 下での  $a$  軸方向の自発電気分極の温度依存性。

そこで前述の通り、そのメカニズムを判別するのに有効であったポーリング電場依存性を磁場下において調べた。図 4.23 に  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  の各ポーリング電場に対する  $H_c = 4$  T での  $P_a$  の温度依存性を示す。 $H_c = 4$  T における  $P_a$  は、1020 kV/m のポーリング電場に対しても飽和していないことが分かる。この振舞いは、 $E$ -type 反強磁性が強誘電相を誘起していると考えられる要因の一つとなる。各ポーリング電場においても、 $H_c = 4$  T における  $P_a$  はゼロ磁場下における  $P_a$  よりも値が大きく観測されている (図 4.19(a) 及び図 4.23 参照)。

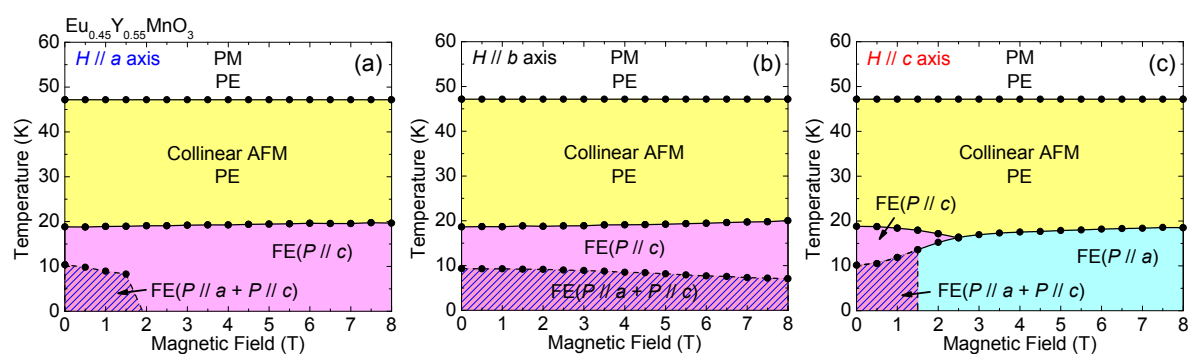


図 4.24:  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  における  $a$  軸 (a)、 $b$  軸 (b)、 $c$  軸 (c) 磁場下での電気磁気相図 (PM: 常磁性相, PE: 常誘電相, AFM: 反強磁性相, FE: 強誘電相)。斜線部分が  $P_a$  と  $P_c$  の共存状態を表す。各転移温度は誘電率の温度依存性から見積もった。

図 4.24 に  $\text{Eu}_{0.45}\text{Y}_{0.55}\text{MnO}_3$  における  $H_a$ (a)、 $H_b$ (b)、 $H_c$ (c) 下での電気磁気相図を示す。ゼロ磁場下では 18 K 以下で  $P_c$  相が発現し、10 K 以下では  $P_a$  相が発現することによって  $P_a$  相と  $P_c$  相の共存状態が実現している。 $P_c$  相は  $bc$  面内スパイラル反強磁性相、 $P_a$  相は  $E$ -type 反強磁性相によって強誘電相が誘起されていると考えられる。また 47 K から 18 K の間では常誘電相であり、共線の正弦波反強磁性相を示す。47 K 以上では常磁性常誘電相である。

ゼロ磁場で上記のような状態に  $H_a$  を印加していくと、 $P_a$  相が抑制され、 $P_c$  相が広がっていく。 $H_a = 2$  T 以上では  $P_a$  相は完全に消失し、共存状態が無くなり  $P_c$  相のみとなる。また、 $H_c$  を印加した場合、 $P_a$  相が高温側まで広がっていくと同時に、 $P_c$  相は抑制され、2.5 T 以上で  $P_c$  相が完全に消失し、 $P_a$  相のみとなる。 $P_c$  相と  $P_a$  相の共存状態、つまり  $P_c$  が低温まで存在する領域は 1.5 T までとなっている<sup>\*22</sup>。図 4.23 の結果から、 $H_c$  下の  $P_a$  相も  $E$ -type 反強磁性強誘電相だと考えられる。

一方、 $H_b$  を印加した場合、 $P_c$  相はほとんど磁場の影響は受けず、ゼロ磁場での状態がそのまま 8 T まで続いている。この結果は、 $b$  軸方向が  $bc$  面内スパイラル ( $P_c$ ) の進行方向であることに起因すると考えられる。スパイラルの進行方向に磁場を印加した場合、スピンの磁場の方向を向くことは、スピントロップが起こりスパイラル磁気構造が完全に崩れなければならない<sup>\*23</sup>。そのためスパイラル磁気構造はスパイラルの進行方向の磁場に対し非常に強い耐性を持つ。 $P_a$  相は、 $H_b$  によって転移温度が 8 T で約 2 K 程低下しており、これはスパイラル磁気構造によるものとは異なっている<sup>\*24</sup>。これも  $P_a$  相が  $E$ -type 反強磁性強誘電相に起因するためだと考えられる。

<sup>\*22</sup> 図 4.22(a) では  $H_c$  が  $P_a$  を抑制しているように見えるが、誘電率の温度依存性によると転移温度は上昇している。

<sup>\*23</sup>  $\text{Eu}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{MnO}_3$  では、50 T 以上の強磁場が必要である<sup>55)</sup>。

<sup>\*24</sup>  $P_a$  相がスパイラル磁気構造によって誘起されている  $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$  では、 $H_b = 8$  T では強誘電転移温度にほとんど変化は無い。



# 第5章 本論文のまとめ

## 5.1 まとめ

### 5.1.1 希土類 4*f* 磁気モーメントによる巨大電気磁気効果の制御

斜方晶  $RMnO_3$  結晶の電気磁気特性に希土類 4*f* 磁気モーメントが及ぼす効果を明らかにするため、*R* サイトの平均イオン半径が  $Tb^{3+}$  のイオン半径と等しくなるよう制御した  $(Eu_{0.595}Y_{0.405})_{1-x}Tb_xMnO_3$ 、及び  $(Eu,Y)_{1-x}Gd_xMnO_3$  について、詳細な電気磁気相図を作製した。

$Tb^{3+}$  ドープは、 $Tb^{3+}$  の異方性の強い 4*f* モーメントによる内部磁場の影響により、 $H_a$  印加時と類似した効果を示すことが分かった。その結果、 $(Eu_{0.595}Y_{0.405})_{1-x}Tb_xMnO_3$  の電気磁気相図は、 $Eu_{0.595}Y_{0.405}MnO_3$  の  $H_a$  印加時における電気磁気相図と非常によく類似したものが得られた。

$(Eu,Y)_{1-x}Gd_xMnO_3$  では、 $Gd^{3+}$  の 4*f* モーメントは等方的であるため、内部磁場は電気磁気特性に大きな影響は与えないことが分かった。 $Gd^{3+}$  の濃度を増加させていくことで、強誘電転移温度は低下し、 $P_c$  相は  $x \geq 0.2$  において完全に消失した。この強誘電転移温度の低下は、 $Gd^{3+}$  による *R* サイトの格子のランダムネスではなく、局所的磁氣的乱れのためだと考えられる。

### 5.1.2 Mn サイト不純物置換効果

自発電気分極フロップを誘起する臨界磁場の低減を目指し、斜方晶  $RMnO_3$  結晶において Mn サイトを非磁性及び磁性不純物 ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) で置換し、結晶格子に乱れを導入した。

$Eu_{0.595}Y_{0.405}Mn_{0.95}Al_{0.05}O_3$  では、 $H_a = 3.5$  T では完全に  $P_a$  相が消失している。一方、共線的正弦波反強磁性相への転移温度は 47 K でほぼ変化は無い。非磁性不純物の  $Al^{3+}$  ドープは、共線的正弦波反強磁性相には影響は無く、強誘電転移温度を数 K 低下させ、 $P_a$  相を消失させる臨界磁場を低減させることが分かった。

$Eu_{0.595}Y_{0.405}MnO_3$  における Mn サイトへの磁性不純物  $Fe^{3+}$  ドープによって、強誘電相が壊され、さらに非磁性の  $Al^{3+}$  ドープではほとんど変化の無かった共線的正弦波反強磁性相への転移温度が低下することが分かった。

*A*-type 反強磁性相と強誘電相が競合している領域に位置する  $Eu_{0.8}Y_{0.2}MnO_3$  への非磁性  $Al^{3+}$  ドープでは、Mn サイトに  $Al^{3+}$  をドープすることによって強誘電相が消失し、ゼロ磁場下で *A*-type 反強磁性相へ転移したと考えられる。またゼロ磁場下で観測された *A*-type 反強磁性相が  $H_c$  によって高温側へ発達していくことが分かった。

TbMnO<sub>3</sub> に磁性不純物 Fe<sup>3+</sup> をドーブした TbMn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> では、14 K 以下にわずかながら強誘電相 ( $P_c$ ) が生き残っていることが分かった。Fe<sup>3+</sup> を Mn サイトへドーブすることは、共線の正弦波反強磁性相、スパイラル反強磁性強誘電相を含む磁気秩序を劇的に壊す効果があることが分かった。また、低温で強誘電相 ( $P_c$ ) が残っているのは Tb<sup>3+</sup> の持つ異方性の強い希土類  $4f$  磁気モーメント (内部磁場  $H_a$ ) が  $bc$  スパイラル反強磁性強誘電相を安定化させる効果があるためだと考えられる。

### 5.1.3 単結晶試料による $E$ -type 反強磁性強誘電相の観測

$E$ -type 反強磁性強誘電相の発現が期待できる Eu<sub>1- $y$</sub> Y <sub>$y$</sub> MnO<sub>3</sub> ( $y > 0.5$ ) において、より詳細な電気磁気特性を知るため単結晶試料を作製し、異方性を考慮した実験を行った。

FZ法において、種結晶に斜方晶単相の良質な単結晶を用いて結晶成長を行うことにより Eu<sub>0.48</sub>Y<sub>0.52</sub>MnO<sub>3</sub>, Eu<sub>0.45</sub>Y<sub>0.55</sub>MnO<sub>3</sub>, Eu<sub>0.4</sub>Y<sub>0.6</sub>MnO<sub>3</sub> の組成での斜方晶単相の単結晶の作製に成功した。

Eu<sub>1- $y$</sub> Y <sub>$y$</sub> MnO<sub>3</sub> において、 $0 \leq y \leq 0.6$  の単結晶試料による電気磁気相図を作製した。 $0.55 \leq y \leq 0.6$  において、 $10 \sim 8$  K 以下に  $P_c$  と  $P_a$  が同時に存在する領域が新たに観測された。 $P_a$  相は  $ab$  面内スパイラル磁気構造から誘起された強誘電相ではなく、 $E$ -type 磁気構造によって誘起された強誘電相であると考えられる。この新たに発見した二相共存状態は、磁場 (電場) による誘電性 (磁性) の制御の新しい可能性を示すものとして期待される。

## 5.2 今後の課題

Eu<sub>1- $y$</sub> Y <sub>$y$</sub> MnO<sub>3</sub> の  $0.55 \leq y \leq 0.6$  において、 $10 \sim 8$  K 以下に  $P_c$  と  $P_a$  が同時に存在する二相共存状態が観測された。今回の研究では、焦電流測定によって  $P_c$  と  $P_a$  が同時に存在することを確認したが、今後、中性子散乱実験などを行いミクロな視点での詳細な磁気構造の解明が必要である。

## 参考文献

- [1] P. Curie, *J. Physique* **3** 393 (1984).
- [2] D. N. Astrov, *Sov. Phys. -JETP* **10** 628 (1960).
- [3] D. N. Astrov, *Sov. Phys. -JETP* **11** 708 (1960).
- [4] B. I. Alshin and D. N. Astrov, *Sov. Phys. -JETP* **17** 809 (1963).
- [5] George T. Rado, *Phys. Rev. Lett.* **23** 644 (1969).
- [6] L. M. Holmes and L. G. Van Uitert, *Phys. Rev.* **B 5** 147 (1972).
- [7] R. M. Hornreich, Hans J. Scheel, and B. Sharon, *Phys. Rev.* **B 16** 1112 (1977).
- [8] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426** 55 (2003).
- [9] 永長直人, 十倉好紀, *日本物理学会誌* **64** No.6 (2006).
- [10] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **96** 207204 (2006).
- [11] T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **94** 137201 (2005).
- [12] I. E. Dzyaloshinskii, *J. Phys. Chem. Solids* **4** 241 (1958).
- [13] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120** 91 (1960).
- [14] J. B. Goodenough and A. L. Loeb, *Phys. Rev.* **98** 391 (1955).
- [15] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100** 564 (1955).
- [16] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10** 87 (1959).
- [17] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115** 2 (1959).
- [18] 中村繁, 修士論文, 上智大学 (2005).
- [19] D. Khomskii, *Physics* **2** 20 (2009).
- [20] 有馬孝尚, *パリテイ* **21** No.01 30. (2006).
- [21] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95** 057205 (2005).

- [22] 赤木暢, 修士論文, 上智大学 (2008).
- [23] W. F. Brown, Jr, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman, *Phys. Rev.* **168** 574 (1968).
- [24] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. Ahn, S. Guha, and S. -W. Cheong, *Nature* **429** 392 (2004).
- [25] T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **94** 137201 (2005).
- [26] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **97** 097203 (2006).
- [27] D. Vaknin, J. L. Zarestky, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Phys. Rev. Lett.* **92** 207201 (2004).
- [28] 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).
- [29] 木村宏之, 福永守, 野田幸男, 近桂一郎, *固体物理* **44** No.10 (2009).
- [30] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 68** 060403(R) (2003).
- [31] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev.* **B 71** 224425 (2005).
- [32] 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).
- [33] T. Arima, A. Tokunaga, T. Goto, H. Kimura, Y. Noda, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **96** 097202 (2006).
- [34] K. Noda, M. Akaki, T. Kikuchi, D. Akahoshi, and H. Kuwahara, *J. Appl. Phys.* **99** 08S905 (2006).
- [35] J. Hemberger, F. Schrettle, A. Pimenov, P. Lunkenheimer, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and A. Loidl, *Phys. Rev.* **B 75** 035118 (2007).
- [36] S. Danjoh, J.-S. Jung, H. Nakamura, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, *Phys. Rev.* **B 80** 180408(R) (2009).
- [37] I. A. Sergienko, C. Sen, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **97** 227204 (2006).
- [38] S. Ishiwata, Y. Kaneko, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, arXiv:0911.4190.
- [39] B. Lorenz, Y.-Q. Wang, and C.-W. Chu, *Phys. Rev.* **B 76** 104405 (2007).



- [40] V. Y. Pomjakushin, M. Kenzelmann, A. Dönni, A. B. Harris, T. Nakajima, S. Mitsuda, M. Tachibana, L. Keller, J. Mesot, H. Kitazawa, and E. T.-Muromachi, *New J. Phys.* **11** 043019 (2009).
- [41] S. Mitsuda, M. Mase, K. Prokes, H. Kitazawa, and H. A. Katori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3513 (2000).
- [42] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev.* **B 73** 220401(R) (2006).
- [43] S. Seki, Y. Yamasaki, Y. shiomi, S. Iguchi, Y. Onose, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 75** 100403(R) (2007).
- [44] K. Noda, M. Akaki, F. Nakamura, D. Akahoshi, and H. Kuwahara, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 1162-1164 (2007).
- [45] H. Kuwahara, K. Noda, M. Akara, F. Nakamura, and D. Akahoshi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **966** 0966-T06-02 (2007).
- [46] 野田耕平, 修士論文, 上智大学 (2001).
- [47] 佐藤智則, 修士論文, 上智大学 (2007).
- [48] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum* 321-324 198 (2000).
- [49] 高良和武, 菊田惺志, X線回折技術, 東京大学出版会.
- [50] R. Kajimoto, T. Yokoo, M. Kofu, K. Noda, and H. Kuwahara: *J. Phys. Chem. Solids* **68** 2087-2090 (2007).
- [51] S. Quezel, F. Tcheou, J. Rossat-Mignod, G. Quezel, and E. Roudaut: *Physica B* **86-88** 916 (1977).
- [52] L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, *Phys. Rev.* **B 54** 15622 (1996).
- [53] J. P. Attfield, *Chem. Mater.* **10** 3239 (1998).
- [54] 野田耕平, 博士論文, 上智大学 (2007).
- [55] M. Tokunaga, Y. Yamasaki, Y. Onose, M. Mochizuki, N. Furukawa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **103** 187202 (2009).

# 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教授には学部・大学院の3年間辛抱強くご指導くださり、心から感謝しております。物理学に関するだけでなく、研究者としてどうあるべきか、また社会人としての基本的な心構えといったことなど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、素晴らしい研究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致します。

赤星大介講師には、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きました。投稿論文執筆の際等は、英語論文の書き方等を非常に丁寧にご指導いただき、大変感謝しております。

研究室の先輩である赤木暢さん、中村文暁さん、田先雷太さん、福島瞬さんには、大変お世話になりました。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、実験に関する的確なアドバイスしていただきました。中村さんには、実験装置の使い方を細かいことまで丁寧に教えていただきました。

同輩の戸澤純一郎君、山本啓太君、裴明学君とは、実験を通じ苦労や喜びを分かち合えることができました。戸澤君とは修士課程を含め3年間を一緒に研究室で過ごしたということもあり、大変お世話になりました。戸澤君のおかげで学会発表や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。特に物性若手夏の学校では、戸澤君と励まし合うことで乗り越えることができました。ありがとうございました。

研究室の後輩である井土ゆかりさん、江原瑞明君、中島健太郎君、中山隼吾君、宮内康宏君、岩元広樹君、川西庸平君、中村亮太君、富永奈穂子さん、尾上慎太郎君にも大変お世話になりました。

江馬一弘教授、後藤貴行教授には本論文をご審査いただき誠にありがとうございました。

鶴岡光義主任をはじめとするクルップホールの皆さんには、装置作製に関してお世話になりました。ありがとうございました。

最後に、大学院進学という道を支持してくれた両親、学部・大学院での研究生生活を支えてくださった家族・友人に心から感謝致します。