

氏名	古林 宏之
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博乙第4474号
学位授与の日付	平成29年 3月24日
学位授与の要件	博士の論文提出者 (学位規則第4条第2項該当)
学位論文の題目	鉄当量性を制御した $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ ナノ粒子の秩序と緩和
論文審査委員	教授 池田 直 教授 野上 由夫 教授 岡田 耕三

### 学位論文内容の要旨

$\text{RFe}_2\text{O}_4$  ( $R =$  主に希土類) はフラストレーションを駆動力とする新規なマルチフェロイック材料である。 $\text{RFe}_2\text{O}_4$ の特異な電磁気物性の特徴として、次の2点が挙げられる。①複数ではあるが有限数の相互作用の競合により、3倍周期の秩序相が実現している。②起源は不明であるが、遅いゆらぎ(グラス性)の報告があり、ドメインが存在し秩序長さは短い。この特徴は、 $\text{RFe}_2\text{O}_4$ はグラス性と秩序状態が共存する状態が実現していることを示唆する。このように相反する状態が同時に実現する材料は今までにはなく、 $\text{RFe}_2\text{O}_4$ は今までのカテゴリーには入らない新しい系である可能性がある。本研究の狙いは、有限個の相互作用が競合する系にある $\text{RFe}_2\text{O}_4$ の秩序発達と不純物効果を調査することで、 $\text{RFe}_2\text{O}_4$ のグラス性と秩序状態の共存状態の特性を理解することである。この狙いを達成するために、不純物を系統的に導入したナノスケールの単相サンプルを製作し、電磁気的物性の評価を行った。不純物は $\text{RFe}_2\text{O}_4$ のマルチフェロイック性を担うFe-O層への直接的アプローチを目的としてFe当量性を制御することで導入した。また、 $\text{RFe}_2\text{O}_4$ のドメインサイズは100nm程度であることが先行研究で提示されている。そのため、サンプルをナノスケール化することで、ドメイン間の相互作用を切って、系の本質を捉えることを狙った。 $R$ として、報告の多いLuより原子半径が小さく、チャージバランスの崩壊を生じやすいと考えられるYbを採用した。

ナノスケールの $\text{RFe}_2\text{O}_4$ 粒子はこれまで合成された事例がないため、様々な合成方法を検討した。その結果、腐食合成法によって前駆体を合成し、それを熱処理することで $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Fe}/\text{Yb} = 2.00, 2.02, 2.04$ ) 単相粒子を獲得した。得られた単相サンプルのXRDスペクトルをリートベルト解析した結果、 $\text{Fe}/\text{Yb}$ 比の増大に伴って格子軸長が線形に変化したことからFe当量性が系統的に制御されたことが示された。また、 $\text{Fe}/\text{Yb}$ 比の増大に伴って格子体積が減少したことから、Yb欠損が生じていると考えられる。酸素量はTg/DTAを用いて評価し、ストイキオメトリ組成であった。

熱残留磁化、エイジング過程の結果から、 $\text{Fe}/\text{Yb} = 2.00$ の時は様々なサイズのドメインが存在しているが、 $\text{Fe}/\text{Yb}$ 比増大に伴ってドメインが成長し、ドメインサイズが画一化されていくことが示された。この描像は $T_{LT}$ (電荷と磁化のfluctuationが停止する温度)付近でも示され、同程度のサイズのドメインが同時に凍結する様子を表す磁化の異常が $\text{Fe}/\text{Yb}$ 比が大きい試料ほど顕著に現れた。本物質は $T_g$ 以下でスピングラス転移するという主張があるが、磁化過程から $T_g$ 以下の相はフェリ磁相であることが示された。但し、 $T_g$ 以下の相はグラス性があった。交流磁化測定から $\text{Fe}/\text{Yb}$ 比の増大に伴ってグラス性が失われ、フェリ性が強くなる描像が観測された。電子線回折実験からは $h/3k/30$ の逆格子点にdiffuse streaksが観測された一方で、 $\text{Fe}/\text{Yb}$ 比増大に伴ってdiffuse streaks内にスポットが出現した。これにより、 $\text{Fe}/\text{Yb}$ 比の増大に伴って電荷秩序も発達していることが示された。

以上から、有限個の相互作用がある系に不純物を導入した場合、不純物によって相関が切れるため一般的な系では秩序長さが短くなるが、 $\text{RFe}_2\text{O}_4$ の場合は、不純物がピンとなってドメイン同士を繋げ、秩序長さが長くなることがわかった。これは、有限個の相互作用が競合したフラストレーション系での新しいモデルの提示である。

## 論文審査結果の要旨

本学位論文は、希土類複電荷鉄酸化物  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ に見られる特異な磁気緩和現象をとりあげ、その起源にある、スピンや電荷間の競合現象とそれに起因する秩序発達と、磁気緩和現象の関連を詳細に解析したものである。

この材料は、極性な電荷秩序と磁性の共存があるため、新規性のあるマルチフェロ材料としての研究が進められている。一方、電荷秩序相や磁気秩序相では、秩序状態の時間変化、いわゆる緩和現象が報告されている。しかしながらここまで、この緩和現象については、本物質に内在するフラストレーション効果に起因するといった漠然とした解釈しか存在していなかった。

この研究は、そのフラストレーション効果の特性を詳細に明らかにするため、秩序相が持つ特異的な階層構造を制御することで新たな知見を得たものである。具体的には、この物質が持つ短距離秩序と長距離秩序の混在を整理するため、ナノ粒子合成に成功し、ドメインサイズの影響を排した所謂単ドメイン粒子の合成を行った。さらにドメイン構造生成のきっかけとなりうるイオン欠陥の制御を試み、Yb/Fe 比を制御したナノ粒子を系統的に合成することに成功している。

これらの試料の持つ磁気的な緩和現象の系統的整理から、イオン欠損が解消され秩序長さが大きくなることで、緩和の固有時間が早くなることを見出した。これらの成果を典型的なスピングラス系と対比し、いままでのガラス系の整理分類に当てはまらないことを明らかにした。この緩和現象の起源は、秩序相関が短距離になると、ドメイン間相互作用に起因するガラス性の発現であることが結論された。

これらの成果は、新規なナノ粒子合成技術の開発に成功したという側面を持つとともに、今後ガラス特性を表す物質群の緩和特性を評価する際の有力な指標となることが期待できる。