

2012年度修士論文

$RMnO_3$ 結晶の $4f$ モーメント効果による
強誘電相制御

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
B1178137 田所 知也

目 次

第 1 章	序論	1
1.1	諸言	1
第 2 章	実験背景	3
2.1	マルチフェロイック物質と交差相関	3
2.2	磁気構造に誘起される強誘電性	4
2.2.1	spin current model	4
2.2.2	exchange striction model	7
2.2.3	p - d hybridization model	9
2.3	マルチフェロイック物質の紹介	10
2.3.1	斜方晶 $RMnO_3$	10
2.4	本研究の目的	20
第 3 章	実験方法	21
3.1	単結晶試料作製	21
3.2	結晶構造解析	23
3.2.1	粉末 X 線回折実験	23
3.2.2	粉末 X 線 Rietveld 構造解析 [25]	24
3.2.3	背面反射 Laue 法を用いた結晶軸の切り出し	26
3.2.4	結晶方位の確認	28
3.3	物性測定	29
3.3.1	交流複素誘電率測定	29
3.3.2	焦電流測定	31
3.3.3	磁化測定	33
第 4 章	$RMnO_3$ における $4f$ 磁気モーメント効果	35
4.1	導入	35
4.2	$4f$ 磁気モーメントによる電気分極制御	37
4.3	温度変化による $[101]$ 軸方向の電気分極フロップ	40
4.3.1	$x=0.2$ における P_{101} の温度依存性	41
4.3.2	$x=0.3$ における P_{101} の温度依存性	42
4.3.3	$x=0.5$ における P_{101} の温度依存性	43
4.4	$Eu_{0.595}(Y_{1-x}Ho_x)_{0.405}MnO_3$ における磁化の電場依存性	46
4.5	$Eu_{0.595}(Y_{1-x}Ho_x)_{0.405}MnO_3$ における電気分極の磁場依存性	50

第 5 章 本論文まとめ	57
5.1 希土類 $4f$ 磁気モーメント効果と電気分極ドメイン制御	57
5.2 今後の課題	58
参考文献	59
謝辞	61

第1章 序論

1.1 諸言

近年マルチフェロイック物質が相次いで発見され、盛んに研究がおこなわれている。マルチフェロイック物質とは(反)強磁性、(反)強誘電性、(反)強弾性と複数の秩序状態を同時に併せ持つ物質群であるが、その中でも(反)強磁性と強誘電性を同時に示す磁性強誘電体において磁性と誘電性の強い結合に起因する電気磁気効果を示すことから注目を集めている。強誘電体の研究は古くから基礎・応用問わず盛んに行われており、電気磁気効果の可能性を最初に提唱したのはCurieである[1]。その後、LandauとLifshitzにより電気磁気効果の原理が示され[2]、1960年代には実験的に電気磁気効果が示された[3–8]。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あったが、応用という観点からはその効果が小さいこともあり、大きな研究分野としては発展しなかった。しかし、2003年の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を発端とし[9]、電気磁気効果の研究は新しい展開を見せることになる。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の変化に伴って特異なスピン構造が発現し、電気分極が発生することが見出された。これにより、磁場印加による電気分極フロップ等の特異な電気磁気効果が見出された。この特異な電気磁気効果を用いれば新規メモリ等の様々な電子デバイスへの応用が期待できることから、新規な電気磁気効果を持つマルチフェロイック物質が注目を集め盛んに研究が行われている。

この様な背景の下、近年多くのマルチフェロイック物質が発見され、研究がおこなわれている。その種類は様々であり、「磁場誘起自発電気分極フロップ： $TbMnO_3$ [9]」をはじめ、「磁場誘起自発電気分極反転： $CoCr_2O_4$ [10]」や「磁場誘起自発電気分極回転： $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ [11]」など様々な効果が観測されている。

そこで本研究では、磁性強誘電体である斜方晶 $RMnO_3$ に着目し、 R サイトの変化による物性変化や電気分極フロップ時のドメインの振る舞い、電場によるスピンのカイラリティ制御などに注目し、研究を行った。

第2章 実験背景

2.1 マルチフェロイック物質と交差相関

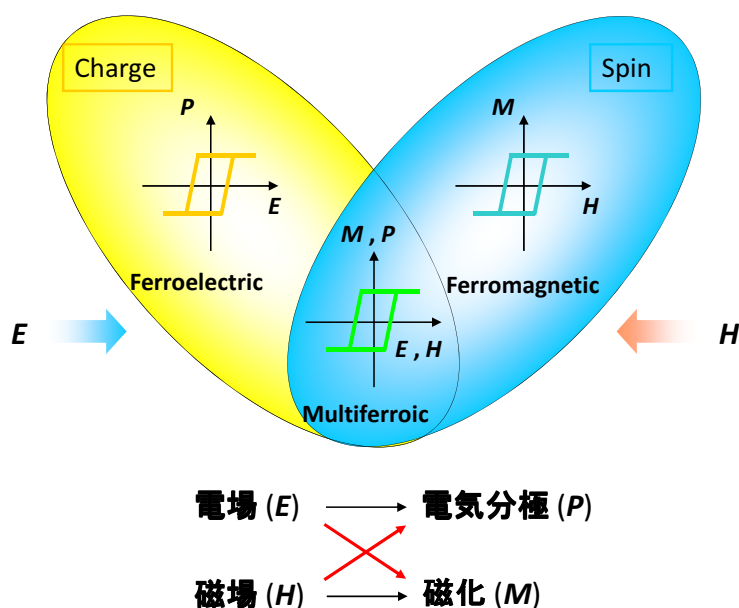


図 2.1: マルチフェロイック物質における交差相関 [12]。

マルチフェロイック物質は複数の (反) 強的な性質を有しているため、例えば、強磁性と強誘電性を同時に示す物質 (強磁性強誘電体) では、強磁性スピンによる磁気記録と強誘電分極による電氣的記録が同時に行えることから、次世代大容量メモリへの応用などの観点から注目を集め古くから盛んに研究が行われている。図 2.1 にマルチフェロイック物質における交差相関の概念図を示す。交差相関とは「電場による電気分極の制御」や「磁場による磁化の制御」といった自明な結合だけでなく、「磁場による電気分極の制御」や「電場による磁化の制御」といった非自明な結合のことを指し、応用が期待されている。その中でも「磁場 (電場)」と「電気分極 (磁化)」の結合は電気磁気効果とも呼ばれ、新規の電子デバイスへの応用が期待できることから盛んに研究が行われてきた。電気磁気効果の研究の歴史は古く、1984 年に Curie によってその概念が提唱され、1960 年には Cr_2O_3 において電気磁気応答が実験的に観測されていた。しかしながら従来のマルチフェロイック物質の効果はとても小さく産業の応用的観点で注目されることは無かった。しかしマンガン酸化物 RMnO_3 や RMn_2O_5 (R は希土類元素) において巨大な電気磁気効果が発見された。その中でも「 TbMnO_3 における磁場誘起電気分極フロップの発見」[9] がこの従来

の問題を打破した。この効果は巨大電気磁気応答と呼ばれ従来に比べてとても大きい電気磁気効果であり、また電気分極の方向が磁場印加によって変化する現象が注目を集めた。この発見を契機に、 CoCr_2O_4 [10], $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [11], MnWO_4 [13], LiNiPO_4 [14], $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [15] など、数多くの物質において巨大電気磁気効果が観測されており、現在もマルチフェロイック物質における研究は盛んに行われている。本研究では、巨大な電気磁気効果を示す新しいマルチフェロイック物質に着目し、そのメカニズムの解明を目指した。

2.2 磁気構造に誘起される強誘電性

前節で示したようにマルチフェロイック物質における巨大電気磁気効果が注目を集めており、 TbMnO_3 のような巨大な電気磁気効果を得るためには、磁性と強誘電性が強く相関している必要がある。マルチフェロイック物質の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。そこで本節では磁気構造が強誘電性を発現させるメカニズムのいくつかのモデルについて説明する。

2.2.1 spin current model

spin current model [16] によって説明される自発電気分極発見のメカニズムについて示す。このモデルは Dzyaloshinskii-Moriya(DM) 相互作用の逆効果として考えることができる。DM 相互作用とは、遷移金属イオン M_1 と M_2 の中心から陰イオン X がずれている (反転対称性を破ったとき)、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 2.2(a) 参照) [17, 18]。このときのスピンの傾きは陰イオンの変位方向によって決まる。

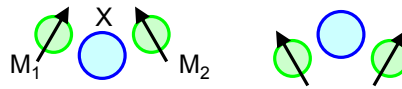
この DM 相互作用の逆効果を考えると、隣り合うスピン間に角度を生じると陰イオンが変位すると考えることができる。陰イオンの変位する方向は、スピンの傾いている方向によって決まるので、このメカニズムによりマクロな電気分極を発現するためには陰イオンが同じ方向に変位する必要がある。つまり図 2.2 のような横滑りらせん磁気構造 (spiral 磁気構造) を持つときにマクロな電気分極が発現する。このときスピンの回転方向 (カイラリティ) を反対にすると電気分極も反転する。このとき電気分極 $\mathbf{P}$ の向きは、隣り合ったスピンを $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ とするとスピンの回転軸方向 ($\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$) と、その伝搬ベクトル $\mathbf{e}_{ij}$ によって決まり

$$\mathbf{P} = A_1 \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (2.1)$$

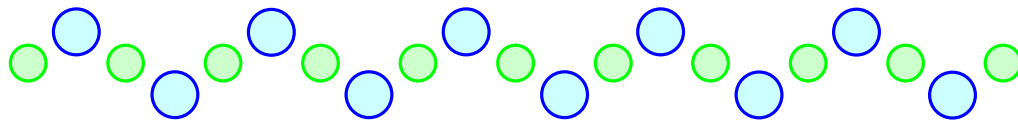
のように書ける。ここで A_1 は比例定数である。このモデルによると、結晶格子やスピンの変調波数の整合性 (commensurability) によらず、横滑りらせん磁性を示す物質であればマクロな電気分極が誘起される。実際に横滑りらせん磁性により電気分極を発現する物質が数多く発見されている。後に示す「Goodenough-Kanamori 則の逆効果により強誘電性

を発現させるモデル」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。

(a) Dzyaloshinskii-Moriya Interaction



(b)



(c) Spiral

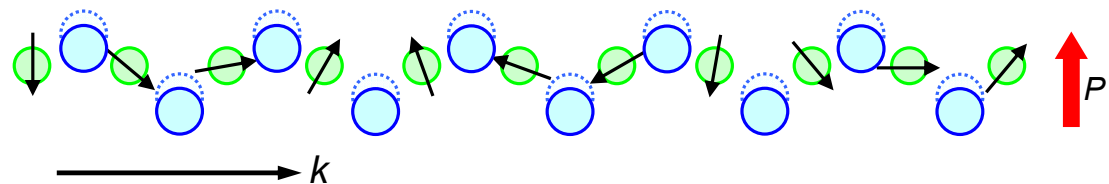


図 2.2: Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による自発電気分極発現のメカニズム。(a) は Dzyaloshinskii-Moriya(DM) 相互作用を示しており、陰イオン X が反転中心からずれることで2つのスピンの完全に(反)平行にならずスピン間に角度が生じる。(b) は自発電気分極を持たない結晶構造を示している。(c) はスピンが回転する面とその伝搬ベクトル e_{ij} が平行な横滑りスパイラル磁性を持つ場合を示している。このような磁気構造では、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果が働き陰イオン X が一様にずれることで自発電気分極が発現する。変位前の陰イオン X の位置を点線で示している [12]。

図 2.3 にスパイラル面に磁場を与えた時の概念図を示す。ゼロ磁場下で ab -spiral をもつ磁気構造に対して a 軸方向に磁場 (H_a) を与えると Zeeman エネルギーの利得を稼ぐようにスパイラル面がフロップを起こし bc -spiral(conical) となる (図 2.3(上))。またゼロ磁場下で bc -spiral をもつ磁気構造に対して c 軸方向に磁場 (H_c) を与えると、先ほどと同様にスパイラル面がフロップを起こし ab -spiral(conical) となる (図 2.3(下))。以上のようなメカニズムで磁場による電気分極制御を説明することができる。

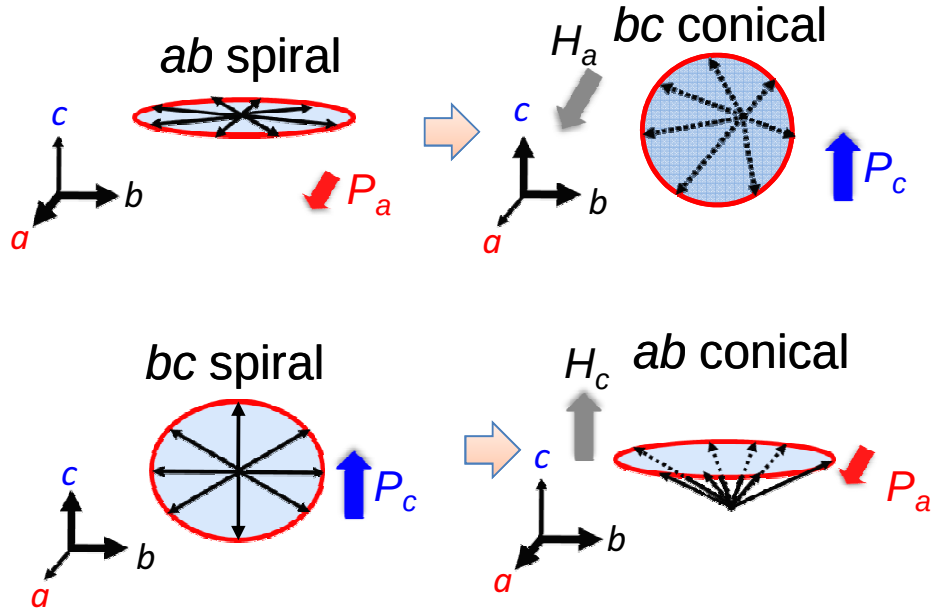


図 2.3: ab 面内スパイラル (a) 及び bc 面内スパイラル (b) のゼロ磁場及び磁場印加時における $\text{Mn}3d$ スピンの概念図。

また最近では電気分極磁気構造のトロイダルモーメントを保存したまま反転させることに成功している例もある [10]。図 2.4 にその概念図を示す。この系では磁場の方向を変化させていくことで、トロイダルモーメントを保存したまま電気分極を反転させることに成功している。冒頭でも述べたとおり、磁場において電気分極を制御するという事は、マルチフェロイック物質において非常に重要な性質となる。そのため、磁気構造を変化させ、それに伴い電気分極も変化するという振る舞いは非常に興味深い振る舞いとなる。また、トロイダルモーメント (T) は以下のような式で定義される。ここで P は電気分極、 M は磁化を表す。

$$T \propto P \times M \quad (2.2)$$

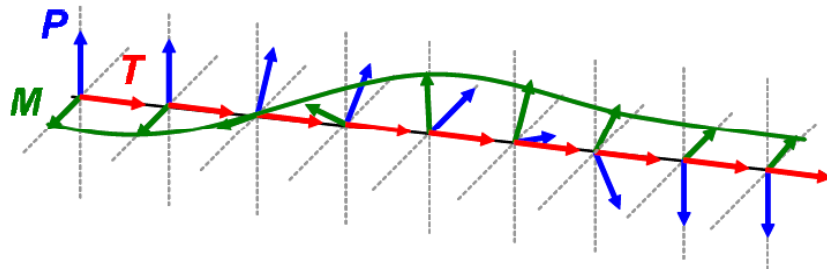
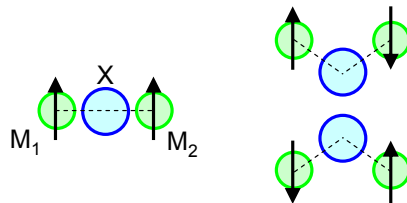


図 2.4: トロイダルモーメント保存の概念図 [10]。

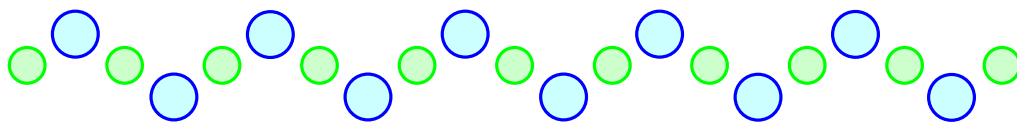
2.2.2 exchange striction model

このモデルは「Goodenough-Kanamori(GK) 則 [19–22]」の逆効果として考えることができる。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 イオン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。

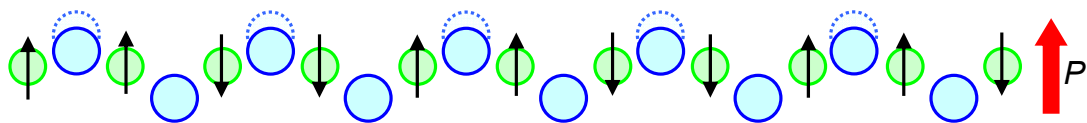
(a) Goodenough-Kanamori rule



(b) $q_L=1/2$



(c) $q_L=1/2$, $q_S=1/4$



(d) $q_L=1/2$, $q_S=1/3$

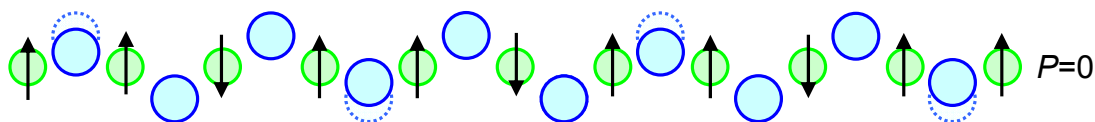


図 2.5: Goodenough-Kanamori 則の逆効果による自発電気分極発現のメカニズム。(a) は Goodenough-Kanamori 則を示しており、結合角とスピン間の相互作用の関係を示している。(b) は自発電気分極を持たない結晶構造を示している。(c),(d) は磁気変調波数 q_s が、(c) $1/2$ の場合、(d) $1/3$ の場合を示している。また変位前の X (陰イオン) の位置を点線で示している [23]。

図 2.5(a) に示すように結合角 M_1-X-M_2 が 180° に近いのか 90° に近いかで M_1 、 M_2 のスピン間に働く相互作用の符号が変化する。この逆効果を考えると、スピンの並び方によって結合角 M_1-X-M_2 が変化すると考えることができる。図 2.5(a) のように GK 則により 180° のときに強磁性相互作用が働き、 90° のときに反強磁性相互作用が働く系を考えてみると隣り合うスピンが強磁性的なときは、結合角が 180° に近くなるように陰イオンが変位する。また、隣り合うスピンが反強磁性的なときは、結合角が 90° に近くなるように陰イオンが変位する。このような陰イオンの変位により生じた電気分極が系全体として同じ方向であったとき、系全体でみてみるとマクロな電気分極が観測されるということになる。こ

のモデルにより強誘電性を発現するためには格子とスピンの周期が重要であり、それらが整合 (commensurate) 波数である必要がある。反対に不整合 (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、必ずしも強誘電性を示すわけではない。結晶構造が図 2.5(b) のようになっており、その磁気構造が図 2.5(c) のようになっている場合は強誘電性を示すが、磁気構造が図 2.5(d) のようになっている場合は強誘電性を示さない。つまり、このモデルでは格子とスピンの周期が強誘電性を発現するために重要であり、結晶格子に対し磁気変調波数 $\mathbf{q}_s$ が m/n (m : 奇数 n : 偶数) のときに強誘電性を示す。

2.2.3 p - d hybridization model

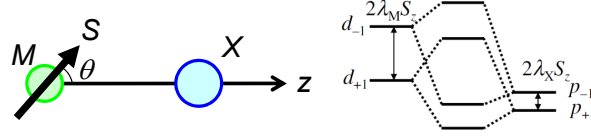


図 2.6: クラスタモデルと p - d 軌道の混成。 $\lambda_M(\lambda_X)$ は $M(X)$ イオンのスピン軌道相互作用定数、 $d(p)$ の下付き数字 ± 1 は分裂した $d(p)$ 軌道の l_z 、 S_z は z 方向のスピン射影を表す [25]。

ここでは p - d hybridization model で説明できる電気分極発現機構について述べる [24]。遷移金属イオン M の $3d$ 電子の t_{2g} 軌道と陰イオン X の p_π 軌道との間の π 結合を2つのイオンの図 2.6(左) のようなクラスタモデルで考える。その結合方向を z とする。スピン軌道相互作用によって $M(X)$ イオンの $t_{2g}(p_\pi)$ 軌道の縮退が解ける。このとき遷移金属イオン M と陰イオン X のスピン軌道相互作用の大きさの違い (λ_{eff}) から t_{2g} と p 軌道のエネルギー差 Δ が影響を受け、 p - d 軌道間の混成 (p - d hybridization) が起きる。この結果、陰イオンの電荷分布から、

$$t_{pd}^2 \lambda_{\text{eff}}^2 S^2 \cos 2\theta / \Delta^4 \quad (2.3)$$

に比例するような電気分極が発現する。ここで、 θ は結合方向とスピンとの間の角度 (図 2.6 左)、 t_{pd} は p - d 軌道間のトランスファー積分、 S は遷移金属イオン M のスピンの大きさを表す。このメカニズムにより磁気誘起の電気分極を発現するには、磁性イオンと周囲の陰イオンの特殊な位置関係、そして特異な磁気対称性と結晶対称性が必要となることがわかる。

2.3 マルチフェロイック物質の紹介

前節で紹介した3つの磁気誘起電気分極のモデルによる電気磁気応答を示すマルチフェロイック物質をいくつか紹介していく。

2.3.1 斜方晶 $RMnO_3$

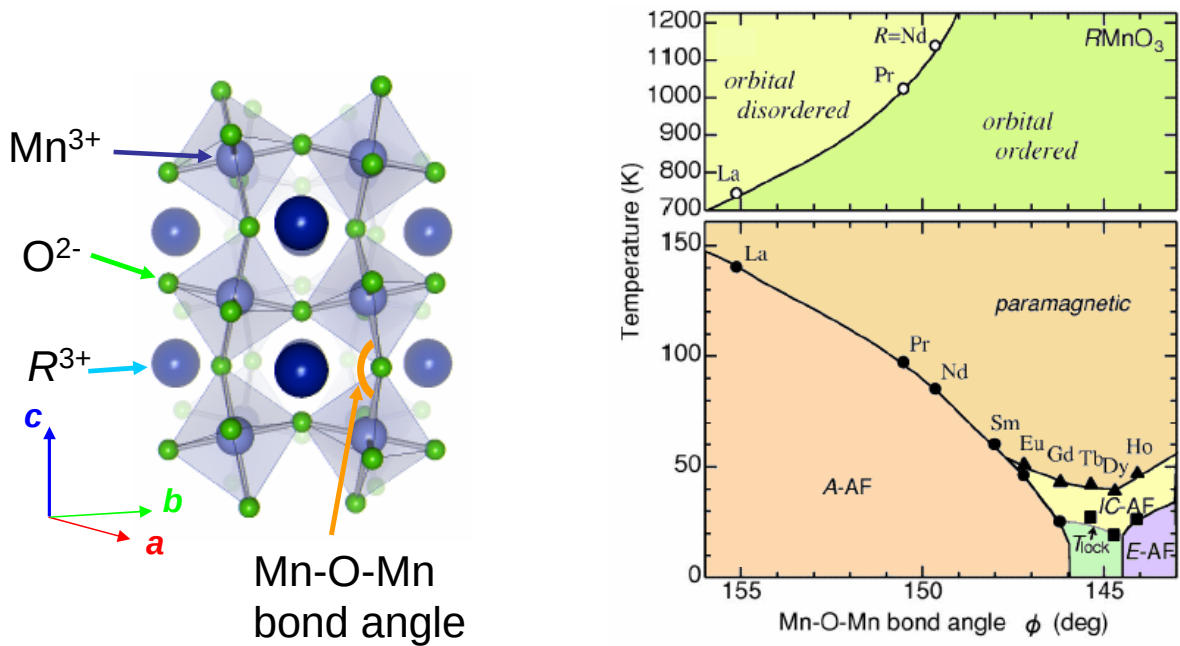


図 2.7: 斜方晶 $RMnO_3$ の結晶構造 (左) と $RMnO_3$ における Mn-O-Mn 結合角に対する磁気・軌道相図 (右) [9]。

斜方晶 $RMnO_3$ (R =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、その物質群の一部は、基底状態が磁気誘起の強誘電性を示す [9]。斜方晶 $RMnO_3$ は図 2.7(左) に示したような斜方晶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 八面体とその O^{2-} イオンを角で共有することで形成されている。一方、希土類イオンはその隙間を埋めるように配置されている。しかし、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もっていないため、 MnO_6 八面体を支えることができず図 2.7(左) に示したように Mn-O-Mn 結合角が 180° より小さくなり、斜方晶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 Mn のスピン、電荷軌道の秩序、 R サイトの希土類イオンが物性に重要な役割を果たしている。

図 2.7(右) に $RMnO_3$ における Mn-O-Mn 結合角に対する磁気・軌道相図を示す。斜方晶 $RMnO_3$ における軌道秩序及び Mn-O-Mn 結合角 ϕ 依存性が過去の研究により明らかにされている。それによると、Mn-O-Mn 結合角 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するに従って Mn-O-Mn 結合角 ϕ は小さくなっていく。それにより斜方晶歪みが増大し、磁気フラストレーションが増大する。

このように R サイトの希土類イオンのイオン半径を減少させることで磁気フラストレーションが増大し、基底状態の磁気構造が A タイプ反強磁性 $\rightarrow$ スパイラル反強磁性 $\rightarrow E$ タイプ反強磁性と磁気秩序相が変化する図 2.7(右)。TbMnO₃、DyMnO₃ 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することで強誘電性を示すようになり、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。

図 2.8 には斜方晶 $RMnO_3$ における R サイトイオンを変えた際の、磁性イオン間に生じる相互作用の変化の概念図が示してある。

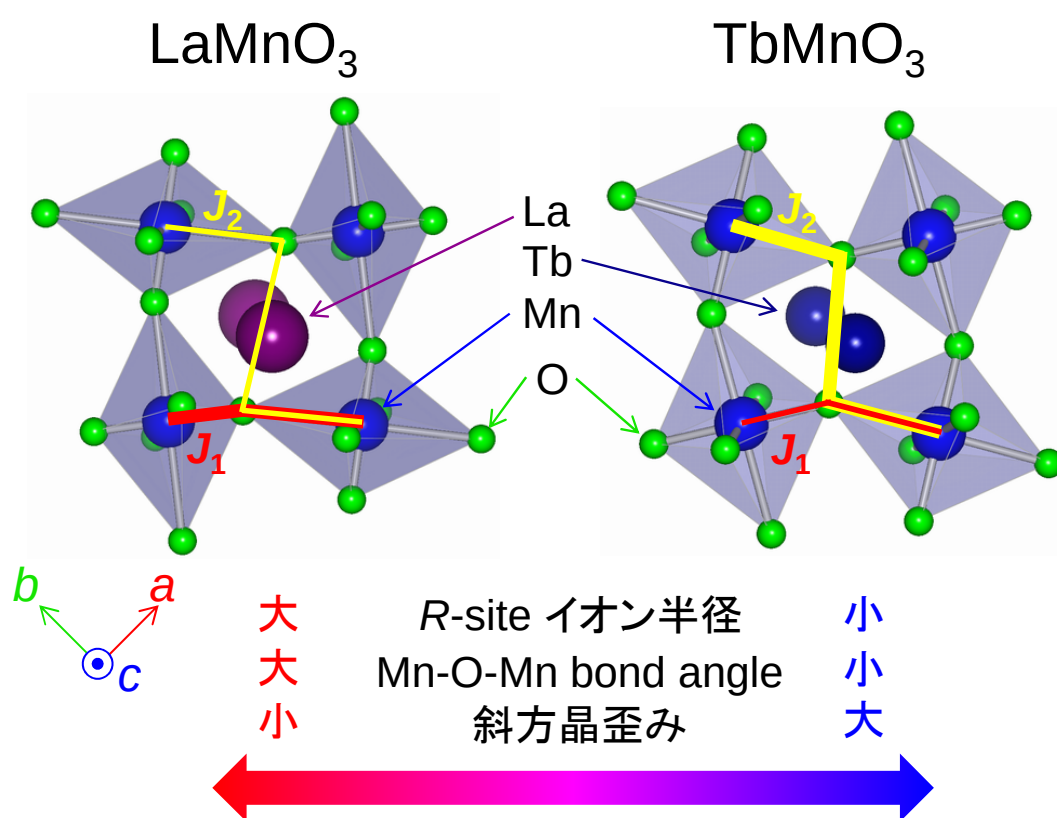


図 2.8: $R=La$ と $R=Tb$ としたときの斜方晶 $RMnO_3$ における磁性イオン間の相互作用の変化の概念図 [23]。

歪みが小さい $LaMnO_3$ においては、最近接の e_g 軌道のスピン間には強磁性的な $J_1(>0)$ が働いている。 R サイトの平均イオン半径を小さくすると歪みが大きくなり、 e_g 電子の飛び移りが減少することで J_1 が弱くなる。歪みがさらに増大すると、 b 軸方向では反強磁性的な第2近接超交換相互作用 $J_2(<0)$ の効果が顕著になり、 J_1 と競合するようになる。その結果スパイラル反強磁性相が存在するような複雑な磁気構造が生じている。

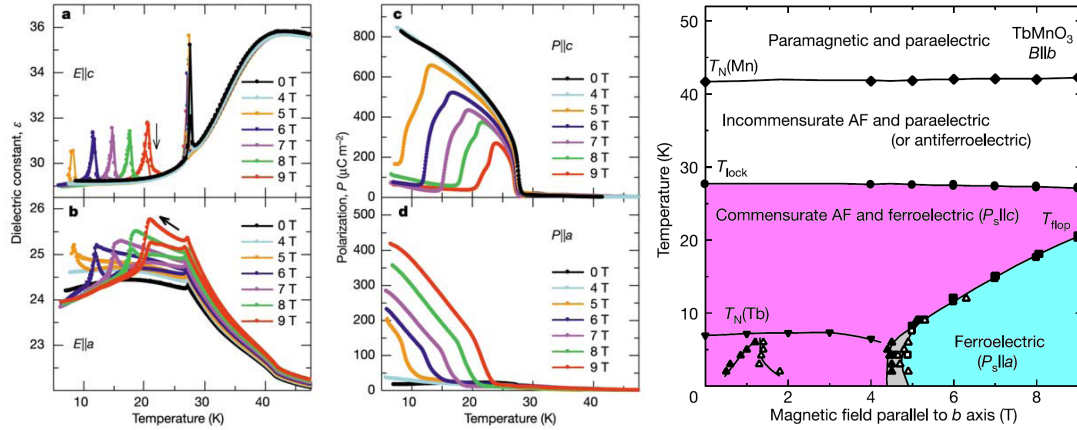
TbMnO₃

図 2.9: 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,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) [9]。

$R=\text{Tb}(\text{TbMnO}_3)$ では図 2.9 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。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る。実際に TbMnO₃ においては強誘電相でスパイラル磁気構造を持つことが中性子散乱実験により確認されている (図 2.10) [26]。

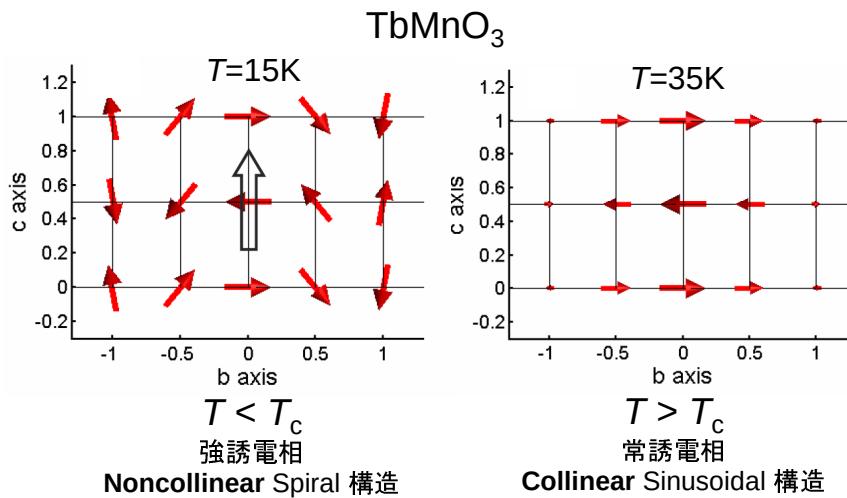


図 2.10: TbMnO₃ の強誘電相における非共線のスパイラル磁気構造 (左)、常誘電相における共線的正弦波反強磁性磁気構造 (右) [26]。

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

斜方晶 RMnO_3 では、 R サイトの平均イオン半径が重要であり、また 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分かっている [27]。しかし、前述の TbMnO_3 では Tb の持つ $4f$ モーメントの影響により、spiral 磁気構造の理論 (図 2.3 参照) では説明できない振る舞い (H_c を印加すると P_c 相安定化など) が観測されている。そこで、 $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ の実験が行われた。この系では R サイトの平均イオン半径を Tb イオンと同じになるように組成比を制御している。また Eu^{3+} イオン ($4f^6, {}^7F_0$) は全軌道角運動量 $J=0$ であり、 Y^{3+} イオンは $4f$ 電子を持たないため、 Mn イオンの $3d$ スピンに $4f$ モーメントの影響を与えないと考えられる。したがって $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ 結晶は擬似的に $4f$ モーメントの影響がない TbMnO_3 と見なすことができる。図 2.11 に $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ のゼロ磁場及び磁場印加時の誘電率 (上)、自発電気分極 (中)、磁化の温度依存性 (下) を示す。ゼロ磁場下では 23K から 25K の温度域で c 軸方向の自発電気分極 (P_c) を発現し、23K 以下の温度域では a 軸方向の電気分極 (P_a) を発現することが観測されている。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 2.11(b)), c 軸方向に P_c が発現する (図 2.11(e))。このことから、 $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ では、 $4f$ モーメントの影響をとりぞくと、図 2.3 に示した振る舞いと一致する。次に Tb の持つ $4f$ モーメント効果を詳細に見るために行われた実験を示す。

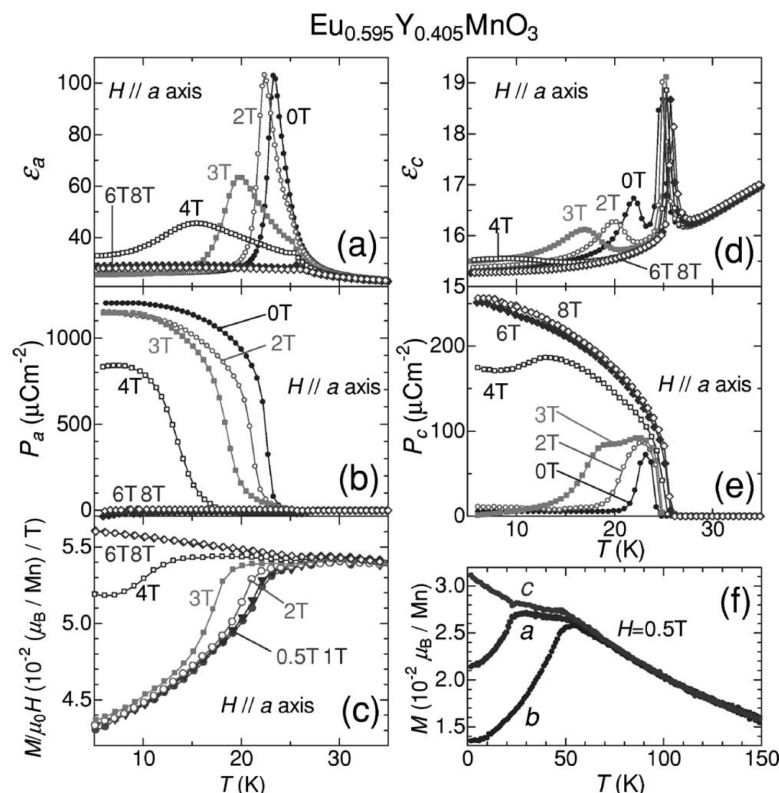
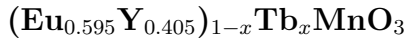


図 2.11: $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ のゼロ磁場及び磁場印加時の誘電率 (上)、自発電気分極 (中)、磁化の温度依存性 (下) [27]。



$\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ の R サイトに Tb^{3+} を置換した $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) の Tb の置換量 (x) を制御することにより、 Tb^{3+} イオンの持つ $4f$ 磁気モーメントが電気磁気特性にどのような影響を与えるかが明らかにされている。

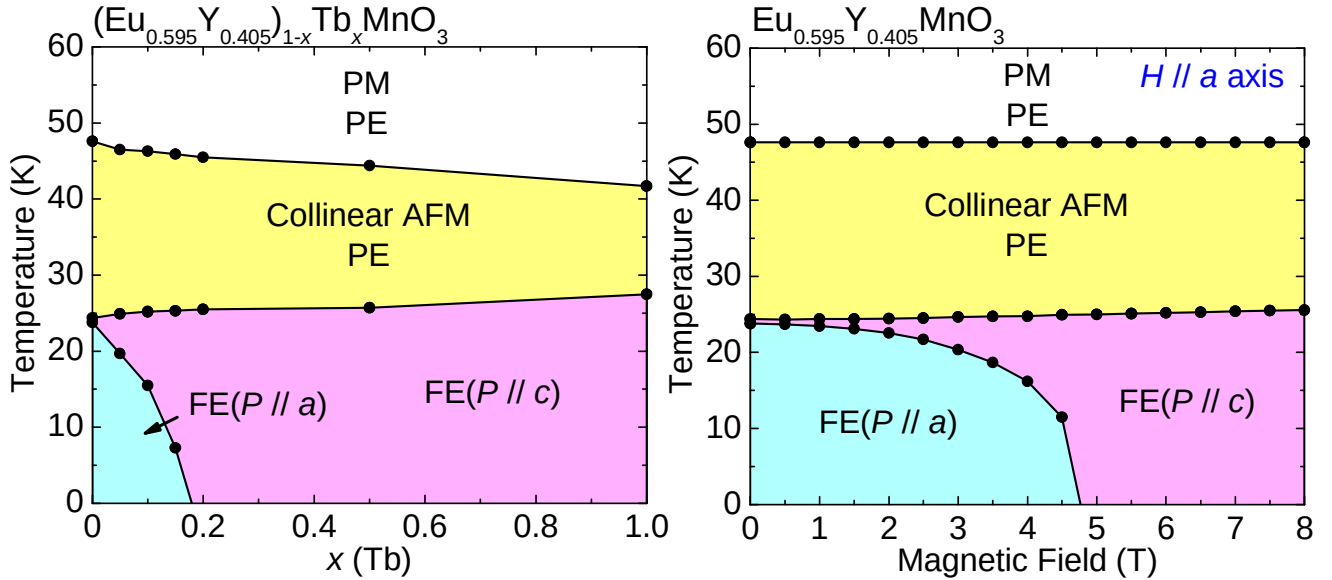


図 2.12: $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) における電気磁気相図 (左)、及び $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ の a 軸方向磁場印加時における電気磁気相図 (右) (PM: 常磁性相, PE: 常誘電相, AFM: 反強磁性相, FE: 強誘電相) [29]。

図 2.12(左) に $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$ を示す。Tb の濃度 x を増加させていくと $T_{\text{FE}a}$ は急激に抑制され、 $x=0.2$ では P_a は完全に消失する。一方、 P_c は全ての x において存在し、 $T_{\text{FE}c}$ は x を増加させていくと少し上昇する。また図 2.12(右) に $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ の a 軸方向の磁場印加時 (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。 H_a を増加させていくにつれ、 $T_{\text{FE}a}$ が減少し、 P_a は 5T 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、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。つまり、スパイラル面が 90° 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している。これによりスパイラルの進行方向と垂直に磁場を印加すればスパイラル面が 90° 回転すると考えられる。これが $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ に H_a を印加した時の振る舞い (P_a を抑制) に対応する。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ため、スパイラル面の面積が少し小さくなり、

コニカル磁気構造になる。これは $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ に H_a を印加した時の振る舞い (P_c を抑制) に対応する。図 2.12(左)、及び 2.12(右) を比較すると、それぞれの値 (x と磁場 H_a) を大きくしていくにつれて、この二つの電気磁気相図はどちらも P_a を抑制し、一方で P_c を安定化していることから振る舞いが似ている。これにより、 Tb^{3+} を置換することによって 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 $L=3(4f^8, {}^7F_6)$ 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 7K 以下で磁気秩序するが、7K 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。図 2.12 より、 $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ の P_a 相は 5T の外部磁場 (H_a) によって壊され、 $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$ の P_a 相は $x=0.2$ で消失する。よって、Tb を 0.2 導入することは 5T 相当の外部磁場を a 軸方向に印加したのと同等の効果になっていると考えられる。

$(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$

$L=0$ のため $4f$ 電子が等方的なモーメントを出す Gd^{3+} イオン ($4f^7, {}^8\text{S}_{7/2}$) と、前述で述べた $4f$ モーメント電子を持たない Y^{3+} イオンからなる $(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ により R サイトの $4f$ モーメントが等方的に働く場合の振る舞いを示す。この場合の等方的とは $4f$ モーメントが秩序化する 10K 以上の温度領域で常磁性的な振る舞いをするを指している。

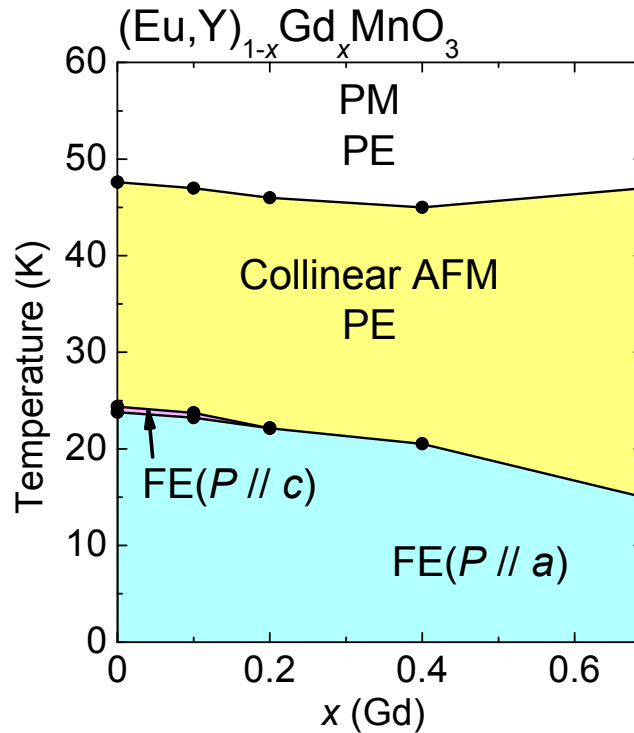


図 2.13: $(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.69$) の電気分極の温度依存性 [12]。

図 2.13 に $(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.69$) の電気分極の温度依存性を示す。 $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$ の Tb ドープ効果 (図 2.12(左)) と見比べてみると、Gd ドープの効果は Tb のドープ効果と大きく異なる。Gd の濃度が増加するにつれ T_{FEa} と T_{FEc} は共に低下し、 P_c 相は $x \geq 0.2$ では観測されないが、 Tb^{3+} の場合は Tb の濃度を増加させていくと T_{FEa} は急激に減少し $x=0.2$ では完全に消失する。 P_c 相は全ての x において存在し、 T_{FEc} 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 Gd^{3+} と Tb^{3+} の $4f$ モーメントの性質の違いに起因していると考えられる。 Gd^{3+} の $4f$ モーメントは先に述べたように $L=0$ 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 $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$ と比べ非常に小さくなっている (図 2.13(下) 参照)。また x の増加に伴い、 $(\text{Eu}, \text{Y})_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ の強誘電転移温度が減少している。これは 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効果により強誘電転移温度が減少している。

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

前述で述べた $4f$ モーメントを持たない $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ の Y イオンをイオン半径がほぼ等しい Ho イオンで置換した $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ の振る舞いを示す。Ho イオンはイオン半径は Y イオンのイオン半径とほぼ同じでありながら、 $4f$ 電子を持つことから $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ の結晶構造を変えることなく ($R=\text{Tb}$ を維持した状態で) $4f$ モーメントを導入したこととなる。

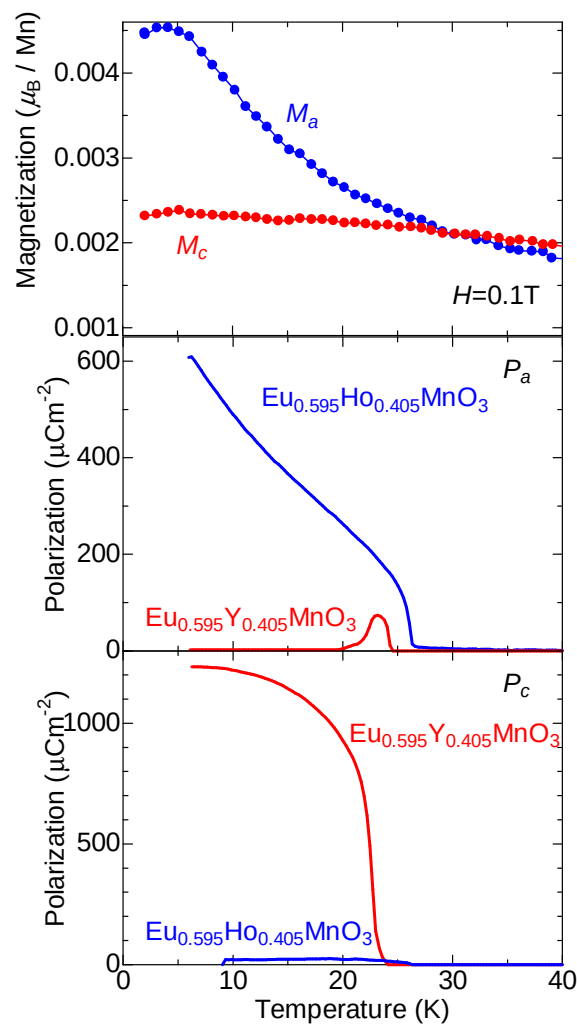


図 2.14: $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ における a 軸と c 軸方向に磁場を 0.1T 印加したときの磁化の温度依存性 (上)、及びゼロ磁場下における $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ と $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ の電気分極の温度依存性。 a 軸方向 (中)、 c 軸方向 (下) [27]。

図 2.14(上) に $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ における a 軸及び c 軸方向に磁場を 0.1T 印加したときの磁化の温度依存性を示す。図 2.11(下) と比べてみると、 $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ に対して $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ の M_a が大きくなっていることが分かる。Ho イオンと Y イオンのイ

オン半径はほぼ同じであるため、結晶構造も $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ と $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ の間ではほぼ同じであると考えられる。そのため、ゼロ磁場下における $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ と $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ の振る舞いの差は、単純に Ho イオンの持つ $4f$ モーメントの影響のみに起因していると考えられる。図 2.14(中),(下) にゼロ磁場下における a 軸方向と c 軸方向それぞれの $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ と $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ の電気分極の温度依存性を示す。ゼロ磁場下での $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ の電気分極の温度依存性は $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ とは対照的であり、 c 軸方向の電気分極 (P_c) が 27K 程度で立ち上がり、 a 軸方向の電気分極 (P_a) は出現しない。また M_a が M_c を超えて磁化の振る舞いに差が出始めた温度 (27K 付近) で P_c を持つ強誘電相が出現している。前述で述べたとおり、 $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ と $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ の振る舞いの差は、Ho イオンの持つ $4f$ モーメントに影響していると考えられるため、Ho の $4f$ モーメントが a 軸方向に内部磁場を与えているような効果を生み出し、それにより ab スパイラル磁気構造よりも、 bc スパイラル磁気構造が安定化され、 P_c をもつ強誘電相が観測されている。

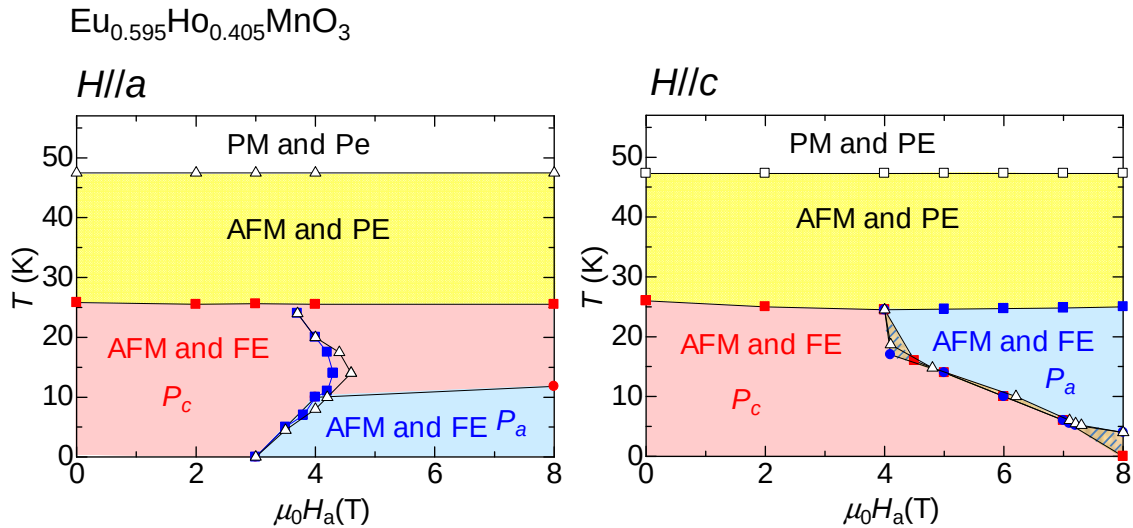


図 2.15: $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ に磁場を印加した時の電気分極の温度依存性。 H_a 方向 (左)、及び H_c 方向 (右) [27]。

図 2.15 に $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ に磁場を印加した時の電気分極の温度依存性を示す。図 2.15(左) の a 軸方向の磁場 (H_a) を印加した電気分極の温度依存性をみると、ゼロ磁場下では P_c が強誘電領域を占めており、 H_a を印加していくに従って P_c の占める領域が狭くなり、一方で P_a が低温側から出現している。通常の spiral 磁気構造で考えると、 H_a を印加すると当然 P_c 安定化であるが、この振る舞いは spiral 磁気構造の基本的概念とは異なっている。この原因に関しては、希土類イオンの $4f$ モーメントの影響が強い低温側と、Mn イオンの $3d$ スピンが支配的な高温側に分けて考えることで、ある程度の予測がされているが、詳細な理由は未だ解明されていない。この振る舞いをより詳細に調べるのが本研究の目的の一つとなっている。一方、図 2.15(右) の c 軸方向の磁場 (H_c) を印加した電気

分極の温度依存性をみると、 H_c を印加するに従って P_c 相がの占める割合が減少し、 P_a 相が出現している。これは H_c を与えることにより、 bc -spiral が ab 面内にフロップし、 ab -spiral になったためこのようになっている。

表 2.1 に $R=\text{Tb, Ho, Gd, (Eu,Y)}$ としての RMnO_3 における電気磁気特性を示す。 Tb と Ho はどちらも異方的な $4f$ モーメントを持つ。ゼロ磁場下では bc -spiral(P_c) を持ち、どちらも a 軸方向に内部磁場を与えるような効果となっているが、磁場を印加下時の振る舞いにはそれぞれ違いがある。 TbMnO_3 は H_c を印加した時に P_c 相を安定化するが、 $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ では H_a を印加すると P_a 相を安定化する振る舞いとなっている。 $(\text{Gd}_{0.69}\text{Y}_{0.31})\text{MnO}_3$ では $4f$ モーメントが等方的であることから、ゼロ磁場下では ab -spiral(P_a) を持ち、内部磁場を持たない振る舞いと一致する。さらに H_a をかけると、 P_a 相と P_c 相が共存した振る舞いになる。また $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ は $4f$ モーメントが無い (内部磁場無し) と考えられるため、ゼロ磁場下では ab -spiral(P_a) を持ち、 H_a をかけると、 P_c 相を安定化する。

4fモーメント	$H = 0$	内部磁場	$H = H_a$	$H = H_c$
異方的(Tb)	P_c	H_a	P_c	P_c^*
異方的(Ho)	P_c	H_a	P_a^*	P_a
等方的(Gd)	P_a	無し	$P_a^* + P_c$	P_a
無し(Eu,Y)	P_a	無し	P_c	P_a

表 2.1: 希土類 $4f$ モーメントが RMnO_3 に与える効果。*は spiral 磁気構造の基本的性質とは異なる振る舞いをする相を示している。

2.4 本研究の目的

ここに紹介した物質以外にも、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。本研究では斜方晶 $RMnO_3$ における磁性強誘電相制御と分極ドメイン制御に注目した。斜方晶 $RMnO_3$ 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。本研究では $Eu_{0.595}(Y_{1-x}Ho_x)_{0.405}MnO_3$ を作製し、Ho の持つ $4f$ 磁気モーメントのキャラクターとその濃度を制御することで研究を行った。

交差相関制御

先に述べたとおり、マルチフェロイック物質において電場により磁化を制御すること、あるいは磁場により電気分極を制御することは非常に重要なことになる。実際にトロイダルモーメントを保存することに成功している例も存在し [10]、さらに $TbMnO_3$ においても、磁場を印加する方法を制御することにより、トロイダルモーメントを保存することに成功している [28]。本研究では、磁場を変化させて電気分極を測定することにより、spiral 磁気構造のカイラリティを制御できるかどうか、また電場ポーリングを変化させることによって磁化を制御できるかどうか、それらのメカニズムを明らかにすることにより、マルチフェロイック物質において有用な性質の発見になることを期待して研究を行った。

相転移付近における強誘電相

また、この組成においてはある Ho の濃度 (x) で P_a 相から P_c 相への相転移が確実に存在すると考えられる。そのため、その相転移付近で P_a 相と P_c 相が共存するような二相共存の振る舞いも期待して研究を行った。

第3章 実験方法

3.1 単結晶試料作製

本実験に使用した $R\text{MnO}_3$ 結晶は、浮遊帯域溶融法（FZ 法：Floating Zone method）によって結晶成長させた単結晶試料である。単結晶作製の流れは図 3.1 のように、焼成条件は図 3.2 のようにした。

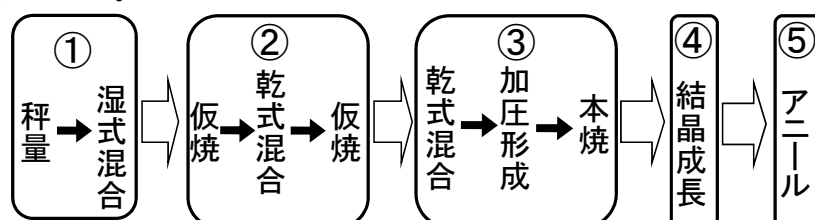


図 3.1: 単結晶作製の流れ

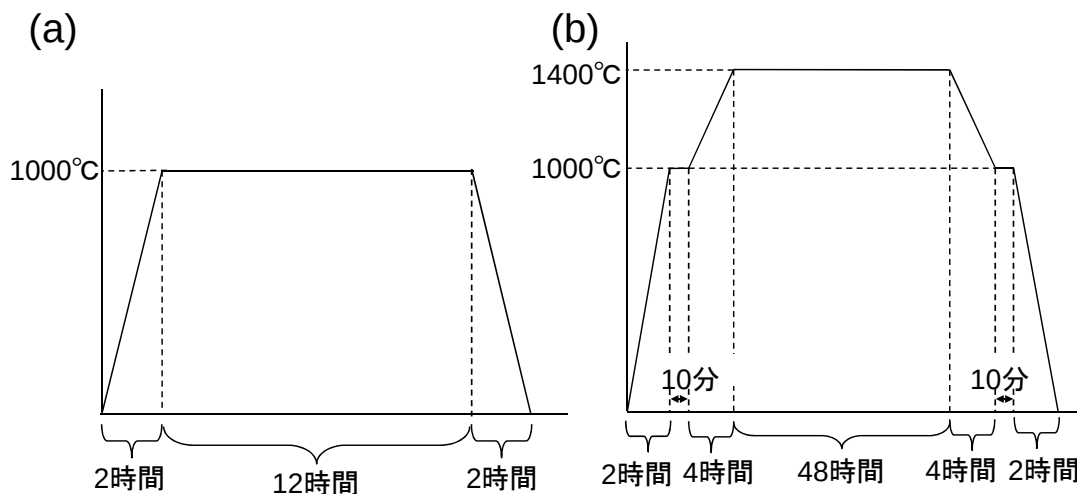


図 3.2: 仮焼 (a) と本焼 (b) のシーケンスの例

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。

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 回繰り返す、仮焼と

仮焼の間には乾式混合を行った。

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。

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、キャノン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、昇降回転機能を持ち試料を固定する上下の主軸で構成されている (図 3.3)。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。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ので、フラックス法のようにる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。今回は成長速度 2mm/h (上), 3mm/h (下) で Ar 雰囲気中 (2.5atm) で行った。

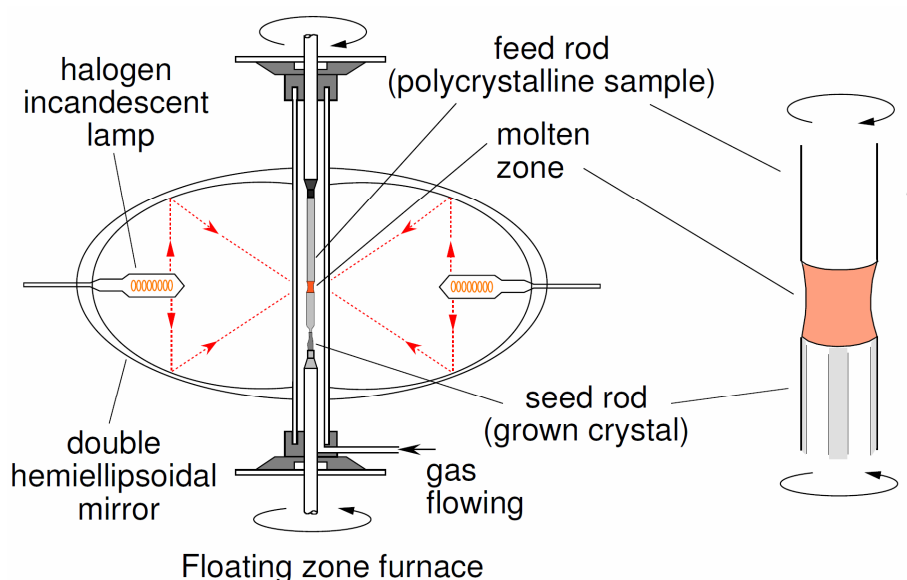


図 3.3: Floating Zone 炉の概念図 [23]。

アニール

FZ 法により作製した単結晶試料には急冷されたことによるドメインの混合のような結晶の小さな歪みが残っている可能性がある。この歪みを解消するために、酸素雰囲気中で 500 °C で二時間保持した後、20 時間ほどで室温まで徐冷した。また、アニールを行うガス雰囲気を変化させることで酸素量を制御することもできる。しかし、本研究で作製した RMnO_3 では酸素量変化はないため、酸素量制御は行っていない。

3.2 結晶構造解析

本研究では粉末 X 線回折実験、粉末 X 線 Rietveld 構造解析を用いることで作製した試料の格子定数の同定、不純物の有無の確認、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粉末 X 線回折実験、単結晶の方位の確認の際にはブルカー・エイエックスエス株式会社製 NEW D8 ADVANCE を使用し、背面反射 Laue 法による試料の切り出し、結晶方位の確認に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

理想的な結晶中では、各原子が規則正しく配列している。この結晶中で格子間隔 d_{hkl} の格子面を持つ結晶粒子が入射 X 線に対して Bragg の回折条件 ($2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$, λ = 波長) を満足する角 θ だけ傾いていたとき X 線は回折される。粉末 X 線回折実験では格子間隔 d_{hkl} を持つ格子面は角度 θ で入射してくる X 線を、 $2\theta < 90^\circ$ の時は半頂角 2θ 、 $2\theta > 90^\circ$ の時は半頂角 $180^\circ - 2\theta$ の円錐の側面に沿うように回折する。また粉末試料の場合、試料中の結晶粒子の数は十分に多く、各格子面の方向はランダムであるため、入射してくる X 線に対して回折条件を満たす格子面は多数存在する。粉末 X 線回折では試料による X 線の回折は半頂角の異なる多数の円錐を形成することになり、この回折を平板上のフィルムでみると同心円状の回折模様、デバイリングを見ることができる。今回の粉末 X 線回折実験では図 3.4(b) の様に検出器を円周状に沿って走査する事により、各デバイリングの X 線強度を測定する事によって X 線回折パターンを得ている。

粉末 X 線回折装置の概念図を図 3.5 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 を使用) に衝突し、X 線を発生させる。発生した X 線は分散スリット (DS:X 線の水平方向に対する開き角を決定) を通り、試料に入射角 θ で照射される。 2θ 方向に散乱された X 線は散乱スリット (SS:X 線の幅を制限) を通り、一次元検出器に入射する。X 線源であるターゲットと検出器を回転することにより角度 2θ に対する強度分布が観測される。本研究では、作製した単結晶試料の一部をメノウ乳鉢に入れ、できるだけ細かく粉末状に磨り潰したものを粉末試料として使用し、測定は管電流 40mA、電圧 40kV の条件で行った。強度データは Continuous scan モードにより、ステップ幅約 $0.02^\circ(2\theta)$ で $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ の範囲で得た。

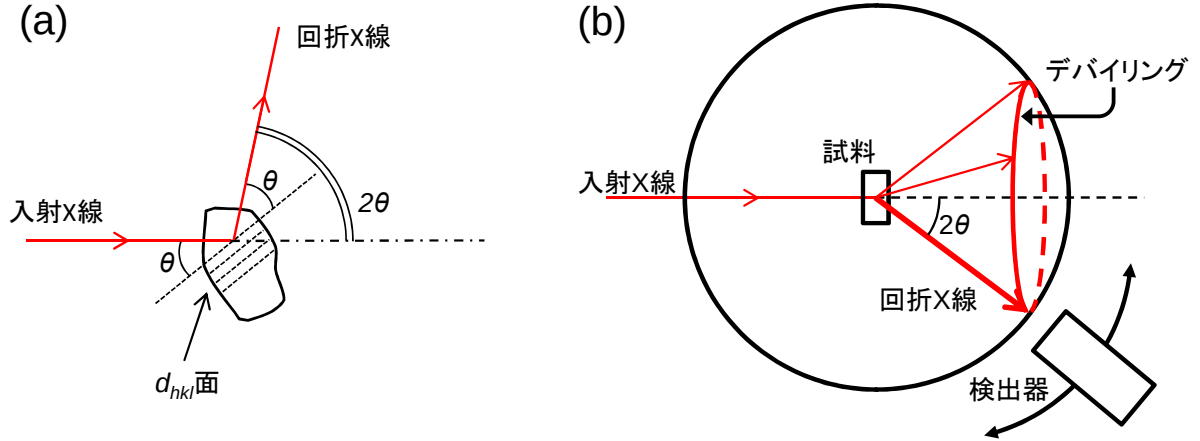


図 3.4: 単一の結晶面 d_{hkl} による X 線回折 (a) と粉末 X 線回折実験の基本原理 (b) [23]。

3.2.2 粉末 X 線 Rietveld 構造解析 [25]

粉末 X 線回折実験より得られた X 線データは、ピーク位置から格子定数、積分強度から分極座標、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、結晶子サイズ等の多くの情報を含んでいる。Rietveld 法は近似構造モデルに基づいて計算された回折パターンを得られた粉末 X 線回折パターンに非線形最小 2 乗法を用いてカーブフィットすることにより、構造モデルの格子定数、原子位置等のパラメータを精密化する事で、測定によって得られた粉末 X 線回折パターンから粉末試料の結晶構造を同定する方法である。

粉末 X 線 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 2 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: $2\theta_i$) 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 $\omega_i (= 1/y_i)$ としたとき、残差 2 乗和 $S(x)$ を最小とする 1 組の可変パラメータ x を非線形最小 2 乗法により精密化する。

$$S(x) = \sum_i \omega_i (y_i - f_i(x))^2 \quad (3.1)$$

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

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

に等しい。上式において s は回折装置や測定条件に依存する様々な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

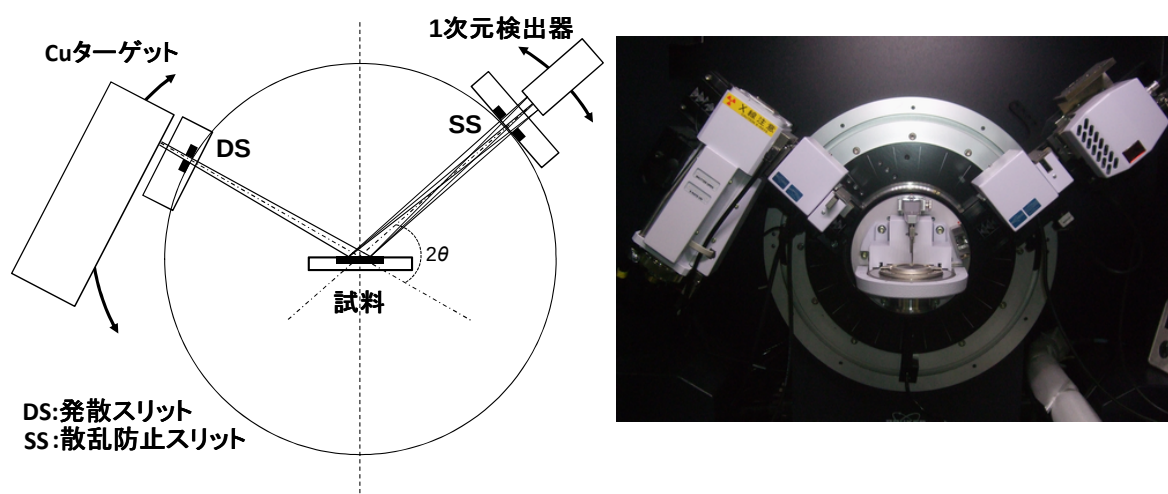


図 3.5: 粉末 X 線回折装置の概念図 (左) [23] と写真 (右)。

に実質的に寄与する反射の番号、 m_K は Bragg 反射の多重度、 $F(hkl)$ 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、 $G(\Delta 2\theta_{iK}) = G(2\theta_i - 2\theta_K)$ 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 [30] としては以下に示す信頼度因子が用いられる。

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

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

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

N は測定データの数、 P は精密化するパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差 2 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、 R_{wp} だけでなく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 3 より小さければ満足すべき解析結果といえる。実際の解析にはプログラム RIETAN-FP を使用した。Izumi が開発した RIETAN-FP は、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 [31]。

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物性測定を行いやすくする為に平行平板に切り出す必要がある。本研究では単結晶試料において異方性測定を行う為に、背面反射 Laue 法を用いて試料内部で結晶軸がどの方向に向いているのかを同定し、結晶軸に沿うように切り出しを行った。ここでは、その原理と方法について示す。

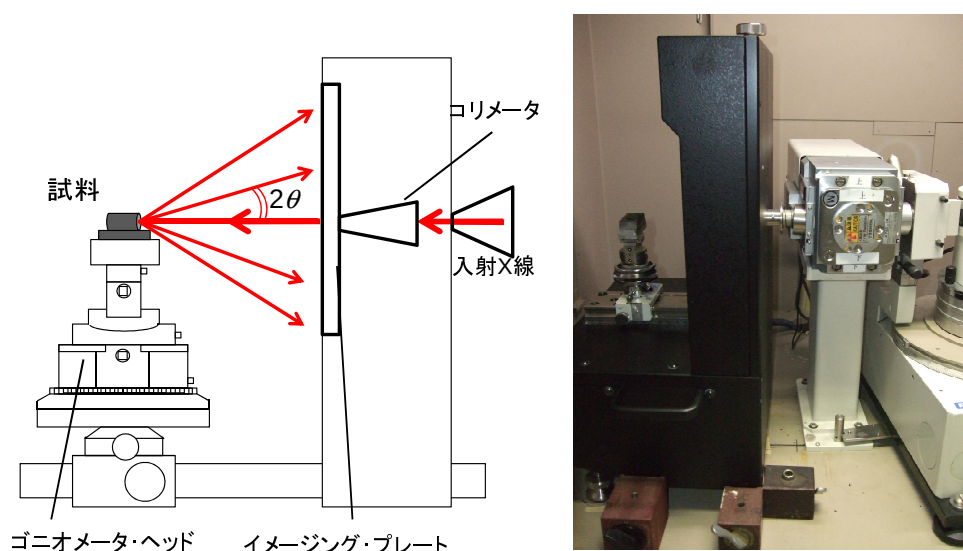


図 3.6: Laue 写真の測定配置 (左) [23]、イメージングプレート及びゴニオメータの写真 (右)。

まずは背面反射 Laue 法の原理について説明する。X 線源から発生した連続スペクトルが、固定されている単結晶試料に当たる場合、結晶のどの面に対しても Bragg 角 θ が一意に決定する。この時、結晶内のそれぞれの面間隔 d_{hkl} 、 θ に対して Bragg の回折条件を満たす様な波長の線を選び出し回折する。そして回折ビームがフィルム上に回折ビームに対する結晶方向の相対関係によって決定される Laue スポットと呼ばれる斑点群を形成する。この時、結晶とフィルムの位置関係によって透過法と背面反射法に分けられる。透過法により得られる Laue スポットは背面反射法に比べ短い露出時間で得られ、鮮明であるという利点を持つが、回折線が透過する様な吸収が低く、厚すぎない試料を必要とする等の制約を受ける。一方背面反射法は試料の表面による反射を用いる為に試料の厚さが十分厚い場合でも問題は生じない。本研究では得られた単結晶から 3 つの結晶主軸方向に沿った試料を切り出す必要があり、試料に十分厚さが求められた為、背面反射法で試料の切り出しを行った。

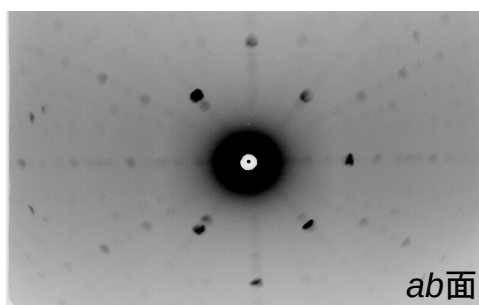


図 3.7: $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_{0.405}\text{MnO}_3$ 結晶の背面反射 Laue 写真。入射ビームは $[001]$ に平行。

実際の結晶軸の切り出しは、まず入射 X 線に対し試料の方位、位置が可変可能な支持台であるゴニオメータ・ヘッドに取り付ける事が可能なカーボンプレート上にエレクトロンワックスを用いて試料を固定する。X 線発生装置はリガク株式会社製 RINT2100 を使用した。また、X 線管のターゲットは連続 X 線の発生効率が良い重金属のタングステン (W) を用いた。測定は管電流 30mA、管電圧 30kV、照射時間 2 分の条件で行った。図 3.7 に $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_{0.405}\text{MnO}_3$ 結晶の Laue 写真を示す。試料内の結晶面を確認した後に、ゴニオメータヘッドをダイヤモンドカッターに設置し試料面に沿った試料の切り出しを行った。

3.2.4 結晶方位の確認

切り出した試料面に対してロッキングカーブ測定法を用いて結晶方位の確認を行った。X線発生装置にはブルカー・エイエックスエス株式会社製 NEW D8 ADVANCE を使用した。

ロッキングカーブ測定法の簡単な原理を説明する。この測定法 (θ スキャン) 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、いわゆるロッキングカーブを検出できることになる。 θ 角を変化させることで、Bragg 条件を満足する結晶面は表面に対し θ_α だけ傾くことになる。 θ 角の回転により、結晶面法線方向からの結晶方位のずれが測定できる。

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、そのテープに結晶軸に沿うようにして切り出した結晶面を貼り付けて固定した (図 3.8)。このときに、テープに歪みがあると結晶面の誤差が大きくなるので注意する。まず、ロッキングカーブ測定法 (θ スキャン) により、結晶面のずれを調べた。このとき、X 線の測定条件としては、管球に銅 (Cu) を使用し、管電流 40mA、管電圧 40kV、ステップスキャン方式 (ステップ幅 $0.02^\circ(2\theta)$)、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。測定方法としては、結晶面を確認する試料の Rietveld 解析の結果から結晶面 (hkl) に対する 2θ の結果を参考にし、切り出した結晶面に対応するピーク角度に 2θ を固定し、そのピーク角度付近に対し θ スキャンを行う。その際の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、角度調整後、粉末 X 線と同様の $2\theta/\theta$ 測定を行った。

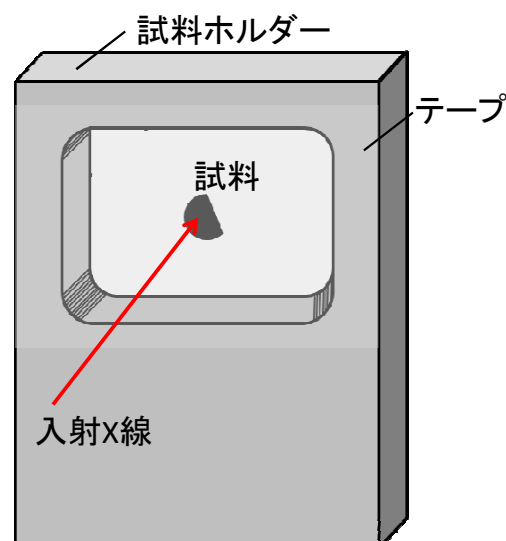


図 3.8: 試料の固定方法 [12]。

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、高磁場中測定、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

まずは複素誘電率の原理について述べる [12]。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 ϵ^* は、真空の誘電率 ϵ_0 を用いて

$$\epsilon^* = \epsilon_r^* \epsilon_0 = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.6)$$

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

$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad (3.7)$$

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

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} = i\omega CV \quad (3.8)$$

が流れる。損失電流は

$$I_l = GV \quad (3.9)$$

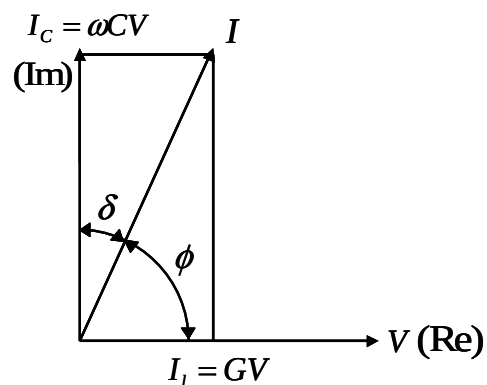


図 3.9: 電流と電圧関係 [12]。

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 3.9 のようになる。

すなわち、このコンデンサーに流れる全電流は、充電電流と損失電流の和は

$$I = I_c + I_l = (i\omega C + G)V \quad (3.10)$$

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 3.10 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

$$C = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} C_0 = \varepsilon'_r C_0 \quad (3.11)$$

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

$$\tan \delta = \frac{|I_l|}{|I_c|} = \frac{G}{\omega C} \quad (3.12)$$

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 (3.10) で表される全電流 I を式 (3.11) と式 (3.12) を用いて、

$$I = (i\omega \varepsilon'_r C_0 + \omega \varepsilon'_r C_0 \tan \delta) V \quad (3.13)$$

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

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r \quad (3.14)$$

と定義される。また、

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} \quad (3.15)$$

とおくと、式 3.13 は、式 3.6, 式 3.14, 式 3.15 から

$$I = (i\omega \varepsilon'_r + \omega \varepsilon'_r \tan \delta) C_0 V = (i\omega \varepsilon'_r + \omega \varepsilon''_r) C_0 V = i\omega \varepsilon_r^* C_0 V \quad (3.16)$$

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

$$\varepsilon'_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} \quad (3.17)$$

$$\varepsilon''_r = \frac{G}{\omega C_0} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} \quad (3.18)$$

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。

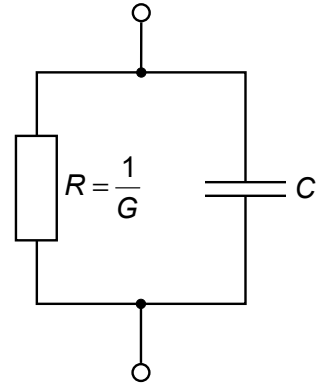


図 3.10: 等価回路 [12]。

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、厚さ 0.5mm^3 程度の大きさの平行平板に切り出したものを使用した。試料の両面に銀ペーストで電極を形成し、2本の導線を取り付けた。これを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 $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.405}\text{MnO}_3$ 試料の測定には、昇降温レート $\pm 4\text{K}/\text{min}$ で温度範囲 $5 \sim 60\text{K}$ 、測定周波数 10kHz 、交流電圧 10V の条件下で測定を行った。

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、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、インサートを JMT 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、 $5 \sim 60\text{K}$ 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、LakeShore 社製 340 Temperature Controller で制御した [12]。

一般に、焦電体や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 Q 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、測定の際には結晶内の自発電気分極に基づく多分域構造を直流電場を印加する事により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 (本研究では 5K まで下げた) 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 (30 分程度) 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。このとき、焦電流 i_P は以下の式で表せる。

$$i_P = \frac{dQ}{dt} = A \frac{dP_S}{dt} = A \frac{dP_S}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (3.19)$$

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 (3.19) から次のように導くことができる。

$$P_S = \frac{1}{A} \frac{1}{\frac{dT}{dt}} \int i_P dT \quad (3.20)$$

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 3.11 に示す。

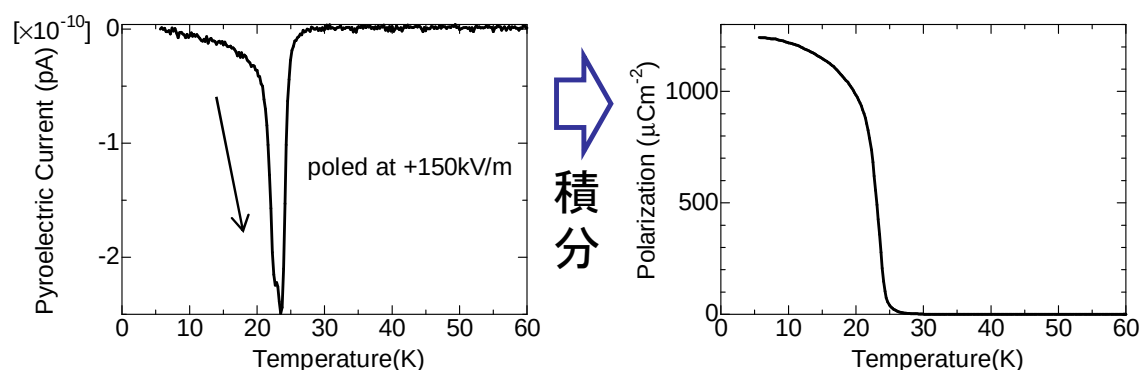


図 3.11: 焦電流の温度依存性の実験結果（左）から積分して見積もった自発電気分極の温度依存性（右）($\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.9}\text{Ho}_{0.1})_{0.405}\text{MnO}_3$ の自発電気分極)。

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。また、今回の測定での電場ポーリング処理は図 3.12 のように行っている。常磁性相 (PM) と常誘電相 (PE) である温度域 (48K 以上) より十分に高い温度域 (60K) から、図中青線のように電場ポーリングを行いながら最低温 (5K) まで下げる。その後電場ポーリングを切り、30 分程度放電させて残留電場が残っていないことを確認した後、図中赤線のように電場ポーリングを切ったままで 60K までの昇温過程で測定を行った。昇降温レート $\pm 4\text{K}/\text{min}$ で、ポーリング電場 150kV/m の条件下で測定を行っている。また、3.3.3 節の SQUID 装置を用いた「電場ポーリングを制御しての磁化測定」においても図 3.12 と同様の処理を行って測定をしている。

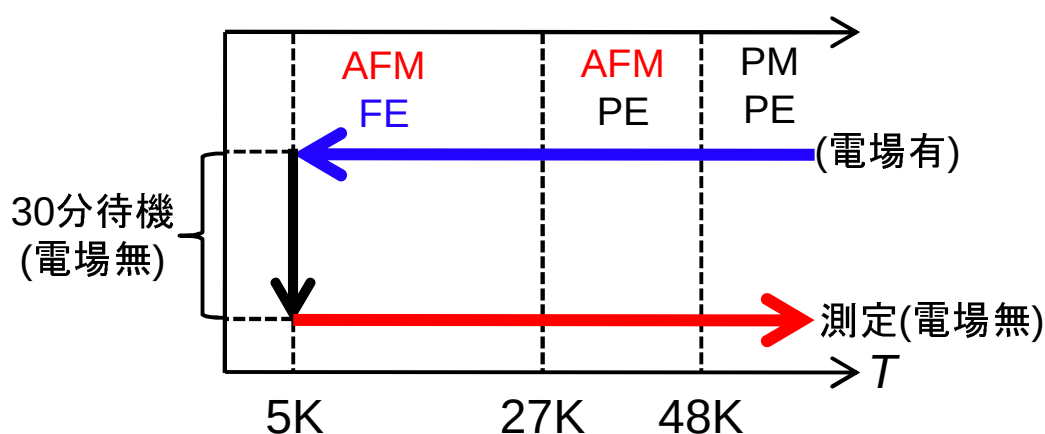


図 3.12: 電場ポーリング処理方法の概念図。

3.3.3 磁化測定

PPMS

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 [12]。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小な電圧の変化を検出し、磁化の大きさを見積もる。図 3.13(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 3.13(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 3.13(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 ~ 70K とした。

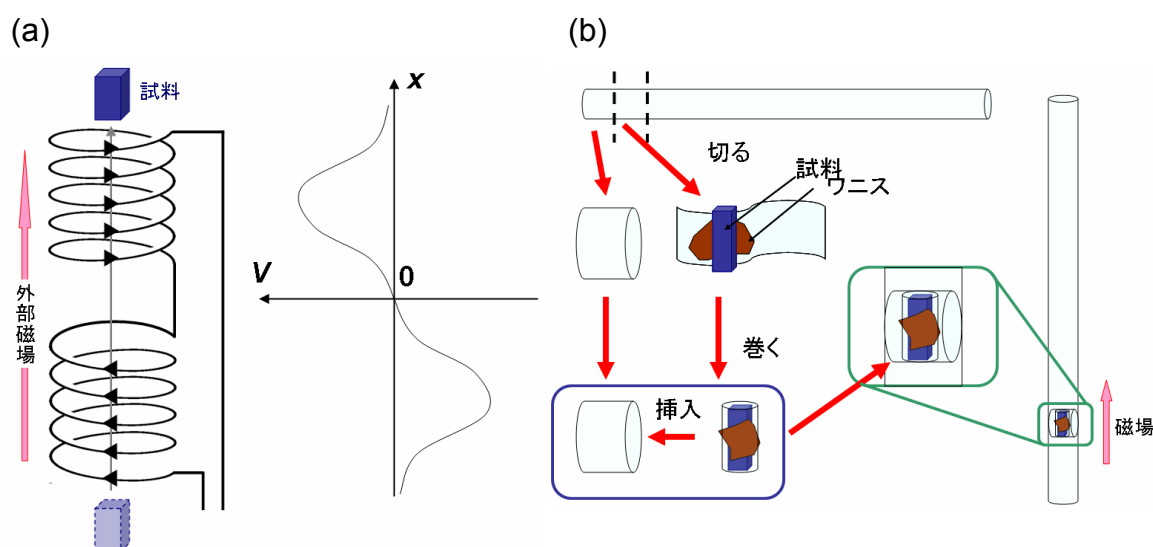


図 3.13: 磁化測定の原理 (a)、磁化測定用試料の準備 (b) [12]。

SQUID

電場ポーリングを制御しての磁化測定には、上智大学固体物理研究室の装置である Quantum Design 社製 MPMS(Magnetic Property Measurement System) 図 3.14(左) をお借りして測定を行った。これは装置上部に電圧導入端子を増設し、真空状態を保ったままで試料に電圧を印加できるように改良された装置である。SQUID(Super conducting Quantum Interference Device) 磁束計内部にキャパシタ状に加工した単結晶試料を非磁性ストローに入れて測定を行っている図 3.14(右)。また電極を付加したことによる磁化の上昇を抑え

るために、配線には直径 20 マイクロメートルの金線を用いて、金ペーストも極力少なくなるように工夫して測定を行っている。

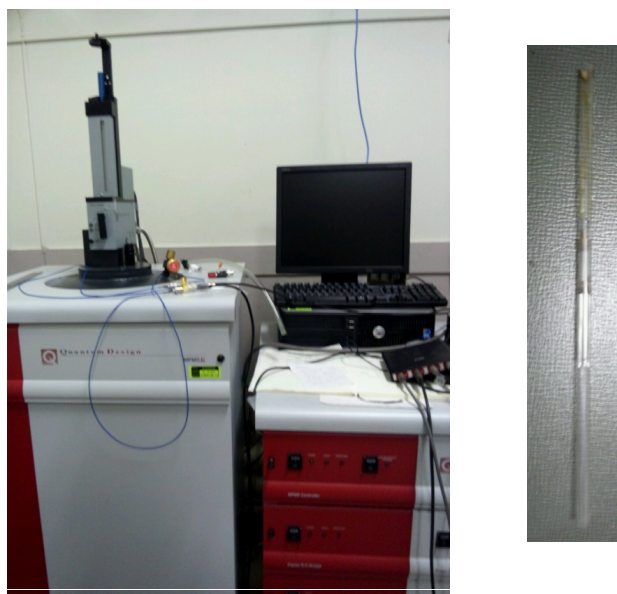


図 3.14: SQUID 装置 (左)、電極を付けた試料を入れた非磁性ストロー (右)。

第4章 $RMnO_3$ における $4f$ 磁気モーメント効果

2.3節で述べたとおり $RMnO_3$ の電気磁気効果には R イオンの持つ $4f$ モーメントの影響が大きいことが分かっている [27, 32, 33]。ここでは $RMnO_3$ における R サイトの $4f$ モーメントが電気分極ドメインに与える影響について行った研究の結果を述べる。

4.1 導入

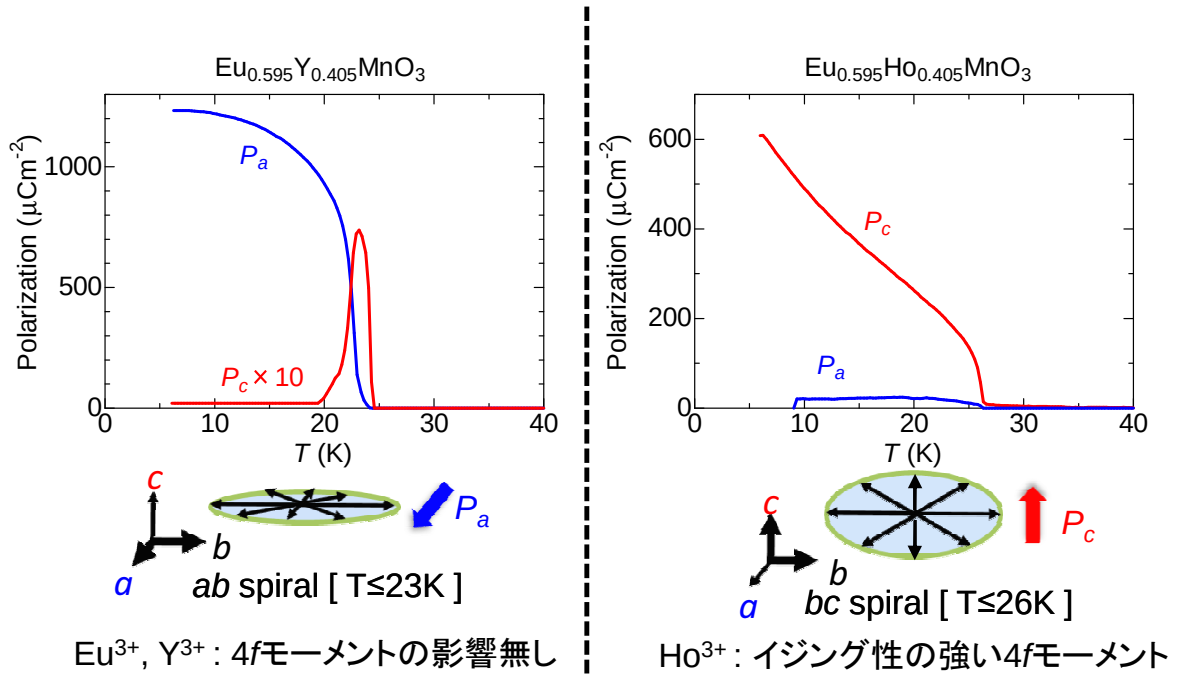


図 4.1: $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ (左) と $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ (右) の電気分極の温度依存性。

R サイトのイオンとして Eu と Y を用い、その平均イオン半径を TbMnO_3 と同じにした $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ は 22~24K で c 軸方向に自発電気分極が発現するが、それ以下の温度域では c 軸方向の電気分極 (P_c) が抑制され、 a 軸方向の電気分極 (P_a) を安定化している。一方 Y の代わりに $4f$ モーメントを持つ Ho を Tb と平均イオン半径が同じになるように置換した $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ では、26K 以下の温度域で P_c を安定化する振る舞いが見てとれる。このことから、 Ho のもつ $4f$ モーメントは $P_a(ab\text{-spiral})$ を $P_c(bc\text{-spiral})$ にす

る効果、つまり a 軸方向に磁場を与える効果を持つことが分かる。また、図 2.3 でも示したが、スパイラル磁気構造の性質として、ゼロ磁場下で ab -spiral をもつ磁気構造に対して a 軸方向に磁場 (H_a) を与えるとスパイラル面がフロップを起こし bc -spiral(conical) となる (図 2.3(上))。ゼロ磁場下で bc -spiral をもつ磁気構造に対して c 軸方向に磁場 (H_c) を与えると、先ほどと同様にスパイラル面がフロップを起こし ab -spiral(conical) となる (図 2.3(下))。

そこで本研究では Ho のもつ 4*f* モーメント効果が RMnO₃ 結晶に与える影響の詳細を明らかにするため、Eu_{0.595}(Y_{1-x}Ho_x)_{0.405}MnO₃ 結晶を作製し、 x を制御することで実験を行った。また、図 4.2 に本研究で用いた試料 Eu_{0.595}(Y_{1-x}Ho_x)_{0.405}MnO₃ の格子定数を示す。

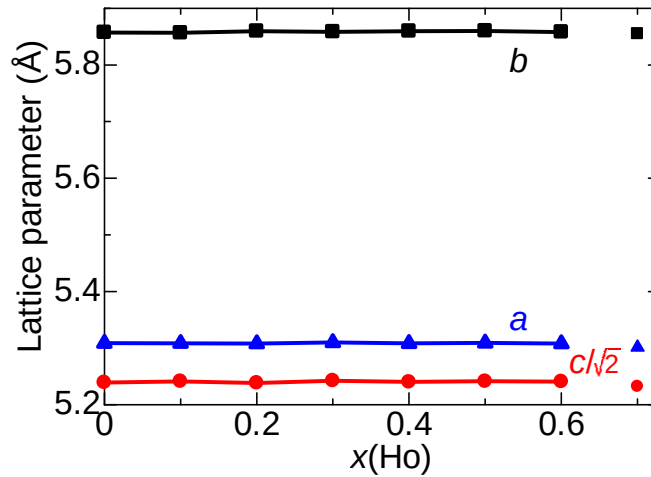


図 4.2: Eu_{0.595}(Y_{1-x}Ho_x)_{0.405}MnO₃ の格子定数。

図中の $x=0\sim0.6$ までは本研究で作製した組成である。図中右に見られる点は比較のため用意した TbMnO₃ の格子定数であり、 $x=0.1\sim0.6$ までと同様に上から b 軸、 a 軸、 c 軸 ($c/\sqrt{2}$) である。それぞれの格子定数を見比べてみると、本研究で得られた単結晶は TbMnO₃ に非常に近い値になっていることが分かる。このことから Eu_{0.595}(Y_{1-x}Ho_x)_{0.405}MnO₃ の R サイトの平均イオン半径が Tb の平均イオン半径と同じになるように制御することができているということが分かる。次節では本研究で作製された単結晶の各結晶軸に沿った電気分極の測定を行った結果を示す。

4.2 4f 磁気モーメントによる電気分極制御

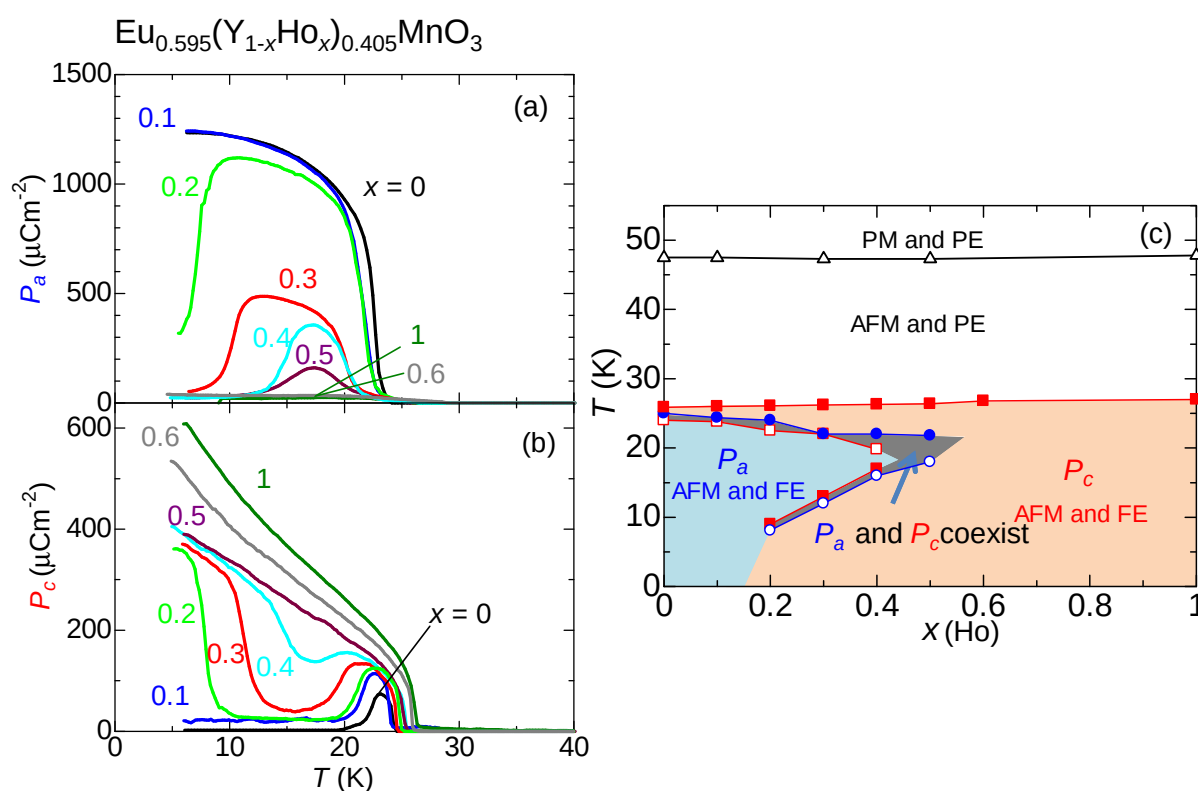


図 4.3: $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.405}\text{MnO}_3$ の電気分極の温度依存性 (a,b) と電気磁気相図 (c) [34]。

図 4.3 に $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.405}\text{MnO}_3$ における a 軸方向の電気分極 (P_a) (a)、 c 軸方向の電気分極 (P_c) (b) の温度依存性、及び電気磁気相図 (c) を示す。この測定は、前述の表 3.12 で示した通りの電場ポーリングを行った昇温過程で測定を行っている。図 4.3 を見てみると、Ho 濃度 x が増加するにつれて P_a が抑制され、 P_c が誘起されていることが分かる。この振る舞いは Ho を置換していない母物質の $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ ($x=0$) に対して a 軸方向に磁場を印加した時にも見られる。それぞれの組成毎に見てみると、 $x=0.1$ では、やや P_a が抑制され P_c が安定化しているものの、全体の振る舞いとしては $x=0$ の $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ と似た振る舞いであることが分かる。 $x=0.3$ では低温域 ($\sim 9\text{K}$) で P_a が抑制され P_c が安定化されている。また P_c が $20\text{K} \sim 26\text{K}$ の温度域で立ち上がっていることにより、 $[P_a \rightarrow P_c \rightarrow P_a]$ となるリエントラントな振る舞いが見てとれる。 $x=0.3$ では P_a の増加 (減少) と P_c の減少 (増加) が相対的になっているが、 $x=0.5$ では 13K から 21K で P_c が発現している温度域で P_a も発現しており、 P_a 相と P_c 相が共存していることが分かる。また図 4.3(c) の電気磁気相図を見てみると、Ho の濃度 (x) を増やすに従って、図中の下側 (低温側) から P_c が表れていることが見てとれる。低温側から P_c が発現している理由として、 R サイトの Y と Ho の磁気的なランダムポテンシャルが関係していると思われる。磁気的なランダムポテンシャルが増加すると転移温度は低下すると考えられるので、前述で述べ

た $(\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405})_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$ に比べ *R* サイトの磁気的なランダムポテンシャルが大きいことにより、4*f* 磁気モーメント効果が低温側から発現し、*P_c* 相を安定化していると考えられる。また、Ho の置換量を増やすに従って *P_c* 相が安定化していることから、Ho の 4*f* モーメント効果は *a* 軸方向に内部磁場を与える効果であることが分かる。

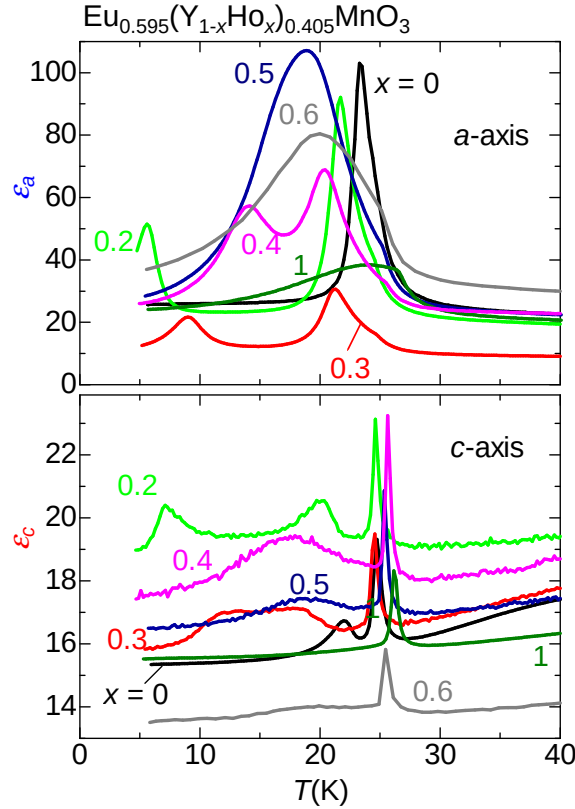


図 4.4: $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.405}\text{MnO}_3$ の *a* 軸方向 (上) 及び *c* 軸方向 (下) の誘電率の温度依存性。

図 4.4 に $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.405}\text{MnO}_3$ における *a* 軸方向 (上)、及び *c* 軸方向 (下) の誘電率の温度依存性を示す。まず *a* 軸方向の誘電率を見てみると、 $x=0$ では 24K 付近で鋭いピークを持っている。 $x=0.2$ になるとそのピークが低温側 (22K) にずれ、また低温側 (6K) で別のピークが出現している。*a* 軸方向の電気分極の振る舞い (図 4.3(a)) と合わせてみると、 $x=0.2$ において低温領域で *P_a* が抑制されている。 $x=0.3$ になると、 $x=0.2$ の 22K の誘電率のピークはさらに低温側 (21K) にずれ、低温側にあったピークは高温側 (9K) にずれている。*P_a* の出ている温度域が 9K~21K と狭くなっており、電気分極の振る舞いと ϵ_a のピーク位置はよく一致している。 $x=0.5$ ではピークは 19K を中心に一つの大きなピークとなり、さらに $x=1$ では 25K 程度を中心に抑制されたブロードなピークが出ている。

それに対して *c* 軸方向の ϵ_c では、 $x=0$ の 25K で持っている鋭いピークが、 x の置換量を増やしていくに従い、徐々に高温域に移動し、 $x=1$ では 26K 付近に鋭いピークが見られる。*c* 軸方向の電気分極の振る舞い (図 4.3(b)) を見てみると、 $x=0$ の 25K での *P_c* の立ち上がりは x の置換量を増やしていくに従って高温側に移動し、 $x=1$ では立ち上がりは 27K になっている。また $x=0$ の ϵ_c では 22K のピークが $x=0.2$ になると低温側に移動し、

それに伴い 8K 付近で新たなピークが立ち上がっている。 $x=0.3$ になると、 $x=0.2$ でみられた二つの ε_c のピーク (22K のピークと 8K のピーク) が重なり、15K を中心として一つのブロードなピークになる。さらに $x=0.5$ ではそのピークが高温側に移動して、 $x=0.6$ 以降では消失しているのが見てとれる。この振る舞いも x の置換量を増やしていくに従って P_c が低温側から立ち上がっていることと矛盾しない。

また、 $x=0.5$ の P_a 相と P_c 相が共存していることについて、図 4.4 に示されている $x=0.5$ の a 軸方向の誘電率をしてみる。するとピークがブロードであり大きいことが分かる。これは ab -spiral と bc -spiral が揺らいでいるような状態になっているためこの様なピークになっているのではないかと考えられる。次節では、電気分極がリエントラントな振る舞いをしている $x=0.2$, $x=0.3$ 、また P_a 相と P_c 相が共存している $x=0.5$ に着目し [101] 軸方向の電気分極測定を行った研究の結果について述べる。

また、図 4.5 に 0.1T の磁場を印加して測定した磁化の温度依存性を示す。この図より Ho の置換量を増やしていくと a 軸方向の磁化が c 軸方向の磁化に比べ大きくなっていることが分かる。先に述べた 0.1T の磁場下で測定された $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ の磁化 (図 2.14 参照) と比べてみても a 軸方向の磁化が増大していることが読み取れる。これらの結果からも、Ho の持つ 4f モーメントの効果は a 軸方向に内部磁場を与える効果を系全体に及ぼしていると考えられる。

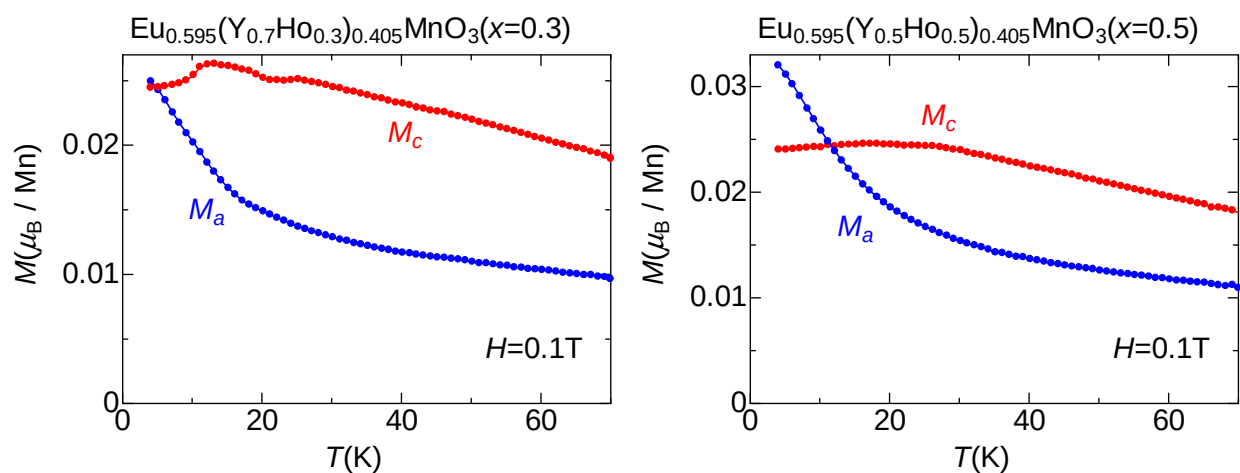


図 4.5: $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.405}\text{MnO}_3$ の 0.1T の磁場下における磁化の温度依存性。 $x=0.3$ (左)、 $x=0.5$ (右)。

4.3 温度変化による [101] 軸方向の電気分極フロップ

Eu_{0.595}(Y_{1-x}Ho_x)_{0.405}MnO₃ ($0 \leq x \leq 1$) では、電気分極の方向が温度によって変化している (図 4.3 参照)。このような温度変化による電気分極フロップを外場 (磁場・圧力など) 印加なしに示す物質は珍しく、外場の影響のない状態で電気分極フロップを調べることができる利点がある。 $x=0.2$, $x=0.3$ では低温側で P_c が立ち上がることにより $[P_a \rightarrow P_c \rightarrow P_a]$ となるリエントラントな振る舞いが見られ、 $x=0.5$ では 13K から 21K で P_a 相と P_c 相が共存している振る舞いが見られた。そこで、 $x=0.2$, $x=0.3$, $x=0.5$ の振る舞いをより明らかにするために、[101] 方向の電気分極測定を行った。

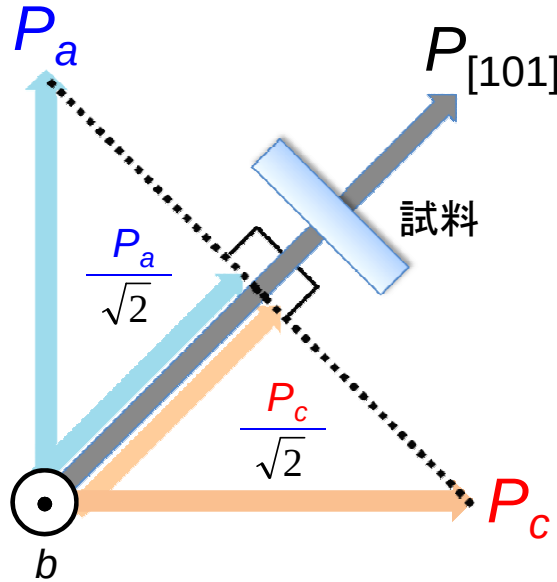


図 4.6: [101] 方向の電気分極の概念図。

[101] 方向の電気分極 P_{101} が単純に P_a と P_c を [101] 方向に射影したベクトルの足し合わせであった場合は、図 4.6 の概念図の通りに

$$P_{101} = (P_a + P_c)/\sqrt{2} \quad (4.1)$$

になると考えられる。 P_a 相と P_c 相が共存していた場合、その理由として、単純に「 P_a (*ab*-spiral) と P_c (*bc*-spiral) が混在していることによるもの」が考えられる。二つ目の理由としては、spiral 面が *ab* 面でも *bc* 面でもなく [101] 面 (正確には *b* 軸を伝播ベクトルの方向として、[101]*b* 面) に存在することにより「spiral 面が [101] 面 ([101]*b* 面) に傾くこと ([101]-spiral とする) により P_{101} が存在し、*a* 軸、*c* 軸それぞれの軸に P_{101} ([101]-spiral) の射影が

表れていることによるもの」が考えられる。単純には、前者であれば P_{101} が $(P_a + P_c)/\sqrt{2}$ よりも小さくなると考えられ、後者であれば [101] 軸に対して電場ポーリングを与えて P_{101} を測定しているため、 P_{101} は $(P_a + P_c)/\sqrt{2}$ よりも大きくなると考えられる。また、 P_a 、 P_c の特徴的な温度変化からも両者を判別できると考えられる。また、 P_{101} を測定することにより、 P_a 相と P_c 相が共存していることについて明らかにできると思われる。

4.3.1 $x=0.2$ における P_{101} の温度依存性

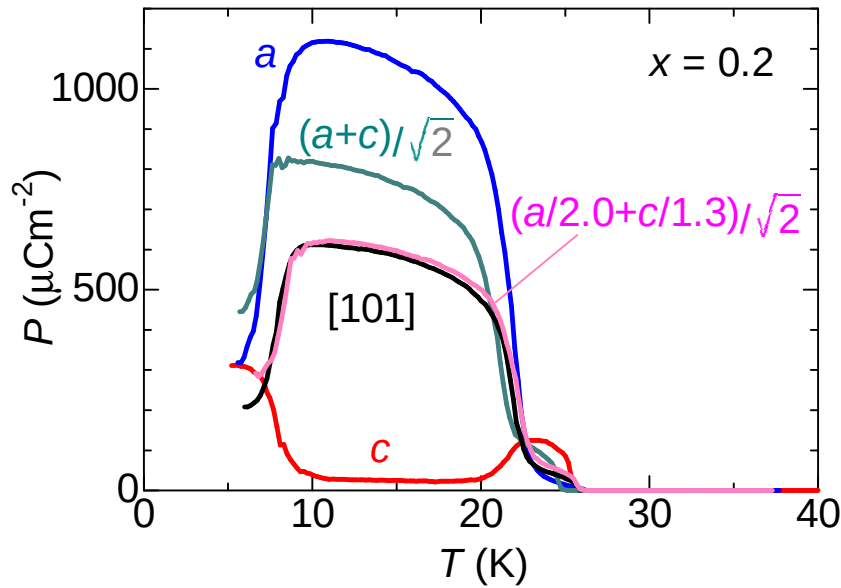


図 4.7: $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.8}\text{Ho}_{0.2})_{0.405}\text{MnO}_3 (x=0.2)$ の 101 軸方向の電気分極。

図 4.7 に $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.405}\text{MnO}_3$ の $x=0.2$ における [101] 軸方向の電気分極 P_{101} と P_a 、 P_c を足し合わせた電気分極を示す。[101] 軸方向の電気分極を見てみると全体的な振る舞いとして P_a の振る舞いに似た振る舞いであることが見てとれる。[101] 軸方向の電気分極が単純に独立した P_a と P_c の射影を観測している場合は、図 4.6 の概念図の通りに式 (4.1) になると考えられる。しかし図 4.7 に示してある通り実際に測定された [101] 軸方向の電気分極 P_{101} とは一致していないことが分かる。そこで、 P_a と P_c の比率を 1 : 1 ではなく重みをつけて、 $\alpha P_a + \beta P_c = P_{101}$ となるように α と β を決めると、 $\alpha = 1/1.3$ 、 $\beta = 1/2.0$ となりこのことから、 P_{101} は $P_a : P_c$ がおよそ 1.5 : 1 の比率で観測されていることが分かる。実際は電場ポーリング等の影響があるため、この割合が正確な値なのか、電場ポーリングの影響なのか断言することはできないが、今回行った測定の上では [101] 軸方向に電場ポーリングを行って [101] 軸方向の電気分極を測定すると、 P_c に比べ P_a を優先的に安定化している振る舞いが観測された。次に $x=0.3$ の [101] 方向の電気分極の結果を示す。

4.3.2 $x=0.3$ における P_{101} の温度依存性

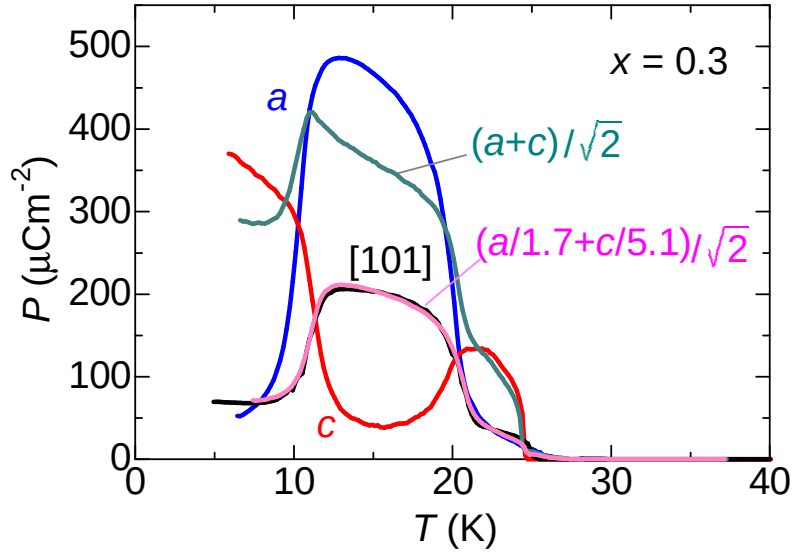
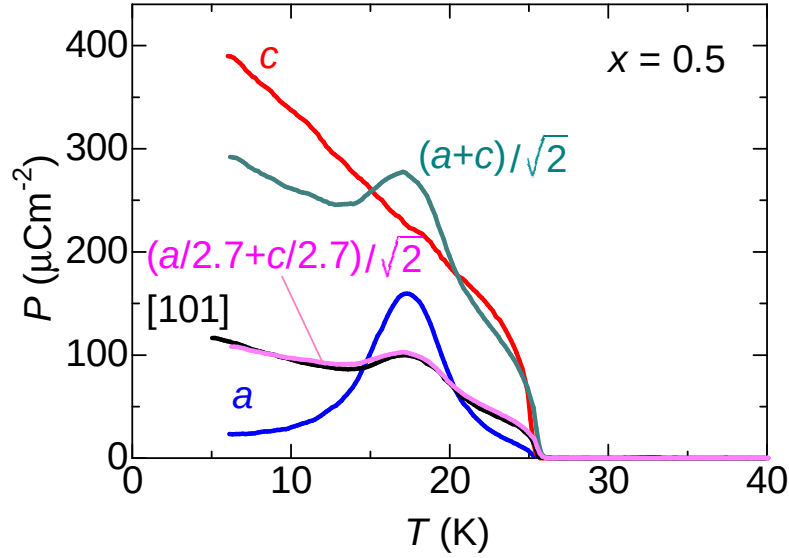


図 4.8: $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_{0.405}\text{MnO}_3 (x=0.3)$ の 101 軸方向の電気分極。

前述と同様に、図 4.8 に $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.405}\text{MnO}_3$ の $x=0.3$ における [101] 軸方向の電気分極と P_a 、 P_c を足し合わせた電気分極を示す。測定された P_{101} を見てみると、 $x=0.2$ の時と同様に、 P_a に似た振る舞いであることが見てとれる。また、前述と同じように実際に足し合わせた $P_{101}=(P_a+P_c)/\sqrt{2}$ を見てみると、電気分極の大きさも、その振る舞いも P_{101} とは大きく違うことが分かる。 $\alpha P_a + \beta P_c = P_{101}$ となるような α と β を見積もると、 $\alpha = 1/1.7$ 、 $\beta = 1/5.1$ となった。 $x=0.2$ の時と同様に、実際は電場ポーリングの影響であるという事も考えられるため、正確な値ではないが、今回の測定上では P_{101} は $P_a : P_c$ が 3 : 1 で入っていると考えられる。さらに $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{0.405}\text{MnO}_3 (x=0.5)$ の 101 軸方向の電気分極の測定を行った。

4.3.3 $x=0.5$ における P_{101} の温度依存性図 4.9: $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{0.405}\text{MnO}_3$ ($x=0.5$) の [101] 軸方向の電気分極。

前述と同様に、図 4.9 に $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.405}\text{MnO}_3$ の $x=0.5$ における [101] 方向の電気分極と P_a 、 P_c を足し合わせた電気分極を示す。測定された P_{101} を見てみると、 P_a と P_c を足し合わせたような振る舞いになっていることが見てとれる。実際に足し合わせた $P_{101} = (P_a + P_c) / \sqrt{2}$ を見てみると大きさの絶対値は違うものの振る舞いとしてはよく似ている。大きさが一致していない点については、 a 軸方向と c 軸方向の各軸に電場ポーリングをかけた時と、[101] 方向にのみ電場ポーリングをかけた時を比べているので、それにより [101] 方向との電場ポーリングに差が生まれ、一致していないと考えられる。ここで、先に述べた 12K~23K の温度域で P_a 相と P_c 相が共存している領域について考えてみる。この共存している理由としては、この節の冒頭でも述べたが、単純に「 P_a (ab -spiral) と P_c (bc -spiral) が混在していることによるもの」が一つ目の理由として考えられる。二つ目の理由は、「spiral 面が [101] 面に傾くこと ([101]-spiral とする) により P_{101} が発現し、 a 軸、 c 軸それぞれの軸に P_{101} の射影が表れていることによるもの」、の二つが考えられる。前者であれば P_{101} が $(P_a + P_c) / \sqrt{2}$ よりも小さくなると考えられ、後者であれば [101] 軸に対して電場ポーリングを与えて P_{101} を測定しているため、 P_{101} は $(P_a + P_c) / \sqrt{2}$ よりも大きくなると考えられる。図 4.9 より、 P_{101} が $(P_a + P_c) / \sqrt{2}$ よりも小さくなっているため、この組成の 12K~23K の温度域で P_a 相と P_c 相が共存している理由は、 ab -spiral と bc -spiral が混在していることから出てきているものと考えられる。また P_{101} の温度変化が温度の低下とともに単調に増加するのではなく、図 4.9 に示されているように、非単調な振る舞いをしていることから、 P_{101} 単相が存在しているというよりは、 P_a 相と P_c 相が共存していることを支持していると考えられる。この結果より、今後の議論は「 ab -spiral

と bc -spiral の量が変わることによって P_a 相と P_c 相が決定される」ものとして行う。また $x=0.3$ の時と同じように $\alpha P_a + \beta P_c = P_{101}$ となるような α と β を与えてみると $\alpha = 1/2.7$, $\beta = 1/2.7$ となった。このことから P_{101} は $P_a : P_c$ が 1 : 1 で入っていると考えられる。

次に $x=0.2, 0.3, 0.5$ で得られた P_{101} の $P_a : P_c$ の比率について考えてみる。得られた結果を図 4.10(左) に示す。実際には電場ポーリングの影響を複雑に受けてこの様な結果になったということも十分に考えられるが、ここでは実際に測定された結果を元に考察を行う。 $x=0.2$ ではやや P_a の比率が大きいため、やや P_a 相を優先する振る舞いが得られた。 $x=0.3$ では P_a の比率がさらに大きくなり、 P_a 相をより強く優先する結果となった。 $x=0.5$ では P_a と P_c の比率が同じであり、どちらかを優先するという振る舞いではないことが分かる。図 4.10(右) に $[101]$ 方向に電場ポーリングを加えたときの電気分極の比率の差の概念図を示す。まず、この考察を行う前に、前述で示した図 4.3 の $x=0.3$ をみてみ

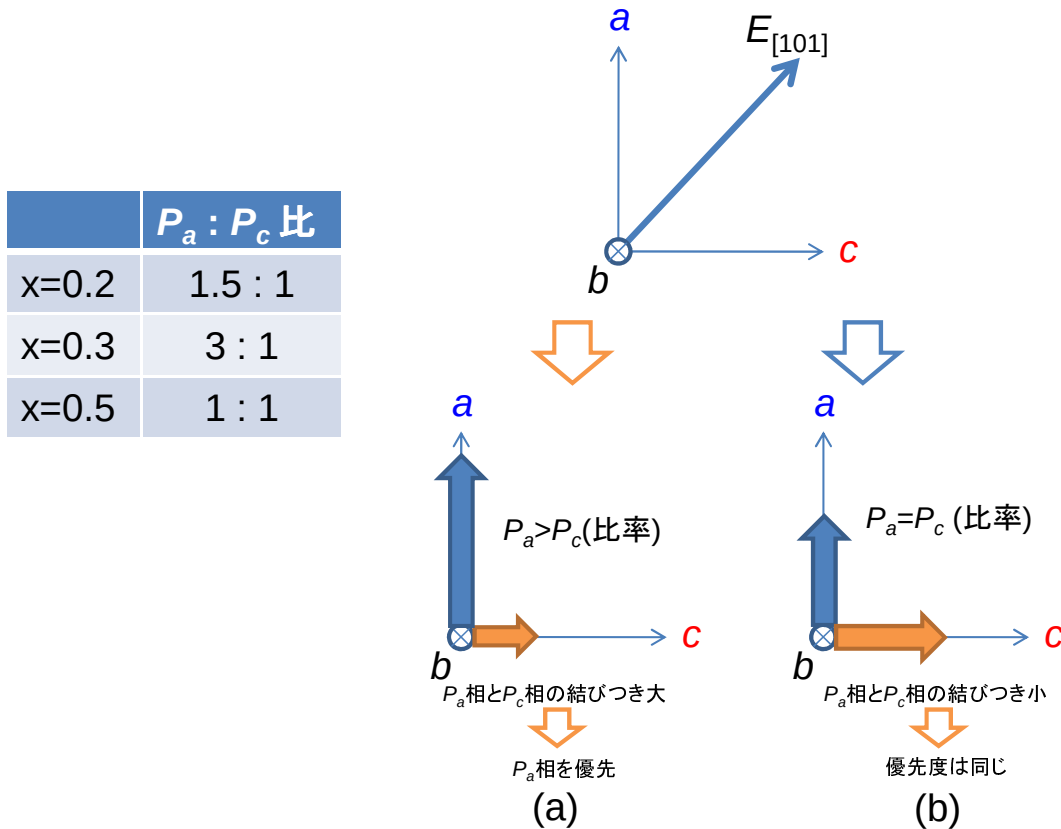


図 4.10: $[101]$ 方向に電場ポーリングを加えたときの電気分極の比率の差の概念図。

る。すると出ている温度域の広さが P_a 相 ($\sim 9\text{K}$, $20\text{K} \sim 26\text{K}$) と P_c 相 ($9\text{K} \sim 20\text{K}$) で近く、また電気分極の大きさも P_a と P_c で近いことが分かる。このことより、他の系に比べ P_a 相と P_c 相の拮抗が強いということが予想される。また、この系において 4f モーメントの影響がない $x=0$ ではゼロ磁場下で P_a を安定化している。これにより P_a 相と P_c 相どちらかといえば P_a 相を優先して安定化しやすいということが予想される。これらを踏まえた

上で先ほどの電気分極の比率の差を考えてみる。まず、 P_a 相と P_c 相の拮抗が弱いと考えられる場合は、[101] 方向に電場ポーリングをかけた時、 P_a 相と P_c 相の相関が弱い場合、片方の相がもう片方の相に影響されることなく (引っ張られることが無く)、図 4.10(b) のように、単純に同じ比率 (1 : 1) に近い値で電気分極が現れると考えられる。反対に拮抗が強い場合、つまり片方の相がもう片方の相に影響を与える (引っ張られる) 場合、[101] 方向に電場ポーリングをかけた時は、 a 軸方向の電気分極 (P_a) を優先して安定化し、さらに P_c 相はそれに影響され (引っ張られ) その結果 $P_a : P_c$ の比率は P_a が大きい値をとると考えられる。以上のことから $x=0.3$ は P_a 相と P_c 相の拮抗が強い (相関が強い) ため比率に差が大きく現れ、逆に $x=0.2$ と $x=0.5$ は $x=0.3$ に比べ拮抗が弱い (相関が弱い) ため比率に差が生じにくかったと思われる。

4.4 Eu_{0.595}(Y_{1-x}Ho_x)_{0.405}MnO₃ における磁化の電場依存性

本研究の目的 (2.4 節) でも述べたが、電場ポーリングを変化させることによって磁化を制御できるかどうかということはマルチフェロイック物質において非常に重要なことになる。本節では a 軸方向の電場ポーリングと c 軸方向の電場ポーリングをそれぞれかけて磁化を測定し、電場ポーリングをかけない時の磁化と比較することで Eu_{0.595}(Y_{0.7}Ho_{0.3})_{0.405}MnO₃ ($x=0.3$) における電場による spiral 磁気構造のカイラリティ^{*1}制御の可能性を検討することを目的とした。

a 軸方向に電場を印加した時の c 軸方向の磁化の電場依存性

前述でも述べたが Eu_{0.595}(Y_{0.7}Ho_{0.3})_{0.405}MnO₃ ($x=0.3$) は a 軸方向の電気分極を優先的に安定化する傾向がある。電気分極は spiral 面の方向に起因していると考えられるため、 a 軸方向の電場ポーリングを制御すれば a 軸方向の電気分極が安定化 (ab -spiral が安定化) されるということが予想される。それにより磁化に有意な差が生じるということも十分に期待できると考えられる。そこで、ここでは a 軸方向に電場ポーリングをかけて c 軸方向の磁化の測定を行った結果を示す。

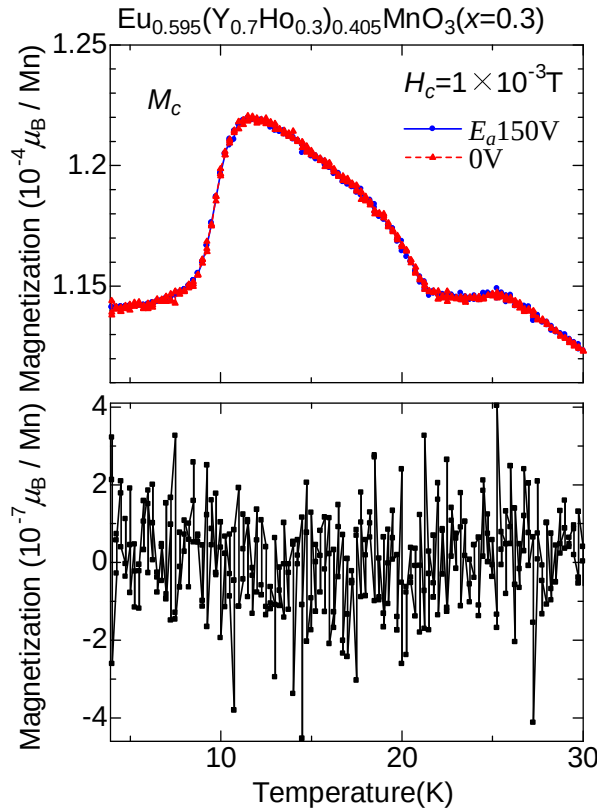


図 4.11: 1×10^{-3} T (10 Oe) の磁場下における、 a 軸方向に電場ポーリング (150 V) をかけた場合とかけなかった場合の Eu_{0.595}(Y_{0.7}Ho_{0.3})_{0.405}MnO₃ ($x=0.3$) の c 軸方向の磁化 (上)、及びそれらの磁化の差 (下)。

^{*1}本論文では単にスパイラル磁気構造の回転方向の意味で用いている

図 4.11(上) に a 軸方向に電場ポーリング (150V) をかけて測定した $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_{0.405}\text{MnO}_3(x=0.3)$ の c 軸方向の磁化 (青線) と、電場ポーリングをかけていない $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_{0.405}\text{MnO}_3(x=0.3)$ の c 軸方向の磁化 (赤線) を示す。共に $1 \times 10^{-3} \text{T} (10 \text{Oe})$ の磁場下で測定している。この測定手順としては、実験方法で述べたとおりの電場ポーリング処理を行って測定している。図 4.11(下) には図 4.11(上) で測定された a 軸方向に 150V 電場ポーリングを加えた磁化と、電場ポーリングを加えていない磁化の差分を示してある。図 4.11(上) を見てみると、 a 軸方向の電場ポーリングの有無では磁化の変化は見られなかった。図 4.11(下) に示されているように、 a 軸方向に 150V 電場ポーリングを加えた磁化と、電場ポーリングを加えていない磁化の差を見てみると $4 \times 10^{-7} (\mu_B / \text{Mn})$ の範囲に収まっていることから、この差は測定の際の誤差 (ノイズ) であると考えられ、 a 軸方向に電場ポーリングの有無による有意な差は無いと考えられる。

c 軸方向に電場を印加した時の *c* 軸方向の磁化の電場依存性

次節において詳細は記載するが、Eu_{0.595}(Y_{0.7}Ho_{0.3})_{0.405}MnO₃(*x*=0.3) は本来、電気分極が存在しない温度域でも、*c* 軸方向に電場ポーリングを与えて電気分極を測定すると、電気分極がわずかに出現するという性質がある (例えば図 4.3(b) の *x*=0.1 の 20K 以下での *P_c* の立ち上がり)。これは電気分極ドメインが電場ポーリングに強く依存する性質によるものであり、*x*=0 や *x*=1 では見られない振る舞いである。そのため *c* 軸方向の電場ポーリングを制御すれば、磁化に有意な差が生じるということも十分に期待できると考えられる。そこで、ここでは *c* 軸方向に電場ポーリングをかけて *c* 軸方向の磁化の測定を行った結果を示す。

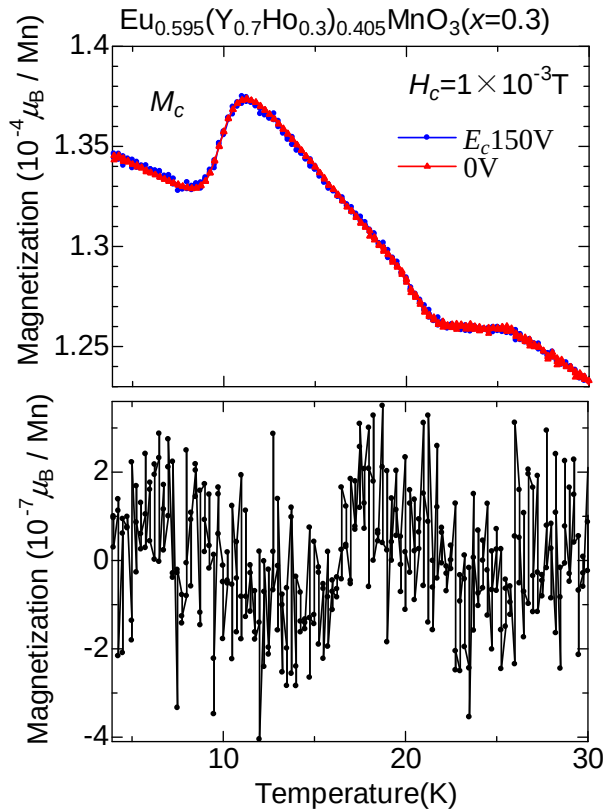


図 4.12: $1 \times 10^{-3} \text{T}$ (10 Oe) の磁場下における、*c* 軸方向に電場ポーリング (150V) をかけた場合とかけなかった場合の Eu_{0.595}(Y_{0.7}Ho_{0.3})_{0.405}MnO₃(*x*=0.3) の *c* 軸方向の磁化 (上)、及びそれらの磁化の差 (下)。

前述と同様に共に $1 \times 10^{-3} \text{T}$ (10 Oe) の磁場下で、*a* 軸方向に電場ポーリング (150V) をかけて測定した Eu_{0.595}(Y_{0.7}Ho_{0.3})_{0.405}MnO₃(*x*=0.3) の *c* 軸方向の磁化 (青線) と、電場ポーリングをかけていない Eu_{0.595}(Y_{0.7}Ho_{0.3})_{0.405}MnO₃(*x*=0.3) の *c* 軸方向の磁化 (赤線) を図 4.12 に示す。図 4.12(青線) を見てみると、*c* 軸方向の電場ポーリングの有無で *c* 軸方向の磁化のデータも有意な差が見えなかった。図 4.12(下) よりこの測定も誤差が $4 \times 10^{-7} (\mu_B / \text{Mn})$ の範囲に収まっているため、測定の際の誤差 (ノイズ) であり、*c* 軸方向の電場ポーリングの有無により、有意な差は存在しないと考えられる。また、より詳細に磁化の変化

を調べるためにより低磁場下 ($1.5 \times 10^{-4} \text{T}$ (1.5Oe)) での測定も行ったが、有意な差は見られなかった。

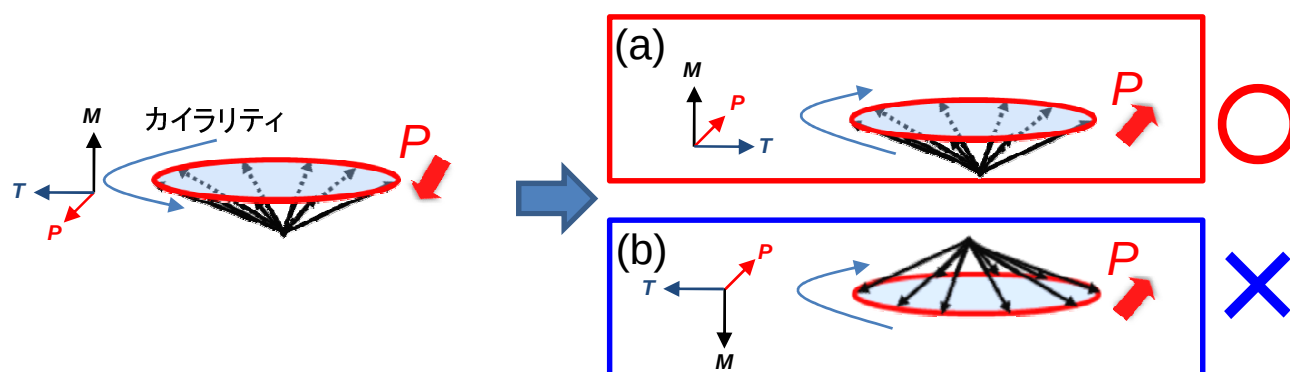


図 4.13: コニカル構造のスパイラル磁気構造に電場ポーリングを与えてスピンの回転方向(カイラリティ)を制御した時の概念図。

これらの結果より $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_{0.405}\text{MnO}_3$ ($x=0.3$) には電場ポーリングによる磁化の依存性はないと考えられる。図 4.13(a) は電気磁気構造のトロイダルモーメント $\mathbf{T}$ を保存しないで電気分極 $\mathbf{P}$ を反転した場合の概念図であり、図 4.13(b) は電気磁気構造のトロイダルモーメントを保存した状態で電気分極を反転した場合の概念図である。今回は電場ポーリングによりカイラリティの制御を意図して磁化の測定を行ったが、磁化の変化が観測されなかったため、 $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_{0.405}\text{MnO}_3$ ($x=0.3$) においては、トロイダルモーメントは保存されず、すなわち電場によるカイラリティ制御と磁化は図 4.13(a) のように $\mathbf{M}$ と $\mathbf{P}$ は結合(クランプ)されず独立していると考えられる。本節では電場により磁化の変化を見ることを目的としたが、次節ではもう一つの交差相関である、磁場により電気分極の変化をみることを目的として行った実験の結果を示す。

4.5 Eu_{0.595}(Y_{1-x}Ho_x)_{0.405}MnO₃ における電気分極の磁場依存性

前節において電場による磁化の変化をみる測定を行った。本節では磁場をによって電気分極の変化をみることにより、「磁場によって電気分極を制御する」ことを期待して実験を行った。

Eu_{0.595}(Y_{0.7}Ho_{0.3})_{0.405}MnO₃($x=0.3$) における磁場依存性

図 4.14 に 4K 下で $H//a(H_a)$ を印加したとき
の Eu_{0.595}(Y_{0.7}Ho_{0.3})_{0.405}MnO₃($x=0.3$) における磁場依存性を示す。図 4.14(上) は a 軸方向の電気分極 (P_a) の磁場依存性を示しており、図 4.14(下) は c 軸方向の電気分極 (P_c) の磁場依存性を示している。この結果を見てみると、 P_a では 0T から測定を開始し、+ 3T をかけたところで正の値 ($+620\mu\text{Cm}^{-2}$) を示していることが分かる。そして 8T まで磁場を印加し、その後 -8T まで磁場を変化させた。- 3T の磁場を印加した時の P_a の値は、+ 3T の磁場を印加したときと同じく正の値 ($+620\mu\text{Cm}^{-2}$) を示している。このことにより、 a 軸方向の電気分極は印加する磁場を反転しても電気分極は反転しないということが分かる。また、同様に P_c を見てみても、+ の方向に磁場を印加したときと - の方向に磁場を印加した時では、どちらも正の方向の電気分極を持っていることが分かる。このことより、この組成において、磁場を印加する方向を反転させても電気分極は反転しないということが分かる。また、振る舞いを見てみると、ゼロ磁場下では P_c が立ち上がっており、 H_a を印加していくに従って P_c が抑制され、 P_a が誘起されている。ここで、一章で紹介した 4f モーメントの振る舞い

(表 2.1) を見てみる。 R に Ho を入れたときの磁場依存性は、 H_a を印加すると P_a 相安定化となっている。これは磁場と Ho の持つ 4f モーメントの相関により ab -spiral を安定化していると考えられるが、今回の結果を見てみると、1.5T~2T 以上の H_a を印加すると P_a が

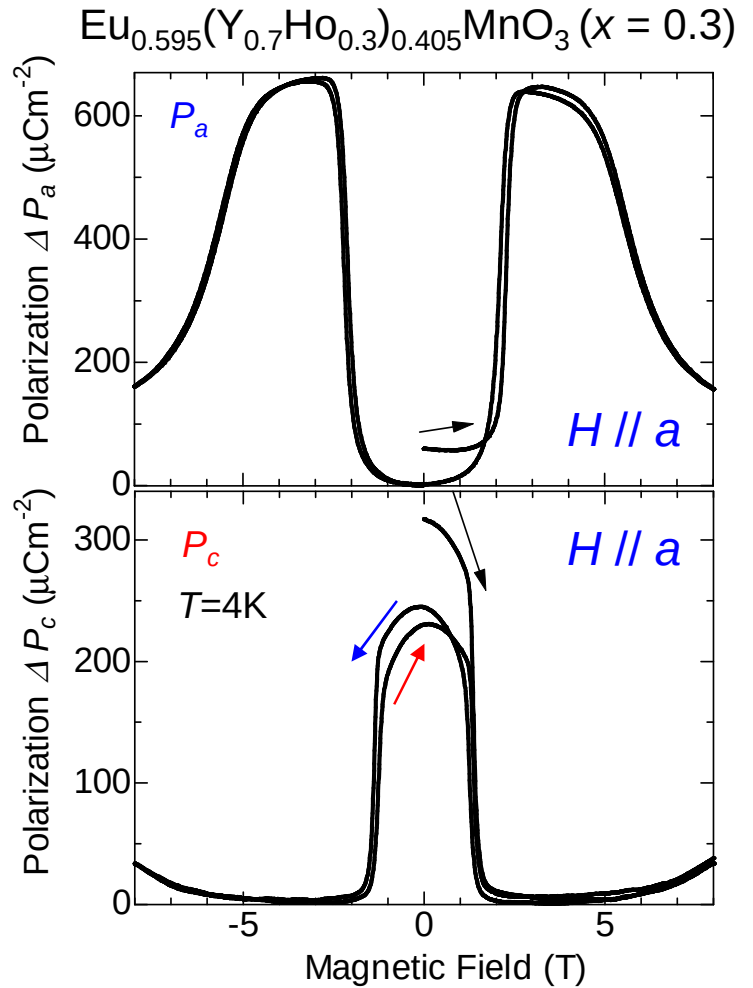


図 4.14: Eu_{0.595}(Y_{0.7}Ho_{0.3})_{0.405}MnO₃($x=0.3$) における 4K 下での電気分極の磁場依存性 ($H//a$)。 a 軸方向 (上) と c 軸方向 (下)。

安定化されている。このことより、この振る舞いは Ho の持つ $4f$ モーメントに起因するものと考えられる。高磁場領域においては、 P_a が抑制され P_c がわずかに立ち上がっているのが見てとれる。通常、 $4f$ モーメントの影響が無ければ (2.3 節の表 2.1 $R=\text{EuY}$ 参照) H_a を印加すると bc -spiral を安定化する。つまり、この高磁場領域における $x=0.3$ の振る舞いは $4f$ モーメントの影響がない時の振る舞いに近くなっていると考えられる。この振る舞いになった理由としては、 $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_{0.405}\text{MnO}_3 (x=0.3)$ は $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ に比べ Ho の置換量が少ないため、 Ho の持つ $4f$ モーメント効果が弱いということは自明であり、そのことから、 $x=0.3$ における $4f$ モーメント効果 (H_a で P_a 相安定化) < 外部磁場効果 (H_a で P_c 相安定化) となった。そのため H_a を印加して P_c 安定化という spiral 磁気構造本来の性質に戻ったと考えられる。

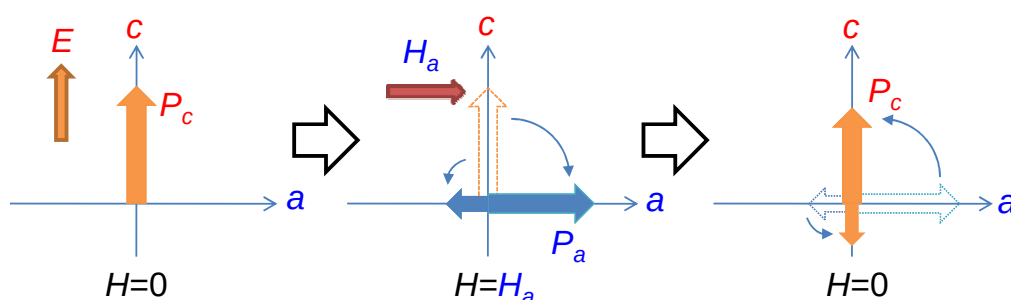


図 4.15: $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_{0.405}\text{MnO}_3 (x=0.3)$ に磁場を与えてフロップを起こした時の電気分極の概念図。

さらに、図 4.14 をみても。 a 軸、 c 軸どちらの軸も、測定を開始した地点 (0T) の電気分極と、8T まで磁場をかけて戻した同一磁場下の電気分極とで比べてみると、有意な差が見てとれる。電気分極の磁場依存性を測定する手順として、十分高温領域から電場ポーリングを印加しながら最低温まで下げる。その後電場ポーリングを切り 30 分程度放置し試料の残留電場を放電させてから測定 ($P-H_a$) を行っている。そのため測定開始直後の電気分極の有意な差は電場ポーリングによるものと考えられる。図 4.15 に $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_{0.405}\text{MnO}_3 (x=0.3)$ に磁場を与えてフロップを起こした時の電気分極の概念図を示す。磁場 H_a を与えて spiral 面をフロップさせると、ほとんどの電気分極ドメインは同一方向にフロップするが、図 4.15 のようにわずかに反対方向にフロップする電気分極が存在すると考えられる。そのため電場ポーリングにより電気分極ドメインが完全に揃えられていた最初の時と比べ、spiral 面がフロップして戻った時は、反対方向にも電気分極が向いておりその結果電気分極が減少したと考えられる。この振る舞いは電気分極の温度依存性にも現れている。特に顕著にあらわれているのは、図 4.3(b) の $x=0.1$ の 20K 以下の温度域の P_c と、 $x=0.2$ の 20K 以下、10K 以上の温度域の P_c である。これを見てみると明らかに一定の電気分極が残っていることが見てとれ、これは電場ポーリングにより誘起された電気分極と考えられる。以上のことより、電場ポーリングをかけると、電気分極は誘起されると考えられ、図 4.14 の測定開始直後の 0T 付近で見てとれる電気分極の有意な差は、電場ポーリングに起因するものと思われる。

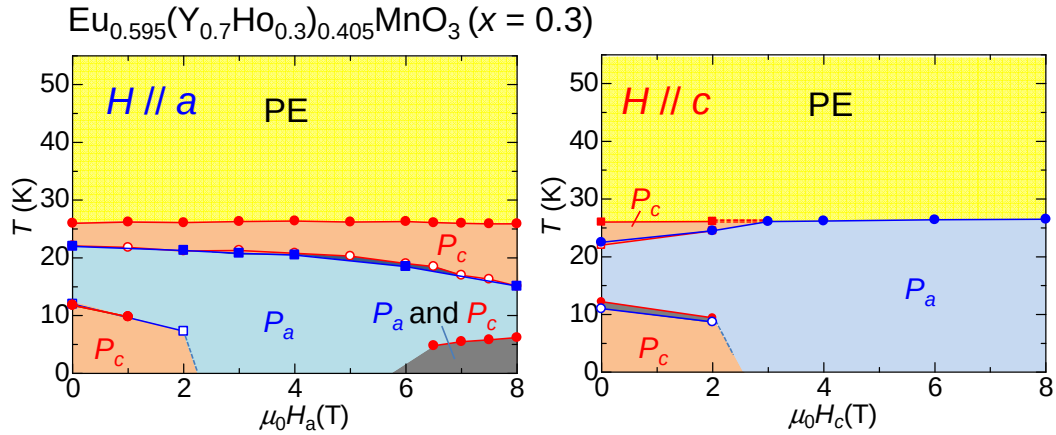


図 4.16: 磁場を印加したときの $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_{0.405}\text{MnO}_3 (x=0.3)$ における電気磁気相図。 H_a を印加した時の電気磁気相図 (左)、 H_c を印加した時の電気磁気相図 (右)。

図 4.16 に $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_{0.405}\text{MnO}_3 (x=0.3)$ に磁場を印加したときの電気磁気相図を示す。図 4.16(左) が a 軸方向に磁場 (H_a) を与えたときの電気磁気相図であり、図 4.13(右) が c 軸方向に磁場 (H_c) を与えたときの電気磁気相図である。

24K 付近の温度域では H_a を印加していくに従って P_c 相の占める領域が広くなり、 P_a 相の占める割合が狭くなっていることが分かる。ここで図 4.3(b) の $x=0.3$ を見てみると、4f モーメントの影響のない $x=0$ との大きな差は 14K 以下での P_a の抑制と P_c の立ち上がりである。このことから Ho の 4f モーメント効果は 14K 以下で顕著に表れているということが分かる。しかし 14K より上の温度域では、多少 P_c 安定化という効果がでているものの、14K 以下の振る舞いと比べると小さい変化である。このことより、 $x=0.3$ において、14K 以上の温度域では 4f モーメントの効果が弱いと考えられる。仮に 4f モーメントの効果が無いと考えた場合は、当然「 H_a を印加すると P_c 相安定化」ということになる (表 2.1R=EuY 参照)。よって、 $x=0.3$ に対して H_a を印加した時、14K 以上の温度域においては 4f モーメントの効果が非常に弱く「4f モーメント効果 (H_a で P_a 相安定化) < 外部磁場効果 (H_a で P_c 相安定化)」となったために P_c 相が安定化したと考えられる。図 4.13(右) をみてみると、こちらも H_c を印加していくに従って P_c 相の占める割合が減少し、一方で P_a 相の占める割合は広がっていることが分かる。 $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ に磁場をかけた時と見比べてみると、 $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ は 4T 以上の H_a を印加した時に P_a 相が出現しているが、 $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_{0.405}\text{MnO}_3 (x=0.3)$ はゼロ磁場下から P_a 相が出現しており 3T 以上の H_a を印加すると P_c 相が完全に消失し、反対に P_a 相が強誘電領域を占めている。これは H_c を印加した時に ab -spiral(P_a) を安定化するという、spiral 磁気構造本来の性質と一致しており、それによるものと考えられる。

一方、図 4.16(左) の低温側 ($\sim 15\text{K}$) をみてみると、 H_a を印加していくに従って P_c 相の占める割合が減少し、 P_a 相の占める割合は広がっていることが分かる。これは前述でも述べたとおり、R サイトに Ho を含む場合、Ho の持つ 4f モーメントの効果により、 H_a を与えると P_a 相を安定化する性質がある (表 2.1R=Ho 参照)。そのためこのような振る舞

いになったと考えられる。また、高磁場領域においては、5.8T以上の領域においてわずかに P_c が立ち上がっており、 P_a 相と P_c 相が共存している領域が見てとれる。これは前述で述べたとおり、外部磁場の大きさが Ho の持つ $4f$ モーメントの効果を上回ったため「 $4f$ モーメント効果 (H_a で P_a 相安定化) < 外部磁場効果 (H_a で P_c 相安定化)」となり P_c 相が出現し、一方で P_a 相が完全に抑制されていないため、このような振る舞いになったと考えられる。より高磁場領域を測定すれば P_a 相が完全に消失し、 P_c 相が強誘電全域を占めるとことが予想される。

$\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{0.405}\text{MnO}_3$ ($x=0.5$) における磁場依存性

図 4.17 に 4K 下での $H//a(H_a)$ における $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{0.405}\text{MnO}_3$ ($x=0.5$) における磁場依存性を示す。図 4.17(上) は a 軸方向の電気分極 (P_a) の磁場依存性を示しており、図 4.17(下) は c 軸方向の電気分極 (P_c) の磁場依存性を示している。 $x=0.5$ でも、前述の組成である $x=0.3$ と同様に、正の方向に印加した磁場と、その反対の負の方向に印加した磁場で、 P_a 、 P_c どちらも反転していないことから、磁場を反転しても電気分極は反転しないということが分かる。ゼロ磁場下では P_c が立ち上がっており、2.8T の H_a を印加すると、 P_c が抑制され、 P_a が誘起されていることが分かる。この振る舞いは前述で示した $x=0.3$ でも見られた振る舞いであり、「 H_a を印加した時、 R サイトに Ho を含む場合、その $4f$ モーメント効果により P_a 相を安定化 (表 2.1 $R=\text{Ho}$ 参照)」に起因するものと考えられる。高磁場下を見てみると $x=0.3$ の時とは違い、6.8T 以上で P_c が大きく誘起されていることが分かる。 P_c が誘起される理由としては、前述と同じく、外部磁場の大きさが Ho の持つ $4f$ モーメントの効果を上回ったため「 $4f$ モーメント効果 (H_a で P_a 相安定化) < 外部磁場効果 (H_a で P_c 相安定化)」となり P_c 相が出現し、一方で P_a 相が抑制されているものと考えられる。さらに図 4.17 を見てみると $x=0.3$ の時と同様に、測定開始地点 (0T) とそうでない同一磁場下 (8T (−8T) から 0T にした時) での電気分極に有意な差が見てとれる。この理由は前述の $x=0.3$ の時とほぼ同じであると考えられる。

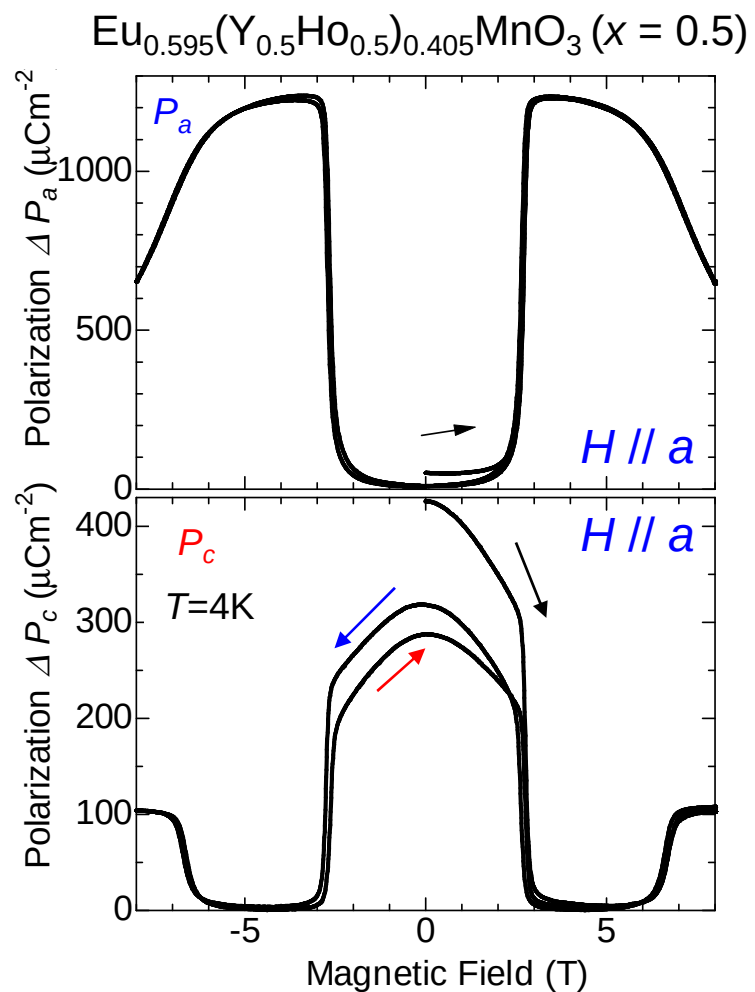


図 4.17: $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{0.405}\text{MnO}_3$ ($x=0.5$) における 4K 下での電気分極の磁場依存性 ($H//a$)。 a 軸方向 (上) と c 軸方向 (下)。

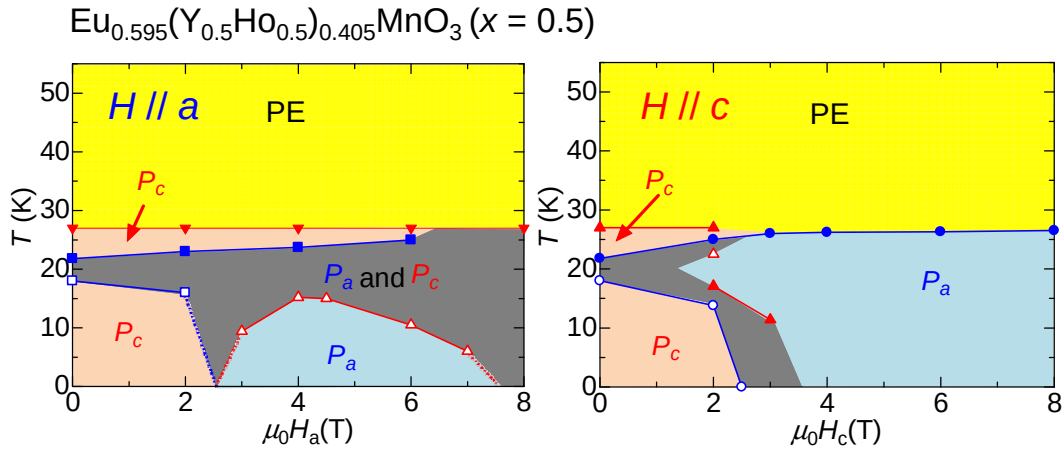


図 4.18: 磁場を印加したときの $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{0.405}\text{MnO}_3 (x=0.5)$ における電気磁気相図。 H_a を印加した時の電気磁気相図 (左)、 H_c を印加した時の電気磁気相図 (右)。

図 4.18 に $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{0.405}\text{MnO}_3 (x=0.5)$ に磁場を印加したときの電気磁気相図を示す。図 4.18(左) が a 軸方向に磁場 (H_a) を与えたときの電気磁気相図であり、図 4.18(右) が c 軸方向に磁場 (H_c) を与えたときの電気磁気相図である。図 4.18(左) を見てみると、 P_a 相と P_c 相の共存している領域が広く複雑な電気磁気相図となっている。 P_c 相だけに注目してみると、4~4.5T 付近まで P_c を抑制する振る舞いが見られ、それ以上の磁場下では逆に P_c 相が誘起されている。 H_a を印加して P_a 相安定化という振る舞いは、前述までと同様に Ho の持つ 4*f* モーメント効果に起因すると考えられる (表 2.1 $R=\text{Ho}$ 参照)。また高磁場領域の P_c の立ち上がりについても、前述と同様に Ho の持つ 4*f* モーメント効果よりも、外部磁場効果が上回り、spiral 磁気構造本来の性質に戻ったためこのような振る舞いになったと考えられる。また、図 4.18(右) を見てみると、図 4.16(右) と同様に、 H_c を印加することによって P_a 相 (ab -spiral) 安定化という 4*f* モーメントの影響がない場合の spiral 磁気構造の性質 (表 2.1 $R=\text{EuY}$ 参照) がそのまま見てとれる。

この組成 ($x=0.3$, $x=0.5$) において磁場を変化させても電気分極は反転しなかった。図 4.19 にこの組成における磁場印加による電気分極制御の概念図を示す。図 4.19 の上図は、磁場を反転させた時にトロイダルモーメント $\mathbf{T}$ を保存していない場合の概念図であり、下図は磁場を反転させた時にトロイダルモーメントを保存している場合の概念図である。今回の組成では磁場を与えても電気分極は反転しなかったため、上図のように、磁場を反転させてもトロイダルモーメントは保存されないと考えられる。またこの結果は、前節で得られた電場を変化させて磁化を測定した結果とも矛盾しない。

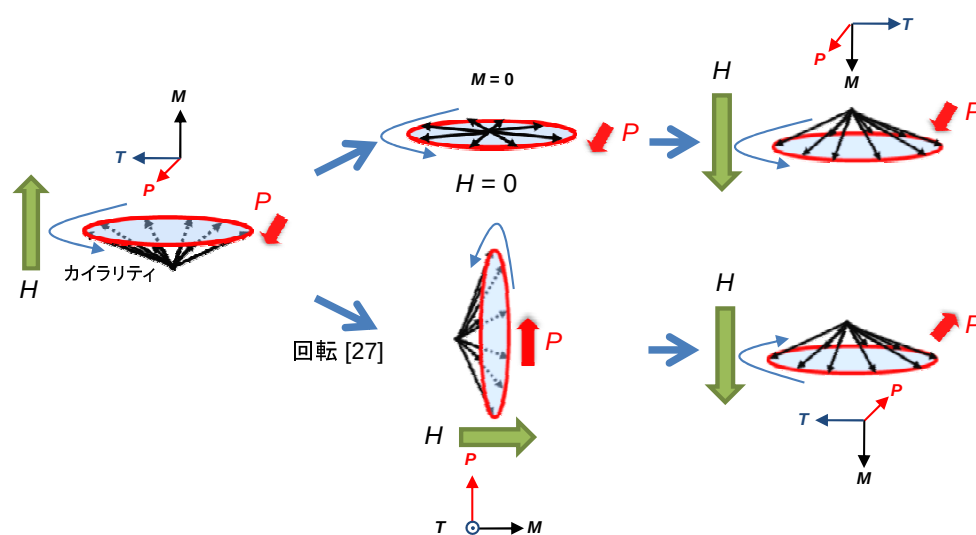


図 4.19: 磁場を反転させた時にトロイダルモーメント T を保存していない概念図 (上)、及び磁場を反転させた時にトロイダルモーメントを保存している概念図 (下)。

第5章 本論文まとめ

5.1 希土類 4*f* 磁気モーメント効果と電気分極ドメイン制御

斜方晶 $R\text{MnO}_3$ 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 $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.405}\text{MnO}_3$ 結晶を作製し、その電気磁気特性を調べた。 $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.405}\text{MnO}_3$ では、 Ho のドーピング量を増加させることで電気分極が a 軸方向から c 軸方向に変化した。この振る舞いは $\text{Eu}_{0.595}\text{Y}_{0.405}\text{MnO}_3$ に a 軸方向の磁場を印加したときの振る舞いとよく似ており、 Ho^{3+} の持つ 4*f* モーメントが ab 面内に強い異方性を持つことに起因すると考えられる。また c 軸方向の電気分極は、 Ho の置換量を増やしていくに従って、低温領域から現れた。これは $\text{Eu}_{0.595}\text{Ho}_{0.405}\text{MnO}_3$ や TbMnO_3 に比べ R サイトの磁気的なランダムポテンシャルが大きいことにより、4*f* 磁気モーメント効果が低温側から発現し、 P_c 相を安定化していると考えられる。

$\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_{0.405}\text{MnO}_3 (x=0.3)$

$x=0.3$ においてはリエントラントな電気分極の振る舞いがみられ、 $[101]$ 軸方向の測定なども踏まえたうえで $\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)_{0.405}\text{MnO}_3$ において P_a 相と P_c 相の拮抗が強い組成と考えられる。また磁化の電場依存性において有意な差は見られず、磁場を反転しても電気分極が反転しなかったことから、磁場により誘起された垂直方向の磁化とカイラリティ(スピンの回転方向)は独立して変化する性質(トロイダルモーメントの保存はない)であるという結果が得られた。

$\text{Eu}_{0.595}(\text{Y}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{0.405}\text{MnO}_3 (x=0.5)$

$x=0.5$ においては P_a 相と P_c 相が共存する温度域が確認された。この組成も $x=0.3$ と同じく、磁場により誘起された垂直方向の磁化とカイラリティ(スピンの回転方向)は独立して変化する性質(トロイダルモーメントの保存はない)であるという結果が得られた。 H_a の磁場を与えた時の電気分極の磁場依存性において、6.8T 以上の高磁場領域で P_a 相から P_c 相への電気分極フロップが観測された。

5.2 今後の課題

$x=0.5$ での H_a の磁場を与えた時の電気分極の磁場依存性において高磁場領域で観測された P_c 相の電気分極の立ち上がりが $x=0.3$ では観測されなかった (わずかな立ち上がりはあった)。 $x=0.5$ の高磁場領域での P_c 相の出現は外部磁場 (H_a) が H_0 の持つ $4f$ モーメント効果より大きくなったため起きたものと考えられるが、 $x=0.5$ よりも H_0 の持つ $4f$ モーメント効果が弱いと考えられる $x=0.3$ で起きなかったことについて課題が残る。この原因を究明するために、 $x=0.3$ でより高磁場領域での電気分極の磁場依存性等を測定する必要がある。

参考文献

- [1] P. Curie, J. Physique **3** 393 (1894).
- [2] L. D. Landau, E. M. Lifshits, and L. P. Pitaevskii, Electrodynamics of Continuous Media, Butterworth-Heinemann (1984).
- [3] D. N. Astrov, Sov. Phys. -JETP **10** 628 (1960).
- [4] D. N. Astrov, Sov. Phys. -JETP **11** 708 (1960).
- [5] B. I. Alshin and D. N. Astrov, Sov. Phys. -JETP **17** 809 (1963).
- [6] George T. Rado, Phys. Rev. Lett. **23** 644 (1969).
- [7] L. M. Holmes and L. G. Van Uitert, Phys. Rev. **B 5** 147 (1972).
- [8] R. M. Hornreich, Hans J. Scheel, and B. Sharon, Phys. Rev. **B 16** 1112 (1977).
- [9] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, Nature **426** 55 (2003).
- [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] 赤木暢, 修士論文, 上智大学 (2008).
- [13] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima, Phys. Rev. Lett. **97** 097203 (2006).
- [14] D. Vaknin, J. L. Zarestky, J.-P. Rivera, and H. Schmid, Phys. Rev. Lett. **92** 207201 (2004).
- [15] G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogato, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **95** 087205 (2005).
- [16] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95** 057205 (2005).
- [17] I. E. Dzyaloshinskii, J. Phys. Chem. Solids **4** 241 (1958).

- [18] T. Moriya, Phys. Rev **120** 91 (1960).
- [19] J. B. Goodenough and A. L. Loeb, Phys. Rev. **98** 391 (1955).
- [20] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100** 564 (1955).
- [21] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10** 87 (1959).
- [22] P. W. Anderson, Phys. Rev. **115** 2 (1959).
- [23] 江原瑞明, 修士論文, 上智大学 (2011).
- [24] T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. **76** 073702 (2007).
- [25] 岩元広樹, 修士論文, 上智大学 (2012).
- [26] 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).
- [27] K. Noda, M. Akaki, T. Kikuchi, D. Akahosi, and H. Kuwahara, J. Appl. Phys. **99** 08S905 (2006).
- [28] N. Abe, K. Taniguchi, S. Ohtani, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima, Phys. Rev. Lett. **99** 227206 (2007).
- [29] 人見真旦, 修士論文, 上智大学 (2010).
- [30] R. A. Young, The Rietveld Method, Oxford Univ. Press, Chap.1 (1993).
- [31] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. **130** 15 (2007).
- [32] H. Kuwahara, K. Noda, M. Akaki, F. Nakamura, and D. Akahoshi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **966** 0966-T06-02 (2007).
- [33] M. Hitomi, M. Ehara, M. Akaki, D. Akahoshi, and H. Kuwahara, J. Phys. Soc. Jpn. **79** 054704 (2010).
- [34] T. Tadokoro, M. Akaki, N. Kano, H. Kuroe, T. Sekine, and H. Kuwahara, J. Korean Phys. Soc. (in press).

謝辞

本研究を遂行するにあたって、たくさんの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。物理に関すること以外にも、研究者として、また社会人としてどうあるべきかなど数多くのことを指導して頂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。

研究室の先輩である赤木暢さん、井土ゆかりさん、江原瑞明さん、中山隼吾さん、宮内康宏さん、岩元広樹さん、中村亮太さんには大変お世話になりました。赤木さん、江原さん、岩元さんには、マルチフェロイックという研究分野について一から教えていただくと共に、実験に関して的確なアドバイスしていただきました。

同輩の渡邊拓郎君、眞下優君、草野大悟君、真野昌平君、出井良昂君とは、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。皆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。

研究室の後輩である関田想平君、中村優君、加野直明君、山内渉君、足立拓斗君、青鹿夏樹君にも実験のサポート等大変お世話になりました。

黒江晴彦助教には国際学会での場や固体物理研究室の装置をお借りした時等で大変お世話になりました。

高柳和雄教授、関根智幸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。

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