

# 修士論文

電子強誘電体 LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の室温電気磁気相関と格子歪み  
Magnetic, Electric and Lattice Correlation of LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at Room Temperature

2024 年 2 月

岡山大学大学院自然科学研究科  
機能電子物理学研究室  
*Functional Electron Physics Areas*

41M22215 木村 彰杜  
*Akito Kimura*

# 目次

第1章 序論 .....	3
参考文献	
第2章 先行研究と研究目的	
2.1 RFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の基礎的性質 .....	6
2.1.1 結晶構造 .....	6
2.1.2 電荷とスピンのフラストレーション .....	6
2.1.3 電荷秩序 .....	7
2.1.4 磁気秩序 .....	8
2.1.5 マルチフェロイクス .....	9
2.1.6 極性電荷秩序モデルの導出 .....	10
2.1.7 Cm 対称の極性電荷秩序ドメイン .....	13
2.2 極性ドメインの電場制御 .....	13
2.2.1 直流電場 X 線回折 .....	13
2.3 研究目的 .....	15
参考文献	
第3章 試料作製と評価	
3.1 LuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 単結晶の合成 .....	18
3.1.1 原料棒の作製 .....	18
3.1.2 Floating Zone (FZ)法による単結晶育成 .....	18
3.2 試料評価 .....	19
3.2.1 粉末 X 線回折測定 .....	19
3.2.2 蛍光 X 線分析 .....	20
3.2.3 振動写真測定 .....	21
3.2.4 SHG 測定 .....	24
3.2.4-1 第2次高調波発生 .....	24
3.2.4-2 SHG 角度依存性測定 .....	26
参考文献	
第4章 実験方法と実験結果	
4.1 電場中実験 .....	29
4.1.1 パルス電場下-放射光 4 軸 X 線回折 .....	29
4.1.2 パルス電場下-SHG 測定 .....	32
4.2 電荷秩序と格子の温度変化実験 .....	33
4.2.1 温度変化-振動写真測定 .....	33
4.2.2 温度変化-粉末 X 線回折測定 .....	36

4.3 磁場中実験 .....	39
4.3.1 室温磁場下-振動写真測定 .....	39
4.3.2 室温磁場下-粉末 X 線測定 .....	43
4.4 まとめ .....	45
参考文献	

## 第 5 章 考察

5.1 電場効果 .....	47
5.1.1 非線形伝導効果の検討 .....	47
5.1.2 ジュール効果の検討 .....	48
5.1.3 SHG 測定と放射光測定の整合性の検討 .....	49
5.2 温度効果 .....	51
5.2.1 電荷-スピン-格子結合の機構 .....	51
5.2.2 温度ヒステリシスの原因 .....	54
5.3 磁場効果 .....	55
5.3.1 室温電気磁気効果と格子歪みの解釈 .....	55
5.3.2 磁場下の異なるドメイン応答 .....	57

参考文献

## 第 6 章 総括 .....

59

## 第 7 章 付録

7.1 パルス電場下-放射光 4 軸 X 線回折 .....	61
7.2 超格子反射の X 線 Mesh 測定 .....	62
7.3 非整合反射の出現機構 .....	65
参考文献	

## 謝辞 .....

67

# 第1章 序論

物理学分野は大きく二分されており、素粒子・原子核・宇宙物理学分野と物性物理学分野に分けられる。これらは扱う対象の大きさで分類されており、前者は宇宙や素粒子など我々の住む世界にあるものとは極端に大きさが異なるものを扱うのに対し、後者は原子や生物など我々の身の回りにあるものを扱う。

物性物理学分野の中でも固体物理学は、凝縮相(固体や液体)にある物質の示す物性を研究対象としている。一概に凝縮相の示す物性といつても多数存在する。その中でも、重要な物性として挙げられるものは結晶性・導電性・磁性・誘電性であり、有名な固体物理学の参考書でも紹介されている[1]。これらの物性は固体の原子核や電子の動きによってもたらされるため、固体物性を考える上で微視的な扱いは必要不可欠である。このように固体物理学では、微視的な観点から原子や電子間の様々な相互作用を考え、固体の周期性を利用し、マクロな物性を明らかにしていく。

また、固体物理学が重要な理由の一つは応用の側面にある。我々の身の回りにある電子機器は全て、今までに明らかにされた固体の物性が利用されている。近年利用されている最先端技術の一つとして、MRI やリニアモーターカーなどが挙げられるが、これは超伝導という 1911 年に水銀の極低温で発見された新たな固体の物性が利用されている[2]。

この超伝導とは、電気を抵抗なく送ることができる物性であるため、応用において非常に重要なことがわかる。そのため、超伝導の発見以降は超伝導転移温度を上げる研究が盛んに行われた。その過程において、量子力学が登場したことでの理解が進み、1957 年に超伝導状態の理論モデルである BCS 理論が登場した[3]。一方で、超伝導転移温度は 1980 年代前半まで 30K 付近から上がらず停滞していた。しかし、1987 年に銅酸化物高温超伝導体が発見され、そこから数年で超伝導転移温度は 100K 以上も上昇した[4, 5]。この高温超伝導体は、BCS 理論で理解される以前の超伝導体とは異なり、電子間の強い相互作用によって高い臨界点を維持している。そのため、電子間の相互作用を強くした「強相関電子系」において、高い臨界点を持つ高温超伝導体がつくれるのではないかと注目されている。

強相関電子系は超伝導分野だけではなく、磁性分野そして誘電性分野にまで注目を集めている。なぜなら、強く電子が相互作用する系では、磁気秩序や電荷秩序が現れ巨視的な磁気モーメントや分極を形成する可能性があるからである。

本研究で扱う層状希土類鉄酸化物  $RFe_2O_4$  は、鉄サイト当たりの伝導電子数が 0.5 個であり強相関電子系の一つとして注目されている。さらに、鉄イオンは三角格子を形成するためフ拉斯トレーション系としても興味を持たれている。1990 年代には室温付近において電荷秩序を持つことが発見され、2005 年にはこの電荷秩序が反転対称性を破って分極を形成し且つ、反転可能であることが明らかにされた[6]。これは一般的な強誘電体のイオン変位による分極発現機構と

は全く異なる。しかし、この物質の強誘電性には懷疑的な意見もある。なぜなら、フラストレーションに起因する電荷ゆらぎを持つため、電荷秩序状態においても電気伝導性が高く、電気測定による直接的分極反転の観測が難しいからである。そのため、自発分極の存在にも疑問が持たれ、2012年には極性を持たない電荷秩序モデルも提案されている[7]。しかし、2021年SHGを利用した非線形光学的手法から自発分極の存在が証明され、現在も電場による分極制御に興味が持たれている[8]。

また、電荷秩序の発見と同時期、250K以下の低温において、鉄イオンスピニンのフェリ磁性秩序が発見された[9]。つまり、この物質は強誘電性と強磁性の両方の性質を有するマルチフェロイクス材料である[10]。その中でも、RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>最大の特徴は、磁性・誘電性いずれの性質も鉄イオンの3d電子により実現しているということである。そのため、分極と磁気モーメントの結びつきは強固であると考えられ、報告は少ないが磁場によって誘電性が変化する電気磁気効果(逆も然り)にも興味が持たれている[11]。これら電気磁気効果の報告は磁気転移点以下で行われたものだが、近年室温付近まで維持される短距離スピン秩序が発見され、室温における電気磁気効果も注目されている[12]。

上記のように RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は、極性な電荷秩序配列による強誘電体材料としての側面を持ち、同時に電荷秩序が磁気秩序と強く相関したマルチフェロイクス材料としての側面を持つ。そこで、本論文では電場による極性電荷秩序ドメインの制御、そして磁場による電気磁気効果の観測を題材として研究を行った。また、室温での電気磁気効果を調べる上で、300K付近で起きる短距離スピン秩序と電荷秩序の結合を理解することが重要であると考え、電荷秩序の温度依存性評価も題材とした。これらを調べる上で、電荷秩序や格子長の微細な変化を捉えることのできるX線回折は有効的な測定法である。

本論文は、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が持つ極性電荷秩序ドメインへの電場効果・磁場効果・温度効果をX線回折測定により評価し、そのなかで、この物質が磁性と電気的特性そして格子を密接に相関させながら変化することを報告し、研究したものである。

## 参考文献

- [1] Charles Kittel 著, 『キッテル 固体物理学入門 上』,丸善出版株式会社, (2015).
- [2] H. Kamerlingh Onnes, Proc. K. Ned. Akad. Wet. 13, 1107 (1911).
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108,1175-1204 (1957).
- [4] J. G. Bednorz, and K. A. Muller, Z. Phys. B 64, 189-193 (1986).
- [5] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, and C. W. Chu, Phys. Rev. B. 50, 4260 (1994).
- [6] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kito, Nature 436, 1136-1138 (2005).
- [7] J. de Groot, T. Mueller, R. A. Rosenberg, D. J. Keavney, Z. Islam, J.-W. Kim, and M. Angst, Phys. Rev. Lett., 108, 187601 (2012).
- [8] K. Fujiwara, Y. Fukada, Y. Okuda, R. Seimiya, N. Ikeda, K. Yokoyama, H. Yu, S. Koshihara, and Y. Okimoto, Sci. Rep. 11, 4277(2021).
- [9] K. Siratori, S. Funahashi, J. Iida, and M. Tanaka,“Two - dimensional spin - charge ordering of Fe ions in the triangular lattice of  $RFe_2O_4$ ”, proceedings of the sixth international conference on ferrite (IDF 6) (1992).
- [10] 有馬 孝尚 著, 『マルチフェロイクス』,共立出版株式会社, p.2 (2014).
- [11] T. Kambe, Y. Fukada, J.Kano, T. Nagata, H. Okazaki, T.Yokoya, S. Wakimoto, K. Kakurai, and N. Ikeda, Phys. Rev. Lett. 110, 117602 (2013).
- [12] K. Fujiwara, T. Karasudani, K. Kakurai, W. T. Lee, K. C. Rule, A. J. Studer, N. Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn. 88, 044701 (2019).

## 第2章 先行研究と研究目的

RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は、1970年代に日本の研究グループによって発見されて以来、精力的な研究がなされている[1]。本章では、これまでに報告された RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の先行研究について述べる。

### 2.1 RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の基礎的性質

#### 2.1.1 結晶構造

図2.1にRFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の結晶構造を示す。希土類(R), 鉄(Fe), 酸素(O)の層が三角格子を組み、六方晶のc<sub>h</sub>軸方向に積層した構造を取る。空間群はR-3mで表される。特に鉄と酸素の2重層のことを”W-layer”と呼んでおり、W-layerは希土類と酸素の層(U-layer)に隔てられて存在する。

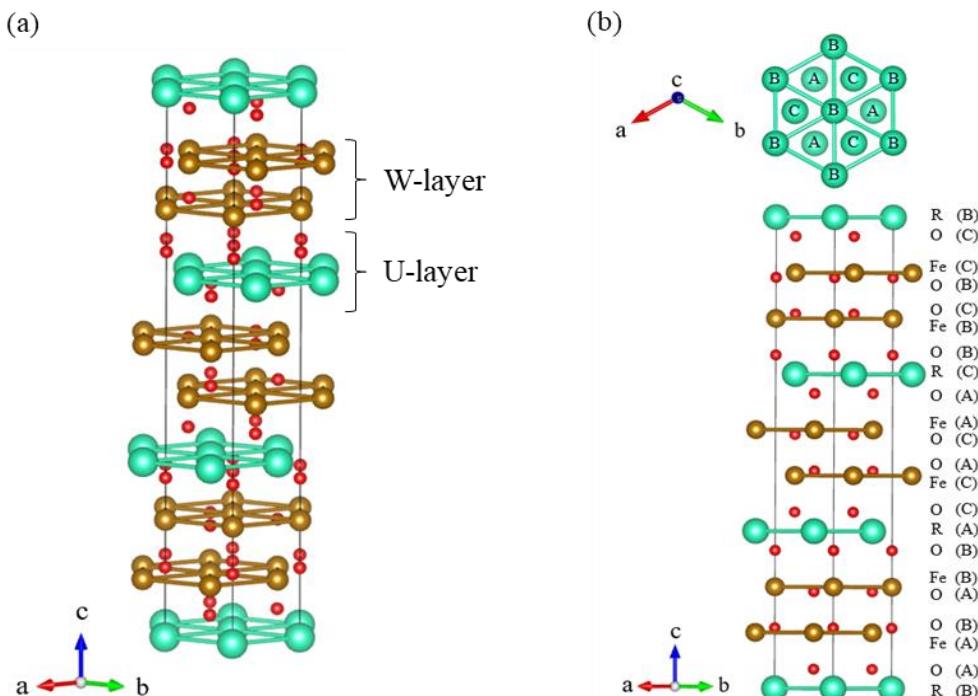


図2.1 RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の結晶構造。(a)3次元立体図、(b)側面図と上面図

#### 2.1.2 電荷とスピンのフラストレーション

ある種の格子では、基底状態を見つけようとするとき、系の構造上全ての相互作用の折り合いでつけられないときがある。その結果、系は基底状態を一意にとることができず、複数の類似の低エネルギー状態を共存させ、エネルギーを最小化できない不都合ができるだけ多く周りと共有しようとする。このとき系にはフラストレーションがあるという[2]。前項で説明したように RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の W-layer には Fe<sup>3+</sup>と Fe<sup>2+</sup>が同数存在しており、平均価数は 2.5+をとる。そのため、W-layer 内において Fe<sup>3+</sup>は正電荷として振る舞い、Fe<sup>2+</sup>は負の電荷として振る舞う。クロンエネルギー的には正電荷と負電荷は互いに隣接することが安定であるが、鉄イオンは三角格

子上に配列するため、基底状態を一意にとることができない。そのため、系は電荷ゆらぎによって複数の低エネルギー状態を共存させ、電荷のフラストレーションが発生する。

また、鉄イオンのスピン間には酸素を介した超交換相互作用が働いており、反強磁性的な相互作用が生じる。図 2.2(b)において、三角格子の上部のスピンを↑としたとき、左下のスピンは↓が安定である。しかし、右下のスpinの方向は相互作用が競合するため基底状態が一意に定まらない。よって、電荷と同様にスpinのフラストレーションが発生する。

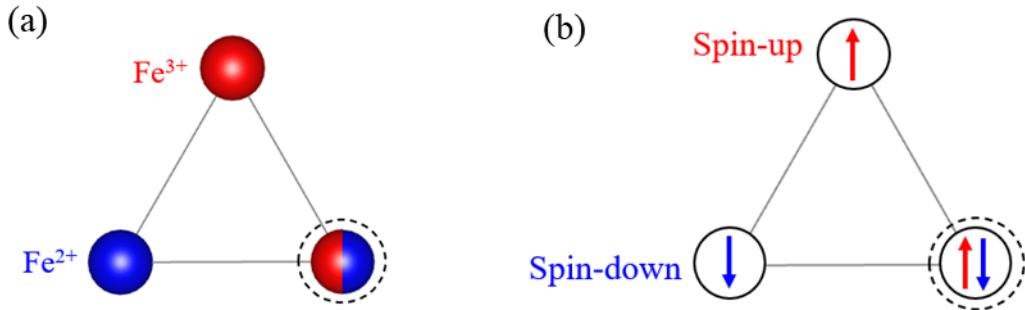


図 2.2 (a)電荷、(b)スピンのフラストレーション(点線はゆらぎ)

### 2.1.3 電荷秩序

$\text{LuFe}_2\text{O}_4$ の電子線回折像を図 2.3 に示す[3]。この図に示すように、 $(1/3 \ 1/3 \ L)_h$  の指数を持った逆格子点が 430K 以下で出現している。これは、基本格子の $[110]_h$  方向に 3 倍周期構造を持った秩序配列が形成され、新たな格子（超格子）が出現したことを示す。更に、放射光共鳴 X 線散乱実験により、この 3 倍周期構造を持つ超格子は、 $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ (電荷)の秩序配列により形成されていることが明らかにされた[4]。この電荷秩序配列は、500K 以上では無秩序状態であるが、500K から 400K では W-layer 内でのみ秩序化(2 次元電荷秩序)がおこり、さらに 400K 以下では  $c_h$  軸方向にも秩序化する(3 次元電荷秩序)ことが知られている。

また、300K 付近では反転可能な焦電気電流が発生すると報告されており、強誘電体転移であると提案されている[5]。さらに、比熱のとびも観測されており、電荷秩序の大きな変化が示唆される。しかし、この比熱のとびは巨大であるため電荷秩序の寄与だけは説明できず、他の秩序配列や格子歪みが同時に発生している可能性がある。これらのことから、300K で生じる物性の変化に興味が持たれている。 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ における比熱測定と焦電気電流測定の結果を図 2.4 に示す。

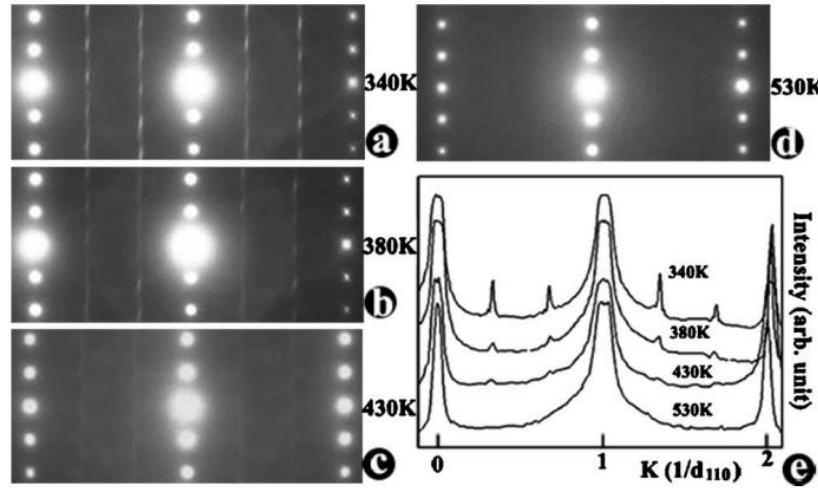


図 2.3 LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の電子回折線像[3]。(a)3 次元電荷秩序、(b, c)2 次元電荷秩序、(d)無秩序状態を形成している。

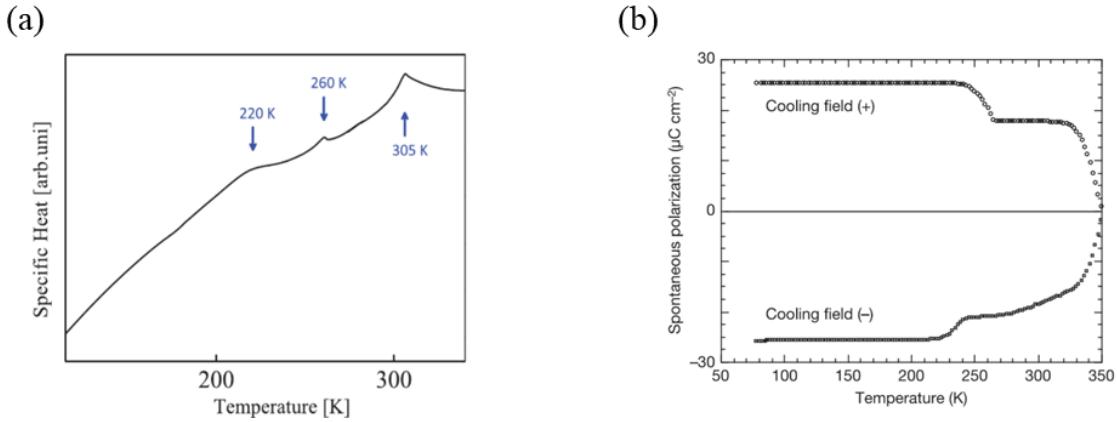


図 2.4 LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における。(a)比熱測定[5]、(b)焦電気電流測定[4]

## 2.1.4 磁気秩序

RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の磁性は、鉄イオンと酸素イオンで構成される W-layer で発現する。W-layer 内の鉄イオンは三方両錐型の頂点に位置する 5 つの酸素イオンに囲まれている。この時、鉄イオンの 3d 軌道の縮退が解け、最もエネルギーの高い[d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>]軌道、2 重縮退した[d<sub>yz</sub>, d<sub>zx</sub>]軌道、そして最もエネルギーの低い[d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, d<sub>xy</sub>]軌道に分裂する[6]。そのため、d 軌道に 6 つの電子を持つ Fe<sup>2+</sup>は、c<sub>h</sub> 軸方向に大きな角運動量を持ち、磁気モーメントは c<sub>h</sub> 軸方向に揃う。また、Fe<sup>3+</sup>においても軌道角運動量が 0 にならないことが知られているため[7]、全ての鉄イオンの磁気モーメントはイジング的な振る舞いをする。さらに、これら鉄スピンは 240K(=T<sub>SO</sub>)以下の低温で超交換相互作用に起因したフェリ磁性相転移を起こす。また、T<sub>SO</sub>以上の高温では自発磁化は 0 となり常磁性状態になると考えられている。しかし、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における XMCD を用いた Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>の価電子磁化測定では、T<sub>SO</sub>から 3 次元電荷秩序温度(T<sub>CO</sub>~330K)の間で、互いに逆向きの磁化が観測された[7]。この結果は、250K 以上においても Fe<sup>2+</sup>と Fe<sup>3+</sup>の間に反強的相関が働き、短距離スピノン秩序が形成されていることを示唆する(ただし、巨視的な自発磁化はない)。

また、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ の中性子回折測定においても、260Kから300Kの間で短距離スピニ秩序の存在を示唆する磁気散漫散乱が報告されている[8]。議論に用いたグラフを図2.5に示す。

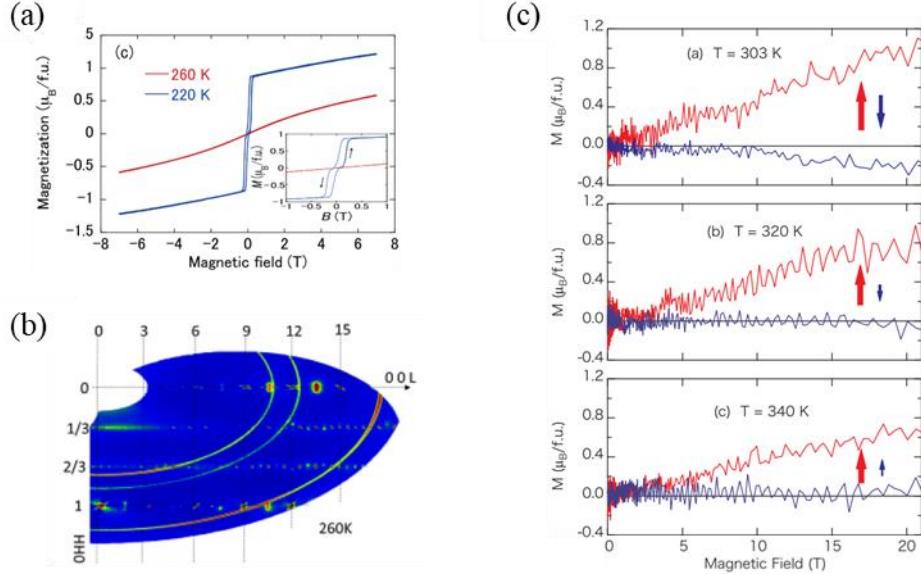


図2.5 LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における(a)磁気転移点前後のM-Hループ、(c)XMCD測定から得られた300K付近の価電子磁化磁場依存性[7]、(b)YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における260Kでの中性子回折像[8]。(1/3 1/3 0)<sub>h</sub>から<sub>c</sub><sub>h</sub>\*方向に磁気散漫散乱が発生している。

### 2.1.5 マルチフェロイクス

マルチフェロイクスとは、1994年にHans Schmidが提唱した概念で、当時は強誘電性、強磁性、強弾性のうち複数を併せ持つ物質を指していた[9]。しかし、21世紀になりその概念が拡張され、磁気秩序と自発電気分極を併せ持つ物質のことを指し表すようになった[10]。その中でもRFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は、イオン変位ではなく電荷秩序によって電気分極形成するため、新たな分極発現機構を持ったマルチフェロイクス材料となる可能性が注目されている。また、この物質の電荷秩序とスピニ秩序は同じ鉄イオン電子によって形成されるため、電荷秩序とスピニ秩序は互いに相關していると考えられる。そのため、磁場による極性電荷秩序配列の変化や電場によるスピニ秩序配列の変化(電気磁気効果)に興味が持たれてきた。図2.6(d)に示すように、深田らは磁気転移点以下における低磁場インピーダンス分光実験から、磁化ヒステリシスをトレースするような、電気抵抗、静電容量、緩和周波数のヒステリシスを報告している[11]。一方で磁気転移点以上では、これら電気的性質の磁場依存性とヒステリシスは見られなかった[12]。

理論的観点からは、石原らにより電気磁気効果を示唆する報告がなされた。石原らは、W-layer内の鉄イオンにおいて第3近接までのクーロン相互作用と面内の交換相互作用を考慮したモンテカルロ計算を行い、3倍周期の電荷秩序モデルを提案した[13]。図2.6(a), (b), (c)で示すように、理論計算から導かれる3倍周期の電荷秩序モデルは3つ存在し、CO<sub>1/3</sub>の極性モデル、CO<sub>A</sub>の部分極性モデル、CO<sub>B</sub>の非極性モデルである。特にCO<sub>A</sub>とCO<sub>B</sub>には電荷配列鎖の入れ替えの自由度があり、 $2^{\sqrt{N}}$ (N:結晶内の鉄イオンの個数)の状態数が縮退している。そのため、極

性モデルの  $\text{CO}_{1/3}$  は熱励起でのみ実現する。ここで  $\text{CO}_{1/3}$  のスピン秩序の寄与を考える。図 2.6(a) 左図のように、強固な反強磁性相互作用を持つ  $\text{Fe}^{3+}$  のスピンが、六角形の中央に存在する  $\text{Fe}^{2+}$  を囲んでいるため、 $\text{Fe}^{2+}$  のスピンは  $\uparrow, \downarrow$  の 2 通り存在し一意に定まらない。そのため、 $\text{CO}_{1/3}$  には  $2^{N/3}$  の巨視的なスピン状態が縮退する。この状態数は、 $\text{CO}_A$  や  $\text{CO}_B$  がとりうる状態数( $2^{\sqrt{N}}$ )よりも大きく、エントロピーの利得からこのモデルが最も安定となる。この結果は、 $\text{RFe}_2\text{O}_4$  の極性電荷秩序配列が局所的なスピン秩序によって誘起されることを示している。このように、理論的観点から電気磁気効果の存在が示唆されており、さらなる実験での検討が求められている。

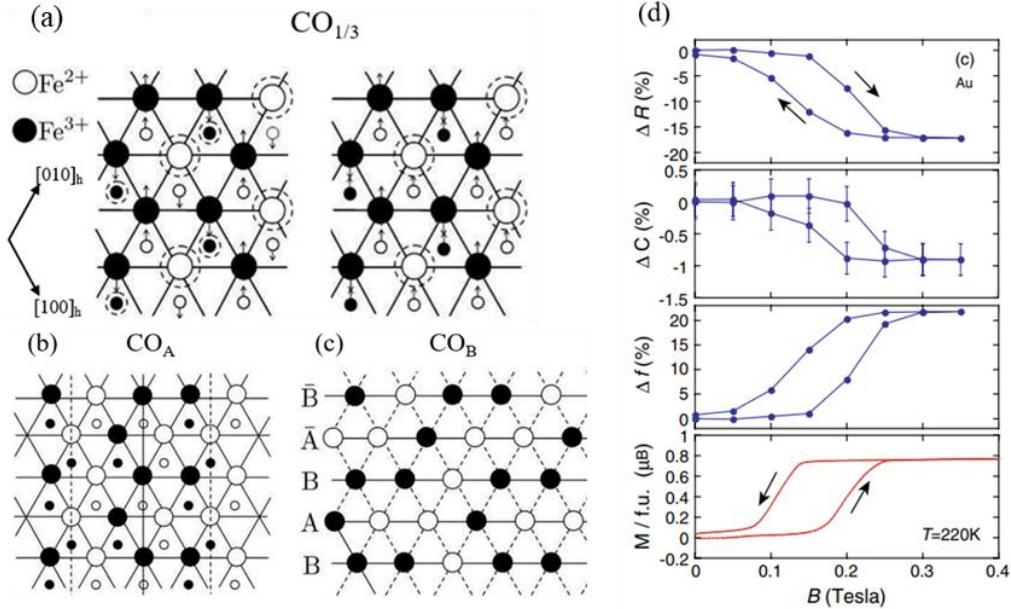


図 2.6 (a)競合する 2 つの極性電荷秩序モデル、(b)部分極性電荷秩序モデル、(c)非極性電荷秩序モデル[12]、(d)抵抗値・静電容量・緩和周波数の変化率と磁化の磁場依存性[11]

### 2.1.6 極性電荷秩序モデルの導出

2.1.3 項で述べたように、電荷秩序は鉄イオンの秩序配列によるもので、3 倍周期構造をとることが明らかにされたが、電荷の並び方の一意な決定には時間がかかった。なぜなら、この物質はサンプル依存性が強く、試料によって超格子回折線の出現に関する消滅則が安定しなかったためである[14]。特に結晶成長時の酸素分圧比によって超格子点の出現則が異なるため、長い間サンプル依存性の起源は酸素の化学量論比にあるとして議論されてきた[15]。しかし、2016 年の藤原らの報告によって、組成比通りの原料粉を用いて合成した単結晶には、10%以上の鉄欠損もあることが明らかにされた[16]。さらにこの鉄欠損を補うことによって、150K 近傍で起こるフェリ磁性ドメインの反強磁性的相転移が改善され、 $c_h$  軸方向への磁気相関長の増大が観測された。図 2.7(b), (c) に、均一なフェリ磁性相の形成によって 150K 近傍のスピングラス転移が消失した様子と 2 重の MH ループが單一ループになる様子を示す。

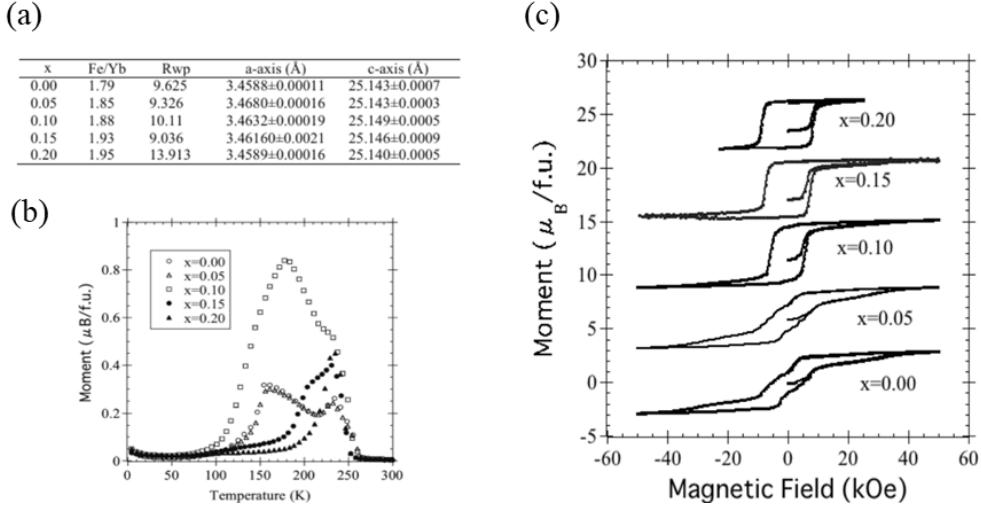


図 2.7 (a) 単結晶の Fe/Yb 比と格子定数の鉄の仕込み量(x)依存性[15]、(b) ZFC 磁化の温度依存性、(c) 100K における磁化の磁場依存性。Offset は  $6\mu_B$ 。

また、鉄欠損を補うことで電荷秩序に由來した反射である $(1/3\ 1/3\ L)_h$ 上の消滅則の単純化が観測された[17]。上記のことを加味すると、鉄欠損の補填により電荷秩序相関長が発達し、複ドメインが单一化した影響であると考えられる。そこで、電荷秩序構造を一意に決定するため、この単ドメイン試料を用いて 4 軸回折計を用いた詳細な消滅則の検討が行われた。この測定で得られた超格子反射の消滅則を図 2.8 に示す。

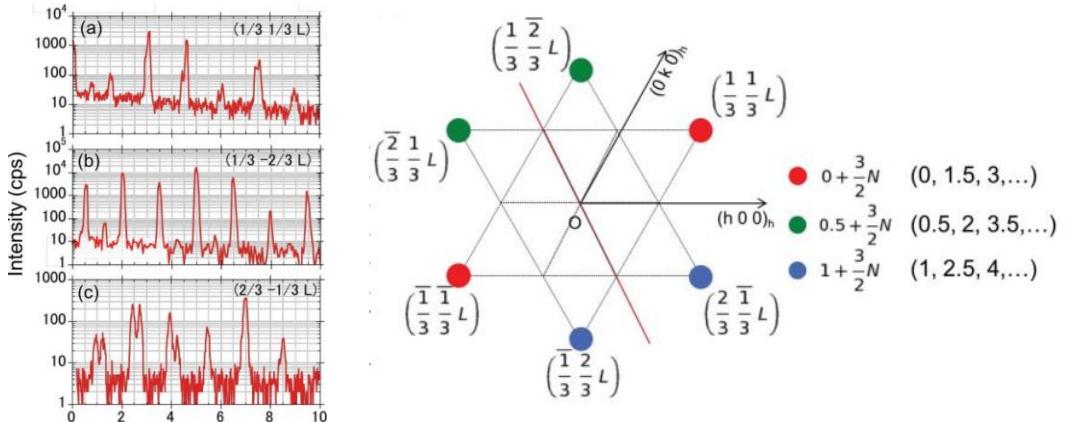


図 2.8 単ドメイン試料の逆格子点消滅則[16]

この図に示すように、逆空間内の $(110)_h$ 面に鏡面対称性(赤線)がみられ、それと垂直な $[110]_h$ 方向に 2 回軸を持つことがわかった。そのため、回折信号の対称性を示すラウエ群は  $2/m$  となり、結晶の点群は  $2, m, 2/m$  のいずれかであると求められた。また、基本格子の対称性は  $R-3m$  であるため、電荷秩序ユニットセルの空間群は  $R-3m$  から対称性を落とした 22 個の部分群[18]の内一つであると考えられ、その内  $2/m$  のラウエ群を持つ対称性は  $C_m, C_2, C_{2/m}$  の 3 つであることが示された。

更に、これらの空間群の消滅則( $h_m+k_m=2n$ :  $n$  は整数)を考慮することで、一意に逆格子ベクトルを定義でき、逆変換することで基底ベクトルと 2 つの電荷秩序ユニットセルが導出された。導かれた電荷秩序ユニットセルを図 2.9 に示す。

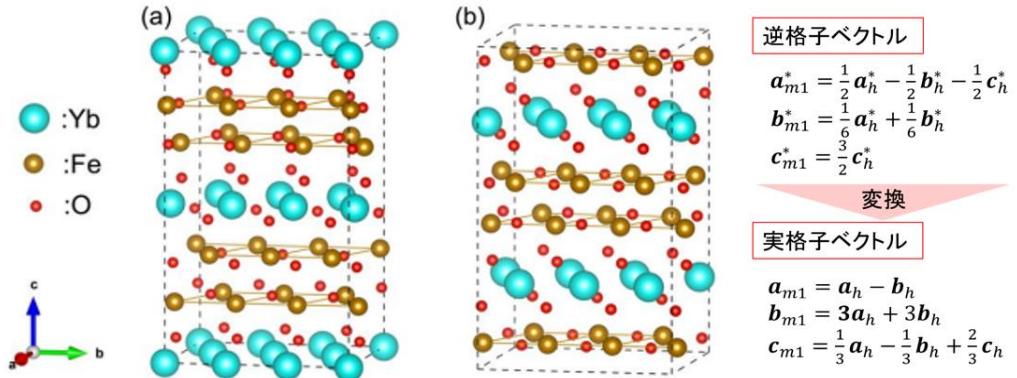


図 2.9 2 つの電荷秩序ユニットセル。(a)U-layer center (b)W-layer center のモデル[16]

また、電荷配列に関しては①単位胞内に  $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$  が同数存在すること、②点群  $m, 2, 2/m$  のいずれかの対称性を持つこと、③電荷フラストレーションを持つこと を考慮することで、5 つの電荷秩序モデルが提案された。

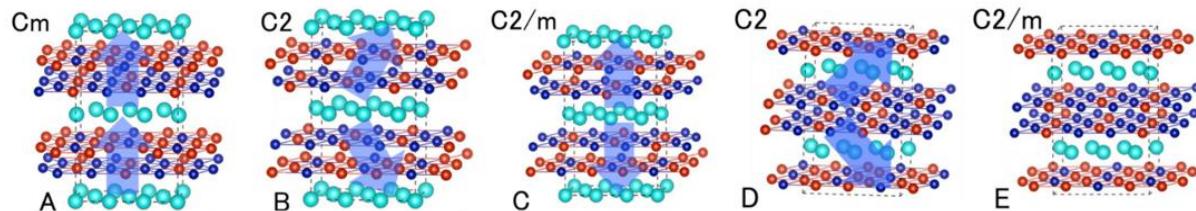


図 2.10 提案された 5 つの電荷秩序モデル[16]

さらに、これら 5 つの電荷秩序モデルを 1 つに絞り込むため、SHG 角度依存性測定が行われた。その結果、図 2.11(a), (b) で示すように点群  $m$  で特徴づけられる異方的な SHG 信号が観測された[19]。図 2.10 の 5 つの電荷秩序モデルの中で、点群  $m$  を持ち極性なモデルは  $ac$  面内に電気分極を持つ空間群  $Cm$  のモデル(A)である。図 2.11 に SHG 角度依存性測定の結果と一意に導かれた  $Cm$  対称の極性電荷秩序モデルを示す。

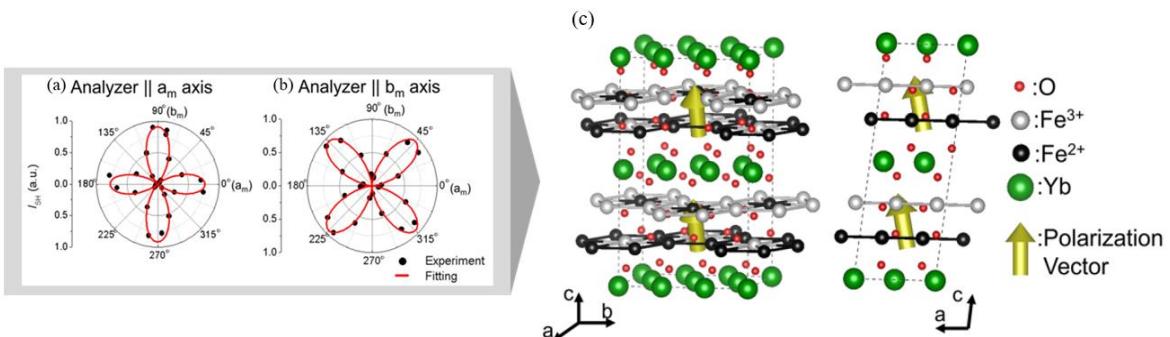


図 2.11 (a,b)SHG 角度依存性測定、(c)空間群  $Cm$  の極性電荷秩序モデル[18]

### 2.1.7 Cm 対称の極性電荷秩序ドメイン

前項では、鉄欠損を補うことによって電荷秩序相が単ドメイン化され、その消滅則と電荷秩序モデルが明らかになったことを述べた。しかし、鉄補填試料においても、X線の照射場所を変えた測定や、よりマクロな領域での測定では複数のドメインの存在が報告されている。

例えば鉄補填  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  単結晶の中性子回折測定では、図 2.12 に示すように複ドメインに由来した回折パターンが報告されている[20]。この複雑な回折パターンは単ドメインの消滅則( $1.5n : n$  整数)を考慮することで、6種類の回折パターンの重ね合わせであることが証明できる。中性子の侵入長は結晶全体に及ぶため、結晶内において6つの電荷秩序ドメインの存在が示唆される。

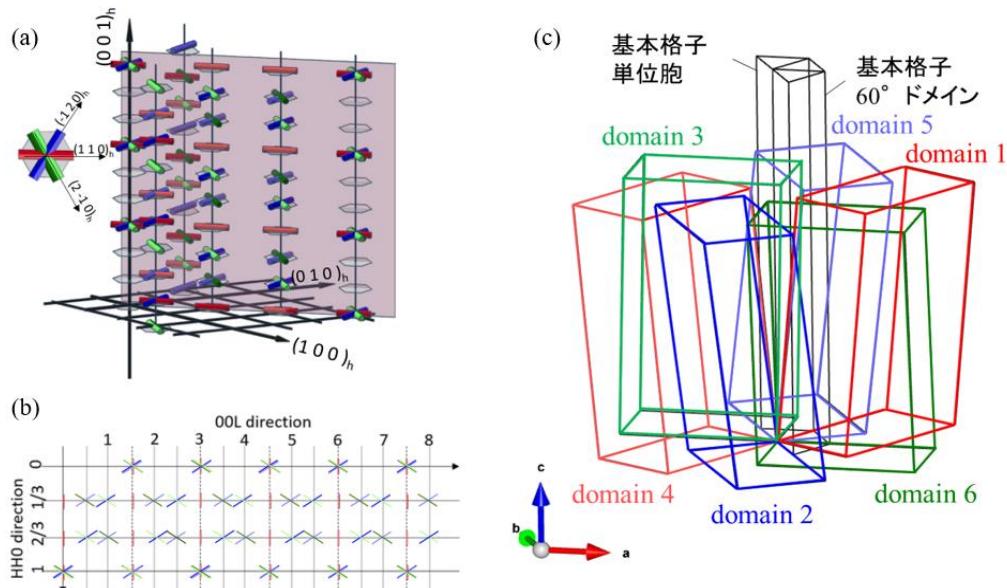


図 2.12 (a, b) 中性子回折パターン(棒は格子変調方向)、(c)回折信号を形成する 6 つの電荷秩序ドメイン(空間群 Cm) [19]

図 2.12(c)に示した6つのドメインは互いに異なる方向に電気分極を形成している。後の章で議論するが、双晶ではなく単結晶では3つのドメインに由來した回折信号が観測される[20]。

## 2.2 極性ドメインの電場制御

### 2.2.1 直流電場 X 線回折

SHG 測定により、電荷秩序ユニットセルにおける自発分極の存在が証明され、電気分極を持つ電荷秩序状態の実在が注目された。そのため、電場による自発分極の制御の試みがなされている。東工大の手らは、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ 薄膜の SHG 測定において、3つのドメインを含む SHG 信号を検出し、ある1つドメインの分極方向へ直流電場を印加することにより、電荷秩序ドメインの单一化を報告した[22]。後の章で詳しく議論するが、電荷秩序ドメイン比の検出は X 線回折でも可能であり、 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  単結晶を用いた室温直流電場 X 線回折測定を行った。

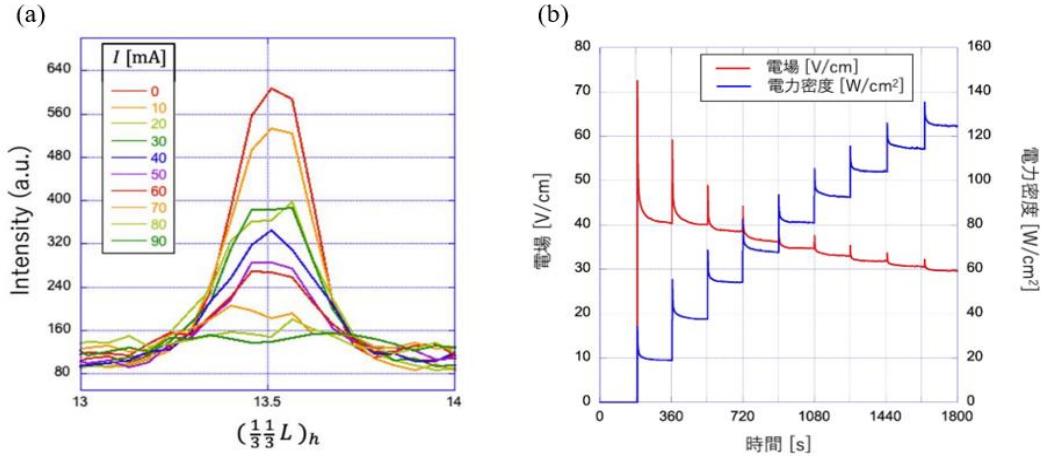
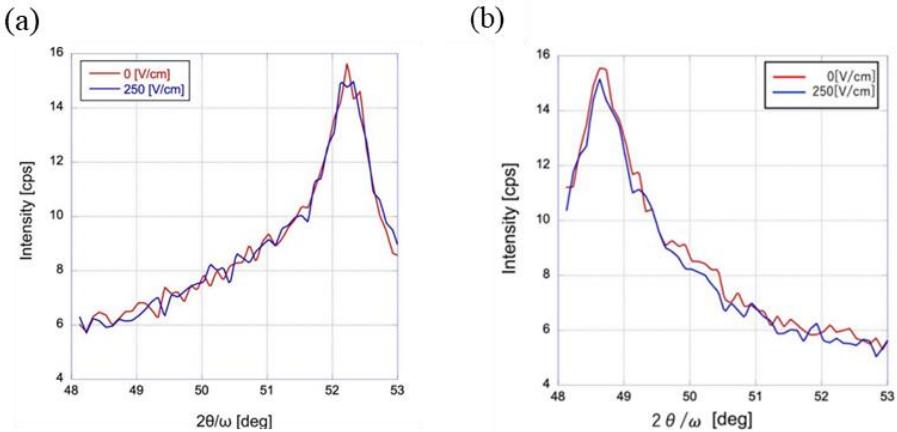


図 2.13 (a)超格子反射の電流依存性、(b)応答電場と電力密度の時間依存性[22]

その結果、図 2.13 のように電場印加に従い mA オーダーの電流が流れ、超格子点が融解する現象が見えた。これは電流が流れることによるジュール効果と、電荷秩序の崩壊に伴う非線形伝導効果の影響であると考えられる[23]。そこで、井上らはジュール効果の抑制するため、電気抵抗の高い薄膜単結晶を用いて直流電場 X 線回折測定を行ったが、超格子点強度の変化は見られず、X 線を用いた電荷秩序ドメイン比の変化は観測できなかった[24]。



(図 2.14) 薄膜 X 線測定による超格子点強度の電場変化[22]。(a)  $(1/3 1/3 13.5)_h$  の反射、(b)  $(1/3 1/3 12.5)_h$  の反射

## 2.3 研究目的

以上のように、 $RFe_2O_4$ は自発分極を持つ電荷秩序相の存在と電気磁気効果が期待されるため、新たな強誘電体材料およびマルチフェロイクス材料として注目されている。強誘電体材料としては、SHG 測定による自発分極の存在が証明され、マクロやミクロな観点から電場による分極制御が試みられている。過去には分極反転の観測に成功した事例[25]も報告されたが、再現性をとることが難しく、強誘電性を確証するには至っていない。近年、SHG 測定を用いたミクロな測定において、電場により極性ドメインを制御したデータが得られた[22]。この再現性をとる実験として、電場印加 X 線回折実験は有効と考えた。しかし、直流電場を用いた X 線回折では、ジューク熱の発生と電流による電荷秩序の崩壊が原因で、極性ドメイン比の変化を観測することが困難であった[24]。

また、マルチフェロイクス材料としては、スピinn秩序と極性電荷秩序の相関関係が理論的に示され、磁場で分極を制御する電気磁気効果が期待されている[13]。実際に、磁気転移点以下において磁場による誘電性の変化が報告されている[11]。一方、磁気転移点以上ではマクロな磁化は発生しないため、電気磁気効果の観測対象として除外されていた。しかし近年、磁気転移点から室温付近においても発達する短距離スピinn秩序の存在が報告された[20]。この結果は、室温付近における電気磁気効果の存在を示唆している。

また、300K 付近では短距離スピinn秩序や強誘電分極の発生が報告されており、更に大きな比熱異常も観測されている[5,20,4]。そのため、300K では電荷秩序、磁気秩序に加えて軌道秩序や格子歪みの発生が示唆されている。しかし、300K での物性変化をミクロに議論した例はなく、この大きな比熱異常が何に由来しているのか、はっきりと答えが出ていない。

上記の問題や疑問を解決するために本研究では下記に示す実験に取り組んだ。

### 1. パルス電場 X 線回折測定

ジューク効果と電荷秩序の崩壊の両方を抑制できると期待されるパルス電場を用いて、直流電場 X 線回折では見られなかった極性電荷秩序ドメイン比の変化を観測した。パルス電場による極性ドメイン制御の可能性を調べた。

### 2. 磁場下 X 線回折測定

短距離スピinn秩序が観測された室温で磁場印加を行い、磁場印加時の極性電荷秩序ドメイン比を測定する。磁場が短距離スピinn秩序に変化を与え、その結果として電荷秩序にどのような影響が現れるのか(室温電気磁気効果)を調べた。

### 3. 溫度変化 X 線回折測定

室温以上から磁気転移点以下の X 線測定を行い、格子歪みと電荷秩序の発達を測定した。強誘電分極や衛星反射、大きな比熱異常が現れる 300K 付近において、分極を形成する電荷秩序や格子がどのように振る舞うのかを調べた。

## 参考文献

- [1] N. Kimizuka, A. Takenaka, Y. Sasada and T. Katsura, Solid State Commun **15**, 1199-1201 (1974).
- [2] Stephen Blundell 著, 『固体の磁性』,株式会社内田老鶴園, p.215 (2015).
- [3] Y. Zhang et al., Structure, charge ordering and physical properties of LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Phys. Rev. B. **76**, 184105 (2007).
- [4] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kito, Nature **436**, 1136-1138 (2005).
- [5] N. Hasegawa , T. Mitsumura, M. Takesada, A. Onodera , J. Kano and N. Ikeda, Ferroelectrics **462**, 33-38 (2014).
- [6] 石原 純夫, 那須 讓治 著, 日本物理学会誌, **64**, 540-544 (2009).
- [7] Y. Narumi, T. Nakamura, K. Saito, T. Morioka, Y. Fukada, T. Kambe, N. Ikeda, Y. Kotani, T. Kinoshita, K. Kindo, and H. Nojiri, Phys. Rev. B **91**, 014410 (2015).
- [8] K.Fujiwara, refer from Doctor's dissertation., 2019, Okayama univ.
- [9] Schmid H., Ferroelectrics **162**, 317 (1994).
- [10] 有馬 孝尚 著, 『マルチフェロイクス』,共立出版株式会社, p.2 (2014).
- [11] T. Kambe, Y. Fukada, J.Kano, T. Nagata, H. Okazaki, T.Yokoya, S. Wakimoto, K. Kakurai, and N. Ikeda, Phys. Rev. Lett. **110**, 117602 (2013).
- [12] Y.Fukada, refer from Master's thesis., 2012, Okayama univ.
- [13] M. Naka, A. Nagano, and S. Ishihara, Phys. Rev. B **77**, 224441 (2008).
- [14] J. de Groot, T. Mueller, R. A. Rosenberg, D. J. Keavney, Z. Islam, J.-W. Kim, and M. Angst, Phys. Rev. Lett. **108**, 187601 (2012).
- [15] Y. Horibe, K. Yoshii,N. Ikeda, and, S. Mori, Phys. Rev. B **80**, 092104 (2009).
- [16] K. Fujiwara, M. Miyajima, M. Fukunaga, J. Kano, H. Kobayashi and N. Ikeda Trans. Mat. Res. Soc. Japan **41**[1],139-142 (2016).
- [17] K. Fujiwara, T. Karasudani, M. Fukunaga, H. Kobayashi, J. Kano, P.-E. Janolin, J.-M. Kiat, Y. Nogami, R. Kondo, and N. Ikeda, Ferroelectrics **51**,85-91 (2017).
- [18] T. Hahn, et.al., International Tables for Crystallography Vol.A , 46 (2005).
- [19] K. Fujiwara, Y. Fukada, Y. Okuda, R. Seimiya, N. Ikeda, K. Yokoyama, H. Yu, S. Koshihara, and Y. Okimoto, Sci. Rep. **11**, 4277(2021).
- [20] K. Fujiwara, T. Karasudani, K. Kakurai, W. T. Lee, K. C. Rule, A. J. Studer, N. Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 044701 (2019).
- [21] M. Angst, R. P. Hermann, A. D. Christianson, M. D. Lumsden, C. Lee, M.-H. Whangbo, J.-W.

- Kim, P. J. Ryan, S. E. Nagler, W. Tian, R. Jin, B. C. Sales, and D. Mandrus, Phys. Rev. Lett. **101**, 227601 (2008).
- [22] 于洪武, 日本物理学会, 2022, 領域 10
- [23] T. Nagata, Y. Fukada, M. Kawai, J. Kano, T. Kambe, E. Dudzik, R. Feyerherm, P. E. Janolin, J. M. Kiat, and N. Ikeda, Ferroelectrics, **442**, 45-49 (2013).
- [24] N.Inoue, refer from Master's thesis., 2022, Okayama univ.
- [25] T. Nagata, P.-E. Janolin, M. Fukunaga, B. Roman, K. Fujiwara, H. Kimura, J.-M. Kiat, and N. Ikeda, Appl. Phys. Lett. 110, 052901 (2017).

## 第3章 試料作製と評価

前章で述べたように RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>において、酸素欠損や鉄欠損は Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>の存在比や電荷・スピニンの相関長に影響を与え、磁性や誘電性を大きく変化させる[1, 2]。そのため、化学当量性を満たした試料を測定に用いることが必要不可欠である。本研究で用いる LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶の育成条件に関しては奥田らによって確立されているため、その条件を参考に結晶育成を行った[3]。本章では、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶の作成条件と試料評価について簡単に説明する。

### 3.1 LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶の合成

#### 3.1.1 原料棒の作製

まず原料に付着した水分や有機物を飛ばすため、酸化鉄は 600°Cで 12 時間、酸化ルテチウムは 1000°Cで 12 時間大気中で焼く。その後、30 分間大気下で放冷し、電子天びんを用いて組成比が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 2.2(全量 5g)となるよう秤量する。ここで鉄過剰にする理由は、単結晶育成時に鉄が約 10%蒸発するためである[2]。秤量した原料を乳鉢の中に入れ、約 30 分間均一になるまで混合する。次に混合試料をラテックススリーブに入れ、内径 6mm の樹脂棒に詰める。その後、水圧プレスダイスと油圧ポンプを用いて、20~40MPa で 10 分間プレスし棒状に成形する。経験上、棒状にうまく成形するためには、混合粉末試料に少し水分を含ませること、及び減圧速度をなるべく遅くすることが重要である。

#### 3.1.2 Floating Zone (FZ)法による単結晶育成

FZ 装置の外観と FZ 法による結晶育成の様子を図 3.1 に示す。まず、前項で作成した原料棒を上下のシャフトに取り付け、その周りを石英ガラスで覆い、CO, CO<sub>2</sub>ガスの流量を調整することで酸化還元雰囲気をつくる。本研究では CO:CO<sub>2</sub>=30 : 300 mL/min を選択した。次に、4 枚の楕円鏡で集光した光を試料間にあて、両者を溶かし込むことで溶融部を形成する(約 1600°C)。この融液部は表面張力によって支えられ、上下のシャフトを 32.1 rpm の速さで互いに逆回転されることにより攪拌する。この状態でランプのついた台を 5 mm/h で上方へ移動させ、融液部を冷却し LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶を得る。また、FZ 法では単結晶育成を繰り返すことで結晶性が良くなるため、成長後の結晶を新たな単結晶としこの合成操作を数十回繰り返すことで、良質な単結晶を得た。合成で用いた主な装置や薬品の詳細を示す。

- ・ FZ 装置 : クリスタルシステム社製の FZ-T-800-H-CP 型
- ・ 酸化鉄 : 株式会社レアメタリック 99.99%
- ・ 酸化ルテチウム : 日本イットリウム(株)99.99%
- ・ CO, CO<sub>2</sub> : エア・ウォーター株式会社

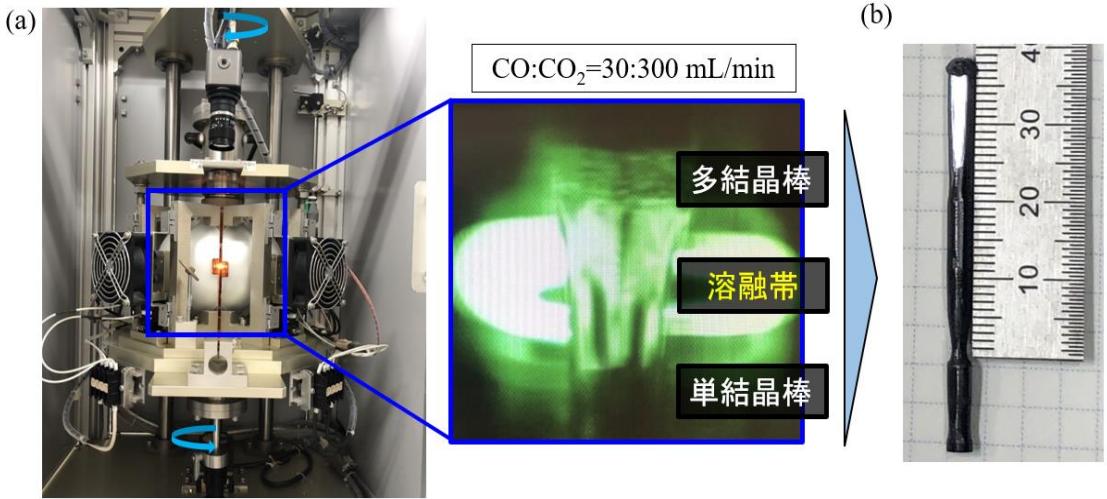


図 3.1 (a)FZ 装置外観とミラー内の様子、(b)合成した単結晶

## 3.2 試料評価

### 3.2.1 粉末 X 線回折測定

前節で得られた LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単結晶が単相であるか確認するために、粉末 X 線回折測定を行った。測定には、Cu-K $\alpha$  線を光源とする RIGAKU 製 鉄材料 X 線回折装置(Ultima IV)を用いて行った。測定条件は X 線管球の電圧・電流値が 50kV・250mA で、スキャンスピードは 2 deg/min, サンプリング幅は 0.02 deg である。試料は前節で合成した試料を十分粉末状になるまで粉碎し、ガラス板に平らにのせて用意した。300K で測定した粉末 X 線回折像を示す。

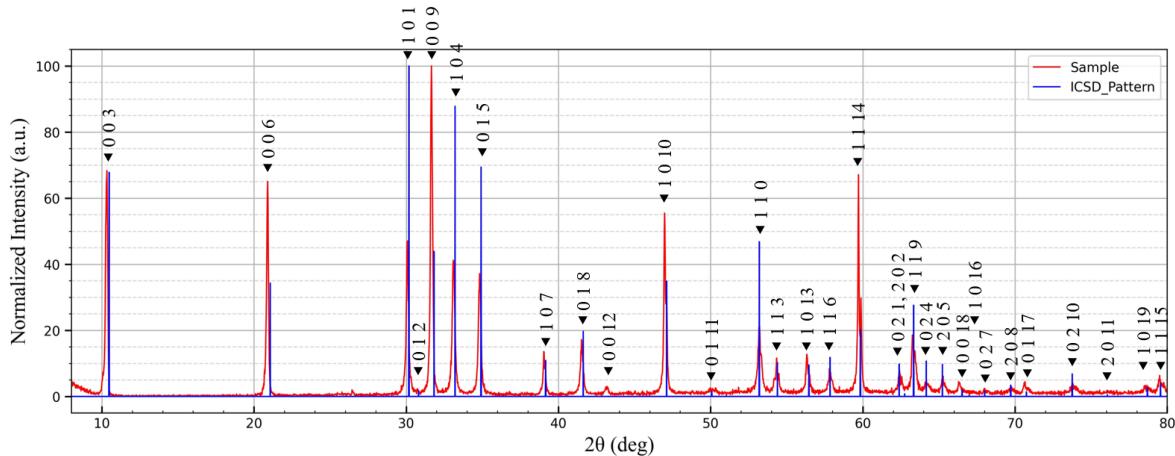


図 3.2 LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の粉末 XRD パターン

適切な条件より酸化側では Lu<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> が析出し、還元側では FeO などが析出する[3]。また、鉄過剰では Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が析出する[4]。しかし、得られた回折パターンからはそれらに該当する不純物ピークは観測されず、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の単相であることが明らかになった。また、リートベルト解析[5]によると、測定サンプルの格子定数は  $a_h=b_h=3.43282(\text{\AA})$ ,  $c_h=25.28680(\text{\AA})$ ,  $R_{wp}=31.875$  ( $R_{wp}$ : リートベルト解析における残差平方和) と導かれた。

### 3.2.2 萤光 X 線分析

次に萤光 X 線分析(XRF)を用いて单結晶中の Lu : Fe 比を調べ、鉄欠損の評価を行った。萤光 X 線分析とは、X 線を試料にあて内核電子を励起し、その空けられたホールに外殻から電子が遷移した際に発生する、元素固有の X 線（萤光 X 線）を測定する方法である[6]。また、萤光 X 線は遷移先の軌道によって名称が異なり、L 核から K 核への遷移による萤光 X 線は  $K\alpha$  線、M 核から K 核への遷移の場合は  $K\beta$  線である[7]。XRF 測定は、発生する萤光 X 線が物質の化学的な結合状態や物質の状態(固体、液体、粉体、結晶質、非晶質など)に無関係であることが知られており、非破壊で比較的容易に測定できるため、汎用性に優れた測定法として知られている。

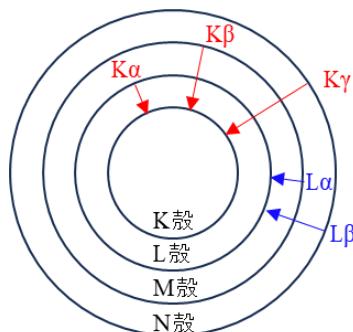


図 3.3 各種萤光 X 線の名称

測定は、EDAX の ORBIS を用いて行った。測定条件は、X 線管球の電圧・電流は 30kV・ $100\mu\text{A}$  で、X 線スポット径は  $\phi=1\text{mm}$ 、照射時間は 100 秒とした。計数する萤光 X 線は Lu-L $\alpha$  線と Fe-K $\alpha$  線であり、それぞれの積分強度比を求めた。Fe-K $\alpha$ /Lu-L $\alpha$  の積分強度比と Fe/Lu の組成比の関係を示す検量線を図 3.4 に示す。この検量線は、組成の異なる  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  の 5 つの粉末標準試料を用いて得られたものである[8]。測定の結果、合成した单結晶試料の萤光スペクトルの積分強度比 Fe-K $\alpha$ /Lu-L $\alpha$  は 2.9556 であり、検量線により見積もられる組成比 Fe/Lu は 1.9233 であった。今回の試料では約 3.8% の鉄欠損が含まれていることが判明した。

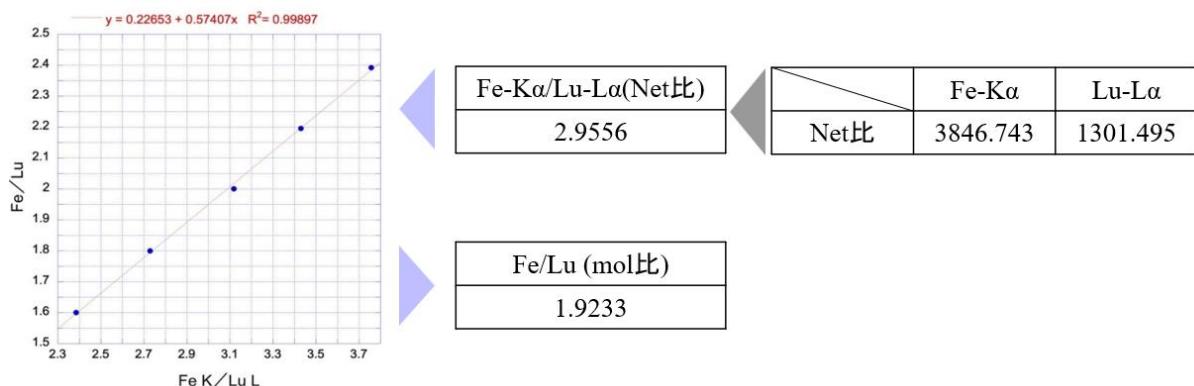


図 3.4 萤光 X 線の検量線[8]と Fe-K $\alpha$ /Lu-L $\alpha$  線の積分強度比

### 3.2.3 振動写真測定

次に振動写真測定を用いて、合成した単結晶の結晶性と電荷秩序の評価を行った。測定装置の概略図を図 3.5(a)に示す。振動写真機において、ステージの回転軸が  $\omega$  軸、ゴニオメータの回転軸が  $\Phi$  軸、ステージに傾斜をつくる  $\chi$  軸に直交した回転軸を  $\chi$  軸と呼んでいる。また測定では、単結晶の  $[110]_h$  方向を  $\omega$  軸に合わせ、 $[001]_h$  方向を  $\chi$  軸に一致させる。この状態で試料の  $[1-10]_h$  方向から X 線を入射し、 $\omega$  軸を回しながら試料で散乱した X 線を 2 次元検出器(IP プレート)で読み取る。このような軸配置にするのは、 $\omega$  軸と  $\chi$  軸が作る面に存在する  $[HH0]_h$ - $[00L]_h$  逆格子点を観測するためである。本測定では、Cu-K $\alpha$  線源を光源とする RIGAKU 製の微小単結晶構造解析装置を使用した。測定条件は X 線管球の電圧・電流値が 50kV・40mA で、X 線スポット経は  $\Phi=0.8$  mm, 振動範囲は  $\omega=90^\circ\sim115^\circ$ , 露光時間は 2s/deg である。室温における LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の測定結果を図 3.5(b)に示す。

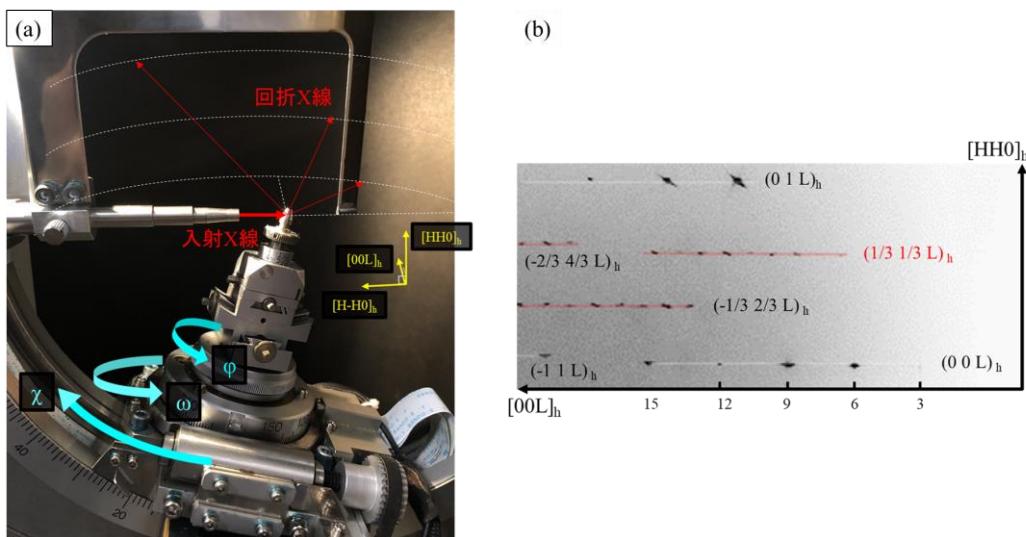


図 3.5 (a)振動写真機の外観(黄矢印:試料軸方向)、(b) $[HH0]_h$ - $[00L]_h$  平面の X 線回折像

まず、基本格子反射のピークは割れておらず、単結晶であることがわかる。また、電荷秩序由来の  $(1/3 1/3 L)_h$  の反射はストリークではなくスポットとして現れた。これは、 $[00L]_h$  方向に電荷秩序の相関長が発達していることを示唆する。また、YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の単ドメインの消滅則  $L=1.5n$  と変調方向を考慮し、 $(1/3 1/3 L)_h$  の信号を分類すると 3 種類の反射に分類できる(ただし、図 3.5(b)において  $L=\text{整数}$  の反射は強度が弱く観測できていないことに注意する。)。更に、Cm の消滅則  $h_m + k_m = 2n(n:\text{整数})$  を用いると、図 3.6(c)のような逆格子ベクトルを定義でき、実格子ベクトルへ変換することで図 3.6(a)のような 3 つの極性電荷秩序ドメインに復元できる。これは前章で述べた、YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単結晶の 6 つのドメインの内の 3 つであり、単結晶が 3 回対称性を持つことに由來した電荷秩序ドメインである。

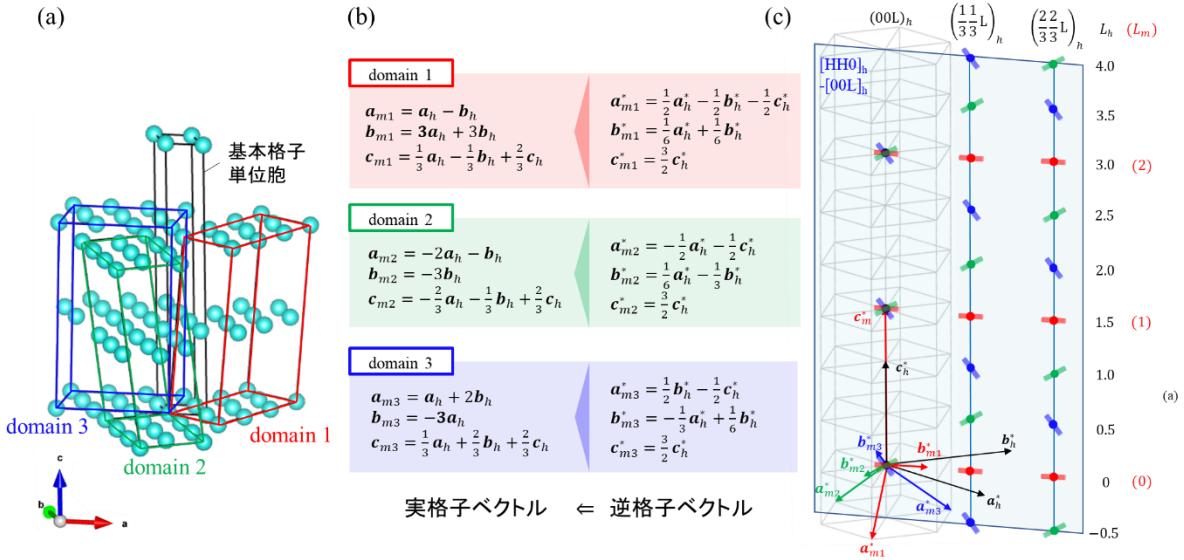


図 3.6 (a)回折像から復元した3つの電荷秩序ドメイン、(b)逆格子ベクトルの実格子変換、(c)X線回折パターンの分類。棒線は $[HH0]_h$ 方向の格子変調を示している。

次に、図 3.5(b)の回折像において逆格子点列(赤のライン)に段差が見られた理由について述べる。この段差は  $\omega$  の振動範囲を大きくした場合に現れる。更にこの逆格子点を指数づけると、 $(-1/3 2/3 L)_h$  という指数になる。つまり、 $[HH0]_h$ - $[00L]_h$  面の左右に存在する逆格子点列であり、この列の始点がエワルド球に触れるとき、回折角  $2\theta$  は  $(1/3 1/3 L)_h$  のものよりも高角になる。そのため、 $(1/3 1/3 L)_h$  と  $(-1/3 2/3 L)_h$  の始点の  $2\theta$  に差が生じて段差が形成される。その概念図を図 3.7 に示す。

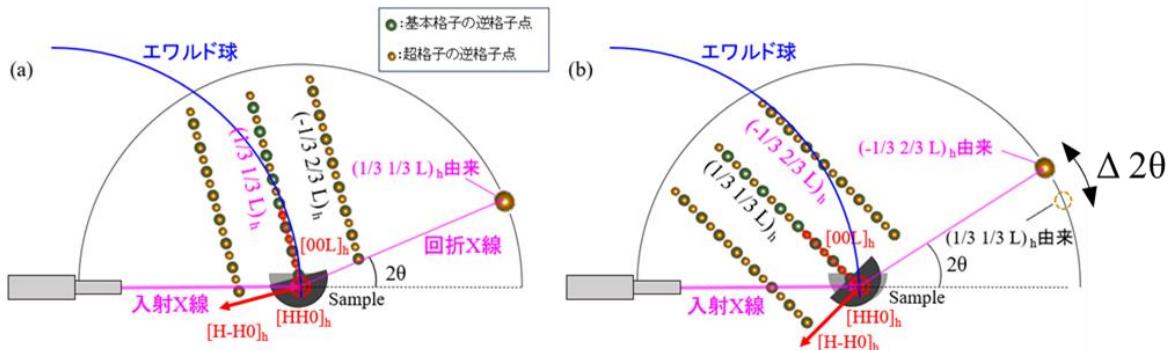


図 3.7 振動写真的 X 線測定の概念図。(a)  $\omega$  振動が小さい場合、(b)  $\omega$  振動が大きい場合

次に X 線振動写真測定において、Cu 線源を用いた場合と Mo 線源を用いた場合の回折像の違いについて述べる。Mo-K $\alpha$  線は波長  $\lambda_{Mo}=0.7092\text{\AA}$ (~17.48keV)であり、Cu-K $\alpha$  線は波長  $\lambda_{Cu}=1.5405\text{\AA}$ (~8.05keV)である。また鉄の K 吸収端は 7.11 keV であるため、Cu-K $\alpha$  線を吸収して蛍光 X 線を出す。これは、バックグラウンドとして検出される。また、Mo の場合、エネルギーが大きく吸収されないため、そのまま散乱されバックグラウンドは小さい。そのため、図 3.8 のように、 $(1/3 1/3 L)_h$  の逆格子点列では Cu-K $\alpha$  線では見られない  $L=$ 整数のピークが見られる。

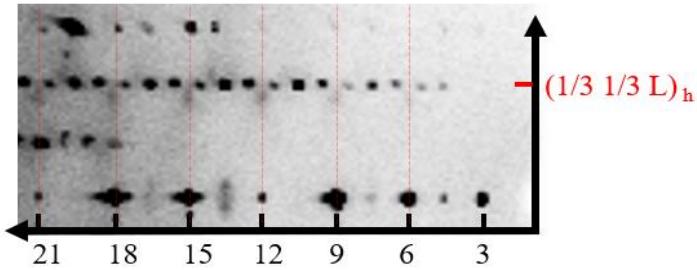


図 3.8 Mo-K $\alpha$  線による X 線振動写真像

上記の理由により Mo 線源は Cu 線源よりも有利であると考えられるが、Mo 線源で測定を行うにあたり、2 つ程問題点に気づいたので報告する。1 つ目は、Mo 線源の X 線振動写真機を用いた場合、超格子点の変調(分裂)の観測が難しいということである。これは単純に、面積とピクセル数の決められた IP プレートに写す逆格子空間の領域が広く、1 つの逆格子点を分割するピクセル数が Cu-K $\alpha$  線よりも少なくなるから(分解能が低くなるから)である。Cu-K $\alpha$  線で測定した図 3.5(b)と Mo-K $\alpha$  線で測定した図 3.8 を比べると、 $(1/3 \ 1/3 \ L)_h$  にある超格子点の変調は Cu 線源の方がよく見えている。

2 つ目は、Cu 線源を用いたときよりも逆格子点強度が弱いことがある。これは、鉄イオンによる X 線吸収は Cu-K $\alpha$  線で多く起きるが、希土類元素の存在を考慮すると Mo-K $\alpha$  線で X 線吸収量が多くなるためである。その他にも原子散乱因子の効果も考えられる。まず、原子内の 2 つの電子によって、ある  $2\theta$  で散乱される X 線を考える[9]。原子中の 2 つの電子は互いに異なった位置に存在しているため、それぞれで散乱された X 線には経路差  $\delta$  が生じる。この時の位相差は  $2\pi \cdot (\delta/\lambda)$  で表される。つまり、波長が小さくなると経路差が波長に比べて大きくなり、位相差も大きくなる。したがって、2 つの散乱 X 線の合計の波の強度(原子散乱因子)は小さくなり、原子散乱因子に依存する X 線の回折強度も弱くなる。このように、原子散乱因子  $f$  は  $\lambda$  と  $2\theta$  に依存するので、 $f$  は  $\sin\theta/\lambda$  の関数として書かれることが多い。ここで、Mo-K $\alpha$  線と Cu-K $\alpha$  線の  $\sin\theta/\lambda$  値と Fe の原子散乱因子を図 3.9(b), (c) に示す[10]。例えば、 $\theta=10^\circ$ において Mo-K $\alpha$  線と Cu-K $\alpha$  線の  $\sin\theta/\lambda$  の値は 2 倍以上異なり、原子散乱因子に適用すると Cu-K $\alpha$  線の方が Mo-K $\alpha$  線よりも約 20% 大きいことがわかる。しかし、本研究では Mo 線源と Cu 線源に優劣は付せず、いずれかを用いて測定を行った。

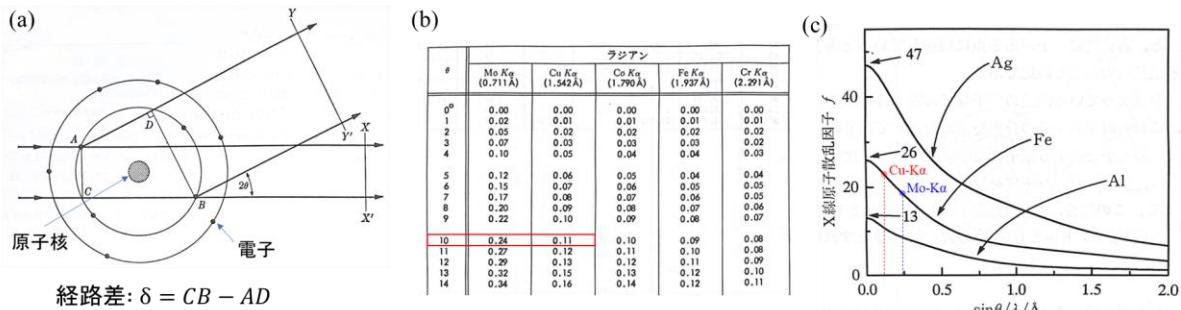


図 3.9 (a)原子内の X 線散乱、(b) $\sin\theta/\lambda$  の早見表[9]、(c)原子散乱因子  $f$  の  $\sin\theta/\lambda$  依存性[10]

### 3.2.4 SHG 測定

次に非線形光学応答である第2次高調波発生を用い、電荷秩序ユニットセルの極性および対称性を調べた。SHG 測定は東京工業大学理学院の腰原・沖本グループによって行われた。はじめに第2次高調波発生の原理について述べ、SHG 測定による試料評価は 3.2.4-2 の項で述べる。

#### 3.2.4-1 第2次高調波発生[11]

第2次高調波発生(Second Harmonic Generation : SHG)とは、反転対称性を持たない系に対して強い光が入射されると、入射光の2倍の周波数を持つ光が発生する現象である。まず、光照射に対する、物質内の分極応答を考えると

$$\begin{aligned} P &= \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots \\ &= P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \quad (\because P^{(n)} = \varepsilon_0 \chi^{(n)} E^n) \end{aligned} \quad (\text{式 3.1})$$

ように表される。特に SHG 測定では、2次の非線形分極  $P^{(2)}$  の項が意味を持つため、 $P^{(2)}$  の光応答を考える。いま、各周波数  $\omega$  の光

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (\text{式 3.2})$$

が反転対称性が破れた系に入射したとすると、2次の非線形分極項は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} A^2 \cos^2 \omega t \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} A^2 \cos 2\omega t + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} A^2 \end{aligned} \quad (\text{式 3.3})$$

式(3.2)の第一項は入射光の振動数  $\omega$  に対して  $2\omega$  で振動する分極が形成されたことを示し、この分極の双極子放射によって 2倍の周波数を持つ光 (SH 光) が放出される。

一方、反転対称性を持つ系ではこの SH 光は観測できない。この現象は以下のように考えることができる。反転対称性を持つ系に正の電場を印加した時、分極も正の方向を向くため 2次の非線形分極は

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \quad (\text{式 3.4})$$

と表される。また、反転対称性を持つ系であれば、電場を逆向きにした際に分極も逆向きになるはずである。そのため、式(3.4)に  $P^{(2)} = -P^{(2)}$ ,  $E = -E$  を代入すると

$$-P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} (-E)^2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \quad (\text{式 3.5})$$

となる。よって、式(3.4)および式(3.5)から以下の関係を満たす必要がある。

$$\varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) = -\varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \quad (\text{式 3.6})$$

これを満たすのは、2次の非線形感受率  $\chi^{(2)}=0$  のときのみであるため、各周波数  $2\omega$  で振動するような2次の非線形分極は現れず SH 光は観測されない。

このようなことから、SH 光が観測される物質系では、反転対称性を持たない(反転対称性が破れた)系であることを証明できる。そのため SHG 測定は、反転対称性が破れた状態をとる強誘電体の検出に非常に有効な測定法である。

次に SHG 角度依存測定による点群測定の原理を説明する。まず、SHG の起源である2次の非線形分極を元に考える。式(3.3)において電場  $\mathbf{E}$  と分極  $\mathbf{P}$  が3次元のベクトルであることを考慮すると、電場の入射パターンは  $3 \times 3$  の 9 通り存在する。また、この電場に対する分極の応答は3成分にわけて考えられるので、2次の非線形感受率  $\chi^{(2)}$  は  $3 \times 3 \times 3$  行列で表される3階のテンソルになる。そのため、それぞれの結晶軸( $a, b, c$ )に対応する添字  $i, j, k$  を導入し、式(3.3)を書き直すと

$$\begin{pmatrix} P_1^{(2)} \\ P_2^{(2)} \\ P_3^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\chi_{111} & \chi_{112} & \chi_{113}) \\ (\chi_{121} & \chi_{122} & \chi_{123}) \\ (\chi_{131} & \chi_{132} & \chi_{133}) \\ \vdots \\ (\chi_{231} & \chi_{232} & \chi_{233}) \\ \vdots \\ (\chi_{331} & \chi_{332} & \chi_{333}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_1 & E_1 & E_1 & E_2 & E_2 & E_3 \\ E_2 & E_1 & E_2 & E_2 & E_3 & E_3 \\ E_3 & E_1 & E_3 & E_2 & E_3 & E_3 \end{pmatrix} \quad (\text{式 3.7})$$

のようになる。従って、 $\mathbf{P}^{(2)}$  の各成分は  $\Sigma$  を用いることで以下のように書き直すことができる。

$$P_i^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi^{(2)}_{ijk} E_j E_k \quad (i, j, k = 1, 2, 3) \quad (\text{式 3.8})$$

また、電場の入射順で分極応答は変化しないため、電場の入射順を示す  $(j, k)$  の並びを  $(k, j)$  に入れ替えるても非線形感受率の値は変化しない。よって、

$$\chi^{(2)}_{ijk} = \chi^{(2)}_{ikj} \quad (\text{式 3.9})$$

が成り立つ。そのため、表 3.1 のように  $(j, k)$  の 9 つの組を 1~6 の数字を持つ添字  $p$  で縮約できる。

$(j, k)$	(1,1)	(2,2)	(3,3)	(2,3)(3,2)	(3,1)(1,3)	(1,2)(2,1)
$p$	1	2	3	4	5	6

この縮約表現を用いて、

$$d_{ip} = \chi^{(2)}_{ijk} \quad (\text{式 3.10})$$

とおくと、下の図のように非線形感受率  $\chi^{(2)}$  は同じ色の  $\chi$  成分同士でまとめて  $d$  成分に置き直すことができる。これにより非線形感受率は  $3 \times 6$  行列に縮約される。特に得られた右の行列を  $d$  テンソルと呼ぶ。

$$\chi^{(2)} = \begin{matrix} 2d_{16} \\ 2d_{15} \\ 2d_{14} \end{matrix} = \begin{matrix} \boxed{\chi_{111}} & \boxed{\chi_{112}} & \boxed{\chi_{113}} \\ \boxed{\chi_{121}} & \boxed{\chi_{122}} & \boxed{\chi_{123}} \\ \boxed{\chi_{131}} & \boxed{\chi_{132}} & \boxed{\chi_{133}} \end{matrix} = \begin{matrix} \chi_{213} \\ \chi_{223} \\ \chi_{233} \\ \chi_{313} \\ \chi_{323} \\ \chi_{333} \end{matrix} = \begin{matrix} d\text{テンソル} \\ \left( \begin{array}{l} d_{11}d_{12}d_{13}d_{14}d_{15}d_{16} \\ d_{21}d_{22}d_{23}d_{24}d_{25}d_{26} \\ d_{31}d_{32}d_{33}d_{34}d_{35}d_{36} \end{array} \right) \end{matrix} \quad (\text{式 3.11})$$

この  $d$  テンソルの各成分が有限な値になるかどうかは、結晶の点群に依存している。

また、発生する第二次高調波(SH)光強度  $I_{SH}$  は分極  $P^{(2)}$  の二乗に比例するので、 $d$  テンソルを用いて表すと

$$I_{SH} = \begin{pmatrix} I_{SH(1)} \\ I_{SH(2)} \\ I_{SH(3)} \end{pmatrix} \propto \{P^{(2)}\}^2 = \begin{pmatrix} P_1^{(2)} \\ P_2^{(2)} \\ P_3^{(2)} \end{pmatrix}^2 = \left\{ \varepsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11}d_{12}d_{13}d_{14}d_{15}d_{16} \\ d_{21}d_{22}d_{23}d_{24}d_{25}d_{26} \\ d_{31}d_{32}d_{33}d_{34}d_{35}d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2E_2E_3 \\ 2E_3E_1 \\ 2E_1E_2 \end{pmatrix} \right\}^2 \quad (\text{式 3.12})$$

のようにかける。 $E_1$ 、 $E_2$  及び  $E_3$  は入射光の偏光成分であるので、入射光の偏光方向を変え、SH 光強度の入射光偏光依存性を測ることによって、 $d$  テンソル成分の比が得られる。つまり、結晶の点群を決定することが可能である。

### 3.2.4-2 SHG 角度依存性測定

本項では、前項で述べた点群測定の原理を利用し、電荷秩序ユニットセルの極性および対称性を調べる。測定は室温下で行われ、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶の  $a_m$ - $b_m$  面([1-10]<sub>h</sub>-[110]<sub>h</sub>面)を利用した。SHG 角度依存性測定の概念図を示す。

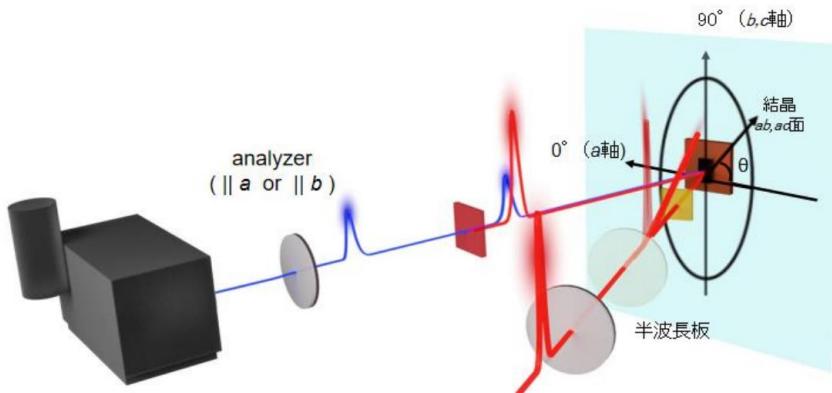


図 3.10 SHG 角度依存性測定の概念図[11]

測定法としては、波長 800nm のレーザー光を試料の  $a_m$ - $b_m$  面に入射し、発生する SH 光強度を観測する。また、入射光の偏光方向は半波長板によって制御し、アナライザーを用いることで発生した SH 光の特定の偏光成分( $a_m$  または  $b_m$ )のみ抽出した。図 3.11 は  $a_m$ - $b_m$  面における SH 光強度の入射光偏光依存性である。

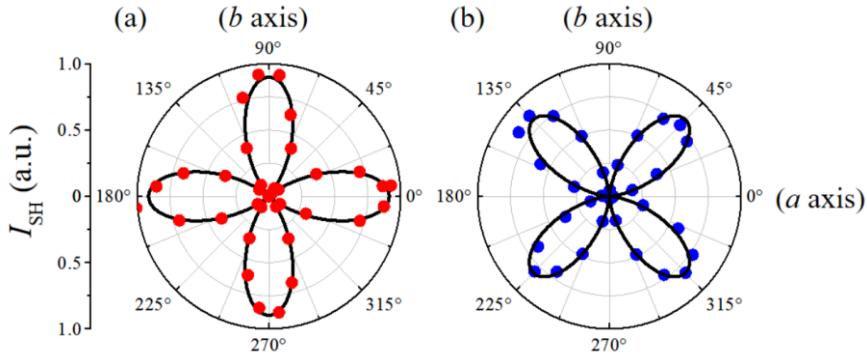


図 3.11 LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単結晶における SHG 角度依存性測定。(a)Analyzer // \$a\_m\$、(b)Analyzer // \$b\_m\$ [11]

赤丸で示したグラフは SH 光強度の \$a\_m\$ 軸偏光成分、青丸で示したグラフは SH 光強度の \$b\_m\$ 軸偏光成分に対応する。ここで、YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単結晶と同じ、点群 m の d テンソル

$$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{式 } 3.13)$$

を仮定し、SH 光強度の \$a\_m\$ 軸成分、\$b\_m\$ 軸成分を計算すると以下のようになる。

$$I_{\text{SH}(1)}^{(m)} \propto \varepsilon_0^2 E^4 (d_{11} \cos^2 \theta + d_{12} \sin^2 \theta)^2 \quad (\text{式 } 3.14)$$

$$I_{\text{SH}(2)}^{(m)} \propto \varepsilon_0^2 E^4 (d_{26} \sin 2\theta)^2 \quad (\text{式 } 3.15)$$

この式を用いてフィッティングすると、図 3.11 で示した黒の実践のようになった。この結果から、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の電荷秩序ユニットセルは極性を持ち、YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の場合と同じ Cm 対称の空間群を持つことがわかった。

## 参考文献

- [1] Y. Horibe, K. Yoshii, N. Ikeda, and, S. Mori, Phys. Rev. B **80**, 092104 (2009).
- [2] K. Fujiwara, M. Miyajima, M. Fukunaga, J. Kano, H. Kobayashi and N. Ikeda, Trans. Mat. Res. Soc. Japan **41**[1],139-142 (2016).
- [3] Y. Okuda, refer from Master's thesis., 2018, Okayama univ.
- [4] K. Fujiwara, refer from Doctor's dissertation., 2019, Okayama univ.
- [5] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., **130** (2007) 15-20.
- [6] 渡辺 誠, 佐藤 繁 編, 東北大学出版会, 『放射光科学入門』, p.274 (2004).
- [7] 仁田 勇 監, 『X 線結晶学 上』, 丸善株式会社, p.22 (1964).
- [8] N. Inoue, refer from Master's thesis., 2022, Okayama univ.
- [9] B. D. Cullity, 『X 線回折要論』, 株式会社アグネ承風社, p.102-109 (1999).
- [10] 早稻田 嘉夫, 松原 英一郎, 『X 線構造解析』, 株式会社内田老鶴園, p.66 (1999).
- [11] H. Yu, refer from Doctor's dissertation., 2023 Tokyo Institute of Technology.

# 第4章 実験方法と実験結果

## 4.1 電場中実験

RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は極性な電荷秩序構造という新しい機構で電気分極を形成するため、新たな強誘電体となる可能性が注目されているが、強誘電性を確証するデータは得られていない。しかし近年、SHG 測定によって自発分極を持った電荷秩序超格子の存在が証明された。更に回折実験からは、互いに異なる方向へ電気分極を持つ3つの極性電荷秩序ドメインの存在が示唆されている。この電気分極は、既存の強誘電体のようにイオン変位を伴わないと、比較的低電場で分極制御できる可能性がある。これらのことから、外部電場による極性電荷秩序ドメインの制御が注目されている。本節では、極性電荷秩序ドメインへの電場効果をX線回折とSHG測定から検討した。

### 4.1.1 パルス電場下-放射光4軸X線回折

本実験は高エネルギー加速器研究機構(KEK)のPF-BL-4Cで行った。測定には15keV(0.826561 Å)の放射光を用いた。ビームサイズはV 0.6mm×H 0.9mmで、検出器は0D detector、回折計にはHUBER社製5020型4軸回折計を用いた。図4.1に4軸回折計の概念図を示す。

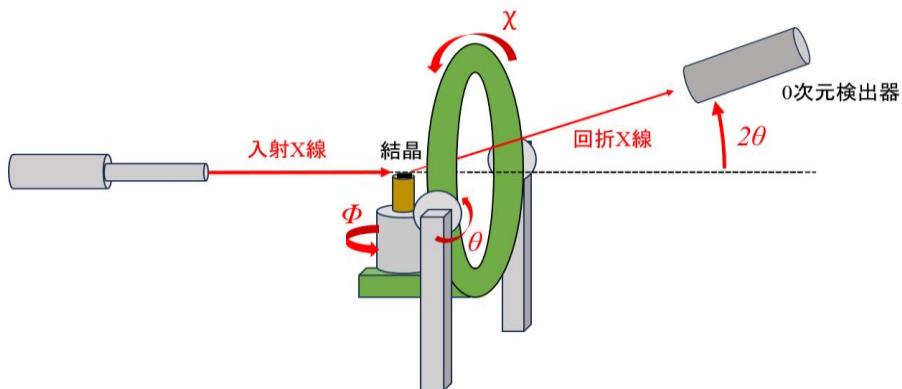


図4.1 4軸X線回折計の概念図

また、試料は2.3mm×3.5mmのサイズに切断した後、ニッパーで劈開面( $a_h$ - $b_h$ 面)を出して用意した。試料の厚さは約2mmである。電極はスパッタリング装置を用いて、domain3の $a_m$ 軸方向に電極間距離が1mmとなるよう白金(Pt)電極を蒸着した。ここで、domain3というのは図3.6で示した(1/3 1/3 11.5)に超格子反射を形成する電荷秩序ドメイン(青)のことを指している。また、Pt電極を用いた理由は、Ptの仕事関数が約5.6eVでありLuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のフェルミ順位(約5.2eV)よりも深く、界面効果を抑制できると考えられるためである[1]。

図4.2に測定に用いた試料の外観と3つの極性ドメインの関係を示す。図4.2(b)で示した3つのドメインは図4.2(c)に示すように、(1/3 1/3 L)<sub>h</sub>に異なる指数を持った逆格子点を形成する。

例えばdomain1はL=13.5、domain2はL=12.5、domain3はL=11.5に逆格子点を形成する。測定ではこれら超格子点に対して、[0K0]<sub>h</sub>方向へラインスキャンを行った。

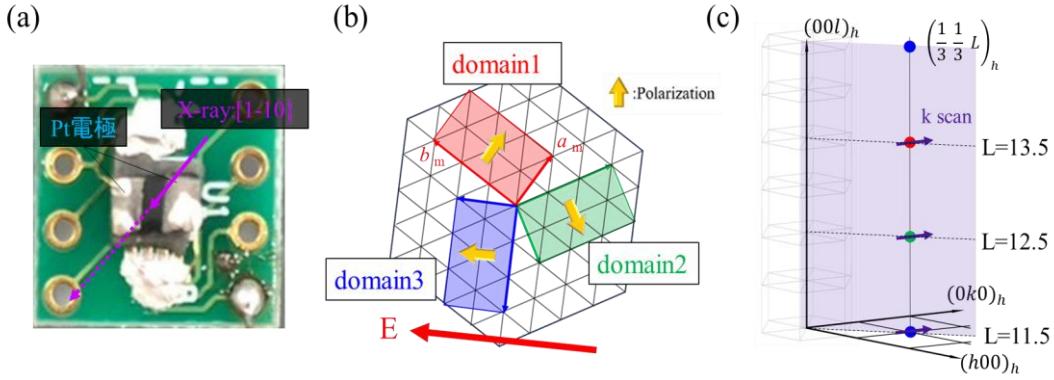


図 4.2 (a)試料の外観、(b)試料と極性ドメインの関係、(c)3 つのドメインがつくる逆格子点

また、第 2 章でも述べたように直流電場 X 線回折実験ではジュール効果による影響、および電流による電荷秩序の崩壊現象が見られた[2,3]。そこで今回は、電子の動きを最小限にし、ジュール効果を抑制できると期待されるパルス電場を用いた。また、電荷秩序ドメインの発達に適したパルス条件を見つけるため、パルス幅・パルス間隔・電場値の 3 つをパラメータとし計 24 通りの測定を行った。パルス構造とパルス条件の詳細を示す。

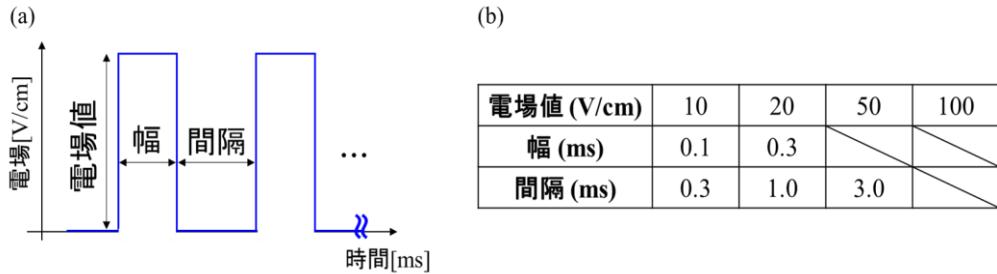


図 4.3 (a)パルス電場の構造、(b)パルス電場条件

ここで、パルス間隔をパラメータとしていたのは、発生した熱を逃がす働きがあると考えたからである。データ数が多いため、この節では(a)幅 0.1ms, 間隔 0.3ms, (b)幅 0.3ms, 間隔 3.0ms のデータのみを紹介し、他のデータに関しては第 7 章の付録にまとめた。

まず、(a) 幅 0.1ms, 間隔 0.3ms のパルス電場を印加したときの、超格子点強度の外形を示す。

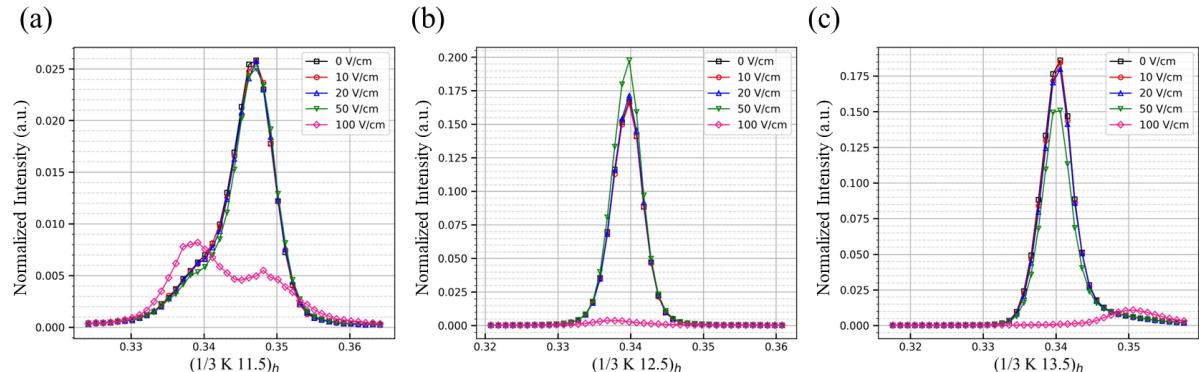


図 4.4 (a) domain3 由来の $(1/3 \ 1/3 \ 11.5)_h$  超格子反射、(b) domain2 由来の $(1/3 \ 1/3 \ 12.5)_h$  超格子反射、(c) domain1 由来の $(1/3 \ 1/3 \ 13.5)_h$  超格子反射。

100V/cm の電場を印加したとき、全てのドメインにおいて超格子点が融解した。これは、電荷秩序へのジュール効果の影響が、電場効果を上回ったためであると考えられる。ジュール効果については第 5 章で検証した。また、50V/cm の電場を印加したとき  $L=12.5$  の強度が大幅に上昇し、それに伴って  $L=13.5$  の強度が減少した。一方で、domain3 の分極方向に電場印加を行ったが、 $L=11.5$  の強度に変化は見られなかった。この原因については現時点では不明である。続いて、図 4.4 に示した 3 つの反射の強度と半値幅変化率の電場依存性を図 4.5 に示す。

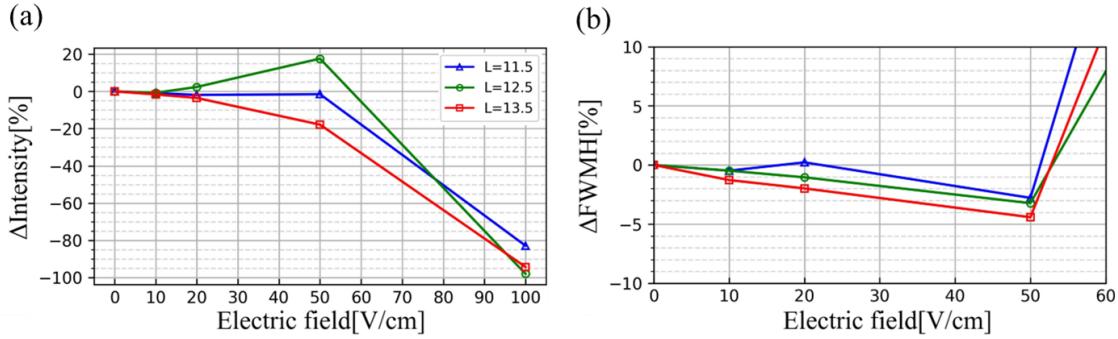


図 4.5 (a)強度、(b)半値幅 变化率の電場依存性(幅:0.1 ms, 間隔:0.3ms)

まず図 4.5(a)において、50V/cm で  $L=12.5$  は +20% の強度変化、 $L=13.5$  では -20% の強度変化が観測された。これは、パルス電場によって特定の電荷秩序ドメインに揃う傾向があることを示唆する。また、20V/cm においても約+3% の微小な強度変化が見られ、極性ドメインの制御に必要な抗電場値であると推測される。また、半値幅の電場依存グラフにおいては、全てのドメインで半値幅の減少が観測された。半値幅は電荷秩序の相関長に反比例する値である。つまり、この結果は電場を印加した面内方向( $[0K0]_h$  方向)に電荷秩序相関長が伸びたことを示唆する。

次に、(b) 幅 0.3ms, 間隔 3.0ms のパルス電場を印加したときの、強度の電場依存性を示す。

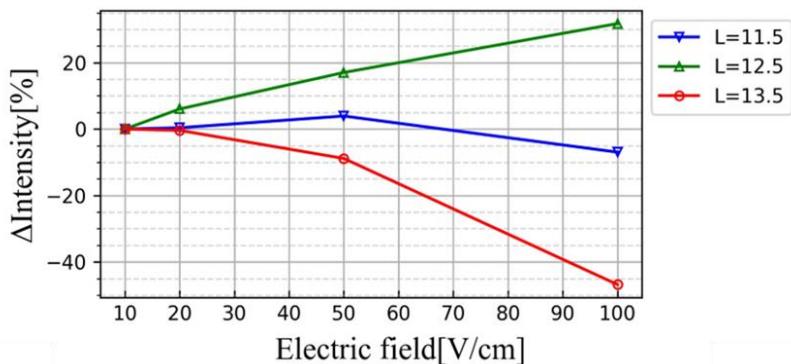


図 4.6 超格子点強度変化率の電場依存性(幅:0.3 ms, 間隔:3.0 ms)

パルス条件を変えた図 4.6 の測定においても、 $L=12.5$  のみの強度が増大した。今回の測定において、パルス条件を変えても  $L=12.5$  の強度が増大することは一貫しており、domain2 が揃う振る舞いに再現性があることがわかった。また、100V/cm の電場を印加しても超格子点は融解していないことから、パルス間隔が長い方がジュール効果の抑制に有利であることがわかる。

#### 4.1.2 パルス電場下-SHG 測定

パルス電場によって、電荷秩序ドメインが揃う傾向がみられたため SHG 測定でその再現実験を行った。本測定は東京工業大学理学院の腰原・沖本グループに行っていただいた。第 3 章で述べたように SH 光強度は分極の 2 乗に比例するため、SH 光強度変化を測定することで分極の大きさの変化率や電荷秩序の発達を見ることができる。本測定の概念図を示す。

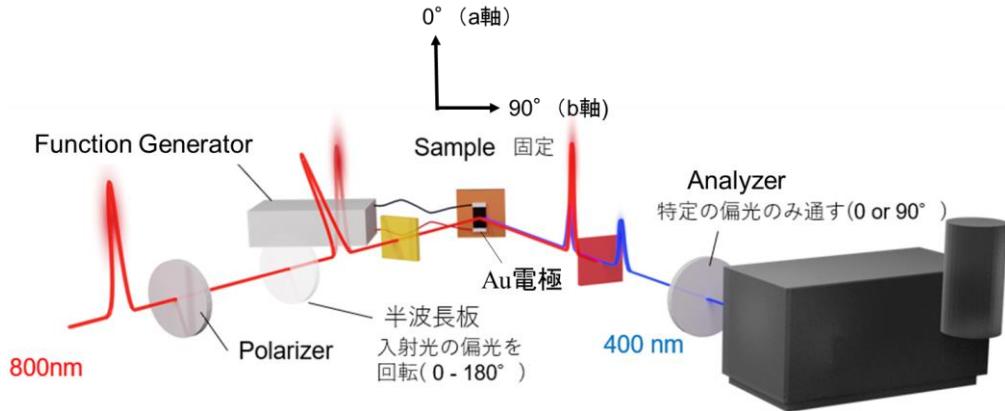


図 4.7 パルス電場下 SHG 測定の概念図

測定には、 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  単結晶の劈開面( $a_m$ - $b_m$  面)を用いた。また、試料の  $a_m$  軸方向に電場印加できるように Au 電極をつけた。電極間距離は 4.5mm である。この物質において、Au 電極は界面効果の影響が少ないと報告されている[1]。その後、幅 0.25ms、間隔 3.75ms のパルス電場を  $a_m$  軸方向へ印加しながら、波長 800nm のレーザー光を試料の  $a_m$  軸に入射し、アナライザを用いることで、発生した SH 光のうち  $a_m$  軸偏光成分のみを抽出した。

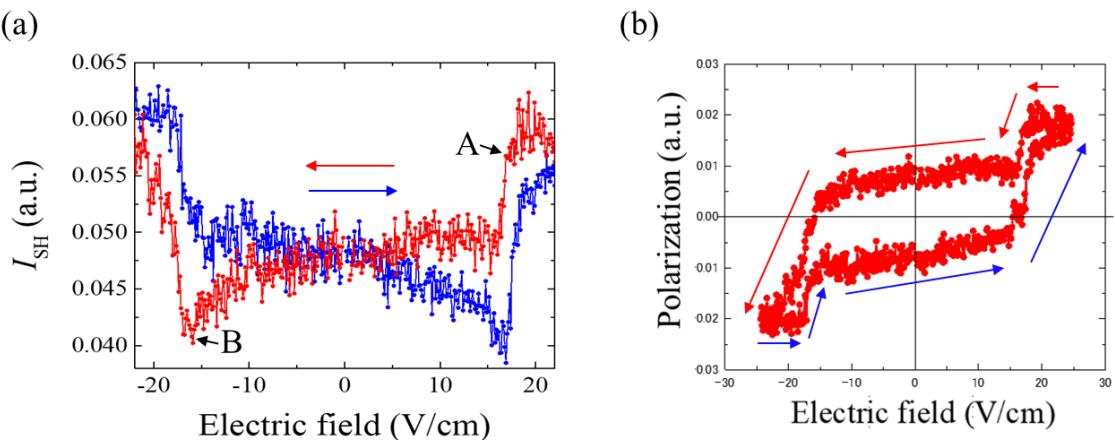


図 4.8 (a) SH 光強度のパルス電場依存性[4], (b) SH 光強度より復元された P-E ループ[4]。

図 4.8(a)は得られた SH 光強度の電場依存性グラフである[4]。赤のプロットは+22 V/cm から-22 V/cm までの測定を示しており、青のプロットは-22 V/cm から+22 V/cm 測定を示している。まず赤のプロットにおいて、約+15 V/cm(図 4.8(a)の A 地点)と-15 V/cm(図 4.8(a)の B 地点)で強度の不連続な変化が見られた。また、+15 V/cm から-10V/cm の区間において SH 光強度はほとん

ど変化しなかったが、-10 V/cm から -15 V/cm にかけて SH 光強度が大きく減少し、-15 V/cm 付近 (B 地点)で極小値をとった後、更に大きな電場をかけることで強度が回復した。SH 光強度は分極の 2 乗に比例し、極小値は最も分極が打ち消し合った状態を意味するため、極小値の前後で分極反転が示唆される。また、+15 V/cm から -10V/cm の区間で SH 光強度が維持されるのは、分極が維持されていることを意味し、自発分極の形成が示唆される。一方で、電場掃引を逆向きにした青のプロットは、赤のプロットを反転させたものに対応する。そのため、電場に対する電荷秩序ドメインの応答は赤のプロット(行き)と同様であると推測できる。図 4.8(b)に ±15V/cm における分極反転を考慮し、SHG 強度から復元された P-E ループを示す[4]。

## 4.2 電荷秩序と格子の温度変化実験

300K 付近で、反転可能な分極の発生と短距離スピン秩序の発生が報告されている[6,7]。近年、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶の比熱測定において、300K 付近での大きな比熱異常が観測された[5]。これらのことから、300K 付近では短距離スピン秩序に伴う電荷秩序や軌道秩序の発生、格子歪みなどが示唆されている。しかし、これらの現象が何に由来しているか明確にはなっていない。そこで本節では、極性電荷秩序ドメインの発達と格子歪みの温度依存性を X 線回折により測定した。

### 4.2.1 温度変化-振動写真測定

本測定は Mo-K $\alpha$  線を光源とする RIGAKU 製の微小単結晶構造解析装置を使用し、イメージングプレート上の格子点座標から格子定数を求めた。

試料は前節と同様にして準備し、さらに面内方向の抵抗値を測定するため、白金電極を試料の  $a_m$  軸([1-10]<sub>h</sub>)方向に蒸着した。また、試料の温度変化は窒素ガス吹付け装置を用いて行われ、330K から 200K までの往復で測定を行った。装置の外観と 290K での振動写真像を示す。

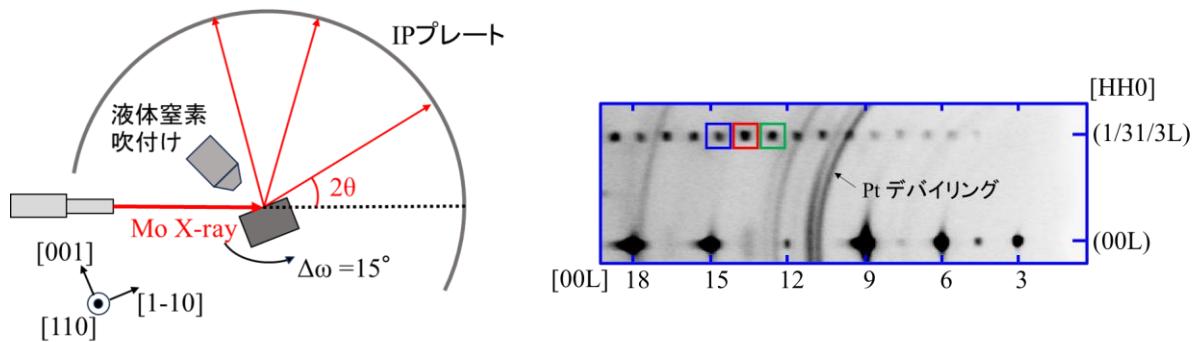


図 4.9 (a)温度依存性 X 線測定の概念図、(b)290K における [HH0]<sub>h</sub>-[00L]<sub>h</sub> 面の振動写真像

図 4.9 の赤緑青の色で囲った反射は 3 つの異なる電荷秩序ドメインに由来する。このため、これら 3 つの反射について強度と半値幅の温度依存性を調べた。その結果を図 4.10 に示す。

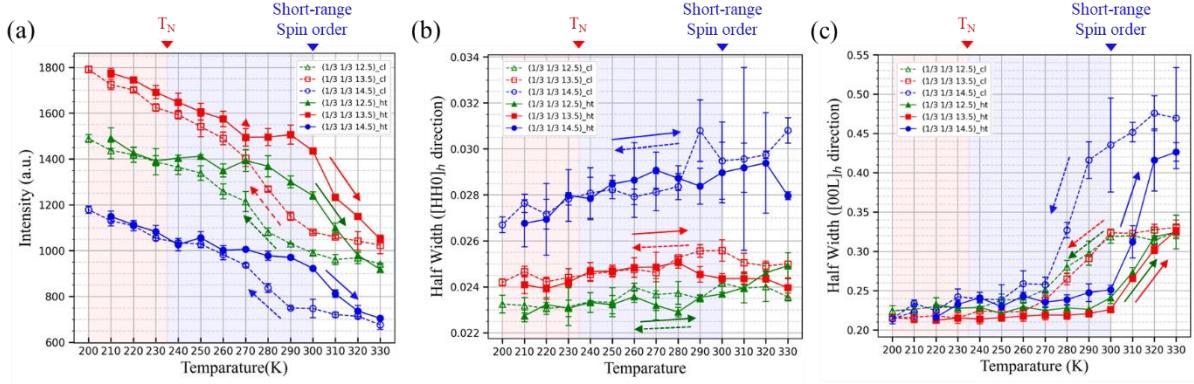


図 4.10 超格子反射の温度依存性。(a)強度、(b)[ $\text{HH}0$ ]<sub>h</sub>方向半値幅、(c)[ $00\text{L}$ ]<sub>h</sub>方向半値幅。  
点線は降温過程、実線は昇温過程を示している。

図 4.10 では、常磁性短距離 спин秩序領域を青色の領域で示し、フェリ磁性長距離 спин秩序領域を赤色の領域で示した。ネール点は残留磁化測定(TRM)から 235K と見積もった[2]。まず、図 4.10(a)の超格子点強度の温度依存性グラフにおいて、300K から 260K 付近にかけて急激な超格子点強度の増大が観測された。一方、磁気転移点( $T_N=235\text{K}$ )以降はなだらかな強度増加を示した。更に、200K からの昇温過程において、短距離 спин秩序転移点( $T_{\text{SRSO}}=300\text{K}$ )まで強度が維持され、その後急激に減少した。また、図 4.10(b)において、[ $\text{HH}0$ ]<sub>h</sub>方向の半値幅は昇温・降温過程いずれにおいてもほとんど変化を示さなかった。一方で、図 4.10(c)においては、超格子点強度の急増に伴う、[ $00\text{L}$ ]<sub>h</sub>方向の半値幅の減少が見られた。更に、強度と同様に温度ヒステリシスを描くことがわかった。また、300K における格子歪みの有無を観測するため、( $00\text{L}$ )<sub>h</sub>基本格子反射の  $c_h$  軸長の温度変化を調べた。

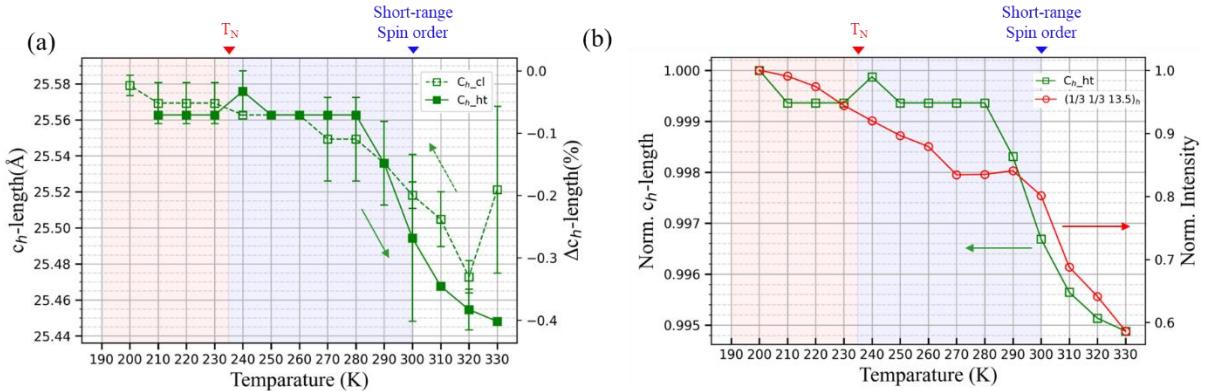


図 4.11 (a) $c_h$ 軸長の温度依存性、(b) $c_h$ 軸長と超格子点強度の温度依存性(昇温)

図 4.11(a)のように 300K 付近で急激な  $c_h$  軸長の負の熱膨張が観測された。図 4.11(b)よりこの  $c_h$  軸長歪みは超格子点強度変化に対応していることがわかる。また、先行研究で明らかにされたように[7]、300K から低温で短距離 спин秩序の発達が始まるることを考慮すると、300K 付近で格子・電荷秩序・スピノン秩序が結合している可能性がある。

図 4.10 の測定と同時に測定した  $a_m$  軸抵抗値の温度依存性グラフを図 4.12 に示す。図 4.12(a)で示すように、高温(290K~330K)、中温(280K~230K)、低温(220K~200K)領域の 3 つ領域で抵抗値

の振る舞いが変化した。また、この物質の電気抵抗は半導体的に振る舞うため、それぞれの領域に対して活性化型の電気伝導を仮定し、図 4.12(b)に示すように抵抗値の対数と温度逆数をプロットした。このプロットにアレニウスの式でフィッティングした。フィッティング直線を図 4.12(a)の赤・緑・青の直線で示す。

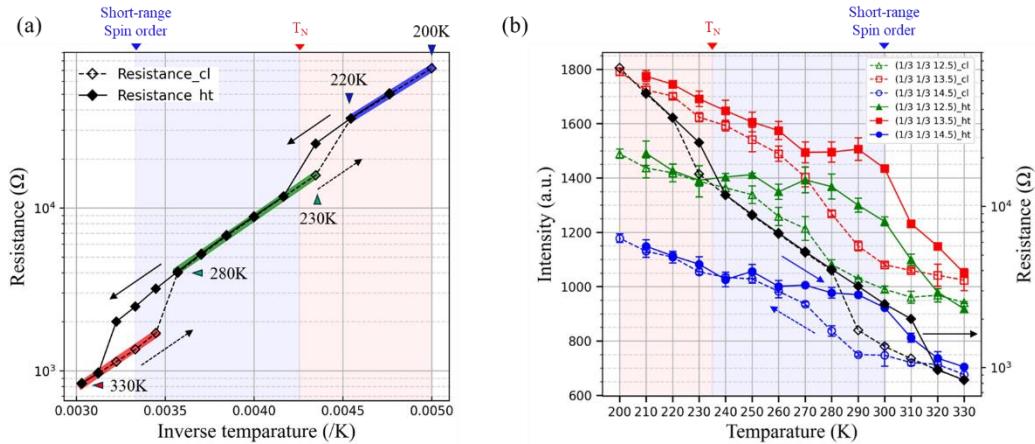


図 4.12 (a)抵抗値のアレニウスプロット、(b)強度と抵抗値の温度依存性

フィッティングに用いた式を式(4.1)に示す。

$$A \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (\text{式 4.1})$$

ここで、A : 定数,  $k_B$  : ボルツマン定数, E : 活性化エネルギー である。

3つの領域で活性化エネルギーを計算したところ、高温領域では 149 meV, 中温領域では 150 meV, 低温領域では 135 meV となった。また、多結晶試料を用いたメスバウアによる電荷ゆらぎ周波数測定と電気伝導の活性化エネルギー測定によって、この物質の電気伝導は鉄イオンの電荷ゆらぎによって起こることが報告されている[8]。その電荷ゆらぎの活性化エネルギーは約 300meV であり、本測定で得られた値よりも大きい。これは、化学当量性を満たしたことで鉄欠損が補われ、鉄イオン間の電子の交換が促進された影響であると考えられる。

図 4.12(a)に示すように短距離 спин秩序とフェリ磁性秩序が発達する 300K 付近と 230K 付近において不連続な抵抗値の変化が見られた。この物質やマンガン酸化物において、電荷秩序・磁気秩序に伴う不連続な抵抗率の変化が報告されている[8,9]。そのため、今回の測定における抵抗値のとびは電荷やスピノの秩序配列に伴う、伝導電子の局在化に起因していると考えた。また、図 4.12(b)の 300K 付近において超格子点強度をトレースする抵抗値の温度ヒステリシスが観測された。この結果は抵抗値のとびが電荷秩序の形成に由来していることを支持している。

#### 4.2.2 温度変化-粉末 X 線回折測定

前節の測定で、300K付近における $c_h$ 軸長は温度上昇に伴い減少したことから、負の熱膨張を観測したと考えた。そこで、粉末X線回折測定を行い、 $a_h$ ,  $b_h$ ,  $c_h$  軸長の温度変化を精密に測定した。測定は全て真空下で行い、温度は140Kから500Kまでの10K刻みで変化させた。格子定数と体積の温度変化を図4.13に示す。

この測定に置いて、 $c_h$ 軸長は(006)<sub>h</sub>, (009)<sub>h</sub>反射から求め、 $a_h$ ,  $b_h$ 軸長は(015)<sub>h</sub>反射と $c_h$ 軸長から求めた。 $a_h$ ,  $b_h$ 軸長を求めた式を式(4.2)に示す。

$$b_h = \frac{d_{015}}{\sin\left\{\cos^{-1}\left(\frac{d_{015}}{d_{005}}\right)\right\} \cdot \cos\frac{\pi}{6}} (= a_h) \quad \text{式(4.2)}$$

(式4.2は、 $d_{005}$ と $b_h \cos(\pi/6)$ を直行した2辺に持ち、高さが $d_{015}$ である $d_{015}$ ミラー面間に形成される直角三角形を考慮して導出した。また、 $d_{005}$ は(005)<sub>h</sub>の面間隔であるが消滅則により(005)<sub>h</sub>の2θ角からは導出できないため、 $c_h$ 軸長から求めている。)

前節と同様、300K付近で $c_h$ 軸長の伸びが観測された。一方で、 $a_h$ (= $b_h$ ) 軸長に関しては正の熱膨張を示すことがわかった。 $a_h$ (= $b_h$ ) 軸長の温度依存性グラフの拡大図を図4.13(b)に示した。ここで、黒の点線は250K~330Kまでのフィッティング直線で、黒の実線は330K~410Kまでのフィッティング直線である。2つのfitting直線は320K付近で交差しており、320K以下では傾きが大きくなっていることがわかる。また、 $c_h$ 軸長に関しても320K付近で大きく伸び始めていることがわかる。つまり320K以下で、 $c_h$ 軸長の伸長に伴い格子の体積を一定にする作用が働いて、 $a_h$ ,  $b_h$ 軸長が縮んでいると考えることができる。また、450K付近においても格子定数の大きな変化が見られるが、これは試料の変質だと考えており、今は議論しない。この理由については後述する。

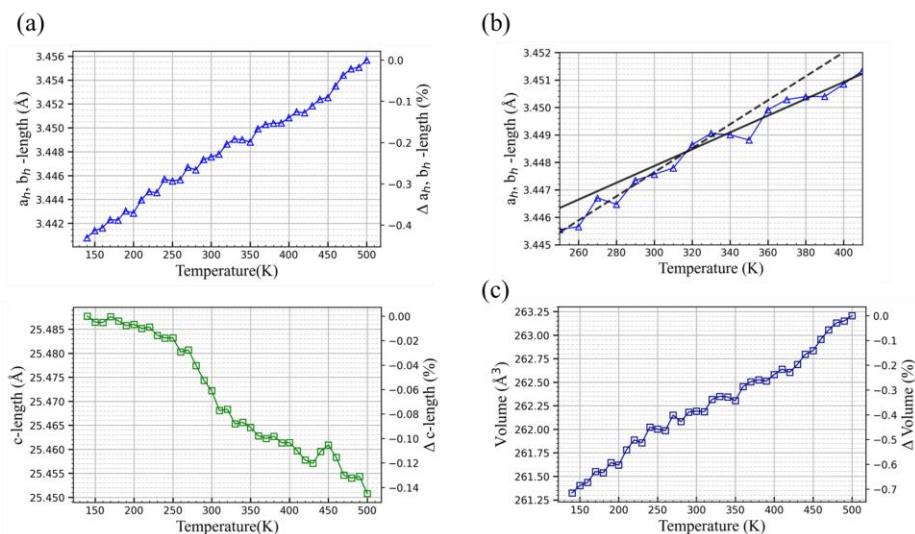


図4.13 (a)格子定数、(c)体積の温度依存性、(b)  $a_h=b_h$ 軸長の拡大図(実線と点線はガイド)

続いて、全温度での粉末X線パターンと、温度依存性測定の前後で測定した300Kでの粉末X線パターンを図4.14に示す。図4.14(a)の赤三角で示した回折点は450Kで出現し、図4.14(b)で示すように測定後290Kに戻しても消失しない。以上のことから、450Kで何らかの理由により試料が変質してしまったと考えた。YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶における真空下比熱測定においても、550Kまでの昇温過程で試料の変質が報告されている[10]。

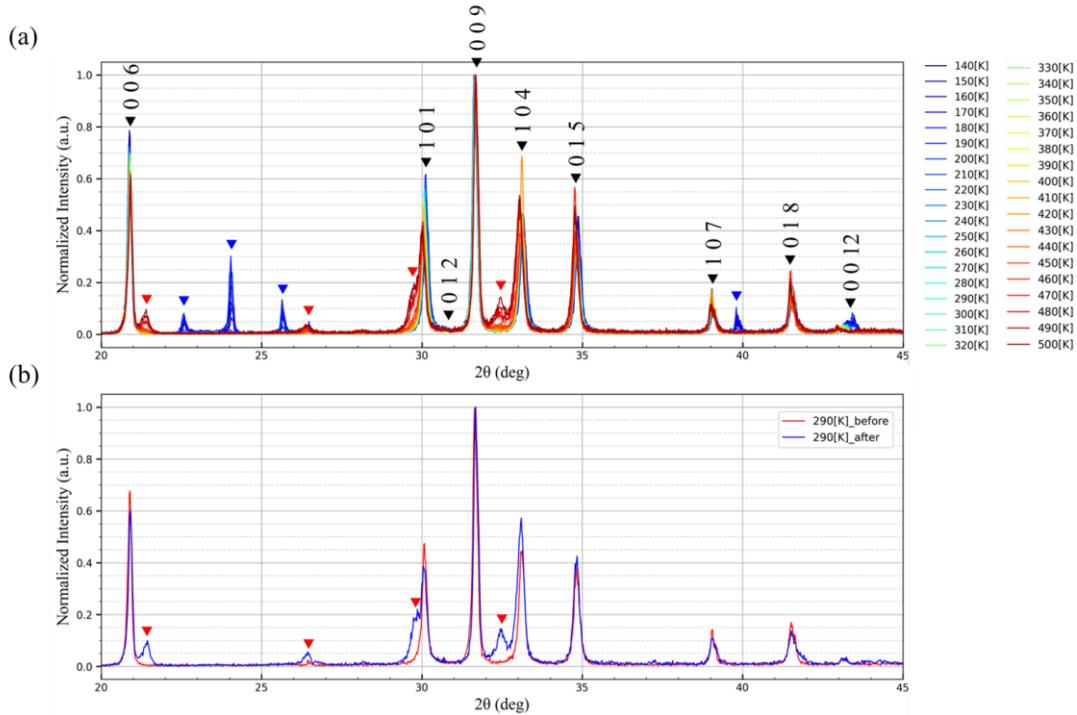


図4.14 (a)全温度の粉末XRDパターン、(b)測定前後での粉末XRDパターン(290K)

また、図4.14(a)の青三角で示すように200K付近の低温で新たな反射が観測された。この反射はLuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同じ元素を含む不純物(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Lu<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, FeOなど)には該当しないため、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>由来の反射だと考えられる。低温で新たに出現した反射の内、2θ=24°付近にある最も強度の強い反射について、ピーク強度の温度依存性を示す。

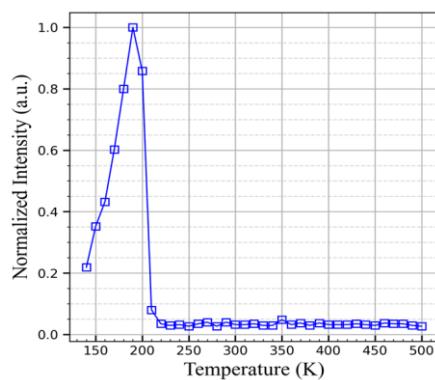


図4.15 (a)全温度の粉末XRDパターン、(b)測定前後での粉末XRDパターン(290K)

新たに観測された回折点の強度は 210K で急激に減少した。LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の 200K 付近において、3 倍周期以外の周期構造を持った電荷秩序配列が出現するといった報告はない。更に、YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の比熱測定において、200K 近傍に比熱の異常が現れた[5]。この比熱異常は磁気転移や 電荷秩序転移に該当しない。以上のことから、200K 付近で出現した反射は電荷秩序や磁気秩序 以外に由来した超格子反射、もしくは新たな構造相転移に由来した基本格子反射である可能性 が考えられる。

## 4.3 磁場中実験

RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は電荷秩序とスピニン秩序が互いに影響を及ぼし合うため、磁場による極性電荷秩序の相関した応答（電気磁気効果）が注目されている[11]。そのため、この物質における電気磁気効果はスピニン秩序が発達する磁気転移点以下でのみ議論されてきた[1]。しかし近年、磁気転移点から室温付近まで発達する短距離スピニン秩序の存在が報告され、室温付近における電気磁気効果が注目されている[7,12]。そこで本節では、極性電荷秩序ドメインの室温磁場応答をX線回折により捉え、室温電気磁気効果を観察する。

### 4.3.1 室温磁場下-振動写真測定

本測定はCu-K $\alpha$ 線を光源とするRIGAKU製の微小単結晶構造解析装置を使用した。試料は約2mm×3mmになるよう切断し、その後ニッパーを用いて $a_h$ - $b_h$ 面で劈開面を出して準備した。第2章で述べたように、この物質のスピニンは $c_h$ 軸方向に強い異方性を持ち、イジング的に振る舞う。そこで、磁場を $c_h$ 軸方向に印加できるような以下のセットアップを考えた。

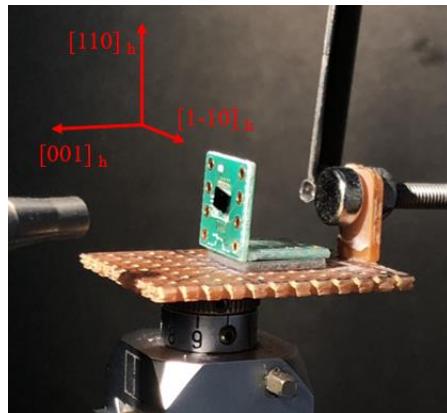


図 4.16 室温磁場印加測定の様子

上のセットアップでは磁石と試料の間が13.5mm離れており、試料位置での磁場は50G未満となる。この状態をOFF状態とする。また、後ろのネジを回すことで磁石を試料に近づけることができ、最も試料に近づけた時の磁石と試料間の距離は1mmである。この時、約2000Gの磁場を試料表面に印加でき、この状態をON状態とする。磁場をOFF状態→ON状態→OFF状態と変化させたときの振動写真像を図4.17に示す。

図4.17において赤、緑、青の丸印で示す反射は、第2章で述べた3つの電荷秩序ドメインに由来する反射であり、これらの強度比から電荷秩序ドメイン比の予測が可能である。

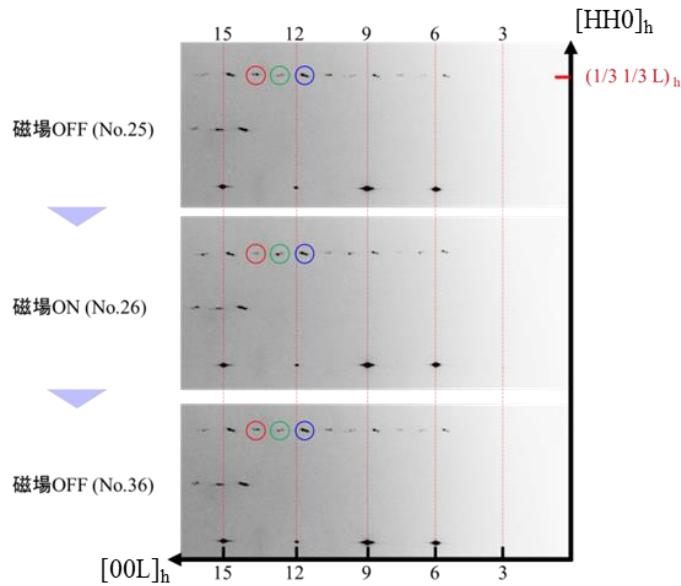


図 4.17 磁場 OFF 状態と ON 状態の振動写真像。磁場 ON 状態では、緑で記した  $L=12.5$  の強度が増え、赤で記した  $L=13.5$  の強度は減少している。

図 4.18(a)のように各超格子点は更に 2 つに分裂しており、(i)~(vi)までの計 6 つの非整合反射が見られた。そこで、3 種類のドメインに由来するこれら 6 つの超格子反射について、強度とピーカ位置の変化を詳細に調べた。

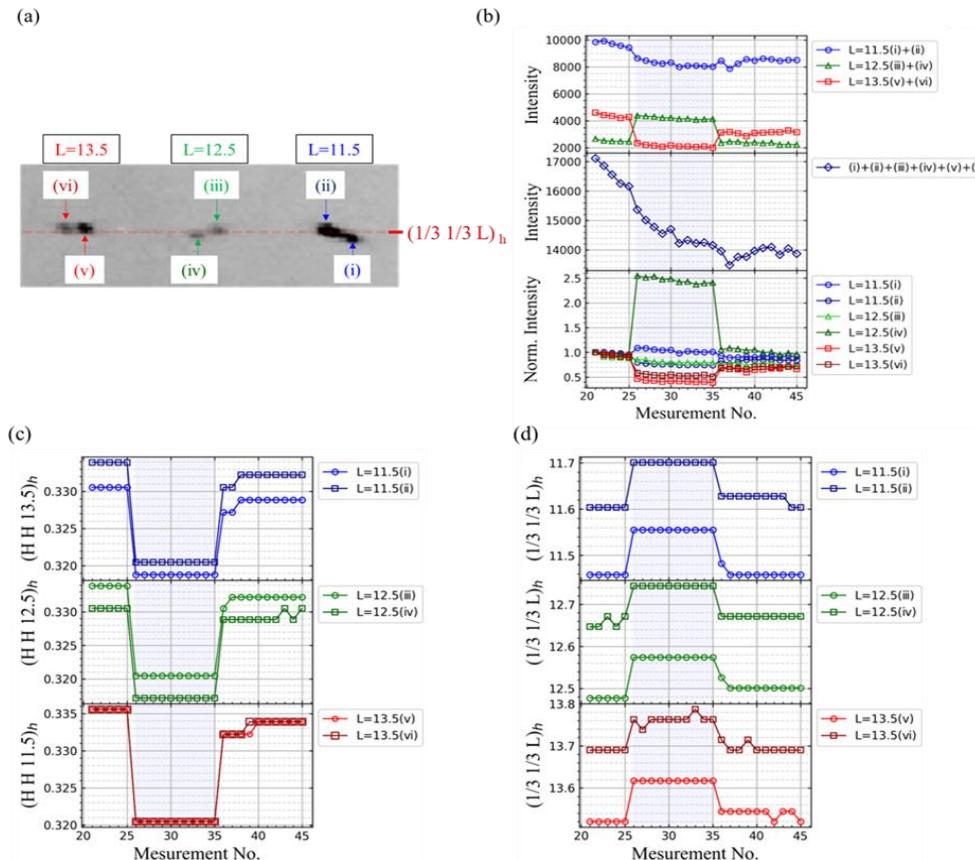


図 4.18 (a)磁場印加前の超格子点振動写真像、(b)超格子点強度の磁場変化、(c)  $[HH0]_h$  方向、(d)  $[00L]_h$  方向のピーカシフト。青の領域は磁場 ON 状態を示す。

図 4.18において、青の領域は磁場 ON 状態での測定を示し、横軸は測定番号に対応する。図 4.18(b)の上のグラフにおいて、磁場印加により 3 つドメインに由来する超格子点強度比は大きく変化し、その内  $L=12.5$  の超格子点強度のみが増大した。この時、図 4.18(b)の中央のグラフのように、構造因子を考慮しない単純な超格子点強度の総和を考えると、磁場によって超格子点強度の総和は大きく減少していることがわかる。この結果は、磁場で電荷秩序が崩壊する可能性を示唆している。電荷秩序が磁場によって崩壊する理由および、電荷秩序が 1 つのドメインでのみ発達した理由については第 5 章で考察する。

また、図 4.18(b)の下のグラフは 6 つの非整合反射の磁場下の強度変化を示す。 $L=13.5$  の反射を除いた  $L=12.5$  と  $L=11.5$  由来の超格子点において、2 つに割れた非整合反射の内 1 つが磁場によって強くなっている一方で、もう片方は弱くなっているように見える。 $\text{RFe}_2\text{O}_4$  の非整合反射が形成される機構は山田らによって報告されており、逆位相の電荷秩序領域が等間隔( $\sim 15\text{\AA}$ )で並ぶことで発生すると報告されている[13]。これを参考にすると、室温下で生じていた各ドメインの逆位相領域が磁場印加によって一部消失し、整合反射に近づいたことを示唆する。しかし、強度変化の規則性が複雑で詳細な考察をすることができなかった。 $\text{RFe}_2\text{O}_4$  とは異なる物質であるが、逆位相境界に帰属しない、衛生反射の別の出現機構も報告されているため第 7 章の付録にまとめた。

また、図 4.18(c),(d)においてピーク位置は  $[00L]_h$  方向の高角度方向にシフトし、 $[\text{HH}0]_h$  方向の低角度方向にシフトした。印加後の磁場 OFF 状態では、完全に元の強度・位置に戻らず磁場印加中の履歴が残った。更に超格子点ピーク位置の変化を踏まえ、 $(006)_h, (009)_h, (0012)_h, (0015)_h$  の  $2\theta$  値を用いて結晶の  $c_h$  軸長を算出し、 $c_h$  軸長平均値の磁場変化を調べた。図 4.19 に  $c_h$  軸長平均値のグラフを示す。磁場印加した青の領域において、 $c_h$  軸長の縮む様子が観測された。この磁歪の変化量は約 -0.3% であり、一般的な巨大磁歪材料より数倍大きな応答である[14]。更に、測定を重ねると  $c_h$  軸長は更に縮み、磁歪の変化量に時間依存性があることがわかった。このとき、1 つの測定にかかる時間は約 2 分間である。また測定後の磁場 OFF 状態において、 $c_h$  軸長は完全に元の状態に戻らず、磁歪に関しても履歴が残った。 $c_h$  軸長磁歪に関する考察は第 5 章で行う。

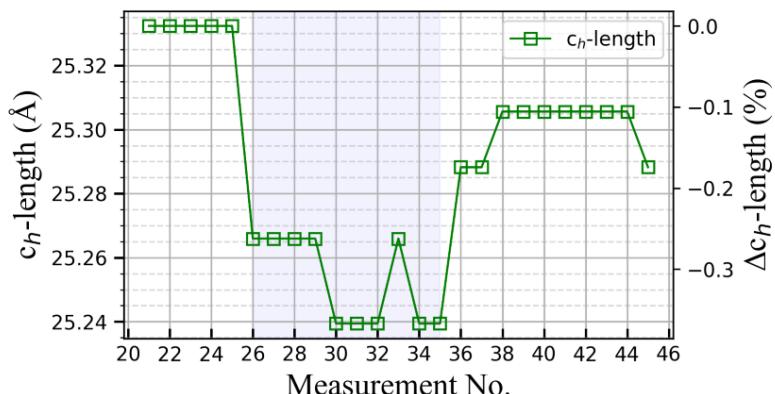


図 4.19  $c_h$  軸長の磁場変化。青の領域は磁場 ON 状態を示す。

上記の実験では、磁場印加時の抵抗値を測定していなかったため、同じロッドから得た試料に対して試料の  $a_m$  軸方向へ白金電極を蒸着し、約 3000G の磁場を  $c_h$  軸方向へ印加して  $a_m$  軸電気抵抗値の時間依存性を測定した。

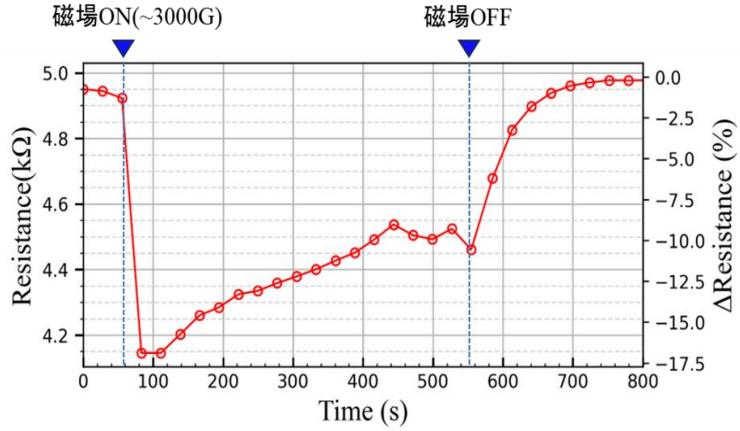


図 4.20 (a)  $a_m$  軸方向抵抗値の時間依存性。磁場印加状態では約 3000G の磁場が試料の  $c_h$  軸方向に印加されている。

その結果、磁場印加に伴い抵抗値は約-17.5% 減少し、約 400 秒間かけて飽和した。その後、磁場印加をやめると電気抵抗は約 150 秒間かけて初期状態に復帰した。図 4.12(b)の 300K 付近において、抵抗値は電荷秩序の発達をトレースするため、抵抗値の増減から電荷秩序の発達を議論できると考えられる。従って、磁場印加に伴う抵抗値の大幅な減少は、結晶内の電荷秩序領域が減少したことと示唆する。この結果は、図 4.18(b)の中央図で観測された、磁場で超格子点強度和が減少したことと対応している。この現象は、磁場によって反強的スピン相関が破られ、局在スピンが平行に揃い、電子の遍歴性が優位になったことで説明できる。室温下で反強的スピン相関が働くことは XMCD 測定により報告されている[15]。一方で、磁場 OFF に切り替えることで抵抗値が復帰したのは、磁場が無くなつたことで反強的スピン相関が復活し、遍歴性が抑制されたことで電荷秩序が再形成されたことを示唆する。

#### 4.3.2 室温磁場下-粉末 X 線測定

前項の測定より、単結晶試料において磁場による  $c_h$  軸長歪みが観測された。この物質は室温で自発磁化を持たないが、磁場でわずかに磁化され試料が動いたという懸念点が残される。そこで粉末試料を用いて、磁歪効果の真偽を確かめた。本測定では Cu-K $\alpha$  線を光源とする RIGAKU 製の SMARTLAB-PRO を使用した。この装置の  $\Phi$  ステージには、直交する 2 方向のあおりを調整する Rx 軸、Ry 軸をもつアタッチメントが搭載されており、試料を水平に保持した状態で測定が可能である。SMARTLAB-PRO の模式図を示す[16]。

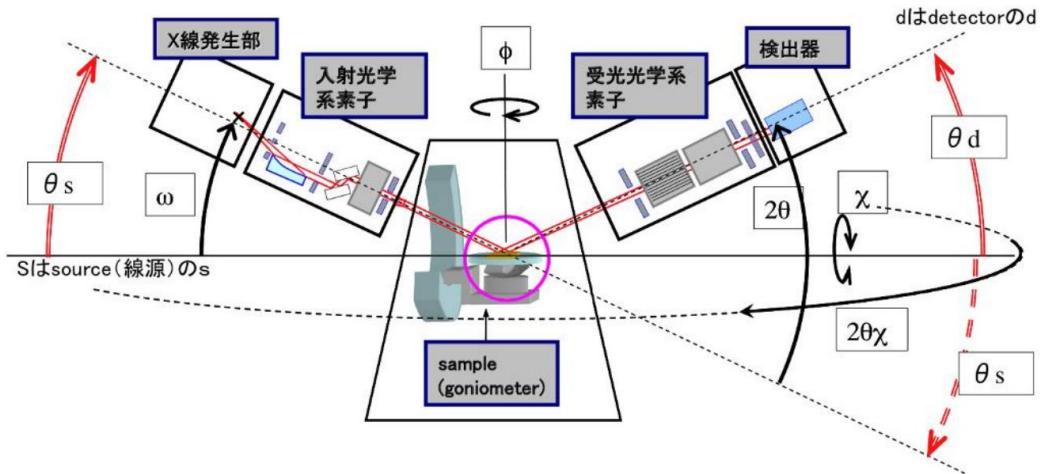


図 4.21 SMARTLAB-PRO の模式図[16]

X 線の单色化には Ge(220)面×2 を用い、K $\beta$  フィルタを検出器前に設置して Cu-K $\alpha$  線のみをとりだした。また、測定ごとに半割調整( $\omega$ , z 軸の調整)を行うことで、試料表面が入射 X 線の中央ラインと平行になるようアラインメントし、 $2\theta$  位置の零点補正を行った。磁場の印加には表面磁束が約 5000G のネオジム磁石を用いた。このとき試料表面には約 4000G 程度の磁場を印加でき、磁場方向はステージに対して垂直である。磁場下粉末 X 線測定の様子を図 4.22 に示す。

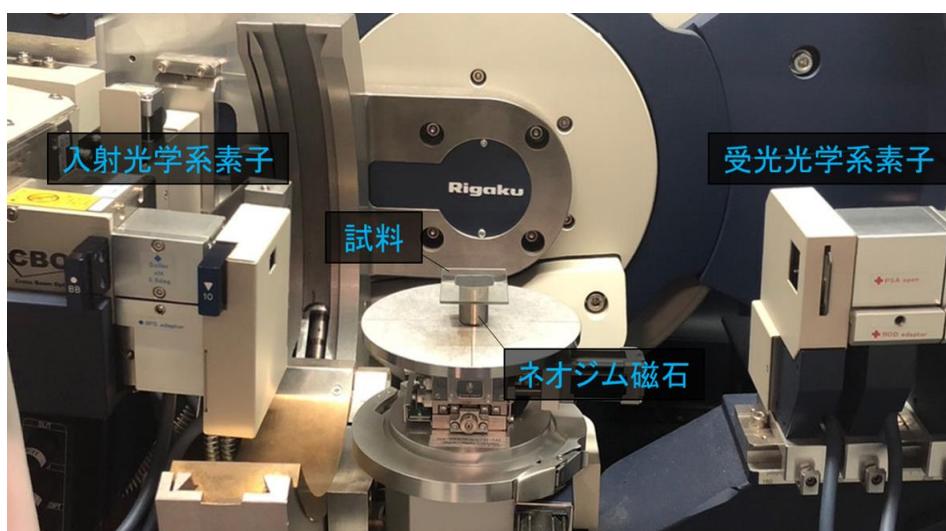


図 4.22 磁場下粉末 X 線測定の様子

また、測定条件は X 線管球の電圧・電流値が 45kV・150mA で、スキャンスピードは 2 deg/min, サンプリング幅は 0.01 deg である。磁場印加前と磁場印加中の粉末 X 線パターンを示す。

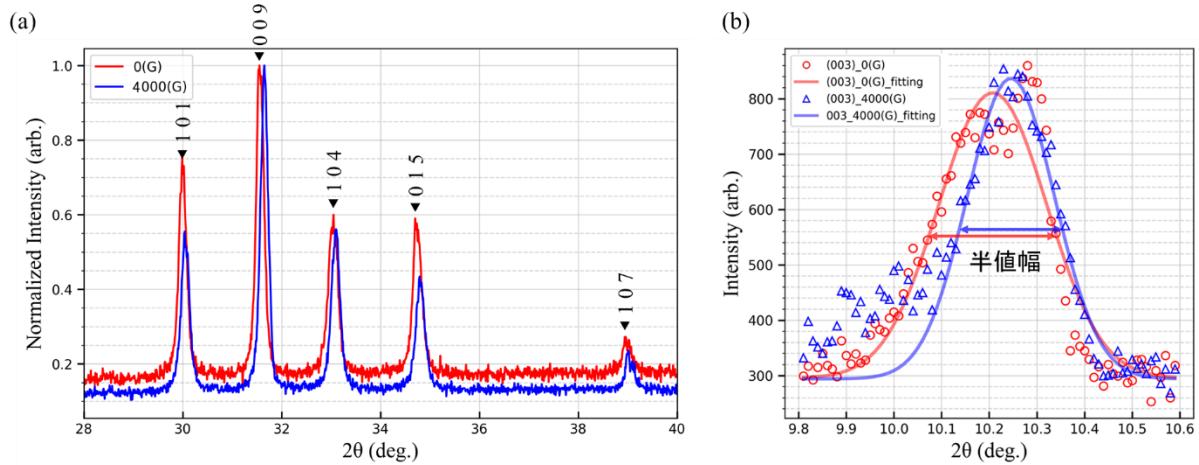


図 4.23 磁場印加前後の(a)粉末 XRD 回折パターン、(b) (003)<sub>h</sub>回折点

図 4.23(a)に示すように磁場印加することで(00L)<sub>h</sub>を含む反射が高角度側にシフトしていることがわかる。また、図 4.23(b)の(003)<sub>h</sub>回折点は磁場印加によって、約-19%半値幅の減少を示した。基本格子点の半値幅が大きいことは、異なる面間隔を持った結晶粒子の分布が広い状態であるか、 $c_h$ 軸方向の厚さの異なる微細な結晶粒子の分布幅が広いことを示す。これらは全体として結晶の歪みが大きいことを示すと考えられる。今は(003)<sub>h</sub>で指標がつけられる回折線の[00L]<sub>h</sub>方向をスキャンしていると考えられるため、磁場印加前は  $c_h$  軸方向に歪みが大きく、磁場印加によって  $c_h$  軸歪みが解消されたことを示唆している。また、精密な格子定数の変化を調べるために Rietveld 解析を行った[17]。

	0 (G)	4000 (G)	変化量 (%)
$a(\text{\AA})$	3.45851	3.45586	-0.087
$c(\text{\AA})$	25.5005	25.4510	-0.194
$c/a$	7.3733	7.3646	-0.118
$V(\text{\AA}^3)$	264.155	263.238	-0.347

図 4.24 Rietveld 解析の結果[17]

前項と同様に磁場印加によって  $c_h$  軸長の縮みが観測され、粉末試料においても LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の室温磁場印加による格子長の変化(磁歪)を観測できた。また、今回は粉末試料を用いているため、印可される磁場方向は格子面の方向となる。そのため、(10L)や(01L)の回折点を形成する結晶子において、 $c_h$  軸方向に印可される有効的な磁場の大きさは異なる。つまり、図 4.24 のリートベルト解析の結果からは、結晶の  $c_h$  軸方向に等しい磁場が印加された状態の  $a_h$  ( $= b_h$ ) 軸長を導出できないため、ここでは  $a_h$  ( $= b_h$ ) 長の磁場変化は議論しない。

## 4.4 まとめ

この節では本章で得られた結果のまとめを行う。

### 1. パルス電場 X 線回折測定

ジュール効果と電荷秩序の崩壊の両方を抑制できると期待されるパルス電場を用いて、 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ に含まれる 3 種類の極性電荷秩序ドメイン比の変化を放射光を用いて測定した。その結果、3 種類の電荷秩序ドメインの内 1 種類のドメイン領域が発達した。また、面内方向へパルス電場を印加した結果、面内方向の電荷秩序ドメイン領域は 3 種類全てにおいて拡大することがわかった。これらの結果は、パルス電場によって極性電荷秩序ドメイン比の制御が可能であることを示唆しており、従って電場による分極の制御も可能であることを示している。

また、パルス電場 SHG 測定では約  $\pm 15\text{V}/\text{cm}$  付近で分極反転に対応するような SH 光強度変化の観測に成功し、P-E ループを復元できた。第 5 章では、パルス電場による非線形伝導の効果とジュール効果の寄与を検討し、SHG 測定と X 線測定で得られた結果の整合性について考察する。

### 2. 温度変化 X 線回折測定

大きな比熱異常や短距離スピニン秩序が現れる 300K 付近で、電荷秩序や格子がどのような振る舞いをしているのか X 線を用いて調べた。その結果、300K 付近で電荷秩序の発達と結合する  $c_h$  軸格子長の負の熱膨張が観測された。さらに、抵抗値の温度変化を同時に測定したところ 300K 前後で電気抵抗が不連続に変化することがわかった。また、超格子点強度と電気抵抗には温度ヒステリシスが見られ、互いにトレースすることから相関関係が示唆された。以上の結果と先行研究を合わせると、300K 付近では格子・電荷秩序・スピニンが強く結合していることが示唆される。第 5 章では、温度ヒステリシスが見られた理由と電荷秩序・短距離スピニン秩序・格子歪みが連動して起こるメカニズムについて考察する。

### 3. 磁場下 X 線回折測定

短距離スピニン秩序が観測された室温付近で磁場印加を行い、スピニン配列の変化に伴う極性電荷秩序ドメイン比の変化を X 線回折を用いて調べた。その結果、3 種類の電荷秩序ドメインの内の 1 種類のドメイン体積が拡大した。しかし、結晶全体の電荷秩序ドメインの総和は減少していた。この結果は、磁場によって抵抗値が下がる現象と整合している。さらに、磁場印加によって  $c_h$  軸格子長の長さは約 0.3% 縮んでいることがわかった。更に粉末試料を用いた再現実験においても同様に、 $c_h$  軸格子長が縮む様子を観測できた。第 5 章では磁場で電荷秩序体積と  $c_h$  軸格子長が減少した理由について考える。また、磁場で極性ドメインの応答が異なった理由についても考えた。

## 参考文献

- [1] T. Kambe, Y. Fukada, J. Kano, T. Nagata, H. Okazaki, T. Yokoya, S. Wakimoto, K. Kakurai, and N. Ikeda, Phys. Rev. Lett. **110**, 117602 (2013).
- [2] N. Inoue, refer from Master's thesis., 2022, Okayama univ.
- [3] T. Nagata, Y. Fukada, M. Kawai, J. Kano, T. Kambe, E. Dudzik, R. Feyerherm, P. E. Janolin, J. M. Kiat, and N. Ikeda, Ferroelectrics, **442**, 45-49 (2013).
- [4] H. Yu, Y. Okimoto, et al., Unpublished work, 2023, Tokyo Institute of Technology.
- [5] N. Hasegawa, T. Mitsumura, M. Takesada, A. Onodera, J. Kano and N. Ikeda, Ferroelectrics **462**, 33-38 (2014).
- [6] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kito, Nature **436**, 1136-1138 (2005).
- [7] K. Fujiwara, T. Karasudani, K. Kakurai, W. T. Lee, K. C. Rule, A. J. Studer, N. Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 044701 (2019).
- [8] M. Tanaka, K. Siratori, and N. Kimizuka, Journal of the Physical Society of Japan, **53**(2), 760-772 (1984).
- [9] M. Tanaka, K. Siratori, and N. Kimizuka, Journal of the Physical Society of Japan, **53**(2), 760-772 (1984).
- [10] K. Fujiwara, refer from Doctor's dissertation., 2019, Okayama univ.
- [11] M. Naka, A. Nagano, and S. Ishihara, Phys. Rev. B **77**, 224441 (2008).
- [12] Y. Narumi, T. Nakamura, K. Saito, T. Morioka, Y. Fukada, T. Kambe, N. Ikeda, Y. Kotani, T. Kinoshita, K. Kindo, and H. Nojiri, Phys. Rev. B **91**, 014410 (2015).
- [13] Y. Yamada, S. Nohdo, and N. Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn. **66**(12), 3733-3736(1997)
- [14] 川西 健次, 近角 聰信, 櫻井 良文 編, 『磁気工学ハンドブック』, 株式会社朝倉書店, 図 3.26.7.
- [15] Y. Narumi, T. Nakamura, K. Saito, T. Morioka, Y. Fukada, T. Kambe, N. Ikeda, Y. Kotani, T. Kinoshita, K. Kindo, and H. Nojiri, Phys. Rev. B **91**, 014410 (2015).
- [16] K. Inaba, Rigaku Journal **41**(1), 1-8 (2011).
- [17] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., **130** (2007) 15-20.

# 第5章 考察

第4章で示した、電場・磁場・温度変化の結果に対して考察する。

## 5.1 電場効果

直流電場では電荷秩序の融解現象が見え、電荷秩序ドメイン比の変化を観測できなかった[1]。これは、約  $4.0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$  の電流が流れたことによる、

- ① 電荷秩序の崩壊(非線形伝導効果)と、
- ② ジュール熱の発生、

に起因すると考えられる。一方、本研究で電荷秩序ドメイン比の変化を観測できたのは、パルス電場が上記2つの効果を抑制したためであると考えられる。そこで、パルス電場を印加した際の上記2つの効果の影響について検討した。

### 5.1.1 非線形伝導効果の検討

次項までの計算に用いる  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  単結晶の各種パラメータは、抵抗:  $870 \Omega$ , 体積:  $16.1 \text{ mm}^3$ , 密度:  $179.2 \text{ g/mm}^3$ ,  $300\text{K}$  における比熱:  $170 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  である[2]。パルス電場印加時の電圧値と抵抗値から見積もった I-V カーブを図 5.1(a)に示す。

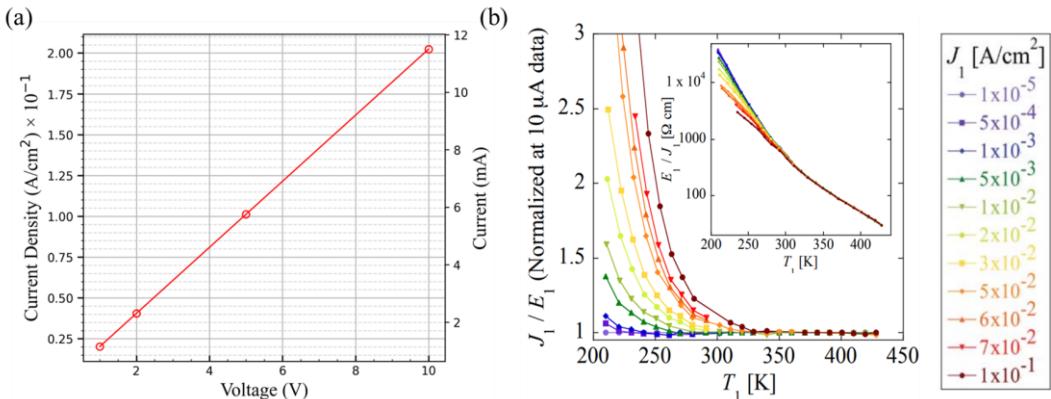


図 5.1 (a)本測定で予測される I-V カーブ、(b)電流密度と電気抵抗の温度依存性 [3]

図 5.1(b)で示すように  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  単結晶の  $330\text{K}$  以下の電荷秩序領域において、等温過程における非線形電気伝導が観測されている[3]。今回測定を行った  $300\text{K}$  付近では、特に  $1.0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$  付近で急激に非線形電流が発生している。そのため図 5.1(a)に示すように、本測定の  $5\text{V}$  以上( $50 \text{ V/cm}$  以上)では電流値が  $1.0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$  を超えるため、電荷秩序の崩壊の寄与があると考えられる。しかし、実際の測定では  $50\text{V}/\text{cm} \sim 100\text{V}/\text{cm}$  の電場印加によっても電荷秩序は崩壊しておらず、逆に超格子点強度は増大している。このことから、電荷秩序の崩壊には電流値と電流を流す時間が関係していると考えた。先行研究では直流電場を用いているが、本測定ではパルス電場を用いているため、電流を流す時間が短くなり電荷秩序の崩壊(非線形伝導)を抑制したと考えられる。

### 5.1.2 ジュール効果の検討

パルス電場印加時のジュール効果について調べるために、比熱と電力量からパルス電場による試料温度の上昇量を見積もった。試料温度の計算に用いた式を示す。

$$\Delta T = \frac{(V^2/R) \cdot t}{C_p \cdot M} \quad \text{式(5.1)}$$

ここで、 $\Delta T$  は温度変化(K),  $V$  は印加電圧(V),  $R$  は抵抗値( $\Omega$ ),  $t$  は時間(s),  $C_p$  は定圧モル熱容量 ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ),  $M$  は分子量( $g \cdot mol^{-1}$ )を示す。

まず、放熱を考えない場合の発熱を考える。図 5.2(a)で示すように、幅 0.1ms, 間隔 0.3ms, 電圧 10V のパルス電場を印加すると 1 秒あたりの温度上昇は約 0.65 K となった。本測定は約 600 秒間にわたって行われたため、単純計算では 400K 試料温度が上昇したことになる。つまり、図 4.5(a)における 100V/cm での急激な強度の減少は、ジュール効果による可能性が高い。また、幅 0.3ms, 間隔 3.0ms, 電圧 10V のパルス電場では 1 秒あたりの温度上昇は約 0.25 K に減少するが、測定全体における温度上昇は単純計算で 150K である。つまり、図 4.6において 100V/cm の電場を印加した時、計算上の試料温度は 450K になることがわかる。この物質の 2 次元電荷秩序転移は 400K 付近であるため、超格子点強度は減少するはずであるが、実際の強度は上昇している。つまり、パルス間隔が放熱を促しジュール効果を抑制していると考えられる。

そこで、K 型熱電対(型番: KFG-13-200-100)を用いて、パルス電場印加時の試料温度を測定した。測定に用いた試料は放射光測定で使用したものと同じであり、温度測定では熱電対電圧が飽和した時点での電圧値(温度)を読み取った。パルス電場下における試料温度測定の結果を図 5.2(b)に示す。試料温度は計算値と同じ挙動を示すが、計算で求められたような 100K オーダーの温度上昇は見られない。この結果はパルス間隔が放熱を促し、ジュール効果を抑制していることを示唆する。

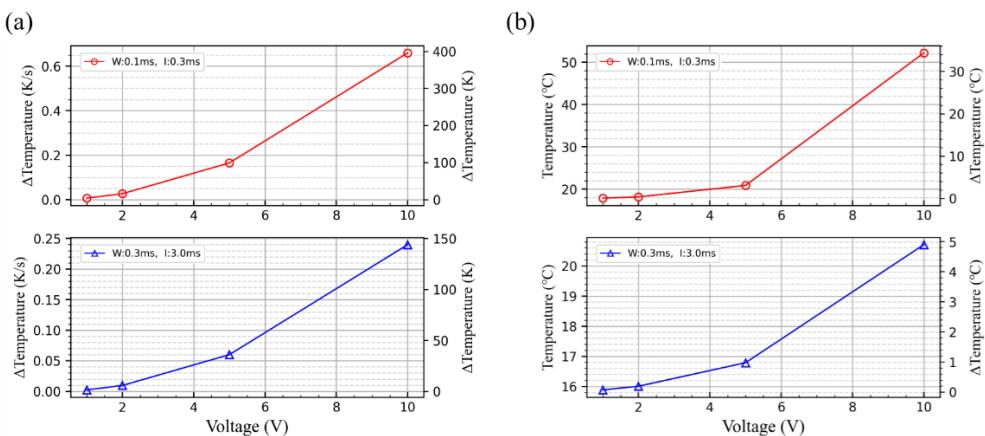


図 5.2 (a) 放熱を考えない場合の、1 秒あたりの試料温度上昇量と 600 秒間(測定時間)での試料温度上昇量のパルス電圧値依存性(計算値)、(b) 热電対を用いて調べた試料温度と試料温度上昇量のパルス電圧値依存性(実測値)。W はパルス幅、I はパルス間隔を示す。

### 5.1.3 SHG 測定と放射光測定の整合性の検証

この項では、パルス電場を用いた放射光 X 線と SHG の 2 つの測定の結果について整合性を調べた。図 4.8 のパルス電場 SHG 測定において、 $\pm 15\text{V/cm}$  付近で SH 光強度の極小値が観測された。SH 光強度は分極の大きさに比例するので、SH 光強度の極小値の前後では電気分極が反転していることを意味する。図 5.3 に示すように、この物質において電気分極の発達や反転はドメイン壁の動きによって起きることが知られているため、図 4.8 の $\pm 15\text{V/cm}$  付近ではドメイン壁の移動により極性ドメイン比の変化が起こっていると推測される。図 4.5(a)に示す放射光 X 線測定の結果と比較すると、 $20\text{V/cm}$  付近で約 3% のドメイン比の変化が起きているため、ドメイン比が変化し始める抗電場値は X 線測定と SHG 測定で一致しており、整合しているといえる。

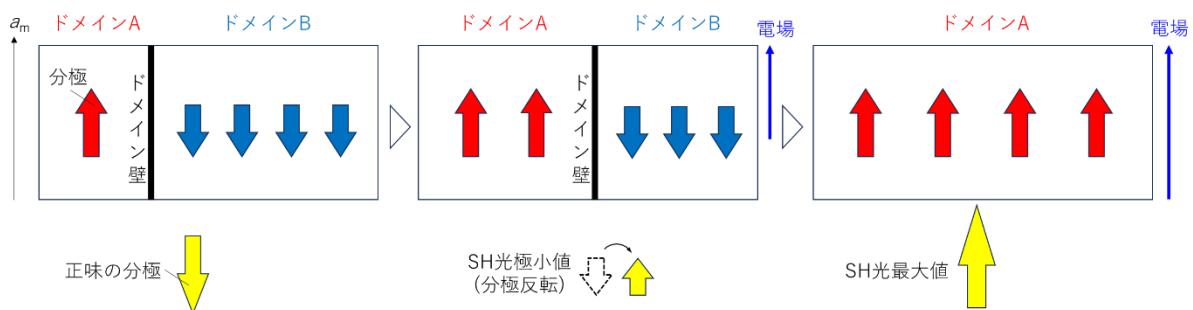


図 5.3 分極反転の概略図。ドメイン壁が左から右に動くことによって、電荷秩序ドメイン比を変化させながら正味の分極が反転する。また、赤と青で異なる大きさを持つ分極を示したのは、ドメイン A の分極に対して、ドメイン B の分極は紙面垂直周りに  $120^\circ$  回転しており、 $a_m$  軸方向の分極成分は小さくなるからである。

しかし、図 4.8 において $\pm 15\text{V/cm}$  の電場印加による SH 光強度は大きく(不連続に)変化しているのに対し、X 線測定では強度変化は約 3% と微小である。つまり、SHG 測定では $\pm 15\text{V/cm}$  付近で極性ドメインが一つに揃った可能性を示唆しているが、X 線測定では極性ドメインが单一化していないことを示唆している。そこで、両測定における条件の違いを考えると、測定領域の差が挙げられる。

	スポット経	侵入長
SHG測定	$\Phi \sim 0.5\text{ mm}$	$50\text{nm}$ (入射光が $800\text{ nm}$ のとき)
X線測定	$V 0.6\text{mm} \times H 0.9\text{mm}$	$\sim 10\text{ }\mu\text{m}$

図 5.4 SHG 測定と X 線測定におけるスポット経と侵入長の関係

X 線と SHG でスポット径はほぼ同じであるのに対し、侵入長は  $10\mu\text{m}$  と  $50\text{nm}$  で約 100 倍以上異なっていることがわかる。つまり、SHG 測定では結晶表面にあるドメインの電場応答を観察しているのに対し、X 線測定ではバルクのドメイン応答を観察している。これらのことから、X 線測定において面内に印加した電場分布が結晶の  $c_h$  軸方向に不均一だった可能性を考えた。

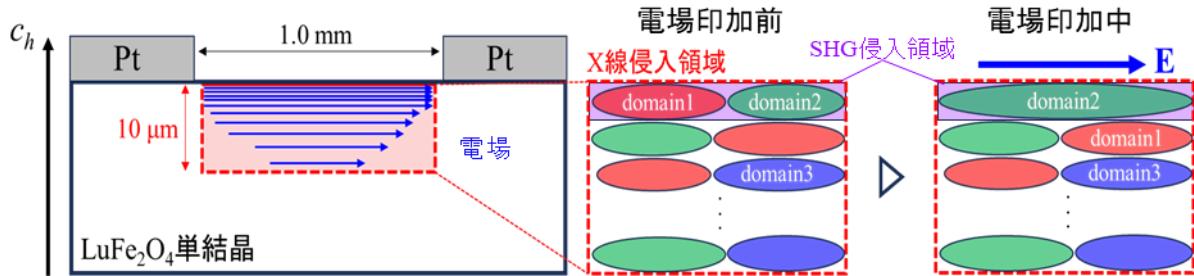


図 5.5 X 線侵入領域と電荷秩序ドメインの関係の概略図。ここで、domain1, domain2, domain3 は図 3.6 で示した 3 つの電荷秩序ドメインに対応している。また、domain1 は(1/3 1/3 13.5)<sub>h</sub>, domain2 は(1/3 1/3 12.5)<sub>h</sub>, domain3 は(1/3 1/3 11.5)<sub>h</sub> に超格子反射を形成する。

上の図は結晶表面で電場が強く、X 線侵入長の約 10μm 付近では電場が弱いといったモデルである。また、この物質はパンケーキ型の電荷秩序ドメインを形成し、室温における  $c_h$  軸相関長は約 50nm で、 $a_h$ - $b_h$  面内の相関長は  $c_h$  軸相関長の数倍大きいことが報告されている[4,5]。このモデルを用いて結晶の面内方向に電場印加した状態を考える。図 5.5 で示したように、SHG 測定領域に該当する結晶表面には強い電場が印加されるため電荷秩序ドメインは 1 つに揃う。一方で、X 線測定領域に該当するマクロな領域では電場が弱く、ドメイン反転がおこらない。この現象は SHG 測定では不連続な強度変化として観測され、X 線測定ではなだらかな強度変化として観測されるはずである。また、図 4.6 から示唆されるように電場に依存してドメインは单一化するため、バルクのドメインに関しても電場に依存して逐次的に反転すると考えられる。

## 5.2 溫度効果

### 5.2.1 電荷-スピン-格子結合の機構

図 5.11(a)において 300K 付近で電荷秩序の発達に伴う、 $c_h$  軸長の歪みが観測された。これは電荷秩序と格子長が結合していることを示唆する。また、中性子回折実験とメスバウアー実験から、300K 付近まで短距離スピン秩序が存在していると報告されている[6]。つまり、これらの結果を合わせると、300K 付近で電荷・格子・スピンが互いに強く結合しているといえる。

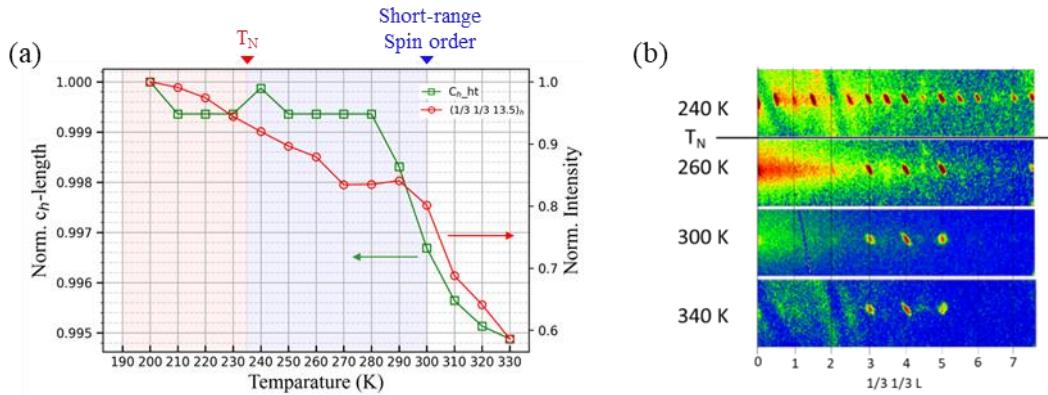


図 5.6 (a)超格子点強度と  $c_h$  軸長の温度依存性、(b)  $(1/3\ 1/3\ 0)_h$  磁気反射の温度依存性

本項では、電荷秩序・短距離スピン秩序・格子歪みが連動して起こるメカニズムについて考察した。まず、300K で起こるこれらの現象がどの現象を起点としているのかについて考える。

この物質の磁気転移点は約 240K 近傍であるため、仮に電荷秩序や格子歪みが磁気秩序を起点にするものなら、磁気転移点近傍で超格子点強度や  $c_h$  軸長に大きな変化が見られるはずである。しかし、図 5.6(a)の 240K 付近において、300K 近傍のような大きな変化はない。また、格子歪みは電荷秩序や軌道秩序などの副次効果として現われることがある。これらのことから、格子歪みや磁気秩序の発達は電荷秩序を起点にするものではないかと推測した。

上記の推測を元に、まず電荷秩序の発達により短距離スピン秩序が発達する機構について考える。300K よりも高温の温度領域において、電荷秩序と短距離スピン秩序が未発達の W-layer では、図 5.7(a)のように伝導電子が自身の運動エネルギーの利得を稼ぐため、鉄サイト間をホッピング伝導していると考えられている。しかし、300K より低温になり電荷秩序が発達し始めると、W-layer 内を遍歴していた伝導電子が鉄サイトに局在化すると考えられる。実際、図 4.12(b)のように、電荷秩序が発達する 300K 付近では抵抗値の不連続などびが見られる。このとき、局在したスピンは遍歴性による運動エネルギーの利得を稼げなくなるため、代わりに近接の鉄イオン間で酸素を介した電子交換を行い、超交換相互作用によって運動エネルギーの利得を稼ぐと考えられる。つまり図 5.7(b)のように、電荷秩序の発達に伴い伝導電子が局在したことを考えれば、超交換相互作用が優位になり反強的なスピン相関が発達することを説明できる。実際にペロブスカイト型マンガン酸化物では、電荷秩序に伴って電子の遍歴性(2重交換相互作用)が抑

制され、超交換相互作用により  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  の間で反強磁性秩序が発達する[7]。マンガン酸化物は  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  に比べて電気伝導度が著しく高いが、伝導電子が局在化するという点は類似すると考えた。

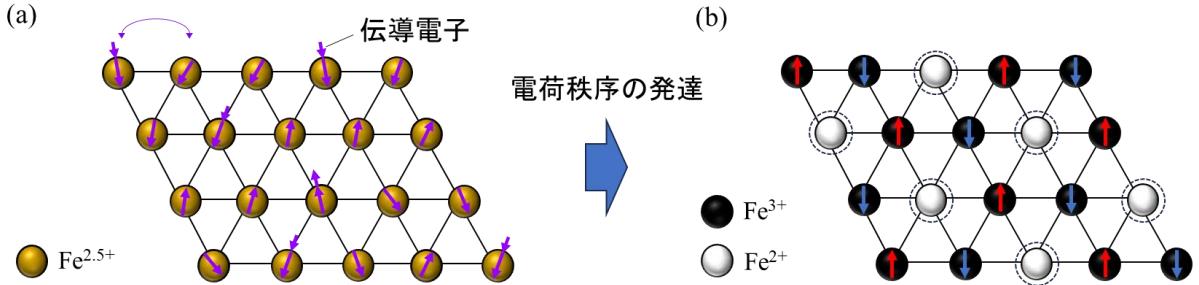


図 5.7 (a) 電荷秩序・短距離スピン秩序が未発達の領域( $T > 300\text{K}$ )、(b) 電荷秩序し短距離スピン秩序した領域( $T < 300\text{K}$ )。基底状態のエネルギーを下げるため、超交換相互作用が働き反強的なスピン相関が働いている。また、点線の丸はスピンゆらぎを示している。

次に 300K で格子歪みが起きる機構について考える。以下は、短距離スピン秩序の発達が格子歪みの発生と関係しているとして考察した。

図 5.6(a)に示すように、300K より高温の電荷秩序相は、300K より低温の電荷秩序相と比較すると超格子点強度が弱く電荷秩序が発達していないと考えられる。しかし、300K より高温においても超格子反射はスポットであるため、 $c_h$  軸方向の電荷秩序相関は存在しているといえる。つまり、図 5.8(a)に示すように 300K より高温の電荷秩序相において、W-layer 内に形成される電気分極は  $c_h$  軸方向に向きを揃え整列していると考えられる。ここで、300K より低温の電荷秩序を考える。300K より低温では短距離スピン秩序の発達が報告されており、スピン間には酸素イオンを介した超交換相互作用が働いていると考えられる。超交換相互作用は軌道の重なりを増やすことでより強くなるため、鉄イオンと酸素イオンは互いに近づこうとするはずである。W-layer 内において最近接の鉄イオンは面内にあるが、図 5.8(a)に示すように鉄イオンの直上には酸素イオンが存在するため面間で電子交換を行う可能性も考えられる。その場合、面間は近づき、従って分極を形成する正電荷と負電荷の重心も近づくため、図 5.8(b)に示すように W-layer 内に形成される電気分極は小さくなると考えられる。これは、W-layer 間の電気分極間に生じる静電的な引力を弱くし、W-layer 間を離す作用があると考えられる。このように、短距離スピン秩序の形成に伴う面間での超交換相互作用が W-layer 内に生じる分極を小さくし、W-layer 間を引き延ばすことで、 $c_h$  軸長が長くなったのではないかと考えた。

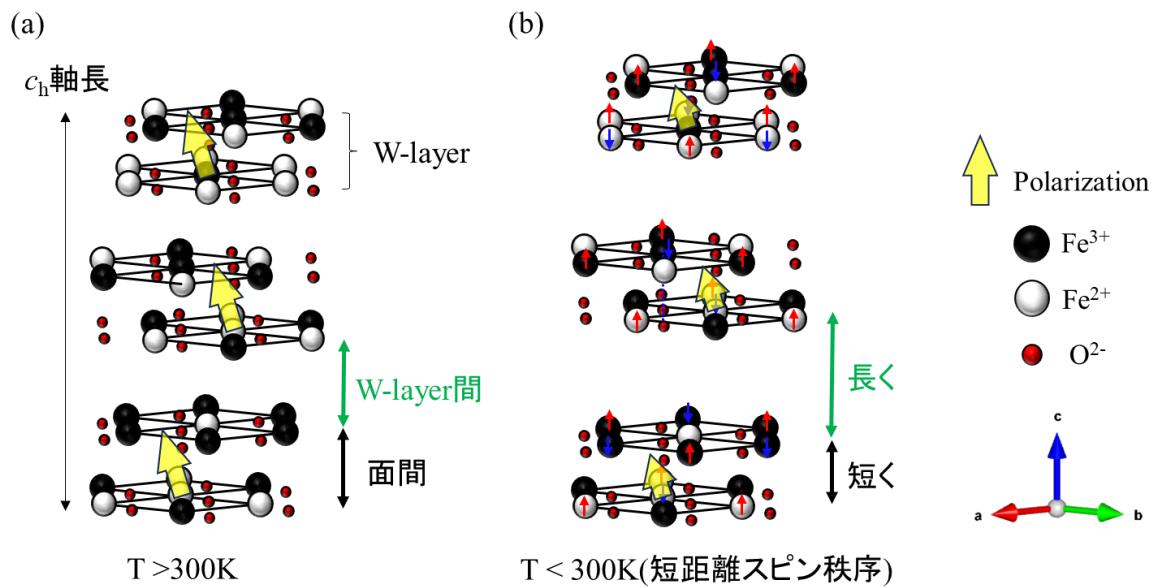


図 5.8 (a)  $T > 300\text{K}$  における電荷秩序と電気分極の概略図 , (b)  $T < 300\text{K}$  における電荷秩序と電気分極の概略図。短距離スピン秩序の形成により、面間でも超交換相互作用が働き、面間が近づくことで電気分極が小さくなっている。したがって、W-layer 間の分極同士で静電的な引力が弱まり、W-layer 間が離れることで  $c_h$  軸長が伸びている。

### 5.2.2 温度ヒステリシスの原因

この項では、約 300K 付近において超格子点の強度と半値幅、抵抗値に温度ヒステリシスが見られた理由について考察する。前項で述べたように 300K 付近で超格子点強度、抵抗値、格子定数の急激な変化が観測されたことから、300K 付近で体積や分極、磁化などが不連続に変化する一次相転移が起こったのではないかと推測した。300K よりも高温側で実現する相を  $R_A$  相、300K よりも低温側で実現する相を  $R_B$  相とし、 $R_A$  相  $\leftrightarrow$   $R_B$  相の 1 次相転移を考えると、ギブスの自由エネルギーの温度依存性概念図は以下のように表される。

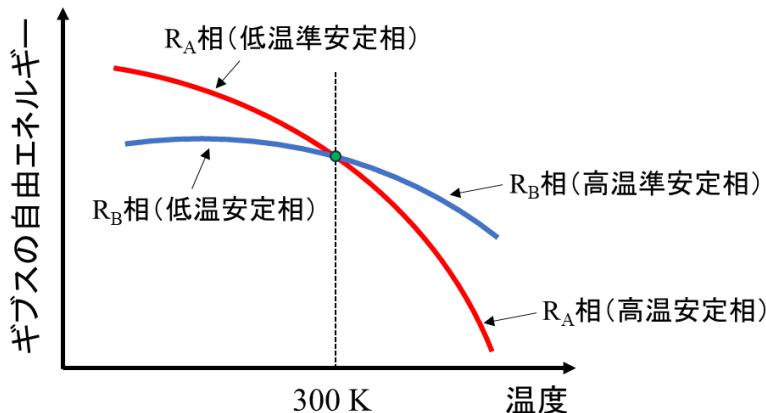


図 5.9 自由エネルギーの温度依存性の概念図

一次相転移では臨界温度近傍で自由エネルギーが高い相も準安定状態として共存することができる。図 5.9 のように、300K より高温側では  $R_A$  相が安定状態、 $R_B$  相が準安定状態となり、温度を冷やして 300K より低温になると  $R_A$  相が準安定状態、 $R_B$  相が安定状態となって 2 相が共存する。この 2 相間の相転移は一般的に、熱揺らぎによってポテンシャル障壁を乗り越えることで起こる[14]。そのため、高温から温度を下げていくと 300K を過ぎても  $R_A$  相が準安定状態として保たれ、その後  $R_B$  相が熱励起で実現する。逆に低温から温度を上げていくと 300K を過ぎても  $R_B$  相が準安定状態として保たれ、その後  $R_A$  相が実現する。特に昇温過程では熱励起による相転移が起こりやすく  $R_B$  相から  $R_A$  相への転移は早い。このように、300K で一次相転移が起きるため、 $R_B$  相  $\leftrightarrow$   $R_A$  相間の熱励起による相転移に時間を要し、温度ヒステリシスが生じたと考えた。

## 5.3 磁場効果

### 5.3.1 室温電気磁気効果と格子歪みの解釈

この項では室温で 2000G の磁場を印加したとき、 $c_h$  軸長が縮み且つ、電荷秩序超格子点強度が減少した理由について考察する。前項では、300K 付近において  $R_A$  相 $\leftrightarrow R_B$  相間の 1 次相転移が起きることを提案した。室温(295K)は相転移の臨界温度(約 300K)直上に位置するため、 $R_A$  相と  $R_B$  相の自由エネルギーがほぼ近接していると考えられる。第 2 章の 2.1.5 項では、スピン秩序の形成に伴うスピニフラストレーションの発生により、 $2^{N/3}$ (N:鉄イオン数)個のスピン状態数が縮退することを述べた[15,16]。これはボルツマンの式から明らかのように、大きなエントロピーを稼ぎ、自由エネルギーを低下させる。また、300K 以下では短距離スピン秩序が形成されることが報告されているため、300K 以下の安定相である  $R_B$  相ではスピンゆらぎによるエントロピーの利得が生じ、自由エネルギーが低下していると考えられる。つまり、磁場が印加されていない  $H=0$  の状態では、 $R_A$  相よりも  $R_B$  相の方が安定であると考えられる。また、図 5.10(a)の超格子点強度と  $c_h$  軸長の温度依存性が示すように、仮定した  $R_A$  相と  $R_B$  相は以下のような特徴を持つ。

- $R_A$  相 :  $c_h$  軸長が短い、準長距離の電荷秩序相。
- $R_B$  相 : 短距離スピン秩序が発達した、 $c_h$  軸長が長い、長距離の電荷秩序相。

そのため、 $c_h$  軸の格子歪み量を相を特徴づける秩序変数(C)としておくと、図 5.10(b)の青の曲線のように、 $c_h$  軸の格子歪み量の関数として自由エネルギーを考えることができる。

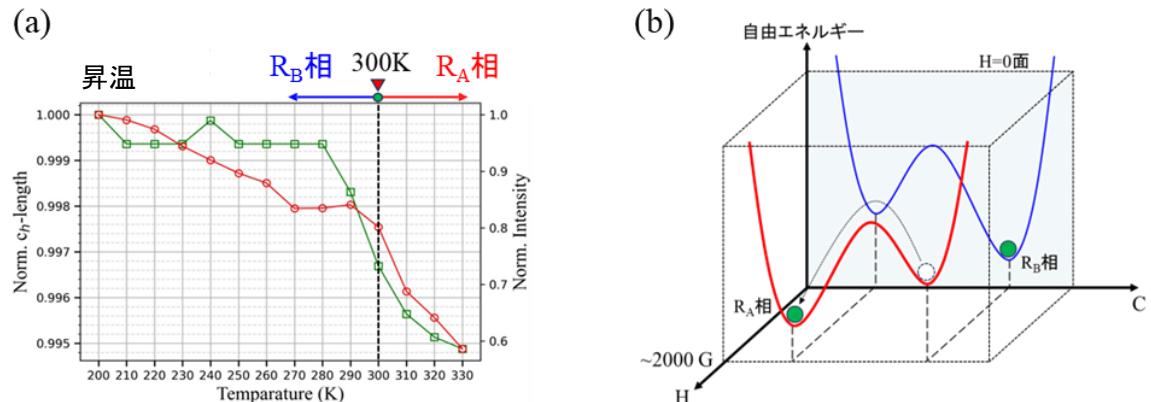


図 5.10 (a) 超格子点強度と  $c_h$  軸長の温度依存性(昇温), (b) 室温における  $c_h$  軸の格子歪み量を秩序変数とする自由エネルギーの磁場依存性概念図

次に、この系に対して磁場  $H=2000G$  をかけた時を考える。この時、 $R_B$  相の短距離スピン秩序が持つスピン揺らぎは、磁場によって抑制されるはずである。その結果、 $R_A$  相と  $R_B$  相の自由エネルギー値の逆転が起こり、磁場印加中では  $R_A$  相が安定状態になるとえた。よって、磁場印加中に  $R_B$  相から  $R_A$  相への相転移がおこり、それに伴って  $c_h$  軸長が縮むと考えた。更にこの相

転移速度は熱励起で記述されるため、 $c_h$  軸長歪みに時間依存性が生じた理由も説明できる。他にも、磁場印加後に残留磁歪が残った原因是、 $R_A$  相に状態が偏った  $R_A$  相,  $R_B$  相の 2 相共存状態で説明できる。

また、図 5.10(a) より  $R_A$  相は準長距離電荷秩序相であるため、磁場印加によって  $R_A$  相へ転移した場合、電荷秩序体積が減少するはずである。実際に図 4.18(b) では、磁場で超格子点強度の総和は大きく減少していることがわかる。

以上のことより、電荷秩序の室温磁場応答と室温磁気歪み現象は、磁場印加に伴う  $R_B$  相から  $R_A$  相への構造相転移によって説明できると考えた。 $R_{1-x}Sr_xMnO_3$ (R=La,Nd など)においても類似の報告があり、このような磁場誘起構造相転移は、反強磁性と強磁性間の転移点など、相転移前後で磁化変化が大きくなりやすい 2 相の自由エネルギーが漸近している温度で起こりやすいことが報告されている[7,17,18]。

### 5.3.2 磁場下の異なるドメイン応答

本項では、図 4.18(b)の上図において $(1/3\ 1/3\ 11.5)_h$ ,  $(1/3\ 1/3\ 13.5)_h$  の強度は磁場印加に伴って減少し、 $(1/3\ 1/3\ 12.5)_h$  の強度のみが磁場で増大した理由について考える。図 5.11(a)は、YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の 1 つの極性ドメインに対して SH 光強度の磁場依存性を調べたものである[19]。磁場掃引の方向は  $+2000\text{G} \rightarrow -2000\text{G}$ (青),  $-2000\text{G} \rightarrow +2000\text{G}$ (赤)である。図 5.11(a)を見ると、約  $\pm 800\text{G}$  で SH 光強度が極大を持ち、その後大きく減少していることがわかる。これは、弱磁場(約 800G)で電荷秩序が大きく発達し、強磁場(2000G 近傍)では電荷秩序が崩壊していることを示唆する。この結果から、図 4.18(b)の磁場下 X 線測定において、試料の  $c_h$  軸方向に印可した磁場が不均一な可能性を考えた。仮に図 5.11(b)に示すような、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が持つ 3 つの電荷秩序ドメインの内、1 つのドメインのみに弱い磁場が印可されており、他 2 つのドメインに強い磁場が印可されているモデルを考えると、図 4.18(b)における電荷秩序ドメインの異なる磁場応答を説明できる。本測定で使用したネオジム磁石は直径が 8mm と小さく、試料と磁石の距離は 1.2mm 離れていた。そのため、X 線測定領域内における磁場の  $c_h$  軸成分の分布が不均一である可能性は十分考えられる。

また、図 5.11(a)の SHG 測定や図 4.18(b)の X 線測定の結果が示すように、磁場の大きさに依存した短距離スピン秩序の成長と消滅が、極性電荷秩序の発達に影響を与える可能性がある。

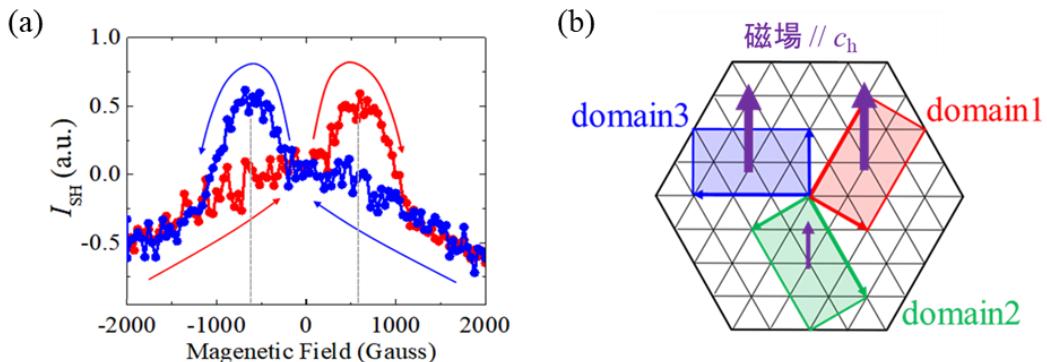


図 5.11 (a) SH 光強度の磁場依存性[19], (b) 考察した不均一な磁場モデル。超格子点強度の増大が観測された domain2 にのみ弱磁場が印可されており、domain2 の電荷秩序が発達すると考えた。ここで domain2 は $(1/3\ 1/3\ 12.5)_h$  に超格子反射を形成する電荷秩序ドメインであると定義している。

## 参考文献

- [1] N.Inoue, refer from Master's thesis., 2022, Okayama univ.
- [2] 狩野 旬, 日本物理学会, 2011, 領域 8, 『三角格子鉄複電荷酸化物  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ の比熱異常』 .
- [3] T. Nagata, Y. Fukada, M. Kawai, J. Kano, T. Kambe, E. Dudzik, R. Feyerherm, P. E. Janolin, J. M. Kiat, and N. Ikeda, *Ferroelectrics*, **442**, 45-49 (2013).
- [4] K. Fujiwara, Y. Fukada, Y. Okuda, R. Seimiya, N. Ikeda, K. Yokoyama, H. Yu, S. Koshihara, and Y. Okimoto, *Sci. Rep.* **11**, 4277(2021).
- [5] H. L Williamson, T. Muellera , M. Angsta , G. Balakrishnan, *Journal of Crystal Growth* **475**, 44-48(2017)
- [6] 藤原 考将, 日本物理学会, 2019, 領域 10, 『化学当量的な  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ の短距離磁気秩序に関する新たな格子歪転移 』
- [7] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo and Y. Tokura: *Science* **270**, 961 (1995).
- [8] T. Terai, T. Sasaki, T. Kakeshita, T. Fukuda, T. Saburi, H. Kitagawa, K. Kindo and M. Honda, *Phys. Rev. B* **61**, 3488-3493 (2000).
- [9] J. Schlappa, C. Schu"bler-Langeheine, C. F. Chang, H. Ott, A. Tanaka, Z. Hu, M. W. Haverkort, E. Schierle, E. Weschke, G. Kaindl, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 026406 (2008).
- [10] I. Leonov, A. N. Yaresko, V. N. Antonov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. Lett.* **93**(14), 146404 (2004).
- [11] A. M. Mulders, S. M. Lawrence, U. Staub, M. Garcia-Fernandez, V. Scagnoli, C. Mazzoli, E. Pomjakushina, K. Conder, and Y. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 077602 (2009).
- [12] T. Omura, T. Ishikawa, Y. Ishitsuka, and T. Katsufuji, *Phys. Rev. B* **86**, 054436 (2012).
- [13] Takuro Katsufuji, Sang-Wook Cheong, Shigeo Mori, and Cheng-Hsuan Chen, *Journal of the Physical Society of Japan*, **68**(4), 1090-1093 (1999).
- [14] 久保 健, 田中 秀数 著, 『磁性I』, 株式会社朝倉書店, p.65, 85 (2017).
- [15] M. Naka, A. Nagano, and S. Ishihara, *Phys. Rev. B* **77**, 224441 (2008).
- [16] 石原 純夫, 那須 讓治 著, 日本物理学会誌, **64**, 540-544 (2009).
- [17] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima and Y. Tokura, *Nature* **373**, 407 (1995).
- [18] 十倉 好紀, 応用物理 **65**, 第 3 号 (1996).
- [19] Yu, H., Okimoto, Y., Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, Unpublished work (2023).

# 第6章 総括

本研究では、電子型強誘電体の候補物質である  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ を取り上げ、主に X 線を用いて電場・磁場・温度変化による電荷秩序ドメインの発達を調べた。X 線測定は逆格子点の強度や半値幅、回折角などから電荷秩序の発達の様子や格子長の変化などを議論できるため有用である。本章では、3つの現象の研究により得られた結果についてまとめる。

## 1. パルス電場 X 線回折測定

近年、SHG 測定によってこの物質の電荷秩序状態における自発分極の存在が証明され、電場による電気分極の制御が期待されている。しかし直流電場を利用した X 線測定では、主にジュール熱の発生が原因で電荷秩序が融解することが報告された。そこで本研究では、ジュール効果の抑制を期待できるパルス電場を用いて、放射光測定による極性電荷秩序ドメイン比の変化を観察した。その結果、ある 1 つの極性ドメインのみを発達させることに成功した。さらに、条件を変えた測定においても同様の結果が見られ再現性を取ることができた。

また、SHG 測定においても放射光測定に整合する SH 光強度変化が得られた。これらの結果から、パルス電場によって極性電荷秩序ドメインと分極の制御が可能であることがわかった。

## 2. 温度変化 X 線回折測定

300K 付近では比熱異常が観測されており、電荷秩序・磁気秩序だけでなく、軌道秩序や格子歪みも発生しているのではないかと推測されているが、この大きな比熱異常が何に由来しているのか、はっきりとした答えは出ていなかった。そこで本研究では、300K 付近の電荷秩序や格子の振る舞いを X 線測定により調べ、同時に面内抵抗値も調べた。その結果、 $c_h$  軸方向への急激な電荷秩序の発達に強く結合した、 $c_h$  軸格子長の負の熱膨張と抵抗値の不連続な上昇が観測された。さらに、300K 付近で電荷秩序と抵抗値の温度ヒステリシスが見られた。この結果から、300K の転移は 1 次相転移であると結論した。

## 3. 磁場下 X 線回折測定

この物質における誘電性と磁性は、W-layer 内に存在する 3d 電子の電荷秩序・磁気秩序によって発現する。そのため、誘電性と磁性には強い結合があると考えられ、磁気転移点以下の電気磁気効果が注目された。しかし近年、中性子回折実験により磁気転移点から 300K 付近にかけて発達する短距離スピノン秩序が見つかった。そこで、本研究では室温下における電気磁気効果の観測に必要と思われる、磁場の効果を調べた。電場の効果は上記 1 で明らかにした。その結果、磁場を加えると 3 種類の極性電荷秩序ドメインの内、1 種類のドメインのみ発達することを見出した。これは、不均一な磁場分布があるとすれば理解できる。一方

で、磁場により X 線侵入範囲内にある電荷秩序体積の総和は減少した。これは室温磁場で電気抵抗が下がる様子と整合している。また、磁場印加に伴って基本格子の  $c_h$  軸長が約 0.3% も縮むことがわかった。これは、300K で起きると考えた 1 次相転移が関与している可能性があり、磁場による自由エネルギーの変化に起因した磁場誘起の構造相転移に由来するというモデルを提案した。

# 第7章 付録

## 7.1 パルス電場下-放射光4軸X線回折

第4章の4.1.1項において、示しきれなかったデータについてまとめた。

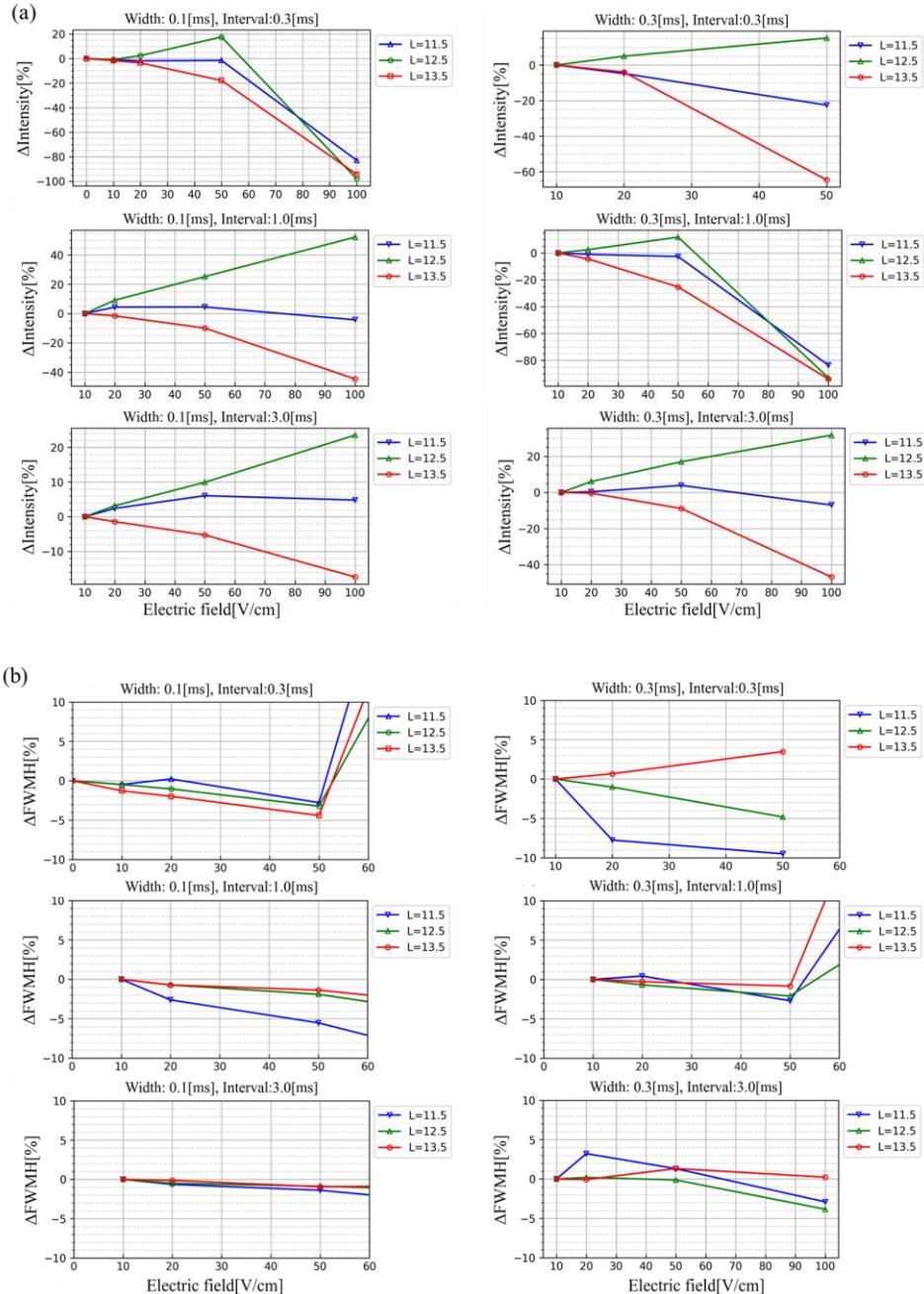


図 7.1 超格子点の(a)強度、(b)半値幅のパルス電場依存性

第3章で示した domain2 由来の超格子点強度のみが増加し、それに伴って domain1 がほぼ同じ割合で減少した。また、半値幅は電場印加に伴い減少する傾向がある。これは、電場によって面内方向の電荷秩序が発達したことを示唆する。続いて、これらパルス条件に対して、K型熱電対を利用した温度測定を行ったので、図 7.2 に示す。図 7.1(a)において超格子点強度が大きくな

減少した、幅 0.3ms, 間隔 1.0ms, 電場 100V/cm と幅 0.1ms, 間隔 0.3ms, 電場 100V/cm の条件において顕著な試料温度の上昇が見られた。しかし、電荷秩序転移点は 400K であるため、ジュール効果のみではこの強度減少を説明できない。そのため、上記の条件ではジュール効果と非線形伝導効果両方の影響が見えていると推測される。

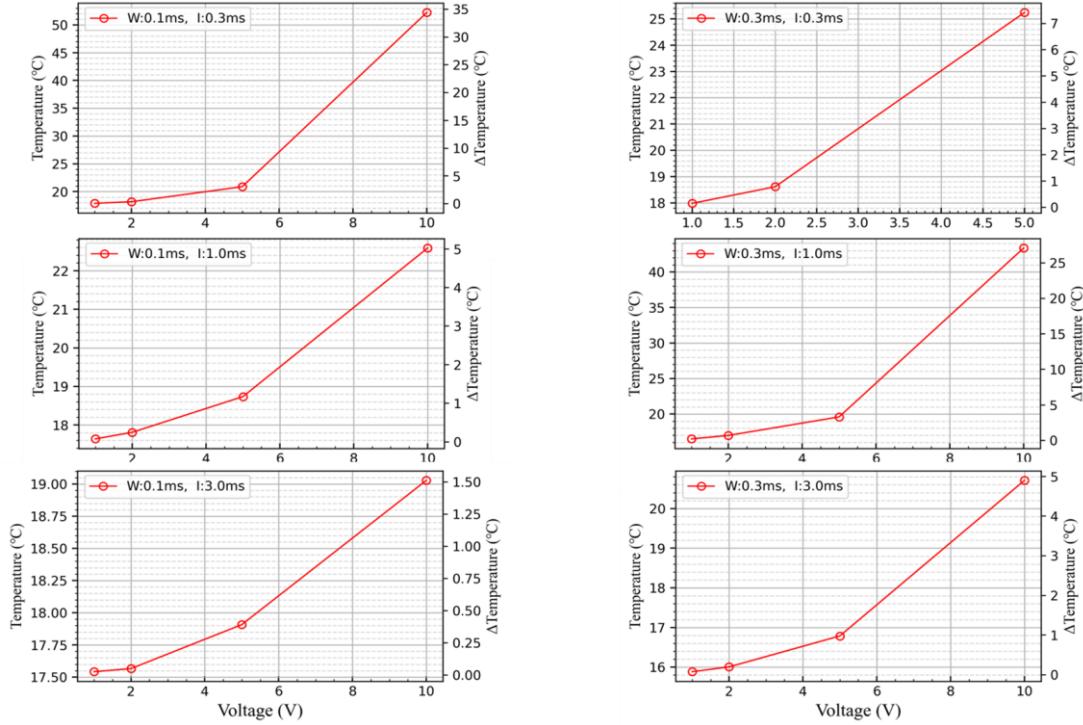


図 7.2 試料温度の電圧依存性

## 7.2 超格子反射の X 線 Mesh 測定

RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の超格子反射には第 4 章の図 4.18(a)で示すような、2 つの非整合反射が見られる。この分裂方向の詳細を調べるために X 線 Mesh 測定を行った。測定は淡江大学物理系の杜昭宏グループによって行われた。測定は室温下で Cu-Kα 線光源を使用して行われ、回折計には 4 軸回折計を用いた。また H と K のサンプリング幅は [0.0016]<sub>h</sub> で L 方向は [0.02]<sub>h</sub> である。LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単結晶を用いた、(0015)<sub>h</sub>, (1115)<sub>h</sub>, (0117)<sub>h</sub> の基本格子反射と超格子反射の H-K, H-L, K-L 2D-Mesh 測定の結果を図 7.3, 図 7.4 に示す。また、図 7.4 の超格子反射に対して 3D-Mesh 測定を行ったので、その結果を図 7.5 に示す。図 7.3 で示すように K 方向と L 方向の間に伸びた基本格子反射が観測された。単結晶の基本格子反射において半値幅の広がりは結晶の歪みを示すため、測定した結晶は室温下で K 方向と L 方向に歪みを持つと推測される。また、図 7.4 の超格子反射に関しても基本格子の歪みを引き継いでいることがわかる。更に、図 7.6 の振動写真と分裂方向が一致した非整合反射が観測された。この反射が Cu-Kα1, Kα2 由来ではないことは確かめている。このような、非整合反射は原子配列の位相が逆転した逆位相領域が形成されることで出現することが知られている[1]。それは位相の異なるドメイン同士が隣り合って存在し、それらが周期性を持って配列すると、両区から散乱された X 線がちょうど逆格子点の位置で打ち消し合い、その

近傍に 2 つの極大を持った反射が形成されるからである[2]。図 7.4~7.6 で示した超格子反射は主に  $[00L]_h$  方向に分裂している。そのため、電荷秩序領域の逆位相配列により生じるとされる逆位相境界は、 $[00L]_h$  成分を含む面に存在すると考えられる[3]。

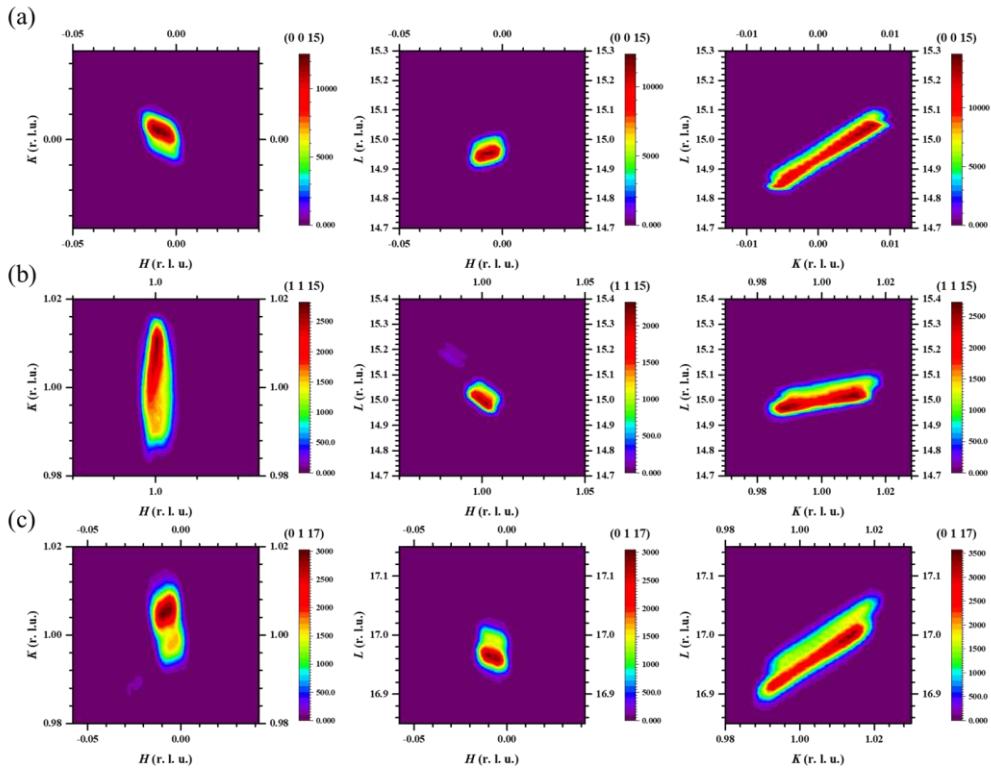


図 7.3 (a)  $(0\ 0\ 15)_h$ 、(b)  $(1\ 1\ 15)_h$ 、(c)  $(0\ 1\ 17)_h$  の 2D-Mesh 測定

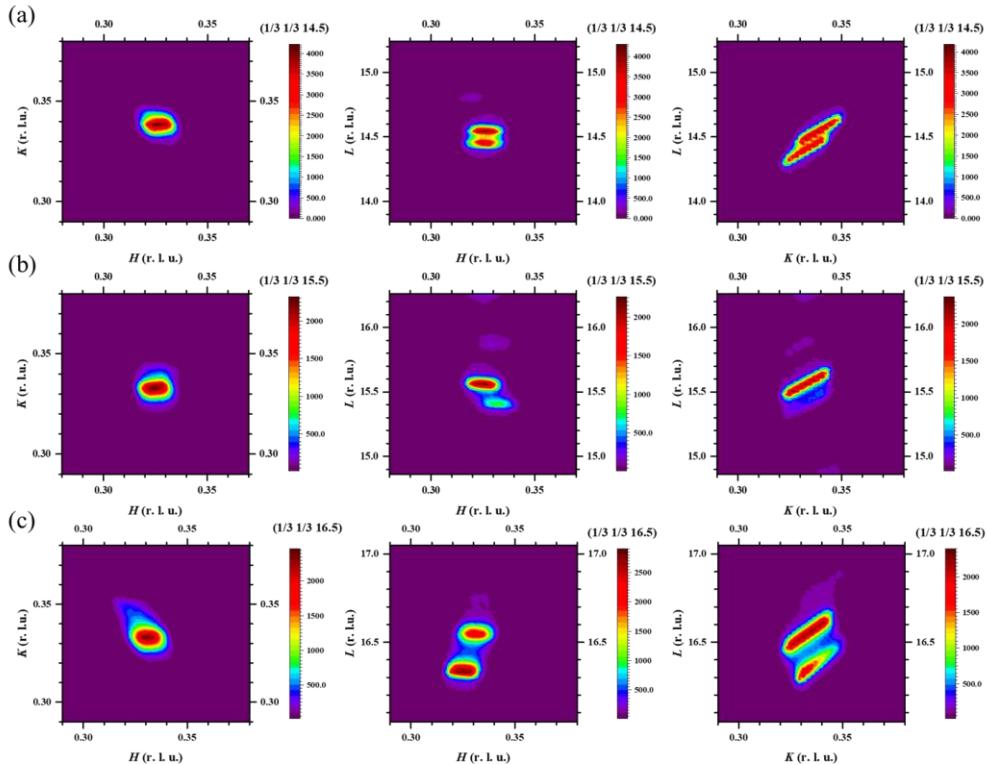


図 7.4 (a)  $(1/3\ 1/3\ 14.5)_h$ 、(b)  $(1/3\ 1/3\ 15.5)_h$ 、(c)  $(1/3\ 1/3\ 16.5)_h$  の 2D-Mesh 測定

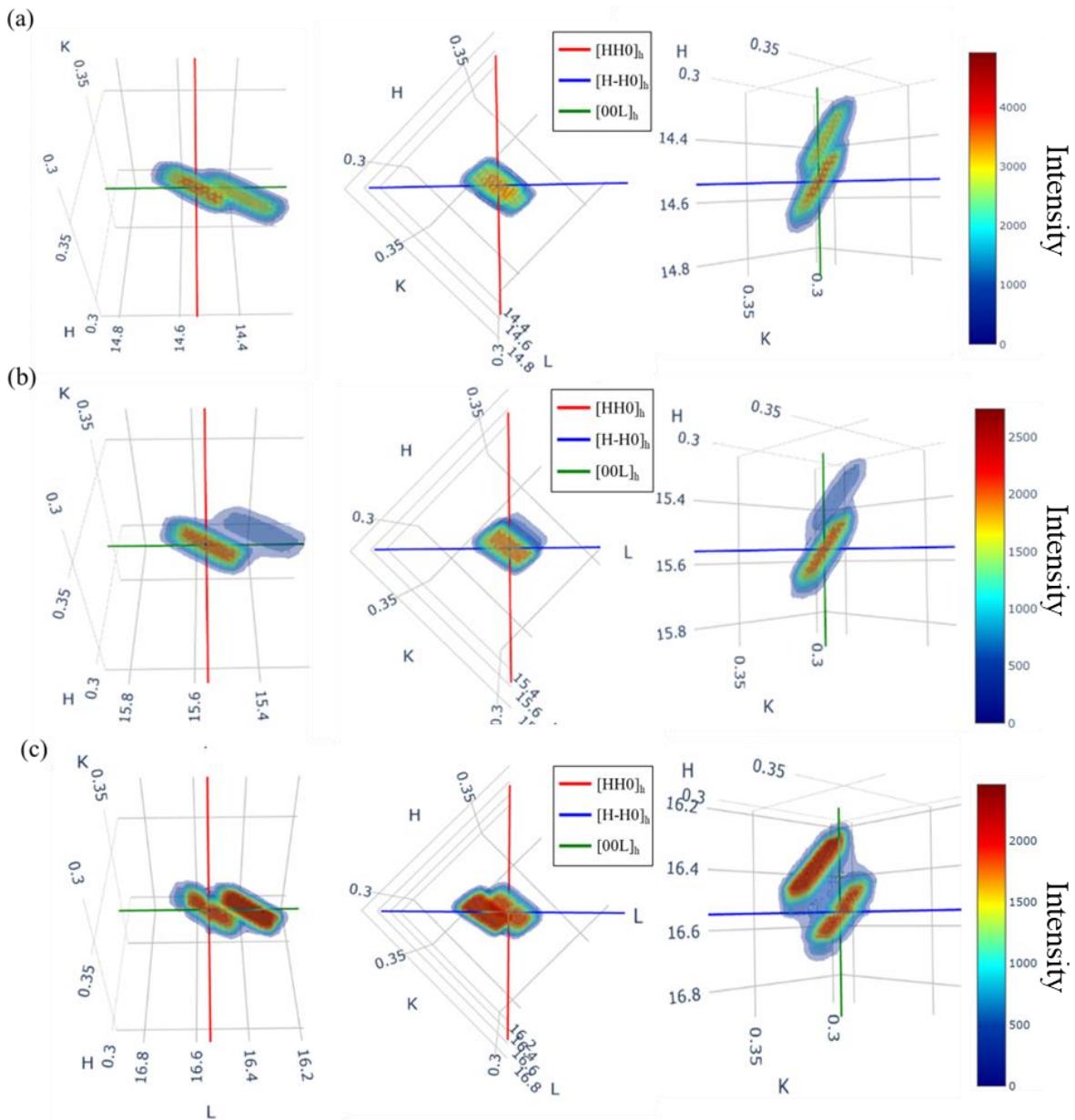


図 7.5 (a)  $(1/3\ 1/3\ 14.5)_h$ 、(b)  $(1/3\ 1/3\ 15.5)_h$ 、(c)  $(1/3\ 1/3\ 16.5)_h$  の 3D-Mesh 測定

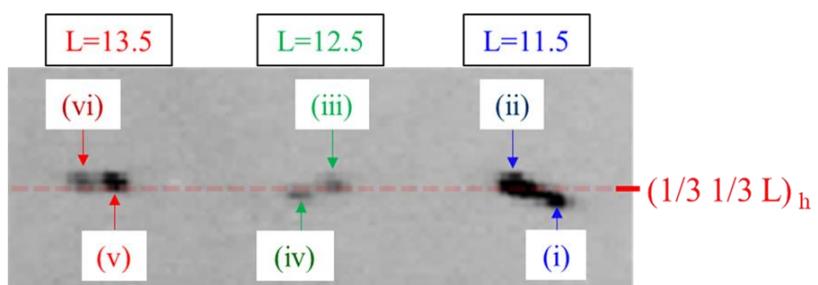


図 7.6  $(HH0)_h$ - $(00L)_h$  面の振動写真結果(図 4.18(a)の再掲)。指数は異なるが出現規則から、 $L=11.5 \rightarrow L=14.5$ 、 $L=12.5 \rightarrow L=15.5$ 、 $L=13.5 \rightarrow L=16.5$  に対応する。図 7.5 と同様の分裂方向を持つことがわかる。

### 7.3 非整合反射の出現機構

前項では、逆位相ドメインの形成により出現する非整合反射を説明した。しかし、非整合反射の出現機構は別にあるので、本項ではそれについて紹介し、 $\text{RFe}_2\text{O}_4$ との関連性について考える。 $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型の層状マンガン酸化物では電荷軌道整列によって、衛星反射が出現すると報告されている[4-5]。図 7.7(a)に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ( $x=2/3$ )の電荷秩序転移温度以下である 80K 付近において、[110]方向に 2 対の衛星反射が出現する様子を示している[4]。

超格子反射から得られた実空間の高分解能電子顕微鏡像は図 7.7(b)のようになる。図の白い縞模様は、超格子干渉縞を示しており、この間隔は衛星反射の分裂幅と相関がある。さらに、この間隔と同じ周期を持つ正弦波的な横波の原子変位が形成されている。つまり、格子変位が周期性を持って超格子を形成し、超格子干渉縞をつくり出している。この観察結果に基づいて復元された超格子モデルは図 7.7(c)のようになる。この図では、衛星反射の分裂方向に対し垂直な方向に、正弦波的な格子歪みが誘起されている。さらに、格子歪みはヤーンテラー効果に起因するものであるため、軌道秩序も形成される。つまり、衛星反射は軌道秩序に伴う、周期的な格子歪み(格子変調)が原因で形成される可能性がある。また、この衛星反射強度は格子変調の振幅が大きくなるほど増加することがシュミレーションによって報告されている[6]。

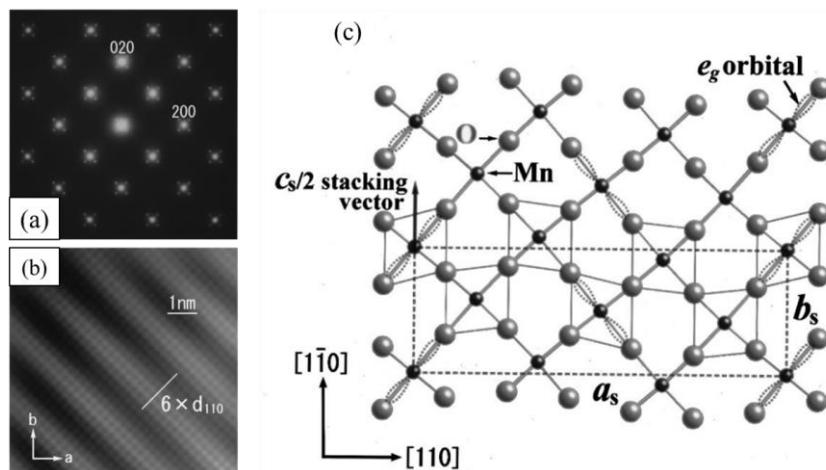


図 7.7  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ( $x=2/3$ )の電子線回折像[4]。(a)[110]<sub>h</sub> 方向の衛星反射、(b) 超格子反射から得た高分解能電子顕微鏡像、(c) 復元された超格子構造モデル

$\text{YbFe}_2\text{O}_4$ において、 $[\text{HH}0]_h$  方向に分裂する衛星反射が報告されている。この衛星反射強度の温度依存性は図 7.8(a)のようになる[6]。また、今回粉末 XRD 測定によって得られた  $c_h$  軸長の温度依存性は図 7.8(b)のようになる。衛星反射強度と  $c_h$  軸長の温度依存性の振る舞いは非常に一致しており、格子が歪むほど衛星反射強度が強くなっていることがわかる。つまり上記のように、 $[\text{HH}0]_h$  方向の衛星反射は周期的な格子変調が引き起こしたものである可能性が考えられる。ただし、格子変位に軌道秩序が関与しているかどうかには実験データが不足している。

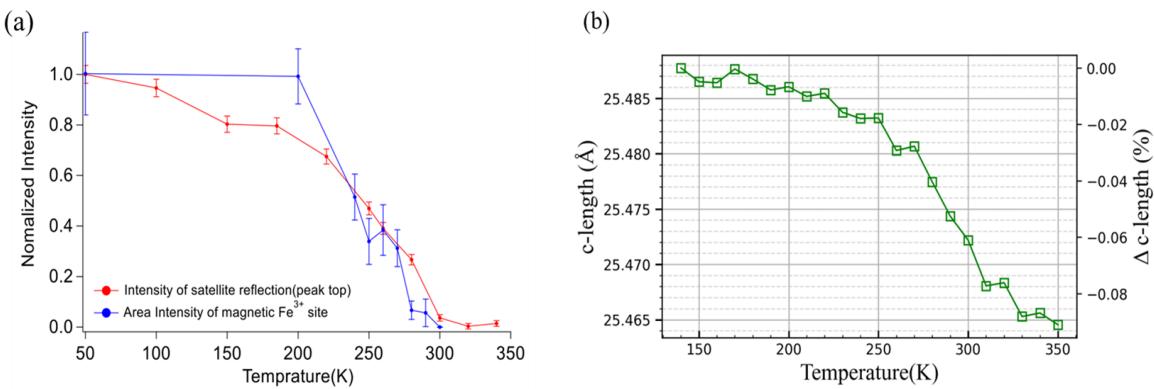


図 7.8 (a)中性子回折による[HH0]<sub>h</sub>方向の衛星反射強度(赤線)[6]、(b)粉末 XRD による  $c_h$  軸格子長の温度依存性

また、今回の Cu-K $\alpha$  線源を用いた振動写真による測定では、[HH0]<sub>h</sub> 方向に分裂した衛星反射は観測されず、[00L]<sub>h</sub> 方向に分裂した反射のみが観測された。Cu-K $\alpha$  線源ではバックグラウンドの影響が顕著であり、[HH0]<sub>h</sub> 衛星反射強度は室温では弱いため観測できなかったと推測した。また、[00L]<sub>h</sub> 方向の衛星反射強度は格子歪転移(300K)付近でも強いため、[HH0]<sub>h</sub> の衛星反射と別の機構で生じた反射であると考えられる。

## 参考文献

- [1] 進藤 大輔, 平賀 賢二 共著, 『材料評価のための高分解能電子顕微鏡法』, p.105-108 (1996).
- [2] 仁田 勇 監, 『X 線結晶学 下』, 丸善株式会社, p.733 (1965).
- [3] Y. Yamada, S. Nohdo, and N. Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn. **66**(12), 3733-3736(1997).
- [4] T. Nagai, T. Kimura, A. Yamazaki, T. Asaka, K. Kimoto, Y. Tokura and Y. Matsui, Phys. Rev. B **65**, 060405 (R) (2002).
- [5] T. Nagai, T. Kimura, A. Yamazaki, Y. Tomioka, K. Kimoto, Y. Tokura, and Y. Matsui Phys. Rev. B **68**, 092405 (2003).
- [6] K.Fujiwara, refer from Doctor's dissertation., 2019, Okayama univ.

## 謝辞

本研究は、多くの方々のご協力とご助言により成り立ちました。この場をお借りして感謝の意を示します。

指導教官である池田直教授には、院からの編入学でしたが快く歓迎していただき、さらに研究活動を通して様々な経験をさせていただきました。Spring-8 夏の学校や放射光施設での実験、学会での発表など修士課程で得た経験は今後の人生において、とても重要になると想っています。また、自分の考えや意見に対してもよく賛同してくださり、自発的に研究に取り組むことができました。心より感謝いたします。

同研究室の神戸高志准教授には、学生実験や研究を進めるにあたって度々助言をいただき、気にかけてくださいました。心より感謝いたします。

同大学自然生命科学研究支援センターの堀金和正准教授には、何度も X 線装置の使用方法を教わりました。また、研究内容にも興味を持ってくださり、測定に際してご助言とご協力をいただきました。心より感謝いたします。

同大学工学部化学生命系無機材料研究室の藤井達生教授、近藤亮太氏には、研究に関してご助言をいただきました。また、酸化鉄の合成に際し実験器具や試薬を快く使用させていただきましたことを心より感謝いたします。

同大学工学部化学生命系無機材料研究室の狩野旬准教授には、研究に関してご助言をいただきました。また、室温磁場効果を見る際に測定にご協力をいただきましたことを心より感謝いたします。

同大学工学部化学生命系無機材料研究室の那須美沙都氏、藤井憂羽葉氏、藤永葉名氏、大若亜美氏には、放射光実験において測定のご協力をさせていただきました。心より感謝いたします。

同研究室の先輩である金田美優氏には、研究室の備品購入や管理など何度もご対応いただき、大変助かりました。また研究以外でも、就職活動などのアドバイスをいただきました。心より感謝いたします。

同研究室の先輩である高木裕介氏には、何度も研究に関する議論をしていただきました。また、よく食事に誘ってくださり楽しい思い出をつくることができました。心より感謝いたします。

同研究室の先輩である井上直希氏には、電場印加 X 線実験に関するのを多く教わりました。また、日頃からの多くの議論を通して研究に関する理解を深めることができ、とても楽しい思い出となりました。心より感謝いたします。

同研究室の先輩である西田銀一氏には、単結晶育成に関するのを多く教わりました。また、研究室の備品管理・装置管理を率先して行っていただいたおかげで、実験を何不自由なく行うことができました。心より感謝いたします。

同研究室研究員の藤堂早苗氏には、研究室の管理や共同研究のご対応などをしていただきました。また、気さくにお声がけいただき、短い期間でしたが良い思い出を作ることができました。心より感謝いたします。

同研究室の後輩である朴規相氏、矢野優太氏、森みなみ氏には、放射光実験や研究室での生活を通して大変お世話になりました。心より感謝いたします。また、朴くんと矢野くんは修士課程での研究を、森さんは教師としてこれからも頑張ってください。応援しております。

また同大学の後輩である塩見透真氏には、学生実験の TA を引き継いでいただきました。心より感謝いたします。これからも学生実験 TA と研究活動を頑張ってください。応援しております。

理学部付属工場の小原憲義氏には、実験治具の作製においてご協力いただきました。また、研究の気分転換にコーヒー雑談会に度々ご招待していただき、美味しいコーヒーやチョコレートをいただきました。心より感謝いたします。

同研究室秘書の船曳孝子氏には事務関係で大変お世話になりました。そのため、放射光実験や研究発表にあたって事務手続きの心配をすることなく、研究に専念することができました。心より感謝いたします。

同大学物理学科事務の小枝菜穂子氏には事務や就活関連で大変お世話になりました。心より感謝いたします。

東京工業大学理学院化学系 腰原・沖本研究室の沖本洋一准教授には、研究に関する多くのご助言と、放射光実験の際に何度もご支援いただきました。心より感謝いたします。

東京工業大学理学院化学系 腰原・沖本研究室の于洪武氏には、SHG 測定をしていただきました。また、SHG 測定の結果から新たな興味を持つことが多く、本研究において SHG 実験の結果や発表を多く参考にさせていただきました。また、Y の結晶作製を通して岡山大学にご訪問いただくことが多く、研究活動以外でも大変お世話になりました。心より感謝いたします。

量子科学技術研究開発機構の藤原孝将氏には、本研究に深く関わる質問を何度もさせていただき、その度に快くお答えいただきました。また、藤原さんの実験へのフットワークはとても見習うべきところがあり、感銘を受けました。本研究においても、数々の実験結果を参考にさせていただきました。心より感謝いたします。

日本原子力研究開発機構の深田幸正氏には、度々実験データのご相談をさせていただき、特に解析法に関するご意見やご助言を多くいただきました。深田さんの考察はとても興味深く、実験データの解析や考察の大切さを教わりました。また、研究以外でもコーヒーの入れ方を教わったり、食事に行ったりと楽しい時間を過ごさせていただきました。心より感謝いたします。

三恵技研株式会社 技術センター先行技術研究室の榎本貴允氏には、就職活動や研究についてよく相談させていただきました。心より感謝いたします。

高エネルギー加速器研究機構の深谷亮氏、中尾裕則氏、奥山大輔氏には、放射光実験を行うにあたり、大変多くのご協力とご助言をいただきました。そのお力添えのおかげで、4 軸回折計の動かし方をよく理解することができました。心より感謝いたします。

淡江大学物理系の学生たちには、2ヶ月の間岡山大学に滞在していただき、研究や研究以外のイベントを通してとても楽しい思い出をつくることができました。また、博士課程学生の梁喻惠氏には超格子点の3D スキャンを行っていただきました。心より感謝いたします。

最後に、大学院進学にあたって何不自由なく生活を送れるよう、様々な面で支援してくれた家族に、心より感謝いたします。