

博士論文

電子誘電体 YbFe_2O_4 の電荷秩序構造の決定と短距離
磁気秩序に関わる格子歪転移の発見

2019 年 3 月

藤原孝将

岡山大学自然科学研究科

目次

第 1 章 研究背景	1
1.1 電子の持つ自由度と物性	2
1.2 マルチフェロイクス	3
1.3 電子誘電体候補材料 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ と新規機構のマルチフェロイクス	6
1.4 本研究で明らかにしたこと	7
第 2 章 先行研究	9
2.1 物質の発見から電子誘電体として知られるまで	9
2.2 電荷秩序構造の議論	13
2.3 磁気秩序構造の議論	16
2.4 マルチフェロイクス	18
2.5 サンプル依存性	19
2.6 本章のまとめ	22
第 3 章 実験手法・実験結果	23
3.1 試料合成及び試料評価	23
3.1.1 試料合成	23
3.1.2 試料評価	24
3.1.2.1 粉末 X 線による評価	24
3.1.2.2 蛍光 X 線による評価	25
3.1.2.3 熱重量測定による評価	24
3.2 回折実験	28
3.2.1 単結晶 X 線回折	29
3.2.1.1 IP(イメージングプレート)による X 線振動写真測定	29
3.2.1.2 4 軸回折計による X 線	31
3.2.2 放射光 X 線による共鳴 X 線散乱	34
3.2.3 中性子回折実験	38
3.2.3.1 MOMBAT における 2 次元検出器を用いた広範囲スキャン	39
3.2.3.2 TAIPAN ビームラインにおける 3 軸回折	44

3.3 磁化測定	47
3.3.1 DC 磁化測定	47
3.3.2 交流帯磁率測定	48
3.4 誘電測定	50
3.4.1 焦電気電流測定	50
3.4.2 2重波法による D-E 曲線の測定	52
3.4.3 第二次高調波(SHG)の測定	55
3.4.4 圧電応答顕微鏡(PFM)による測定	58
3.5 比熱測定	60
3.6 メスバウアー分光測定	61
3.7 3章のまとめ	66
第4章 考察	67
4.1 化学当量性の効果について	67
4.2 スピングラスに関する議論	70
4.3 電荷秩序構造の議論	71
4.4 磁気秩序構造の議論	74
4.5 短距離スピン秩序が関与する格子の変調	76
4.6 4章のまとめ	79
第5章 まとめ	80
付録:放射光メスバウアー回折分光の開発	82
1 目的	82
2 先行研究	83
2.1 ^{57}Fe メスバウアー分光について	83
2.2 量子ビート法による放射光メスバウアー分光	83
2.3 核分光結晶を用いた放射光メスバウアー分光	85
2.4 Fe_3O_4 の構造	87
3. ^{57}Fe の移動式核分光器の開発	88
3.1 $^{57}\text{FeBO}_3$ の合成	88
3.2 移動式核分光器の開発	93
4 マグネタイトを用いた放射光メスバウアー回折分光の実証実験	98
5 まとめ・今後の方針	101
謝辞	102
参考文献	105

第 1 章 研究背景

物理学分野は素粒子物理学、原子核物理学、宇宙物理学と私達の暮らしている世界の大きさやエネルギーのスケールが極端に異なる系の分野と、比較的私達の世界に近い通常の物質の性質を探索していく凝縮系物理学に分けられる。現代では凝縮系物理学という表現よりは、物性物理学という呼び名が定着している。物性物理学は、原子の集合体である物質を理解する分野である。

身の回りに存在する材料は物性物理学の理論に基づいている。例えば C. キッテルの代表的な固体物理学の教科書では金属、半導体、誘電体、磁性体、超伝導体などの解説に多くのページを費やしている。[1] これらは現代物性科学の主要なテーマであり研究が続けられている。そしてこれらは物質中の原子核や電子の挙動から物質の性質を解明していく物理学分野である。

磁性体研究にこのような電子論が導入され始めたのは、20 世紀初頭、量子力学の成立かそれよりも早い時代からである。[2] 強誘電体で P-E ヒステリシスループの発見されたのもこれと同時期であった。しかし、自発分極の発生起源の説明はフォノンソフトニング現象が理解された後であり、それは 60 年代と磁性より遅くなった。その後 90 年代に、コーエンによる第一原理計算の導入により、 BaTiO_3 の共有結合軌道の説明の成功以降、電子論に立脚する研究が発展するようになった。[3] 同じ 90 年代には、高温超伝導現象の発見を契機として、電子間相互作用を多様に取り込むことで、イオン間相互作用を説明しようとする、電子相関効果によるモデル解釈が発展するようになった。[4]

この電子相関効果を考える手法は、超伝導体だけではなく、磁性体など多様な系に展開されている。この手法は、誘電性と磁性の相関した現象といった、古典物理学では相互関係の説明が困難な材料への適応にも成功している。

この研究でとりあげる RFe_2O_4 は、そのような電子間相互作用が、三角格子というフラストレーションを許す幾何条件において発生する。それゆえに多様な物性が現れる。この効果も、電子相関効果を前提して理解が進められてきた。70 年代の物質発見直後には、 Fe^{2+} , Fe^{3+} の電荷秩序化現象とそれに関連する電気伝導と磁性の関連が着目されていた。

この研究において電荷秩序構造が議論される中で、極性な電荷秩序配列により自発分極が発現する新たな原理での誘電性が議論されるようになった。

磁性、電気伝導、誘電性が相互に影響し合う物性は古典物理学では記述ができず、更には、最近注目されているマルチフェロイクス材料としても興味が持たれている。マルチフェロイック材料にはいくつかの種類が知られているがこの RFe_2O_4 は従来のものとは全く異なる原理でマルチフェロイクス材料になってい

ると期待されている。一方でこの電荷秩序構造は完全に決定できておらず反論についてもいくつか存在していた。特にこの論文で述べるように、この材料は試料合成方法による依存性が強いと議論が混乱していた。

本研究ではサンプル依存性を抑えるために精密な化学分析によって化学当量性の良い YbFe_2O_4 の単結晶を合成することから始めた。この結晶を用いてこの物質の本質的な磁性、誘電性の性質を観測し、その物性の要因である電荷秩序構造とそのスピン秩序構造を X 線及び中性子を使い観測した。これらの結果から自発的な電気分極を観測し、それが極性な電荷秩序によって起こっているものであると結論づけた。更に室温付近に相転移があり、これが部分秩序した Fe^{3+} の短距離磁気秩序による格子歪であることを明らかにした。

この材料の物性をこれから議論していく上で電子の電荷・スピン・軌道の自由度が重要になってくる。このために本節では研究背景として電子自由度と物性、従来のマルチフェロイクス、電子誘電体 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ について述べた後本研究でどのようなことがわかったのか概要を述べる。

1.1 電子の持つ自由度と物性

固体中の電子は長距離力であるクーロン力を互いに及ぼし合いながら運動しており、バンド幅の広い金属中の電子はクーロン相互作用を摂動として取り込んだフェルミ液体理論により記述される。この理論を軸として考えられた固体電子論は多くの金属・半導体・絶縁体をうまく説明しており、現代の電子デバイス開発等の基礎になっている。

ところがクーロン相互作用が大きくなると他の電子からのクーロン相互作用を一体問題として解くのが困難になる。このような系は強相関電子系と呼ばれ通常の金属、絶縁体、半導体と違う特異な物性が現れることが知られている。高温超伝導、巨大磁気抵抗、量子ホール効果などが例として挙げられる。これらの研究から強相関電子系において強く相関した電子の持つ自由度の秩序状態や自由度感の結合状態が物性を支配し、電子の自由度の秩序状態は物性を理解する上で非常に重要になる。強相関電子系における電子の自由度とは、「軌道」・「スピン」・「電荷」の 3 つの自由度である。この電子自由度の構造を決定することは強相関電子系の物性の理解において重要である[5]。

電荷・スピン軌道の自由度の秩序状態は温度、圧力、電磁場などを変化させることにより他の秩序状態あるいは無秩序状態に相転移させることができる。この秩序状態が変化することで現れる物性は全く変わったものになってしまうことがある。例えばモット絶縁体の金属・絶縁体転移のように金属から絶縁体に相転移したり、強磁性・反強磁性の転移が存在したりする。

またこれらの相転移の前後では電気抵抗や磁化などが外場に対して劇的な変

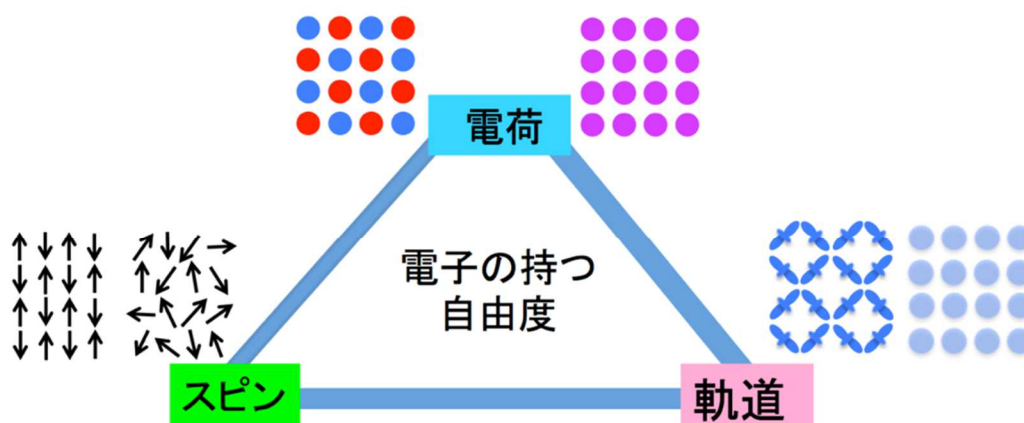


図 1-1 電子のもつ自由度(電荷・スピン・軌道)の秩序状態・無秩序状態の概念図

化をすることがある。このような場合わずかに外場を変化させるだけで巨大な電気・磁気的な応答が得られることからこの巨大応答を利用した電子デバイスの開発が進められている。

1.2 マルチフェロイクス

マルチフェロイクスとは強誘電性、強磁性、強弾性のいずれかの性質を 2 つ以上併せ持ち、これらの性質が相互に影響し合う物質系である。より狭義には強磁性と強誘電性を併せ持つ物質を示す[6]。マルチフェロイクス系においては、電場により磁化が変化したり、磁場によって電気分極が変化したりするような電気磁気効果が見られることで注目されている。電気磁気効果はマクスウェル方程式では説明することのできない効果であり、このような横断的な効果を利用することで、新たなデバイス開発につながる可能性もあり、主にスピントロニクスや光エレクトロニクス分野で注目されている[7]。

マルチフェロイクスの起源は現在までに議論されているなかで大きく分けて 2 通りある。1 つ目はスピン流を起源とするマルチフェロイクスであり、もう一つは磁気交換歪みによるマルチフェロイクスである。

1 つ目のスピン流によるマルチフェロイクス現象は、スピンが螺旋状に磁気秩序し、いわゆるスピнкаイラリティがある物質系など、傾いたスピン対を有する磁性体に見られる現象である。陽イオンが傾いたスピン対を形成することにより陰イオンが変位し、その結果として電子分極が発現する。これはいわゆるジャロシンスキー守谷相互作用の逆過程による説明がされている。例として Y 型六方晶フェライトの $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ などが挙げられる[8-9]。

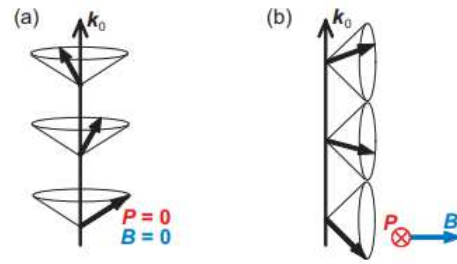


図 1-2 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の螺旋磁気構造。変調ベクトルに垂直に磁場を印加すると逆ジャロシンスキー守谷相互作用で磁場、変調ベクトルそれぞれに垂直な自発分極が発生する。[8]

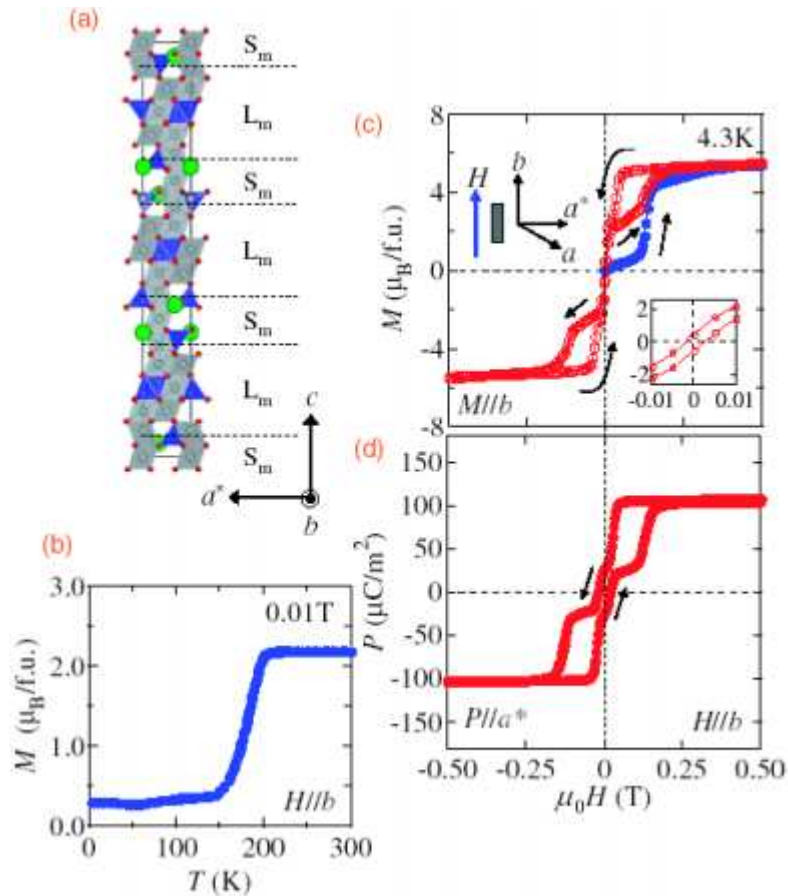


図 1-3 (a) $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の結晶構造。(b) 磁化の温度依存性。磁場は b 軸方向に 10mT の強さ。(c) 4.3 K における磁化曲線。磁場は b 軸に平行に印加している。(d) 磁場を b 軸方向に印加した場合の a^* 方向の電気分極の変化。[9]

2 つ目は磁気交換歪現象により説明されるマルチフェロイック現象である。これは磁性イオンと陰イオンで構成される系の磁気秩序状態で、超交換相互作用エネルギーを低くするために陰イオンと磁性イオンの結合角が変化し、その結果、反転対称性がなくなるために、自発分極が発現する現象である。例えば、Mn ペロブスカイトの TbMnO_3 などが挙げられる。磁性イオンと陰イオンが交互に

配列した系で、陰イオンと磁性イオンが直線的な配置から、それぞれ上または下にずれたような鎖状結晶を考える。この磁性イオンのスピンのイジング的であり、磁性イオン 4 つで磁性イオンが 1 周期となるような磁気秩序を取るとき、超交換相互作用のエネルギーをできるだけ小さくしようと陰イオンが変位し、その結果自発分極が発現する。(図 1-4)

これらはスピン秩序状態が分極に寄与している例であったが、マルチフェロイクスの起源について理解する上でも電子自由度の秩序状態は非常に重要である。

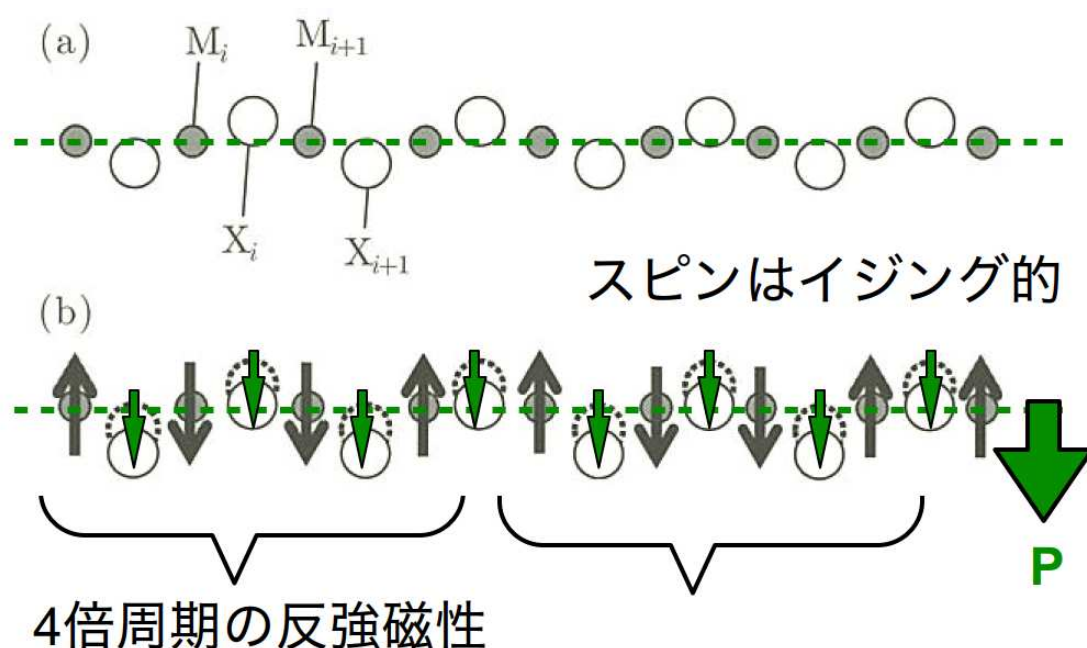


図 1-4 磁気交換歪による電気分極の発生 [7]

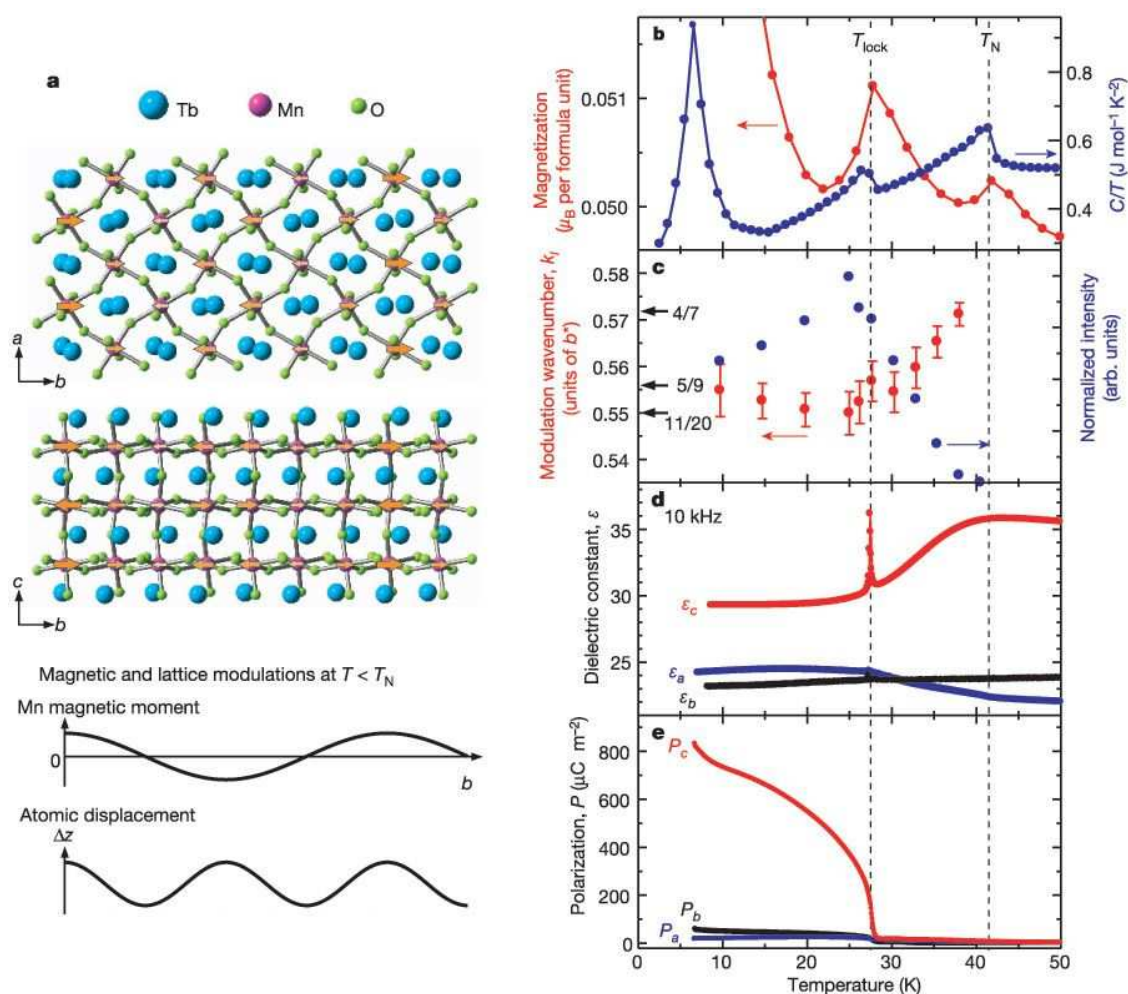


図 1-4 (a) TbMnO_4 室温の結晶構造(上)と T_N 以下の b 軸にそった磁気モーメントとイオン変位の変調 ($\Delta z/c$) (下) (b) 磁化及び C/T 曲線 (c) 結晶格子変調の変調ベクトル k_1 の温度変化 (d), 10 kHz で測定した誘電率 (e) TbMnO_3 の分極 [10]

1.3 電子誘電体候補材料 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ と新規機構のマルチフェロイクス

本研究で取り扱う電子誘電体候補材料 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ は、1.2 で述べたような、スピンの流効果や磁気交換歪効果とは違った起源で自発分極が起こると期待されている新規機構のマルチフェロイクス材料である。この物質の強誘電性の起源は極性的な電荷秩序により自発分極が発現すると提案されている[11]。またこの物質は低温領域で磁気秩序するがこの磁気転移付近で分極が安定化することが理論的に予測されている[9]。また実際に焦電気流測定で自発分極の大きさが増加したことからこの物質は狭義のマルチフェロイクス材料であることが期待されている。

また強誘電体の起源は、イオン変位型、秩序-無秩序型の 2 種類が知られてい

る。イオン変位型は陰イオンと陽イオンの相対的な変位により自発分極が発現する。例として代表的な誘電体材料 BaTiO_3 などが挙げられる。秩序・無秩序型は電気双極子を内在しているがその双極子が秩序化することにより分極が発生する。例として食品添加物である NaNO_2 が挙げられる。この場合は NaO_2 が双極子となっている[12]。

本研究で取り上げる電子誘電体（電子誘電体の定義が出てきてない）は反転対称性の破れた電荷秩序により分極が発現する変位型でも秩序無秩序型でもない新しい電子強誘電体である。最初に電子誘電体と提案されたのは本研究で取り上げる $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ であり、鉄の 2 重層領域で Fe^{3+} と Fe^{2+} が極性に電荷秩序配列することで強誘電体になっていると考えられた[13]。その後今まで謎であった Fe_3O_4 の低温領域の誘電性も電荷秩序の偏りで説明できないかと言われている。また鉄系材料以外にも有機系の物質 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6$ など) や $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ などの物質で強誘電性が示されており、これらは転移温度付近で 2 分子ごとにダイマーを組み片方は電子が不足しておりもう片方は電子が過剰になるような電荷秩序配列を起こしている[12]。

1.4 本研究で明らかにしたこと

この $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 電荷秩序配列の提案には疑問もあり、いろいろな再検証が行われている。M. Angst らは精密な X 線回折から VBS 解析を行い非極性の電荷秩序モデルを提案している [14]。この物質の電荷秩序構造はサンプル依存性が高くそれぞれの研究グループで良い結晶であると主張していた。

そこで我々は良質な結晶の基準として化学当量性を示し、更にこの基準をもとに精密な化学分析を行ったところ従来の製法ではおよそ 10 % の鉄イオン欠損があることを発見した [15]。鉄欠損が少ない結晶では、回折実験に見られる電荷秩序に由来する超格子点の消滅則が、今まで議論されていたものよりもシンプルな消滅則となり、更に電荷秩序転移点が 50 K 以上も上昇する、極めて良質な単結晶であった。この実験結果から電荷秩序構造のユニットセルを決定することができ、更に電荷秩序モデルを 5 種類までに絞り込んだ提案をすることができた[16]。ここから分極モデルを絞り込むために分極観測による電荷秩序構造の絞り込みを行った。しかしながらこの材料では直接的な P-E ループを描くのが難しい。また焦電気電流に関しても再現性を取るのが難しいという指摘もある。これらの原因としてこの $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ は電気伝導性が高い材料であるためであると考えられている[17]。そのため従来の電氣的接合による分極の測定は難しいと判断した。

そこで本研究では電気伝導率に依存しない第二次高調波発生(SHG)の観測や

圧電応答顕微鏡(PFM)を利用した誘電性の評価を行った。その結果分極は X 線で求めた単斜晶の ac 面において存在しており、結晶点群は m であると判定することができた。また電荷秩序点移転において SHG 信号が急激に減少していくのが観測されたことから、この分極は電荷秩序による分極であるといえる。これらのことから電荷秩序モデルを一意に決定することができた。その結果広義のマルチフェロイック材料であると結論することができた。

更に中性子回折実験から、300 K において、短距離スピン秩序と格子歪が関連する相転移を発見した。この付近の温度で大きな比熱異常が観測されておりこの比熱の起源については解明できていなかったが[18]、低温領域のメスバウアー分光測定も行うことで、この転移は Fe^{3+} の部分磁気秩序の転移であると結論した。判明した。この転移では、磁気秩序とともに格子も歪無事が結論され、これが大きな比熱異常の起源である可能性が高いと結論した。またこの温度付近に再現のある大きな焦電気電流が発生していることも観測した。これからこの転移は部分秩序した Fe^{3+} の短距離磁気秩序により格子が歪むことで分極が安定化する電気磁気効果が発生していることを提案した。これを確かめることができれば、新原理のマルチフェロイックス材料として今後注目されていく材料と期待できる。

第 2 章 先行研究

前章では物性物理学における電子誘電体研究の立ち位置及び今回の研究概要について述べた。本章では今までの電子誘電体研究について整理する。

2.1 物質の発見から電子誘電体の提案まで

本節では電子誘電体候補材料の一つである $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の物質の発見から電子誘電体候補として注目されるまでの背景について述べる。

$R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の物質は 1974 年に君塚らによる日本のグループとフランスのグループがほぼ同時に発見した。[19,20]この物質の結晶構造を図 2-1 に示す。 $R\bar{3}m$ の空間群で表現され、希土類、鉄 酸素のイオンが三角格子を組み六方晶 c 軸方向に積層した構造になっており、酸素が三方両錐に 5 配位した 2 重の Fe-O 層 (W 層) と酸素が八面体配位した 6 配位の R-O 層 (U 層) が交互に積層している。この格子定数はおよそ $a=b=3.455 \text{ \AA}$, $c=25.05 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$ である。

はじめの報告では希土類は $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ のみの報告であったが、その後君塚らによる精力的な物質探索が行われ、In や Y を含めた $R = \text{Sc}, \text{In}, \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Y}$ でも発見されている。[21]

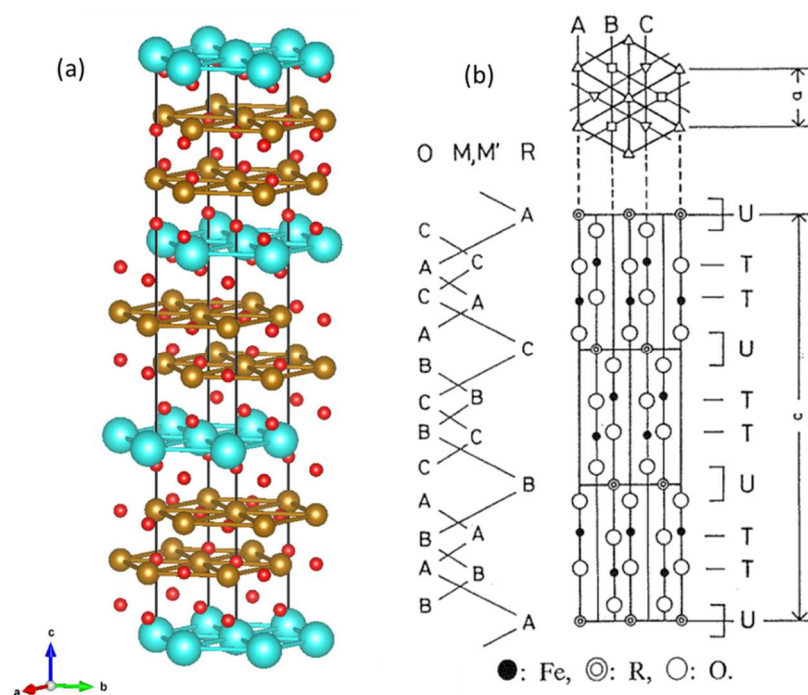


図 2-1 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の結晶構造 (a) VESTA[22]にて描写した 3 次元結晶構造 (b) 結晶構造の平面図 (上面)および正面図[23]

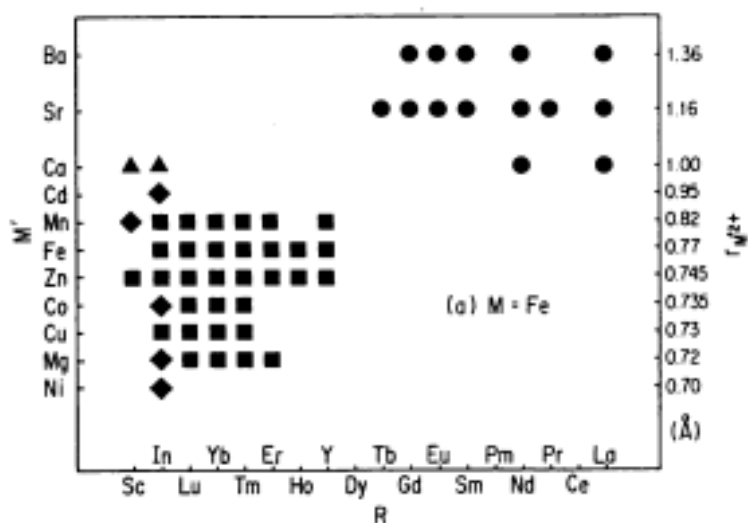


図 2-1 $R\text{FeM}'\text{O}_4$ の物質群の一覧 R は希土類元素であり横軸にイオン半径順に示している。 M' は遷移金属を示しており同様にイオン半径順に縦軸に表示してある。●は K_2NiF_4 型の結晶構造、◆はスピネル型の結晶構造、▲は CaFe_2O_4 型の結晶構造、そして■は RFe_2O_4 と同様の結晶構造である。[24]

この材料は 240 K 以下で c 軸方向に自発磁化が発生することが知られており、 W 層の三角格子上の Fe イオンが、隣り合うスピンの反平行になるような相互作用を仮定した場合、スピンの配列が一意に定まらない磁気的なフラストレーションに関して議論が行われてきた。秋光らによる YFe_2O_4 の中性子回折からこの系が 2 次元磁気秩序を持つことを提案し、低次元磁気秩序を持つ系として注目された。[25]

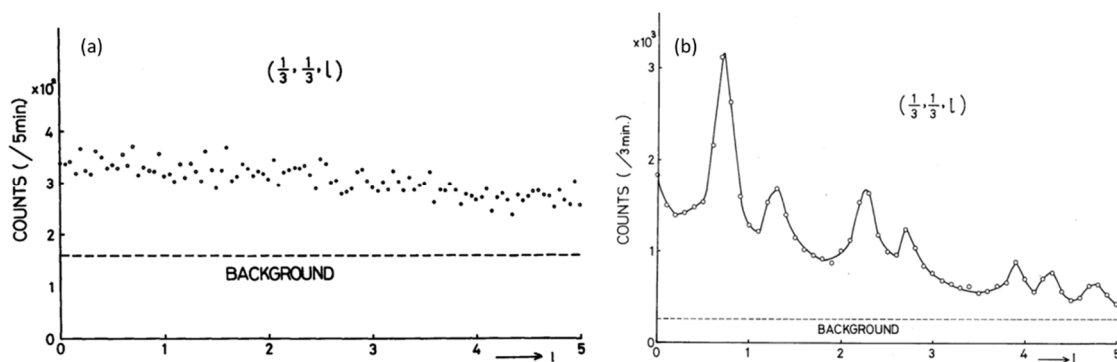


図 2-2 $1/3\ 1/3\ L$ に沿った線状の中性子回折 (a) 三角格子の面内方向にはスピン秩序が存在しているが c 軸方向にはスピン秩序が存在していないことから 2 次元磁気秩序の可能性が示唆された[25]。 (b) 後に、酸素欠損を抑制した YFe_2O_4 では 3 次元磁気秩序が観測されている[26]。

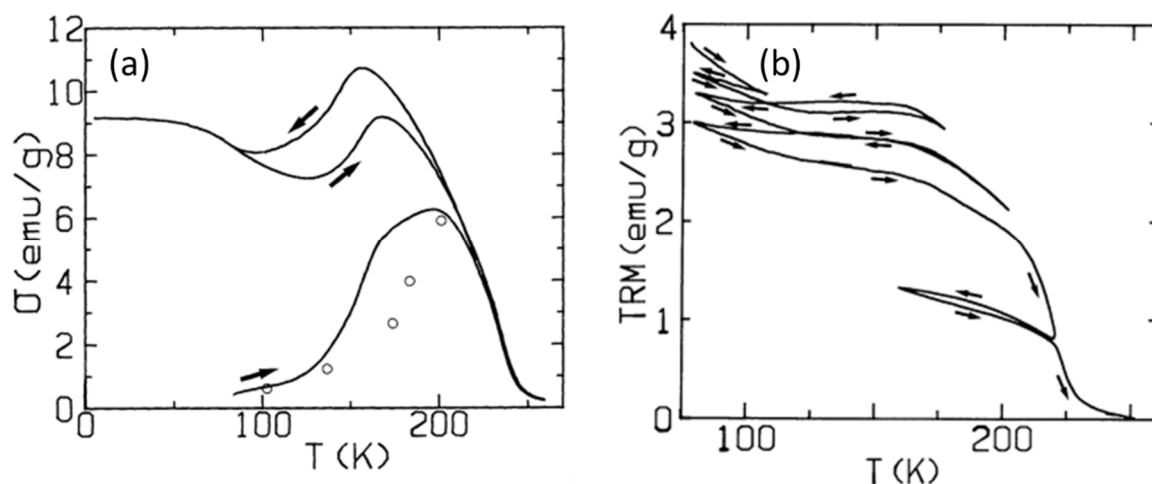


図 2-3 LuFe_2O_4 の磁化温度曲線[28] (a)無磁場冷却後、4.5 kOe の磁場を印加して測定した。150 K 付近に磁化異常が見えている。(b)磁場冷却後(1 kOe)の熱残留磁化。昇温過程を反映した磁化が見えている。

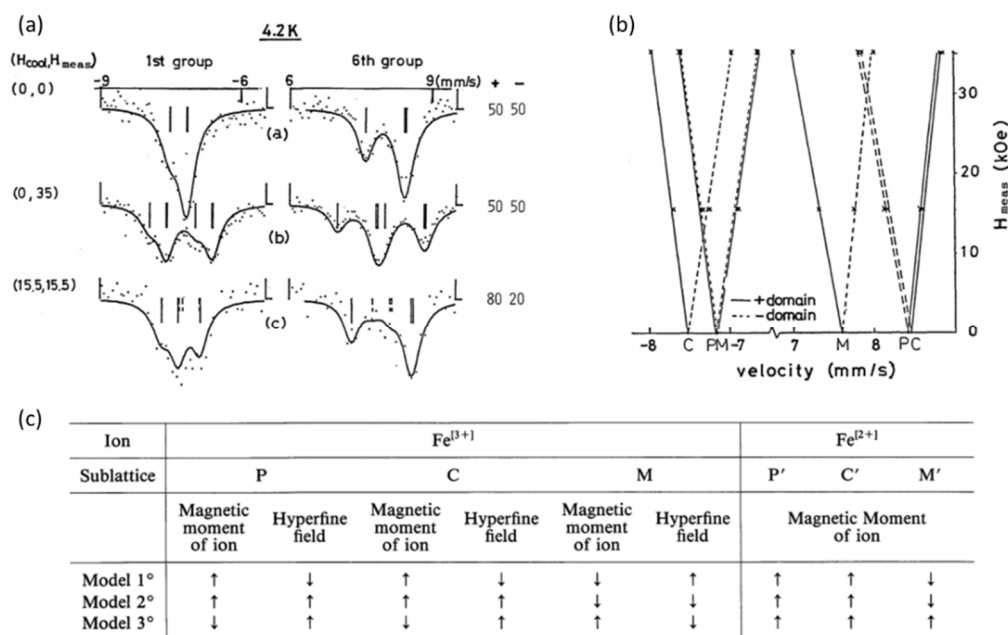


図 2-4 YbFe_2O_4 の 4.2 K における磁場中メスバウアー分光[29] (a)各磁場でのメスバウアー分光スペクトル。ここでは磁場に強く依存する 1-6 ラインのスペクトルのみ示している。上から順に 0 kOe, 35 kOe, 15.5 kOe になっている。15.5 kOe のデータは 15.5 kOe で磁場冷却されている。(b) ピーク位置の磁場依存。無磁場では P, M, C の 3 サイトあり、それらが磁場によって分裂する様子が示されている。M のサイトのみ P, C と逆の振る舞いをする。(c)メスバウアー分光によって提案されたスピン秩序構造。

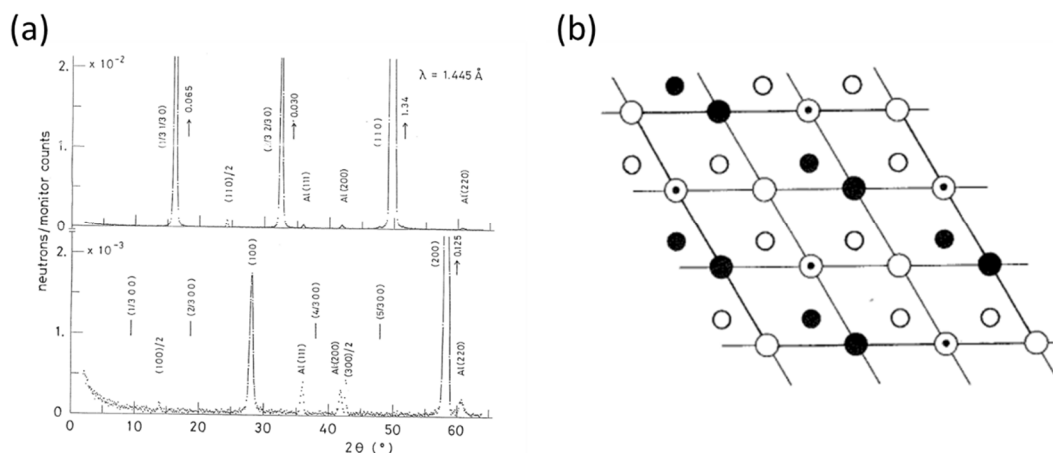


図 2-5 (a)単結晶 LuFe_2O_4 の中性子回折の θ - 2θ スキャン[30]。上は 110 方向、下は 100 方向にスキャンしている。(b)中性子回折及びメスバウアー分光の結果から予想される磁気構造。黒丸は少数スピンの Fe^{3+} 、2 重丸は Fe^{3+} の多数スピン、白丸は Fe^{2+} の多数スピンを表している。

またこの他にも、昇温過程を記憶するような磁場熱効果(Field heating effect)が観測されたり、ネール温度 ($T_N \sim 240 \text{ K}$)より低温においても磁化が低下する磁気転移点 ($T_L \sim 150 \text{ K}$)が存在したりするなど[28]、この物質系の磁性については、興味を持たれていた。特に幾何的なフラストレーションの存在している系でどのような磁気秩序をしているのかが議論された。

田中らは磁場中のメスバウアー分光測定を行い、3 価のスピンの一部と、2 価鉄のスピンの全てが磁化と逆向きになっていると主張した[29]。白鳥らは中性子回折の結果より $1/3 \ 1/3 \ 0$ にピークを持つことと田中らのメスバウアーの結果を考慮し、磁気秩序・電荷秩序モデルを提案した[30]。

1990 年代に入りシュミット (H. Schmid) は、強誘電、強弾性、強磁性の性質のうち少なくとも 2 つの性質を示す物質をマルチフェロイクスと定義し、電気磁気効果が期待できるということで話題になった[31]。そのためこのマルチフェロイクス材料の探索が盛んに行われるようになった。

池田らは白鳥らの磁気秩序構造から W 層内に極性な電荷秩序配列していることに着目し、強誘電体になるのではないかと考えた。誘電率の測定を行い 20000 程度の高誘電率であることを示唆した[32]。また実際に電気磁気効果の測定を行い冷却電場に依存した電気磁気効果が見られている[33]。

その後、池田等による共鳴散乱実験により $1/3 \ 1/3 \ L$ の反射は 2 価と 3 価の鉄の秩序により発生していること、冷却電場を方向に依存した焦電気電流が観測されることからこの物質は極性な電荷秩序によって自発分極が作られる新規強

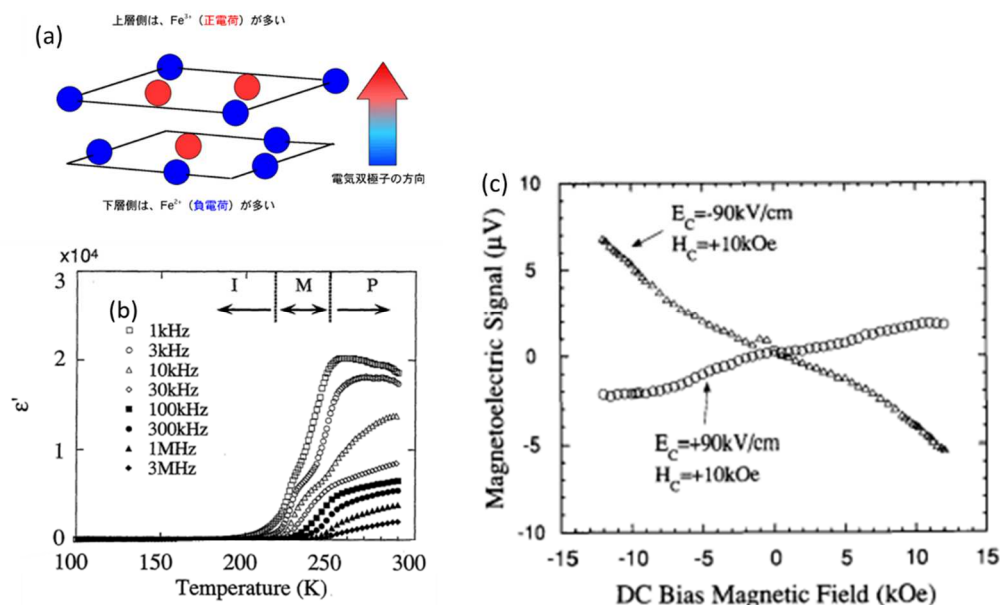


図 2-6 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の誘電性 (a) $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の電荷秩序配列のイメージ図[34]。二枚ある三角格子の c 軸方向に上側と下側で電子の濃さが異なり、電気双極子を持つ。(b) ErFe_2O_4 の誘電率の温度変化[32] (c) 77 K における ErFe_2O_4 の電気磁気効果。25 Oe, 184 Hz の交流磁場を印加することで発生する電圧を測定している。また $\pm 90 \text{ kV/cm}$ で電場冷却、10 kOe で磁場冷却をしている[33]。

誘電体であると提案された[35]。

このように極性な電荷秩序等による電子の偏りが生じ、分極が発現する新規強誘電体材料として電子誘電体が知られるようになった。その結果、この $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ だけではなく $\text{Pr}_2(\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.85})\text{Mn}_2\text{O}_7$ や有機物質の $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ も電子誘電体材料の候補となっている[36]。

2.2 電荷秩序構造の議論

この材料はスピンプラストレートされた系であるが同時に Fe^{2+} と Fe^{3+} が三角格子上に同数存在していることから電荷のプラストレーションも発生している。そのため直感的には、自明な電荷秩序構造は存在しない、とも類推される。しかしながら $1/3 \ 1/3 \ 0$ に波構造が存在することが回折実験から明らかになっており、これらのことから図 2-7 のような極性な分極が存在していると考えている。しかし、電荷秩序構造は確定したわけではなく具体的な電荷秩序ユニットセルの提示はしていない。

通常この電荷秩序構造は逆空間の $1/3 \ 1/3 \ L$ のライン上の消滅則に議論されることが知られている。

この $1/3 \ 1/3 \ L$ の超格子出現規則は $L = 0.5 + n$ という消滅規則であり、この消滅規則は単ドメインでは説明がつかずさらに $1/3 \pm \delta \ 1/3 \pm \delta \ L (\delta=0.03)$ のインコメンシュレート反射も観測されているからである。

この出現規則は山田らによってこれらのインコメンシュレート反射はアンチフェーズドメインバウンダリーとしておよそ $15 \text{ \AA}$ の周期を持った電荷秩序ドメインが提案されたが依然として電荷秩序構造の直接的な決定には至っていない[37]。

これを解決するために様々なグループから電荷秩序モデルが提案されている。1991 年に白鳥らの中性子回折実験、田中らの磁場中メスバウアー回折実験から W 層において極性な電荷秩序になると予想されていた。

Angst らのグループは精密な X 線回折実験を行い、複数のドメインが存在していることを仮定し回折の R 値から $C2/m$ のユニットセルを導出した。インコメンシュレート結果を使い VBS 解析を用いて図のような W 層で非極性の電荷秩序モデルを導出した[38]。

また中国のグループは 2.5 価という中間の電子状態を考えた電荷秩序モデルを提案している。しかしながら 2 価 3 価が完全に分離するというメスバウアー分光測定[30]とは矛盾している。また分極測定を行い、電荷秩序構造を絞り込もうとしている研究もある。池田らは冷却電場方向によって反転する焦電気電流測定から分極がある強誘電体であると主張している。

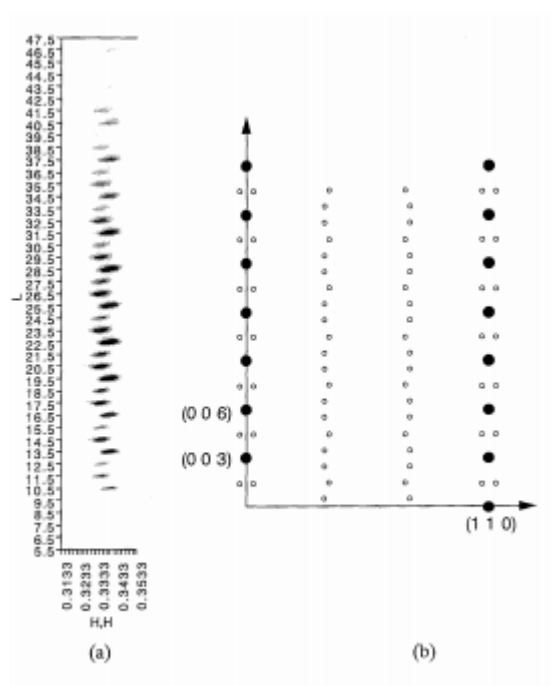


図 2-8 LuFe_2O_4 の X 線回折像 (a) $1/3 \ 1/3 \ L$ に沿った回折図形 (b) HH0-00L 平面の X 線回折図形[37]

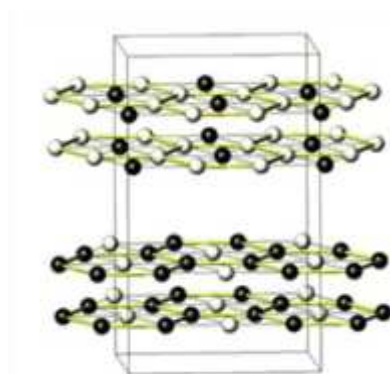


図 2-9 Angst が主張した W 層において極性を持たない電荷秩序モデル[38]

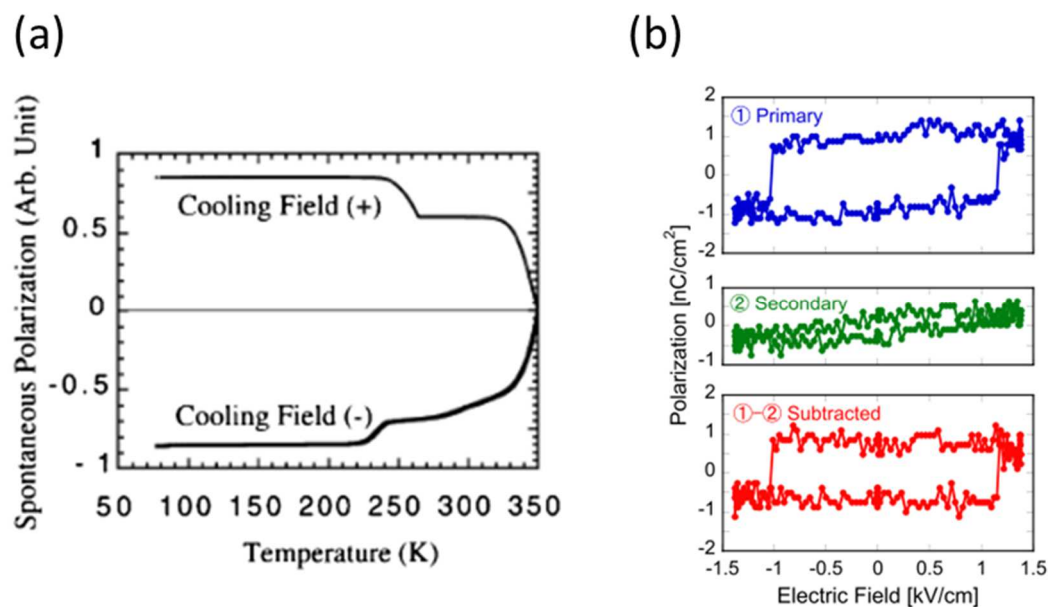


図 2-10 (a) LuFe_2O_4 の焦電気測定。 T_N 付近で分極の値が変化している。 (b) 2 重波法による YbFe_2O_4 のヒステリシスループ。 [39]

しかしながら強誘電体の証拠である明瞭なヒステリシスループは得られなかった。これは電気伝導率が高すぎる場合、通常のソーヤタワー回路では試料の伝導成分が発生してしまうため 2 重波法による伝導成分を差し引いたヒステリシスループを測定するなどを行っている。 [39]

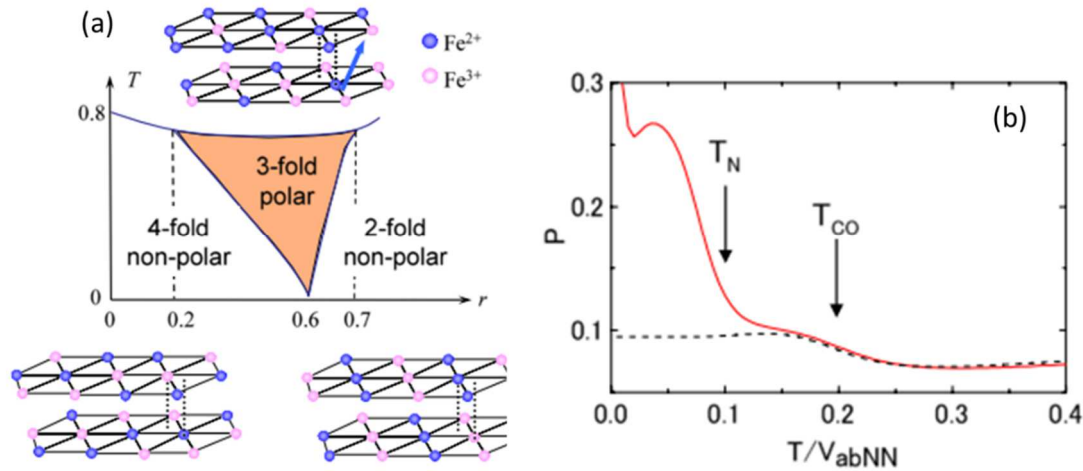


図 2-11 (a) 面間と面直方向の相互作用の比(r)と温度の電荷秩序相図。温度揺らぎによって 3 倍周期の極性な電荷秩序が発達する。(b) 分極の大きさの温度依存性。点線は磁気相関を考慮しない場合の結果。ここから磁気相関を考慮することで分極が安定化することがわかる。[41]

しかしながらこれらの誘電測定については再現性が難しい部分も数多くあり、特に 2 重波法により測定したデータは偽のヒステリシスループを観測している可能性が指摘されている[40]。このためこの物質の分極観測は非常に難しく、再現性を取るのが非常に難しい。

また理論的には石原らを始めとしたグループが W 層に 2 価と 3 価の鉄イオンが同数存在していると仮定した場合のモンテカルロ・シミュレーション計算を報告している。

温度ゆらぎがあった場合、分極を持つ 3 倍周期の極性な電荷秩序モデルが安定化することが報告されている。[41] また他のグループによる第一原理計算から極性な電荷秩序構造を取るほうが安定し、Angst らの考案した W 層において非極性な電荷秩序モデルは不安定になると結論づけている[42]。

2.3 磁気秩序構造の議論

電荷秩序超格子の議論同様に磁気秩序状態についても議論が続いている。 Fe^{2+} のスピンモーメントの大きさと Fe^{3+} のスピンモーメントの大きさは異なり、これらが電荷秩序によって配列することを考えると磁気秩序構造は電荷秩序構造以上に複雑なものになると予想されている。白鳥らがフェリ磁性モデルを提案しているが[29]これも精密な磁気秩序のユニットセルすら決まっていないのが現状である。

また最近合成された試料では反強磁性秩序とフェリ磁性秩序それぞれに由来するドメイン領域が発生し、それらが競合する現象が指摘されている。報告されている磁気相図を図に示す[42]。特に 150 K 以下ではスピングラスの様に振る舞い、反強磁性とフェリ磁性が競合するようなパンケーキ状のナノドメインが形成されることがある。[43]この温度以下では逆空間の $1/3\ 1/3\ 0$ 付近に $0\ 0\ L$ 方向に伸びたブロードなピークが観測される。[44]この温度領域の中性子回折では $1/3\ 1/3\ L$ ライン上にブロードな磁気反射が確認される。

この領域では、磁気相関長が c 軸方向に 30 nm 程度、 ab 面内方向に 300 nm と異方的になり、ドメイン形態がパンケーキ状の形状となることが報告されている。このドメインごとにフェリ磁性モーメントを持つため、そのドメイン間の相互作用は反強的になったり強的になったりすることと考えられる。このうち反強的作用がある場合に磁化が低下することが中性子回折と磁気間力顕微鏡 (MFM) から明らかになっている。

これを踏まえて A. D. Christianson らは磁場依存の中性子回折を行い低磁場、強磁場で合わせて 5 つの磁気構造を決めこれらが競合していると考えた。

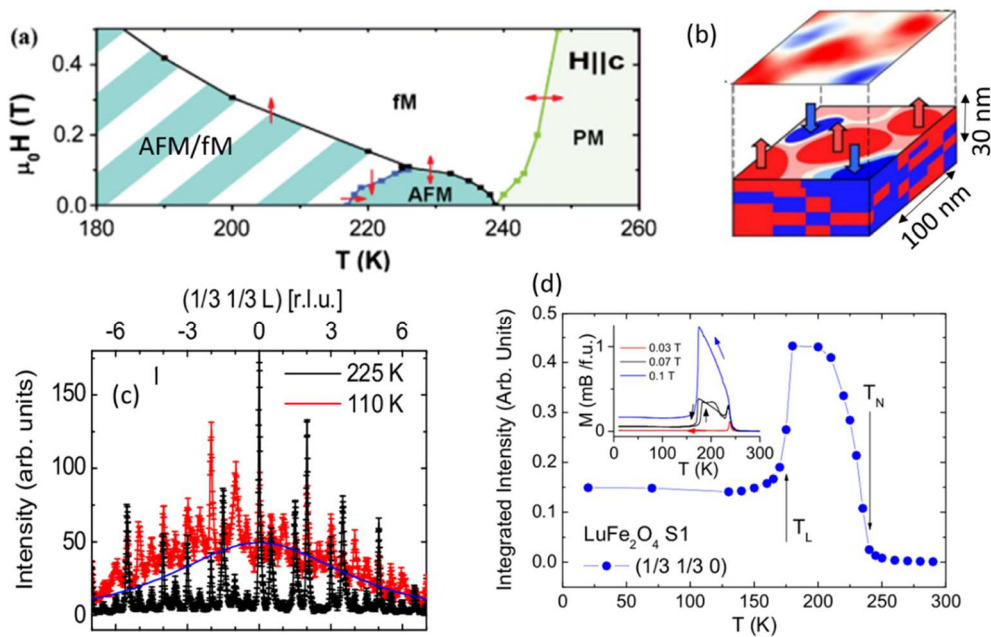


図 2-12 (a) LuFe_2O_4 の磁気相図。AFM/fM の部分は反強磁性とフェリ磁性が共存している。[42] (b) T_{LT} 付近である 150 K, 0.5 T での磁気ドメイン面内に 100 nm、 c 軸に 30 nm のパンケーキ状の磁気ドメインが存在すると予想されている。[43] (c) T_{LT} 前後での $1/3\ 1/3\ L$ の中性子回折図形。 T_{LT} 以下では $1/3\ 1/3\ 0$ 付近にブロードなピークが存在する。(d) $1/3\ 1/3\ 0$ の中性子回折強度の温度変化。インセットは磁化曲線を示している。175 K 付近に急激な強度低下がみられる。[44]

2.4 マルチフェロイクス

この材料は強誘電体であることが提案されたことで新たな機構のマルチフェロイクス材料として注目されている。池田らは電場冷却の条件や冷却磁場の条件によって電気磁気効果が変化することを報告した。その後も室温での巨大な電気磁気応答や磁場による誘電率の変化、誘電率や電気抵抗が磁化と同じヒステリシスループを持つなどの電気磁気効果が報告されている。[45,46]

理論的考察からは、石原らのグループが精力的な数値計算をしており 2 価と 3 価の電荷秩序に重ねて、2 価や 3 価の鉄イオン間の超交換相互作用によるエネルギー利得を考慮することで、電荷秩序がより安定化し自発分極が大きくなることを指摘した。[47]。(図 2-11(b))

このことは池田らの報告と一致するが、このような電気磁気効果は見られなかったと主張するグループもある。この材料は電気伝導性が大きいため、例えば焦電気電流測定では、微小電流計の入力段に現れるオフセット電圧(自己負担電圧)が、雑音電流を大きくしていしまい、測定を困難にさせている。このためマルチフェロ特性についてもはっきりした結論は得られていない。

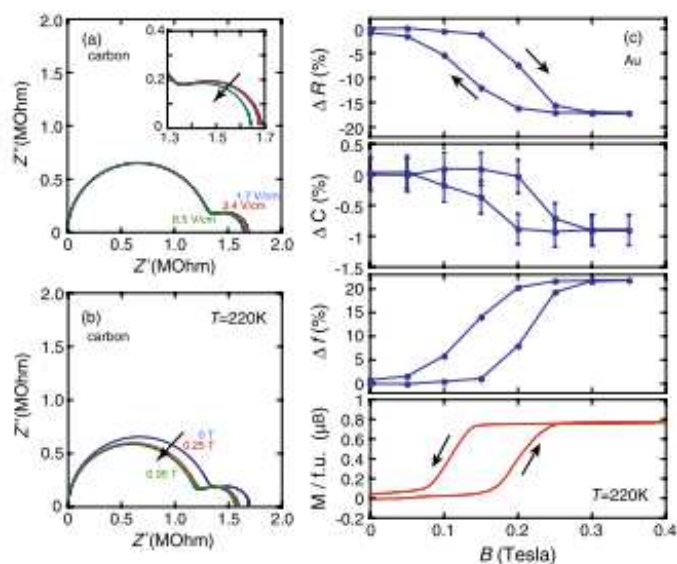


図 2-13 (a) 印加電場による LuFe_2O_4 のコールコールプロットの変化 (b) 印加磁場による LuFe_2O_4 のコールコールプロットの変化 (c) 磁場印加による電気抵抗、誘電率、緩和周波数、磁化の変化。それぞれ磁化と同じようにヒステリシスループを描く。[46]

2.5 サンプル依存性

またこの材料は、試料合成条件の変化による特性の変化、いわゆるサンプル依存が非常に強い。この材料では以前から、酸素欠損が生じやすくそれによるサンプル依存が大きいと考えられてきた。たとえば YFe_2O_4 では、既に 1990 年代に、酸素欠損の大きさに応じた磁気特性や電荷秩序構造の変化が秋光等によって報告されている[48,49]。また LuFe_2O_4 についても酸素欠損試料と化学当量的な試料で磁気特性が変わってしまうことが報告されている。ほかにも酸素欠損によって電荷秩序超格子反射が変化するという報告もある。しかしながら系統的なデータはあまり報告されておらず、また酸素欠損量を精密に評価するのが難しい。

酸素欠損に関する議論は多い一方で鉄イオン欠損はあまり注目されておらず、薄膜試料でしか報告されていなかった。薄膜試料では化学当量比で混ぜた原料をパルスレーザー堆積法(PLD)によって成膜するとあまり良質なものはできず鉄を過剰に入れた原料で良質な試料が合成されると報告されていた。これは Fe_2O_3 が還元される過程において酸素とともに Fe イオンも一緒に放出されるということであった[50]。

しかしながらバルク体においては、鉄イオン欠損の効果など全く研究されておらず、むしろ希土類欠損の効果が注目されていた。これら効果に関しては、十分な化学分析すら行われていなかった。このため筆者は、博士前期課程の研究において、単結晶試料の鉄欠損効果を見出し、さらに鉄を補填して合成した単結晶試料の磁気特性が大きく変わることを報告した[51,52]。

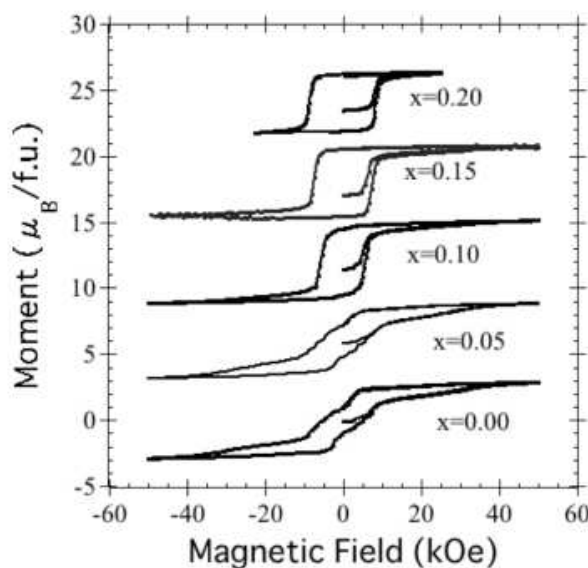


図 2-14 $\text{YbFe}_{2+x}\text{O}_4$ の仕込み量で合成した単結晶試料の磁化曲線。

図 2-14 に、鉄欠損効果の説明を示す。図は 100 K での磁場-磁化曲線を示している。図において x は、過剰に仕込んだ鉄原料の量である。これを見ると明らかにヒステリシス曲線が 3 つのループからシングルループへ系統的に変化している。このことは鉄イオン欠損を抑制して合成した単結晶試料では、鉄欠損によるピニングが少なくなり、その結果パンケーキ状磁気ドメインのフェリ磁性モーメント間の、反強的相互作用が消失し、これにあわせ磁気秩序相関長が大きくなることで、均一なフェリ磁性状態に移行する様子を示している。

鉄欠損の減少によって変化した物性は、磁性だけではない。フェリ磁性の秩序長が大きくなったことは、そのまま電荷秩序の相関長も大きくなったことを意味する。これは電荷秩序に由来して形成される超格子点の消滅則の変化に見出された。

従来の単結晶試料では $1/3 \ 1/3 \ L$ 上にストリークライン状の反射あるいは $L = 0.5 + n$ の反射が報告されていたが、鉄イオン欠損を抑制した試料では $1/3 \ 1/3 \ L$ 上に $L = 1.5n$ の超格子反射が観測された。この消滅則を 4 軸回折計で測定したのが図 2-15 である。これを見ると六方晶で $1/3 \ 1/3 \ L$ と等価であるはずの反射の超格子出現規則に変化が見られる。このことは、いままでは電荷秩序ドメインが副ドメイン構造となり、消滅則の重なりが生じたために観測が難しかったが、鉄欠損を抑制したことで磁気相関長が長くなり、その結果均一な電荷秩序ドメインをとらえ、その超格子出現消滅則を観測することができたと考えられる。この電荷秩序超格子の出現規則は逆空間の $(1 \ \bar{1} \ 0)$ 面にミラーを持つことから、回折信号の対称性を表すラウエ群は $2/m$ となる。これから結晶の点群は $m, 2,$

$2/m$ とともに更に $R\bar{3}m$ の部分群であることから空間群は $C2$, Cm , $C2/m$ と求めることができた。これらのブラベ格子は C 底心の単斜晶系であり、ユニットセルを求めることができた。更にこのユニットセル中に、同数の Fe^{2+} と Fe^{3+} が存在するという境界条件を満たす電荷配列を考え、電荷秩序配列モデルを 5 つに絞り込むことができた。これらは Cm の六方晶 c 軸方向に極性な分極が存在するパターン、面内方向に分極が存在するパターン、分極が存在しない非極性なパターンに分類される。これから分極測定により決定することができれば電荷秩序モデルを決定することができる。しかし依然として電気伝導率は大きく、誘電性の直接的な測定は非常に難しい。

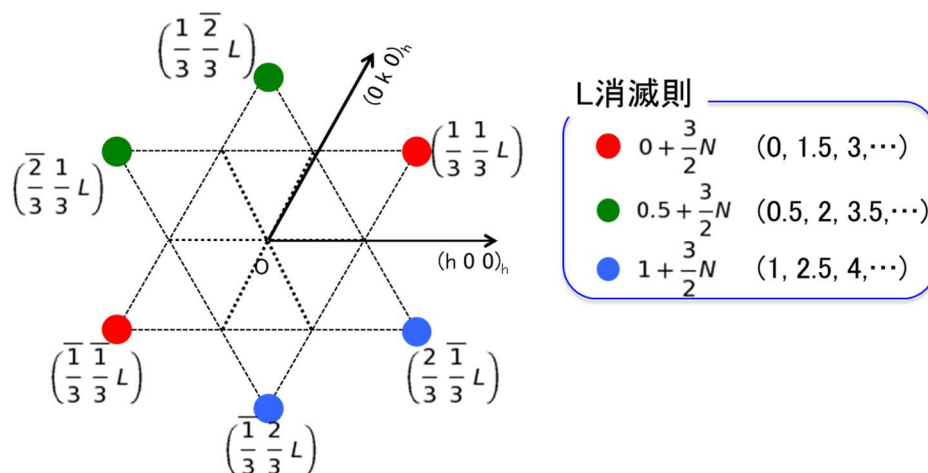


図 2-15 4 軸回折計による逆空間測定の結果逆空間の(H-H 0)面にミラーの対称性が存在している

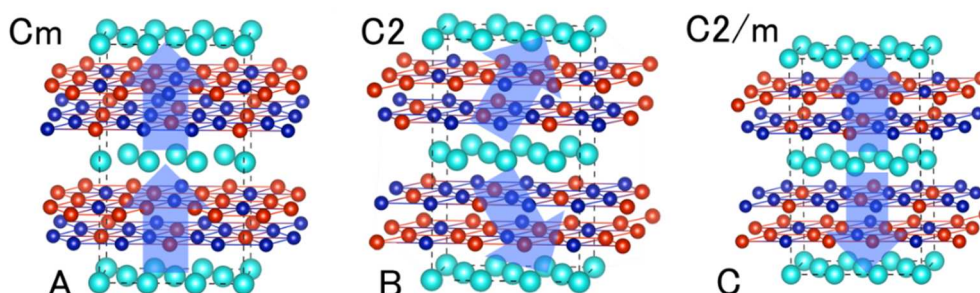
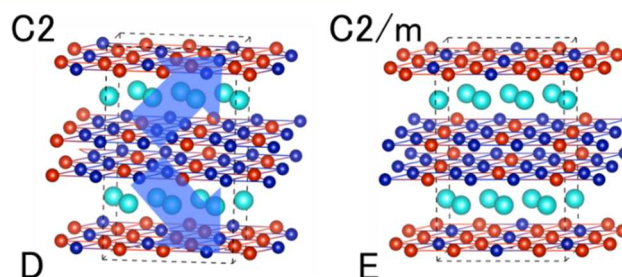
W-layer内で分極が存在するモデルW-layer内で分極が存在しない電荷秩序モデル

図 2-16 X 線回折から求まった 5 つの電荷秩序モデル。

2.6 本章のまとめ

以上のことから問題点を以下にまとめた。

1. サンプル依存性が強く、良質な結晶である基準が曖昧であった。
2. 高い電気伝導率のため再現・信頼性のある誘電的な測定が行えていなかった。
3. 電気磁気効果の測定例は多々あるものの、その起源については明らかにされていない。特に中性子回折等による構造的な研究例は非常に少ない。

以上のことを解決するために次章では以下のような実験を行う。

1. 精密な化学分析を行いその結果を基準とし良質な単結晶とした。この結晶の本質的な物性や電荷・磁気秩序構造を測定する。
2. 今まで高い電気伝導率により測定困難だった誘電的性質を第二次高調波発生(SHG)や圧電応答顕微鏡(PFM)を利用し電気伝導率に依存しない誘電的な測定を行う。
3. 中性子回折により磁気秩序と電荷秩序が互いに影響を及ぼし合う電気磁気効果を探る。

第 3 章 実験手法・実験結果

この物質の電荷秩序・磁気秩序構造を理解するためには、鉄イオン欠損を抑制した電荷秩序・磁気秩序相関長の大きな結晶を合成し、この結晶を用いて回折実験・物性測定を行う必要がある。本節では、詳細な物質の合成方法について紹介し、X 線・中性子による回折実験や分極測定・磁気測定を行った。その結果電荷秩序構造が一意に定まり、300 K 付近で格子と短距離磁気相関に関わる新たな転移を発見した。以下、このことについて述べる。

3.1 試料合成及び試料評価

YbFe_2O_4 の電荷やスピン構造の本質を観測するため、回折や光学測定を含む多様な測定が行われる。そこでは、結晶性のよい高品質の単結晶試料が必須である。だが結晶性の良さは、試料の作成条件に強く影響され、同じ合成方法のものでも X 線回折による超格子点の消滅則が異なることがあった。そこで本研究で合成した試料は精密な化学分析を行い、結晶の品質を評価している。本節では本研究に使用した代表的な試料の合成条件及びその化学分析の詳細方法と結果を述べる。

3.1.1 試料合成

実験に用いた単結晶試料は浮遊帯域融解(Floating Zone melting)法で合成を行った。合成までの流れを図 3-1 に示す。

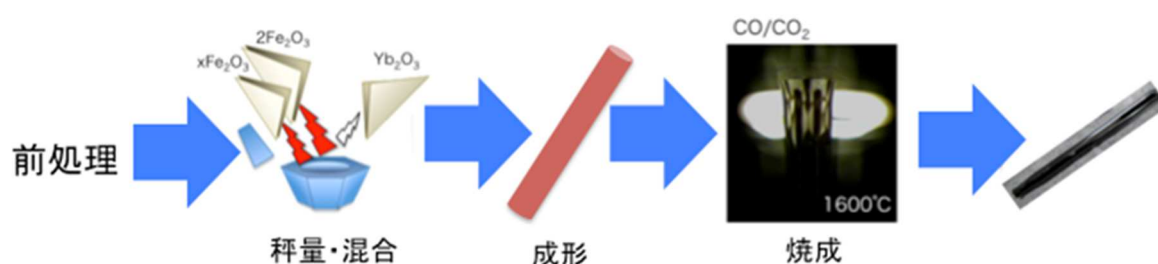


図 3-1 FZ 法による YbFe_2O_4 単結晶試料の合成手順

前処理では、原料の Yb_2O_3 (日本イットリウム 純度 : 99.99 %) と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (レアメタリック 純度 : 99.999 %) をそれぞれ大気中で 1000°C 、 600°C で 12 時間以上アニールする。これを炉から取り出し急冷する。この作業は単結晶育成の直

前段階におこない、秤量直前の作業で原料純度を上げ、さらに原料に含まれる水分を取り除くことで正確に秤量を行うためである。秤量は目的の YbFe_2O_4 が 4.3 g できるように Yb_2O_3 、 Fe_2O_3 の量を計算し、その後最小目盛り 0.1 mg の電子天びんを用いて秤量した。秤量した原料を均等に混合するためエタノールを用いた湿式混合によって混合した。

混合した原料をラテックススリーブに充填し、空気をぬく。その後静水圧加圧によって 300 MPa まで加圧した状態で 30 秒以上保持して原料棒の成形を行い、原料棒を作成した。鉄クロム線を用いて原料棒を吊るし、一酸化炭素(CO)と二酸化炭素(CO_2)の混合ガスによる還元雰囲気下で合成を行った。成長速度は、5 mm/h にし、合成時の温度は赤外線輻射温度計によって測定した。鉄欠損を制御するために Fe_2O_3 と Yb_2O_3 の混合比を変えた鉄欠損型の試料と鉄過剰型の試料を合成した。これらの試料の合成条件を表 3-1 に示す。

表 3-1 YbFe_2O_4 単結晶試料の合成条件

試料	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 原料比	CO/CO_2 流量 (ccm/ccm)	YSZ電圧 (mV)	融液部の温度 ($^{\circ}\text{C}$)	酸素分圧推定値 (atm O_2)
鉄欠損型試料	2.00	33/300	882.7	1560~1600	8.10×10^{-7}
化学当量試料-A	2.20	35/300	891.2	1580~1630	5.71×10^{-7}
化学当量試料-B	2.24	35/300	890.2	1530~1620	5.51×10^{-7}

3.1.2 試料評価

3.1.2.1 粉末 X 線回折による評価

YbFe_2O_4 の結晶ができているかどうか及び不純物の有無を評価するために粉末 X 線回折を行った。この節では粉末 X 線回折による試料の評価について述べる。

合成した結晶を十分に粉砕し、RIGAKU 製 Ultimate-IV($\text{Co-K}\alpha$)で測定した。測定条件は X 線管球の電圧電流値は 40 kV, 40 mA で、スキャンスピードは 5 deg/min, ステップ角は 0.002 deg でスキャン時には検出器の受光スリット前に $\text{K}\beta$ フィルターを導入している。図は作成した試料の粉末 X 線回折図形である。

図 3-2 に示すように、鉄欠損型試料、化学当量型試料にかかわらず単相の YbFe_2O_4 で有ることが確認された。βの部分にピークが出ているものもあるがこれは $\text{Co-K}\beta$ 線の回折ピークであることを確認している。また Fe を入れ過ぎると、不純物相である Fe_3O_4 の回折ピークが出てきてしまう。Fe の固溶限界は $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ が 2.25~2.30 あたりにあると思われる。

また欠損の限界は $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ が 1.8~1.9 あたりにあると思われる。不純物として $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ などが発生することがある。

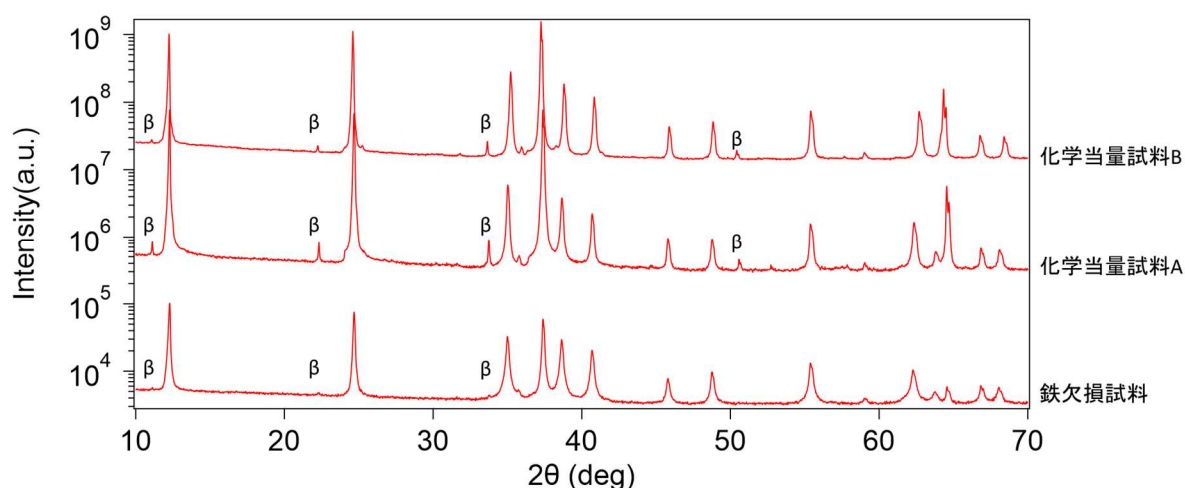


図 3-2 化学欠損型と化学当量型の YbFe_2O_4 粉末 X 線回折。どの試料も単相の YbFe_2O_4 であった。

3.1.2.2 蛍光 X 線分析(XRF)による Fe/Yb 比の評価

合成した単結晶の化学当量比を確認するために、蛍光 X 線分析を用いることで希土類 Yb と Fe の元素比を調べた。蛍光 X 線分析では、元素の種類によっては分析が困難なことがある。例えば Mn に Fe では Mn-K β と Fe-K α の蛍光 X 線のエネルギーは非常に近いのでピークが重なってしまう。分離するには数 eV という非常に細かいエネルギー分解能が必要になるため困難である。今回の場合 Yb と Fe のピークは分離可能であることを確認している。

本研究では EDAX の ORBIS を用いて測定を行った。X 線照射エリアを $\phi 1$ mm として時定数を 51.2 μ sec とした。エネルギー校正は 25 kV, 100 μ A のときジュラルミンを用いて Cu-K α のピーク位置と Al-K α のピーク位置を元にエネルギーを校正した。

検量線のための標準試料は Yb_2O_3 と Fe_2O_3 の混合比を変えた試料をペレット状にし、これを標準試料とした。この標準試料の蛍光 X 線を十分な強度が得られるまで(本研究では強度値の誤差が 0.1 % に収まる程度とした)測定を行う。さらに、Yb-L α の積分強度と Fe-K α の積分強度を算出しそれらの強度比を求める。

これらをプロットし検量線を作成した。この検量線の評価にはまず線形相関係数 R による評価である。R² が 0.99 以上であれば良質な検量線であることを保証できる。今回の場合 R 値は R² = 0.999 以上であり非常に線形性の強い検量

線を引くことができた。また d 値による検査でも $d = 0.5 \%$ という検量線としては非常に良質な直線を引くことができた[51]。

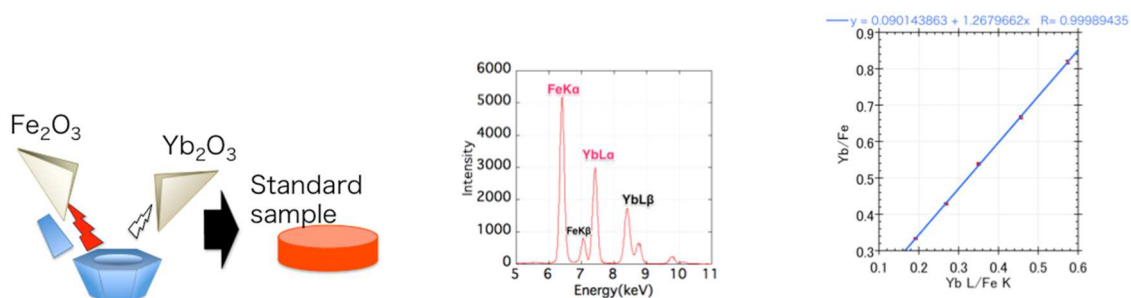


図 3-3 蛍光 X 線用標準資料の作成法(左) YbFe_2O_4 の蛍光 X 線スペクトル(中央)Fe/Yb の蛍光 X 線の検量線(右)

測定の精度を上げるために Yb_2O_3 と Fe_2O_3 の混合サンプルをいくつか作りそれを標準試料として検量線を作成した。この検量線は 1 次関数で非常に綺麗にフィッティングできた。精度の指標である d 値を計算すると 0.5% となり検量線として十分な精度があることがいえる。この検量線を元に Fe/Yb の元素比を算出した。

従来の合成方法で合成した結晶(結晶 A)にはおよそ 10% の鉄欠損が存在していることをこの結果が示している。また原料の仕込み比に対して Fe/Yb 比が系統的に変化している。このことから仕込み量を変えて合成することで鉄欠損を制御できるということがわかった。このことは今までに報告がない重要な結果である。

また Fe/Yb 比は蛍光 X 線分析だけでなく SEM/EDX による算出, ICP 発光分析による測定を行っているが、SEM/EDX による測定は表面敏感の測定であり、またチャンバー内の真空状態に強く依存する。そのため定量的な分析には向いていないと判断した。また ICP 測定では試料を強酸に溶かし、測定を行うが試料の溶け残りにより正しい値が得られないことがある。特に Yb の酸化物は非常に安定しているため強酸に溶けにくい。ICP 発光分析と蛍光 X 線分析の結果が一致しなかったのはこのためであると考えている。

表 3-2 蛍光 X 線分析による Fe/Yb の元素比

試料	原料Fe/Yb 比	蛍光X線積分強度比 (Yb-L α / Fe-K α)	鉄/希土類 比	ICPによる検査 比
鉄欠損型試料	2.00	0.3560 $\pm$ 0.0003	1.79 $\pm$ 0.03	1.90 $\pm$ 0.01
化学当量試料A	2.20	0.3314 $\pm$ 0.0003	1.95 $\pm$ 0.03	-
化学当量試料B	2.24	0.3396 $\pm$ 0.0003	2.01 $\pm$ 0.03	-

3.1.2.3 熱重量測定による酸素量の評価

次に熱重量分析による酸素量の算出方法を述べる。熱重量分析は加熱によるサンプルの重量の変化を読み取る方法である。 YbFe_2O_4 は空气中でアニールすることで酸化反応が起こる。

RFe_2O_4 は 125 °C 以上で酸素吸着が起こりはじめ 500 °C で試料中の Fe^{2+} が全て酸化されることが報告されている[52]。

この酸化過程を利用して酸素量を評価した。装置は日立ハイテック社製 TG/DTA5200 を使用した。図 3-4 のように、試料を 10 mg 程度アルミナるつぼに入れ、同量のリファレンス試料をアルミナるつぼに入れて測定した。今回リファレンスとして $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を使用した。これは高温でも質量の変動が小さいためである。まず、はじめに試料に含まれていた水分を飛ばすためにおよそ 100 °C 程度に加熱した。このとき試料が変質しないように Ar を 100 ccm 流しながら加熱を行っている。十分に乾燥ができたなら Ar のフローを止めて 600 °C で 6 時間保持をして質量変化が止まったところで重量変化を見た。TG により 600 °C の加熱を行い酸素の吸着によってどれだけ質量が変わるか測定を行った。この結果を表 3-3 に示す。

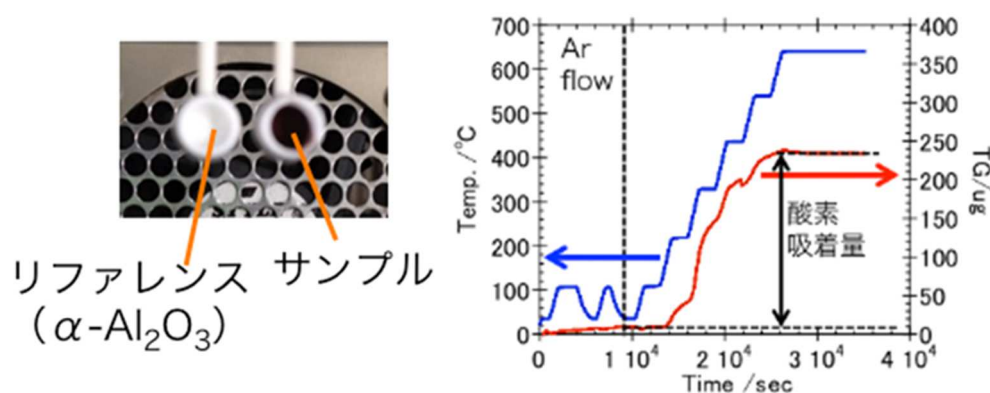


図 2-4 鉄重量測定による分析。測定開始時に Ar を流しながら 100°C にアニールすること
でリファレンスや試料に吸着した水分を除去した後で重量変化を測定する。

表 3-3 熱重量測定による酸素の化学当量比の評価

試料	原料Fe/Yb比	YbFe ₂ O _x	XRFの結果を 利用した組成 式	平均価数
鉄欠損試料	2.00	4.126	YbFe _{1.79} O _{3.775}	2.54(5)
化学当量試料 A	2.20	4.033	YbFe _{1.95} O _{3.960}	2.52(6)
化学当量試料 B	2.24	3.97	YbFe _{2.01} O _{3.960}	2.44(7)

鉄欠損を考慮しない場合、かなり酸化されている様に見える。しかし、XRFで測定した鉄欠損量を考慮すると、若干酸化気味ではあるものの鉄の平均価数が2.5に近づいたことがわかる。また、鉄を増やしたことによる酸素量の系統的な変化はなかった。このため本研究ではどの試料についても鉄の平均化数は一定になっていると考える。ただしこの測定は非常に敏感な測定手法であり、空気中の水分の吸着も起こる。また大気中に放置しておくと、粉体試料の表面から酸化が進むこともあるため、酸素量の絶対的な評価は非常に難しい。しかし、酸素量の評価は後述のメスバウアー分光により評価も可能である。メスバウアー分光法による評価においてもではおおよそ同程度の平均価数であることを確認している。メスバウアー分光測定は解析によるエラーが大きいため熱重量測定による酸素量評価のほうが適切な値であると考えている。

3.2 回折実験

回折実験は非破壊的に結晶構造や電子・磁気状態の周期構造の情報を取り出すことができ、この情報から結晶構造、電荷・磁気秩序構造を推定することができる実験手法である。本節では、前節の手法で作られた高品質な単結晶試料を単結晶 X 線回折実験、中性子回折実験、X 線共鳴散乱実験を行い、電荷・磁気秩序に関する情報を取り出すことを試みた。

3.2.1 単結晶 X 線回折

本節では、

- ① IP(イメージングプレート)による X 線振動写真測定
 - ② 4 軸回折計による X 線回折データ測定
- について述べる。

3.2.1.1 IP(イメージングプレート)による X 線振動写真測定

X 線振動写真法は結晶回転法とも呼ばれる。振動写真法では単結晶に X 線結晶学的に重要な軸を X 線ビームに垂直になるように置く。円筒状のフィルムやイメージングプレートがその周囲に置かれ、結晶はその選ばれた軸だけ回転させる。結晶が回転すると格子面が単色入射ビームに対し、正しいブラッグ角を作り、その瞬間反射ビームが出る。試料を中心としたイメージングプレート(IP)検出器でその位置を検出する。結晶回転法の主な用途は未知の物質の結晶構造の決定であり、構造解析を行うための強力なツールである。

今回の試料の場合、特徴的な軸を $[001]$ として測定を行った。この様子を図 3-5 に示す。さらにこの第二特徴軸を $[110]$ に選ぶように調整した。例えば結晶軸がずれて $[1\bar{1}0]$ になると図 3-5 の左側のような回折像が得られる。ここから χ 軸を 30° ずらして測定し直すと図 3-5 の右側にあるような回折像が得られる。

単結晶の結晶性を評価するために単結晶 X 線振動写真法による回折図形を測定した。装置は RIGAKU 製 VariMaxII with-Cu を用いた。X 線は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いている。X 線発生のための電圧・電流は $40 \text{ kV} \cdot 30 \text{ mA}$ とした。振動角は 30° で積算は $3 \text{ sec}/^\circ$ として測定を行った。この結晶の $1/3 \ 1/3 \text{ L}$ の回折図形を図 3-6 に示す。

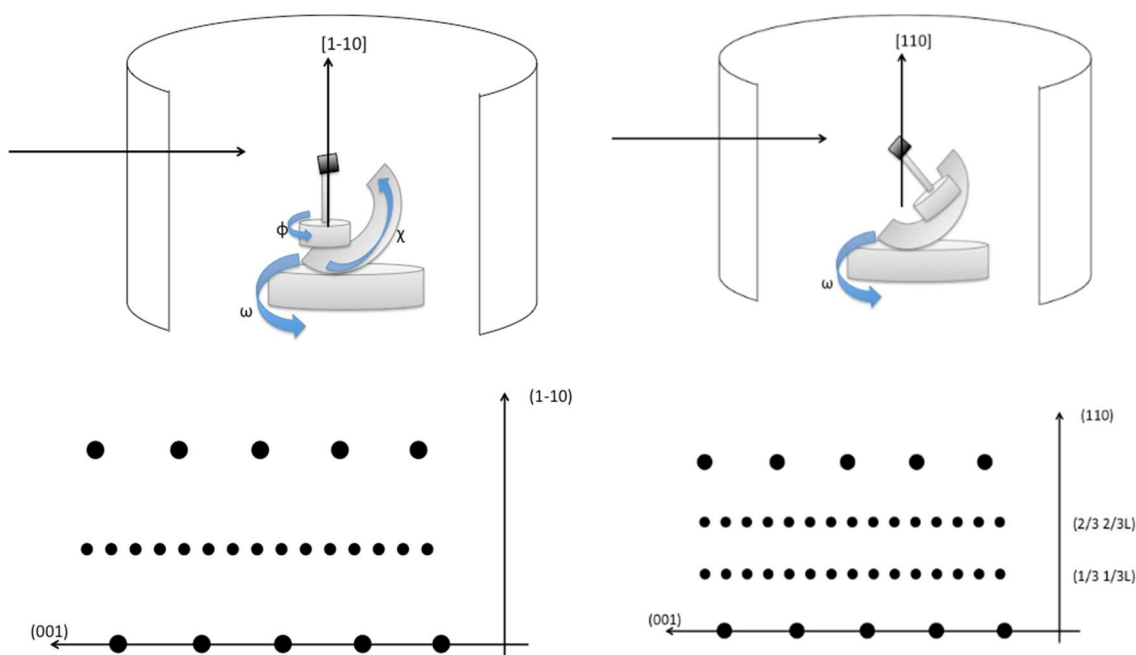
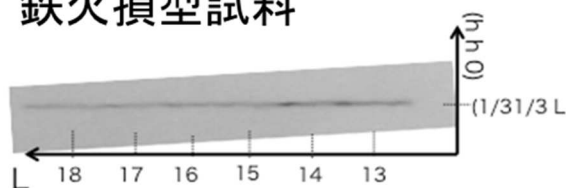


図 3-5 IP を用いた X 線振動写真法の概要。

鉄欠損型試料



化学当量試料-A

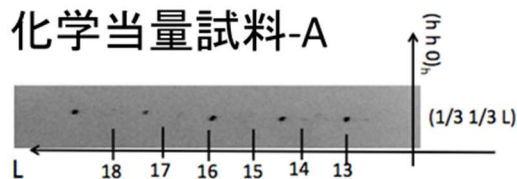
図 3-6 鉄欠損型試料と化学当量試料の $1/3 1/3 L$ の電荷秩序超格子反射の様子。

図 3-6 に示すように、鉄欠損を抑えた試料では電荷秩序超格子の反射が線状から点状の反射に変化する。また、今までの合成法により作られた鉄欠損試料では、 $1/3 1/3 L$ に沿った一連の超格子反射が、線状の散漫散乱となることが観測された。一方で鉄を多く入れて合成した試料では点状の反射が観測された。鉄欠損試料は室温で W 層間の電荷秩序(3 次元秩序)が発達していないことを示す。

一方で、化学当量的な単結晶では 3 次元電荷秩序が発達しており、インコメンシュレート反射も X 線振動写真では観測されなかった。このことを詳しく調べるために 4 軸回折計を用いて詳しく観測した。

3.2.1.2 4 軸回折計による X 線

本研究で用いた 4 軸回折計は、X 線発生部、コンピュータ制御の 4 軸回折計部、そして検出部からなる。これを図 3-7 に示す。

入射 X 線に対して試料を θ 回転させると同時に、検出部を 2θ 回転させるようになっている。このような仕組みを持った装置をゴニオメーターという。単結晶 X 線回折を測定するための X 線回折計では、検出部とは独立に試料を 3 軸に対して回転できるようになっている。この装置は 4 軸 X 線回折計という。 2θ , ω , χ , ϕ の意味を書く

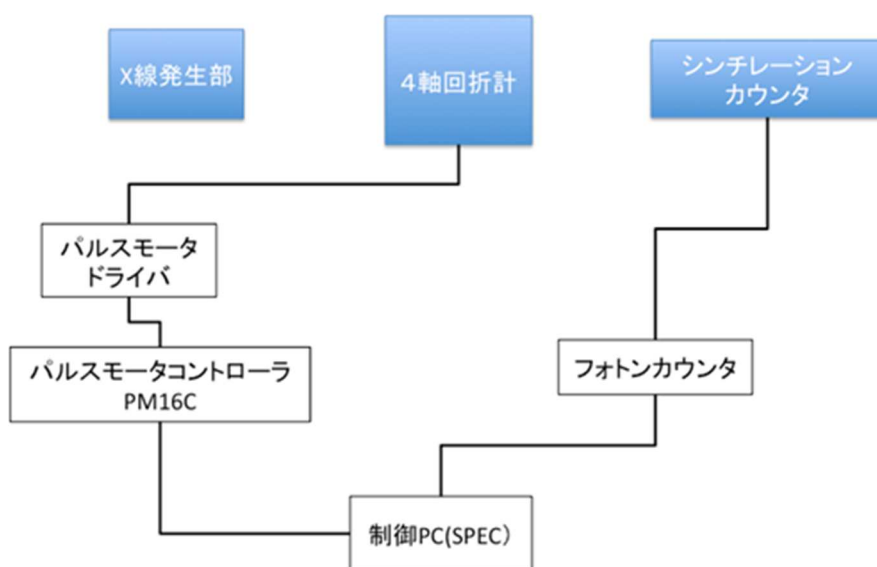


図 3-7 4 軸回折計のシステム構成図。

この制御コンピュータに幾つかのブラッグ反射を読み込ませた後、計算により、逆格子空間の基本座標系と 4 軸回折計が置かれた基本座標系との変換行列を定義する。これは UB マトリクスと呼ばれる。この UB マトリクスを作ることによって逆格子空間内の任意の場所に回折計を動かすことで、回折信号強度を測定することができる。特に、IP 振動写真では見ることの出来ない強度の弱い回折信号の観測や正確な指数づけが可能である。

本研究では野上研究室にある Huber 社製の 4 軸回折計、及び SPring-8、量子科学技術研究開発機構(QST)にある Huber 社製の 4 軸回折計を使い測定を行った。

精密な指数を求めるために、 1 mm^3 以下のできるだけ小さくきれいな結晶を選定した。これをガラスキャピラリーの先端につけ回転中心に合わせた。ビームのコリメーターは $\Phi 1\text{ mm}$ のものを使用受光スリットは $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ のものを

使用した。003 006 110 113 104 反射を使い UB マトリクスを作成した。X 線の線源は Mo-K α 線を使用した。X 線の発生のための電圧・電流は 40kV・40mA としている。結晶のサイズは 0.5 mm $\times$ 0.5 mm $\times$ 0.5 mm 程度の結晶である。浸浴にはなっていない。測定は全て室温で行っている。受光のスリットには縦横 1 mm のスリットを用いている。

1/3 1/3 L の L 方向の信号強度分布 (L スキャン) の結果を図 3-8 に示す。この結果は L 座標の上で、3/2 n ごとにピークがあることを示している。これは今までの反射規則である 1/3 1/3 0.5+n または 1/3 1/3 n と異なっている (ただし、n は整数)。

さらに今まで報告があった、110 方向へのインコメンシュレート反射が存在するか確認するために、1/3 $\pm$ δ 1/3 $\pm$ δ L 反射の観測を行った ($\delta = 0\sim 0.05$)。これを図 3-8 に示す。この結果はインコメンシュレート反射が存在しないことを示す。

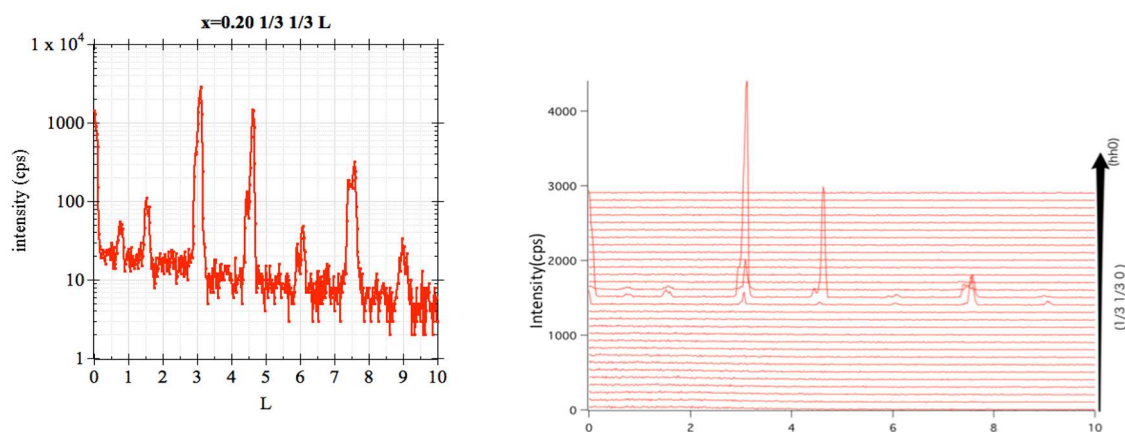


図 3-8 1/3 1/3 L 反射の回折図形(左)とその近辺の反射(右)。以前に報告があるインコメンシュレート反射はみられなかった。

同様に六方晶表示において、1/3 1/3 L と等価な位置の L スキャンの測定を行った。例として 1/3 -2/3 L, 2/3 -1/3 L の測定を示す。(図 3-9)これによると 1/3 -2/3 L では、 $L=1/2+3/2n$ において信号が現れ (図 3-9(a)), 2/3 -1/3 L では、 $L=1+3/2n$ に信号が現れた (図 3-9(a))。他の等価位置での測定結果を図 3-10 に示す。

これらの結果として得られた、1/3 1/3 L と等価な位置の反射規則のまとめたを図 4.10 に示す。同じ反射規則を示す列は、同じ色で示した。

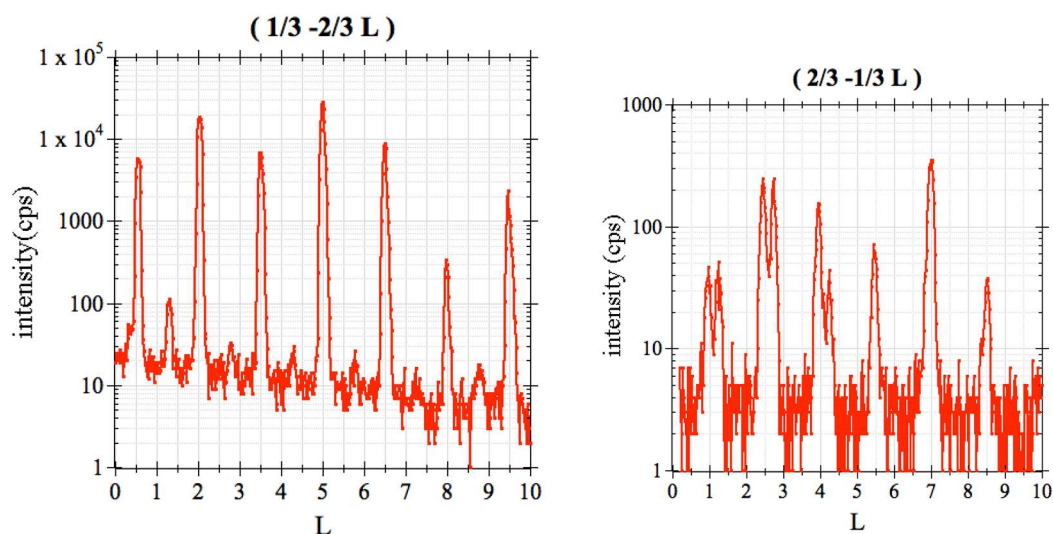


図 3-9 $1/3 \ 1/3 \ L$ と等価な反射。ここでは $1/3 -2/3 \ L$ 及び $2/3 -1/3 \ L$ 反射を示す。

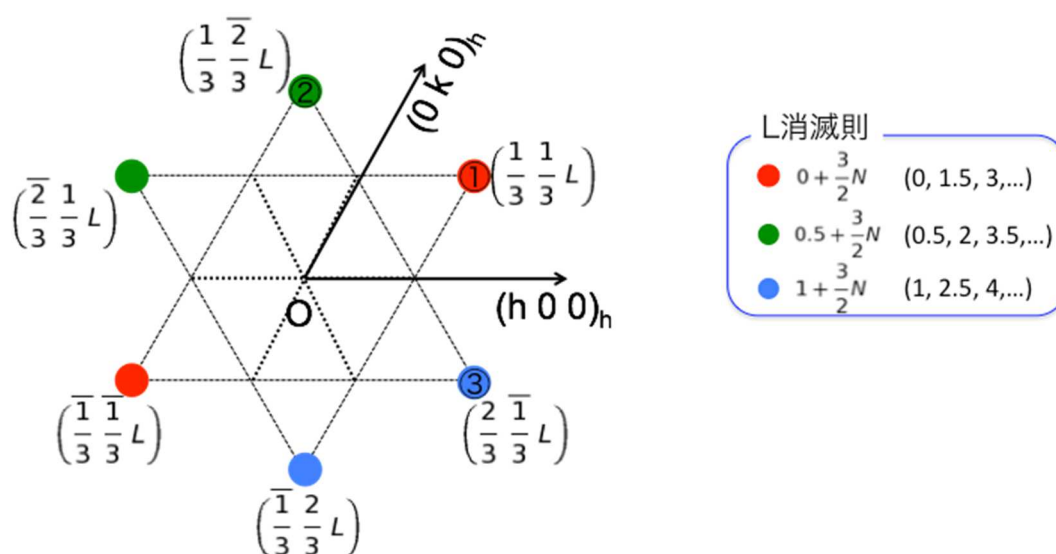


図 3-10 $1/3 \ 1/3 \ L$ と等価な超格子反射の消滅則

今までより高対称になった。この反射規則から逆空間の対称性を表すラウエ群は $2/m$ となる。

今回、合成した化学当量的な試料は以前に報告している消滅則と同じものになっていることを確認した。

3.2.2 放射光 X 線による共鳴 X 線散乱

本研究では、回折に寄与した Fe 原子の電子状態を調べるために、放射光を使い FeK 端での共鳴 X 線散乱を行った。通常、原子吸収端のエネルギーは原子の電子状態が異なるだけで数 eV 程度異なる。吸収分光(XAFS)ではそのことを利用し、電子の価数及びその原子の局所構造を観測している。共鳴 X 線散乱はその中でも回折に寄与する原子に着目するもので、構造因子を考慮すれば、回折に寄与した原子の価数の割合が算出できる[53]。

今回は、電荷秩序構造の決定を行う目的でフランスグルノーブルの ESRF の BM02 ビームラインで共鳴散乱回折実験を行った[54]。

電場冷却により単一な電荷秩序ドメインが観測できるように試料は 2 mm×2 mm×0.20 mm の板状の結晶の両端に Cr を 5 nm その上に Au を 100 nm の蒸着をスパッタで行った

実験は 6 GeV の 16 バンチモードで蓄積リング電流は 90 mA で行っている。この BM02 ビームラインでは挿入光源はなくベンディングマグネットを使用している。

さらに実験ハッチでは NEWPORT 社製の κ 型ゴニオメーターが使われている。この κ 型ゴニオメーターの 2θ 軸にはアナライザーが搭載されており、アナライザー結晶として Si 単結晶を使っている。検出器には CCD 検出器を採用しており回折線信号は 2 次元マップとなるが、そのピークの形をそのまま分析し、積分強度などの解析を行うことができる。また積分強度は、CCD 検出器が観測する領域内の積算エリアを指定することで、S/N を向上させることができる。

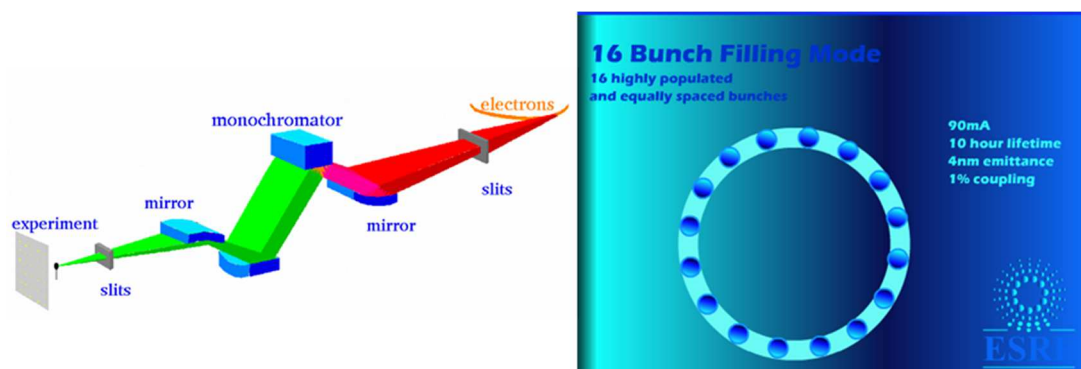


図 3-11 ESRF BM02 の光学系(左)と測定時のバンチモード(右)

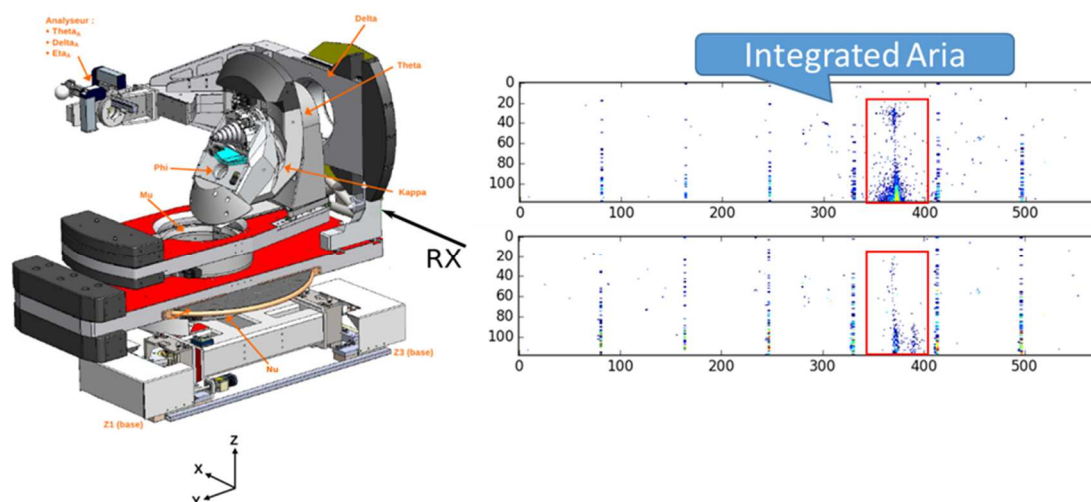


図 3-12 BM02 に導入されている κ 型モノクロメータ(左)。回折光をアナライザー結晶に入れ、その出力を 2 次元検出器により取得している。右図は今回積分を考慮した範囲を示している(右)。

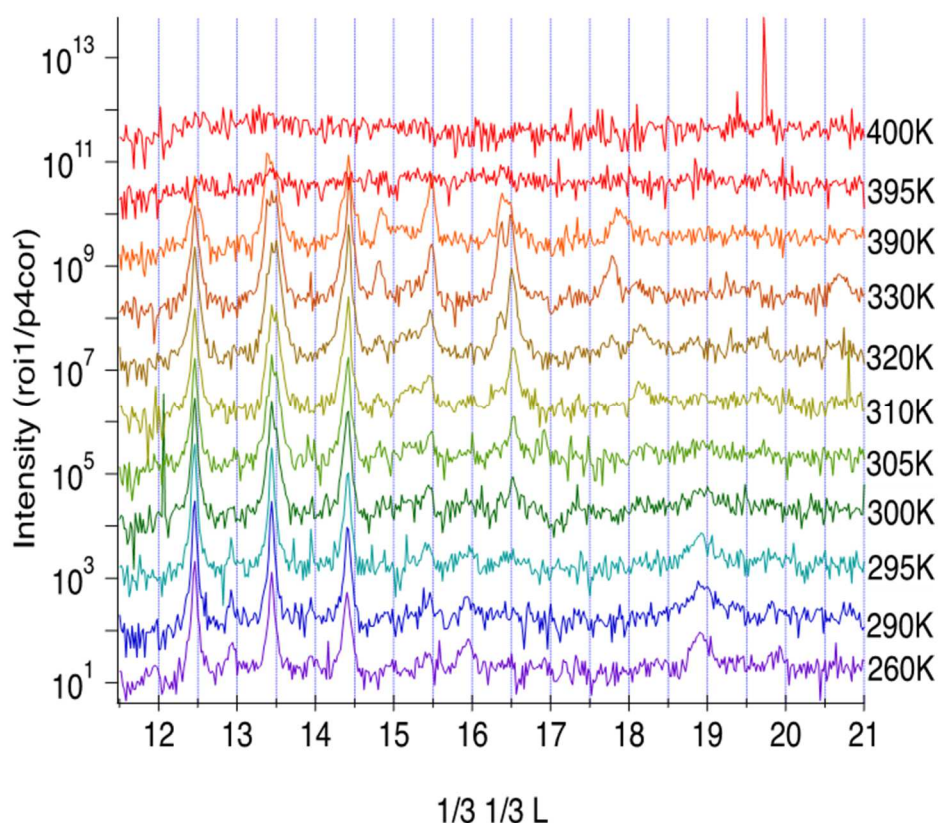


図 3-13 $1/3 \ 1/3 \ L$ 回折のパターン。従来の $1/3 \ 1/3 \ 0.5+n$ の反射に加え 300 K 付近で強度が変化しているのがわかる。また 390 K でも電荷秩序と思われる回折が存在する。

実験ではまず、UB マトリクスを $1\ 1\ 0$ 反射と $0\ 0\ 9$ 反射から求めた。これを使い X 線回折実験を行ったところ $1/3\ 1/3\ L$ 反射の領域で図 3-13 のような X 線回折図形が得られた。

この X 線の反射出現規則は従来見られた $1/3\ 1/3\ 0.5+n$ の出現規則であり、実験室 X 線で観測された $1/3\ 1/3\ 1.5+n$ の反射とは異なるものであった。この原因は、フランスへの空輸中や滞在中に、結晶を真空デシケータに保管していなかったため徐々に表面が酸化されてしまったことで電荷秩序状態が変化した可能性や、電極をつけるときに試料にダメージが入ってしまったなどが考えられる。

しかしながら、電荷秩序相転移温度は 390 K 付近まで上昇していることが確認できた。従来の報告では良質と言われていた試料でも 340 K 付近に転移点があり、この温度以上でも安定した電荷秩序が得られる良質な試料であると言える。

また温度変化では、300 K 付近でピーク構造が変化した。例えば $1/3\ 1/3\ 19$ の反射は低温から 300 K になるに連れて徐々強度が低下しており、300 K 以上ではピークが消失した。更に $1/3\ 1/3\ 18$ のピークは 300 K 以下ではピークが見えないが 300 K 以上でピークが出現し、最終的に 390 K 以上でピークが消失する。このようなピークの変化を以下のグラフにまとめた。この 300 K の異常は、はじめて見出した。

更に電場印加させながら回折点に変化があるかどうかの測定についても試みた。100 V/cm の電場を試料 c 軸方向に印加し、同じように $1/3\ 1/3\ L$ の回折点を測定したもののあまり変化は見られなかった。

この試料で共鳴 X 線散乱スペクトルを取得した。測定は強度が比較的強かった 100 K 付近の $2/3\ 2/3\ L$ のライン上の回折点で取得した。整数点、半整数点で取得したデータは図のようになった。このグラフを見るとどの回折点においてもほぼ同じ形状のスペクトルであることがわかる(図 3-15)。

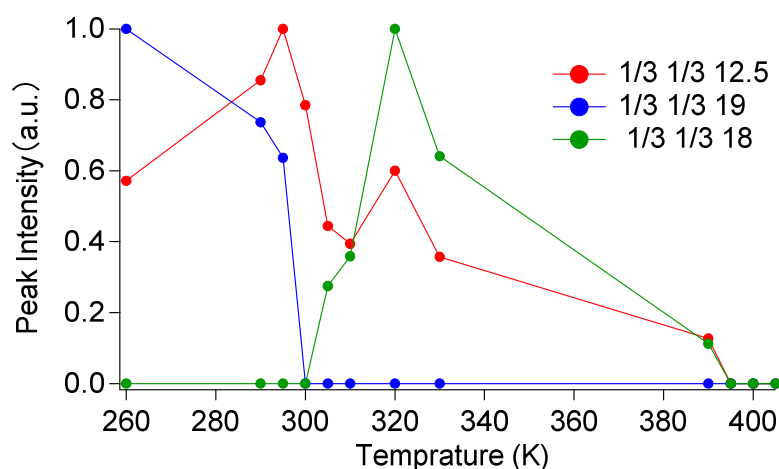


図 3-14 代表的な回折点の強度の温度変化。

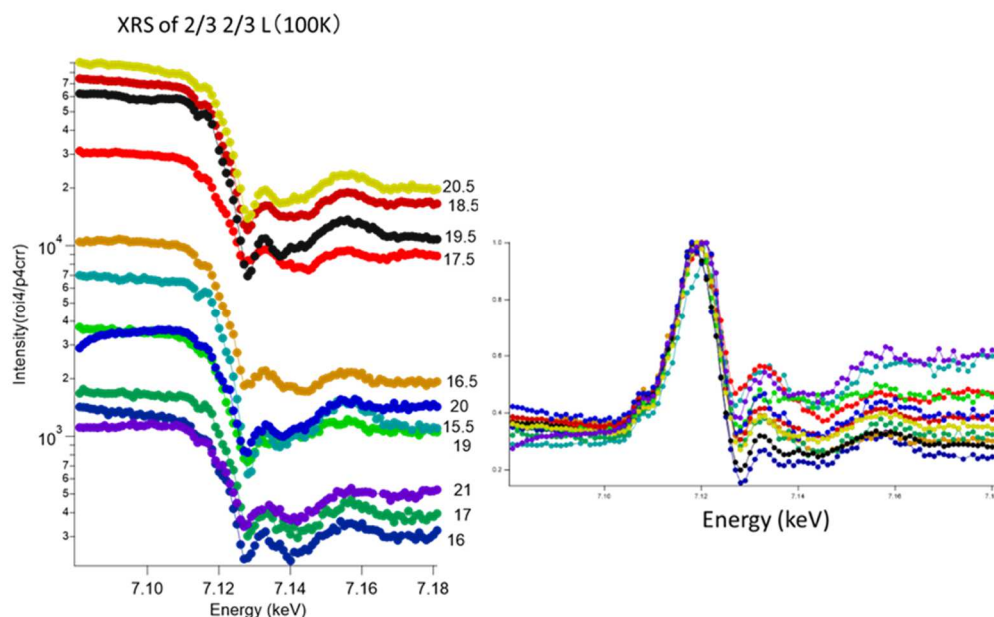


図 3-15 100 K におけるそれぞれの回折点の共鳴 X 線散乱。左図は補正前で右図は補正後のデータである。

更にこの回折信号のスペクトルに対して、吸収補正を行ったデータを図に示す。吸収補正は XAFS データを利用し、最大信号強度を 1 とするよう規格化した。更に温度変化させたときの共鳴散乱スペクトルについて示す。これらはすでに吸収補正がされてある。これらのピーク構造は低温のものと変わらないことがわかった。

更に以前報告されていた Sala らの XRS スペクトルと比較してみると、Sala らのピークは回折点ごとにピーク構造が変化しているのに対して我々が取得した XRS スペクトルのピーク構造は回折点に依存していない。

我々が考案したユニットセルは C2, Cm, C2/m のいずれかの空間群であり、いずれのモデルに対しても Fe^{2+} と Fe^{3+} はおなじ構造因子を取ることがわかる。

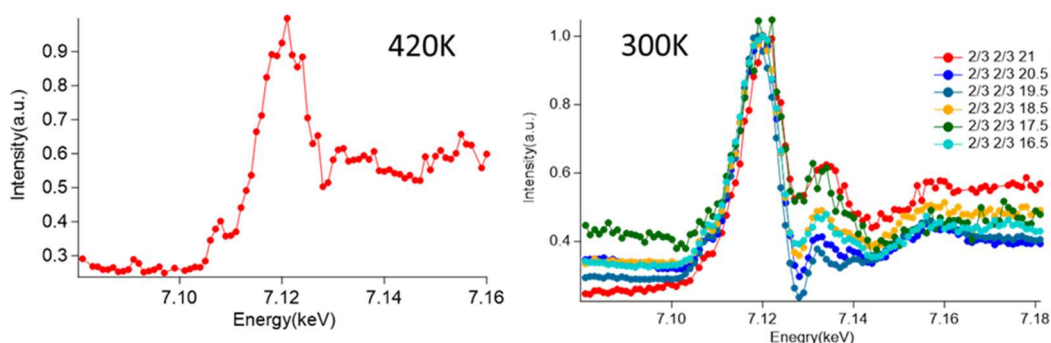


図 3-16 各温度における共鳴 X 線散乱。

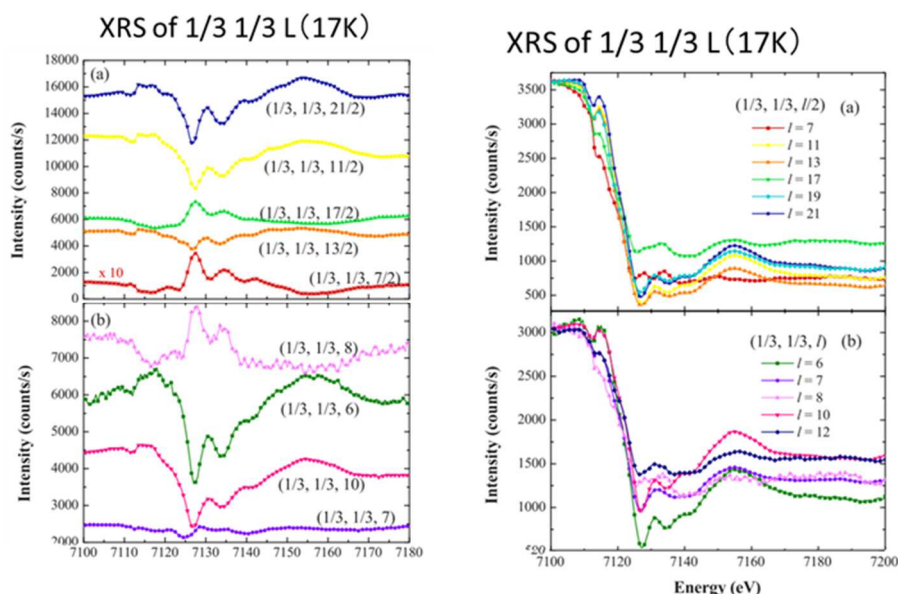


図 3-17 Sala らが行った共鳴 X 線回折との比較[55]。回折点によってスペクトルの形状が大きく異なっているのがわかる。

この違いは、我々の作成した化学当量性の良い高品質な単結晶では、欠損等が抑えられ、その結果どの超格子回折点においても構造因子と矛盾のない同質のスペクトルとなっているが、一方で Sala らの結晶では欠損等の効果が出てしまい、このようなスペクトル形状の回折点依存を示した可能性がある[55]。

3.2.3 中性子回折

YbFe_2O_4 の回折線信号のスピ成分の寄与を見積もるために、オーストラリア、シドニーの ANSTO において中性子回折実験を行った。実験は WOMBAT ビームライン[56]で 2 次元検出器を用いる広範囲スキャンを行った。さらに TAIPAN ビームライン[57]で 3 軸回折計実験を行った。それぞれの測定において ^3He スピンフィルターを用い中性子偏極度実験測定を行った。

この測定には化学当量性単結晶 B を使用した。サンプルサイズは $\phi 3\text{mm} \times 15\text{mm}$ の棒状の単結晶試料である。この試料を ANSTO で汎用利用されているクライオヒーターに搭載した。このクライオヒーターにより $4\text{K} \sim 800\text{K}$ までの温度領域で測定が可能である。予め単結晶 X 線回折を行い六方晶 $[1 \bar{1} 0]$ 方向を鉛直方向になるようにセットした。

3.2.3.1 MOMBAT における 2 次元検出器を用いた広範囲スキャン

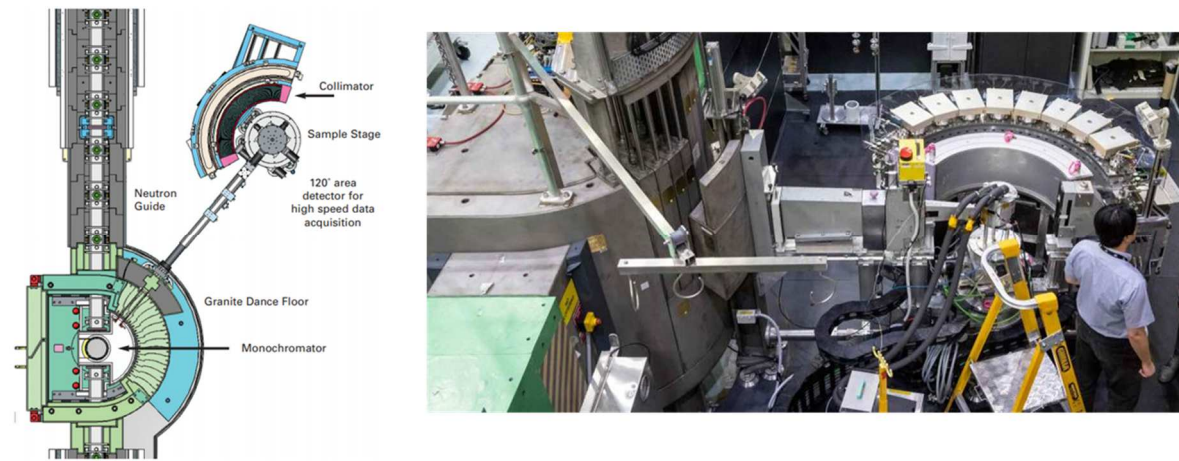


図 3-18 ANSTO,WOMBAT ビームラインの概要[58]。

WOMBAT ビームラインの概略図を図 3-18 に示す。ANSTO の OPAL 原子炉から発生する中性子はガイドホールを通り配向グラファイトモノクロメーターにより 14.08 meV に単色化される。このときの分解能は $\Delta d/d$ は 2×10^{-3} 程度である。ビームサイズは最大水平 $20 \text{ mm} \times$ 鉛直 60 mm であるが今回の測定では水平 $15 \text{ mm} \times$ 鉛直 30 mm のビームスリットを取り付けてある。またこのビームラインでは ^3He フィルターを備えた 2 次元高速検出器を搭載している。このような検出器を搭載しているのは ANSTO の WOMBAT のみであった。最近では、アメリカオークリッジの ORNL, HIFR の WAND を改良した WAND² ビームラインで導入されている。

WOMBAT の検出器は 2θ が $10^\circ \sim 130^\circ$ の 120° の範囲を 968 分割されており、さらに縦は 128 分割されている。この装置は通常、粉末回折計として利用されているが、今回は単結晶で回折実験を行い $HH0\text{-}00L$ 平面の逆空間の測定を行った。

解析は ILL が開発した LAMP ソフトウェアを使い中性子回折データの解析を行った。LAMP ソフトウェアを使い測定データを装置固有のバックグラウンドを差し引いてスムージングをかけたデータを示す(図 3-19)。測定した代表的なデータのみを示す。

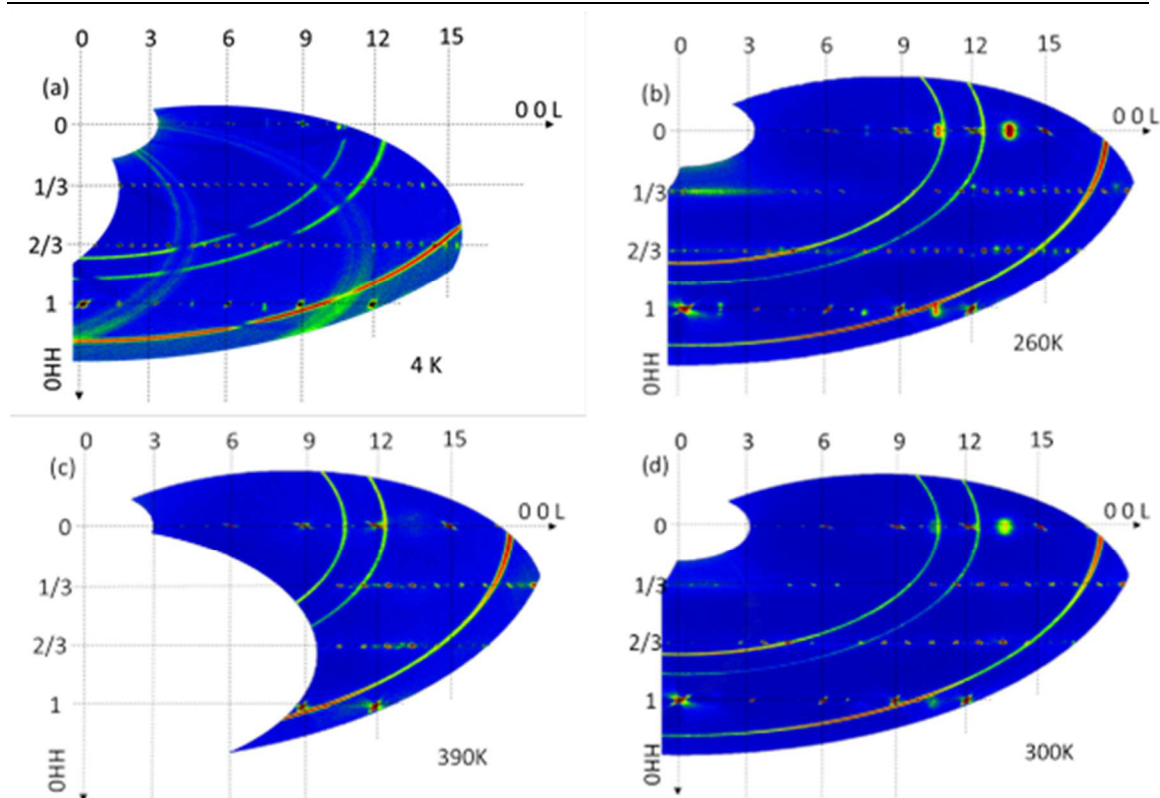


図 3-19 各温度でのワイドスキンの結果。

これを見ると以前報告されたような $1/3 \ 1/3 \ 0$ 付近で $150 \text{ K}(T_{LT})$ 以下 c 軸方向に散漫散乱が観測されていたが、化学当量的な試料ではこのような反射は観測されなかった。また電荷秩序点と思われる $1/3 \ 1/3 \ L$ の超格子反射は 390 K になっても残っており、 440 K で L 方向にブロードな反射に変わった。

さらにこれらの特徴を得るために $1/3 \ 1/3 \ 0$ 付近に着目すると磁気転移直上でブロードな反射が得られた(260 K)。

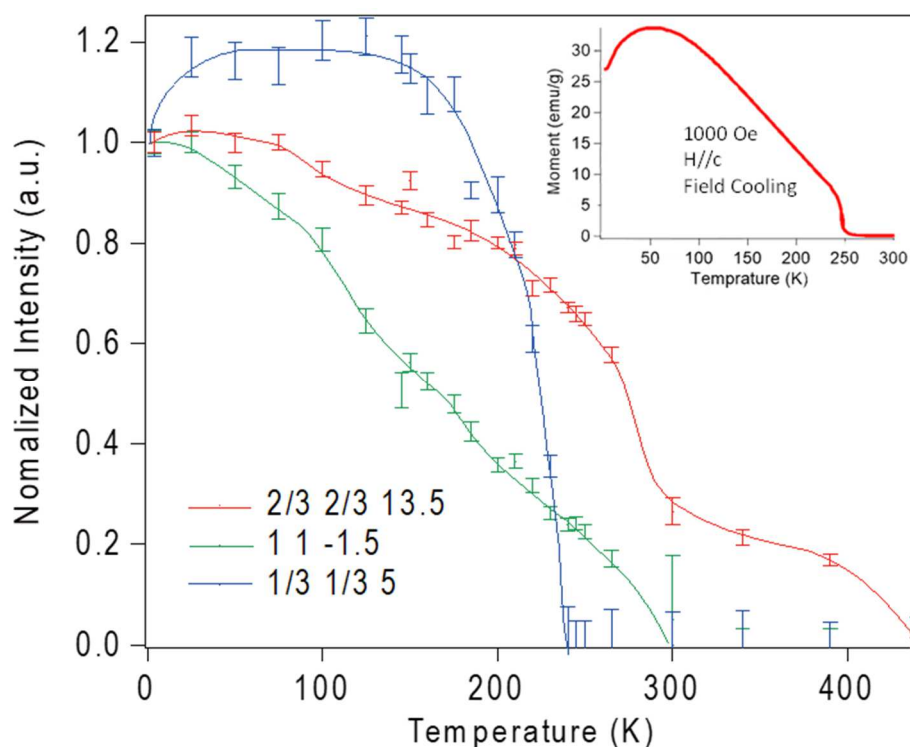


図 3-20 各反射の温度依存。磁気転移で強度が大きく変化するものや 300 K 付近でピークが消失するもの、390 K までピークが残留するものなどがあつた。

次に超格子点における強度の温度依存変化を示す。信号強度の温度変化は、磁気転移温度、300K, 400K に見られた。それらの特徴的な変化を示した信号として、まずは磁気転移である 245 K 付近で変化し磁気反射が支配的である $1/3\ 1/3\ 5$ 、次に 300 K で消失する $1\ 1\ -1.5$ 、さらに電荷秩序に関わる反射と思われる $2/3\ 2/3\ 13.5$ の 3 点を示す。300 K の信号の変化は、磁気転移点でも電荷秩序転移点にも該当せず、新たな転移を示唆している。

次にこの 2 次元検出器による回折データから、3 次元の逆格子空間像を作成した。これを LAMP ソフトウェアで詳細に解析することでインコメンシュレート反射が観測された。このデータを反射を図 3-21 に示す。

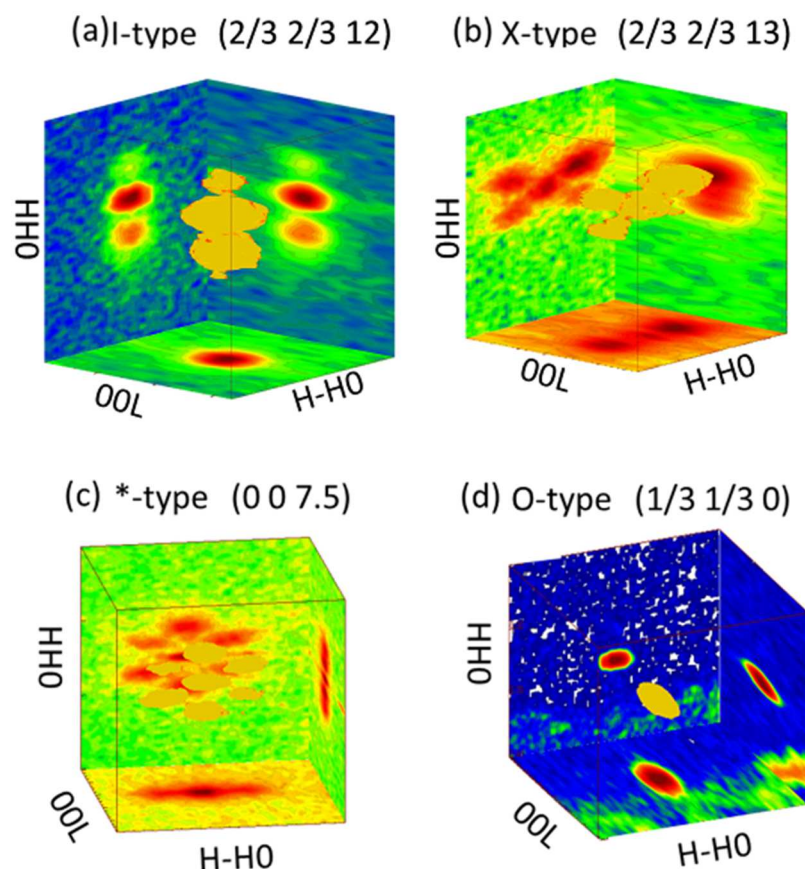


図 3-21 中性子回折測定でみられた衛星反射

$1/3\ 1/3\ L$ 、 $2/3\ 2/3\ L$ 上にある反射点では(a)のように $HH0$ 方向に伸びたインコメンシュレート反射が観測された。この変調ベクトル D は $D = (\pm \delta \pm \delta 0)$ (ただし $\delta = 0.027$) で表現される。この反射は一行に並んで観測されるため、以降では I 型と表記する。

またある反射点では(b)のような I 型の反射が $HH0-H\bar{H}0$ 平面内で $\pm 60^\circ$ 傾いた X 字を形成した反射が現れた。この反射点も同様に X 型と表わす。更に $1\ 1\ 1.5n, 0\ 0\ 1.5n$ (n は整数) には(c)のような I 型と X 型を足し合わせたような * 字のような反射が現れた。この反射も以下 * 型として表現することにする。そして (d) のようにインコメンシュレート反射が現れない反射も存在した。以降この反射は O 型として表現する。

各反射点におけるインコメンシュレート反射の形態を表にまとめた。表は、超格子点座標ごとに観測されたインコメンシュレート信号の形態を、I 型、X 型、* 型をそれぞれ I, X, * で表現し反射が見られなかった部分は・で表現している。空欄の部分は測定条件の関係で観測していないことを示す。

[illegible][illegible]

岡山大学

3.2.3.2 TAIPAN ビームラインにおける ^3He スピンフリップパーを用いた 3 軸回折

3.2.3.1 に述べたように、WOMNBAT ビームラインでは広範囲の逆空間の測定を行った。TAIPAN ビームラインの三軸回折計で、特徴的な逆格子点の偏極解析を行い、磁気散乱であるかどうかの判定を行い、磁気構造を測定した。

TAIPAN ビームラインの概略図を図 3-23 示す。OPAL 原子炉からの中性子ビームは、まず配向グラファイト 0 0 2 を利用し 14.87 meV に分光され、その後サンプルで回折した後に 0 0 2 配向グラファイトアナライザ結晶で分光した後に検出器で検出される。

偏極中性子回折実験では ^3He スピンフリップパーを使用した。スピンフリップパーは入射ビームの前に置き、鉛直上向きに 3 Oe 程度のガイドフィールドが発生するようにしている。試料にも磁場がかかるようにヘルムホルツコイルを導入している。またアナライザー用の ^3He スピンフリップパーについては鉛直上向きまたは鉛直下向きに磁場が変化できるヘルムホルツコイルを導入している。

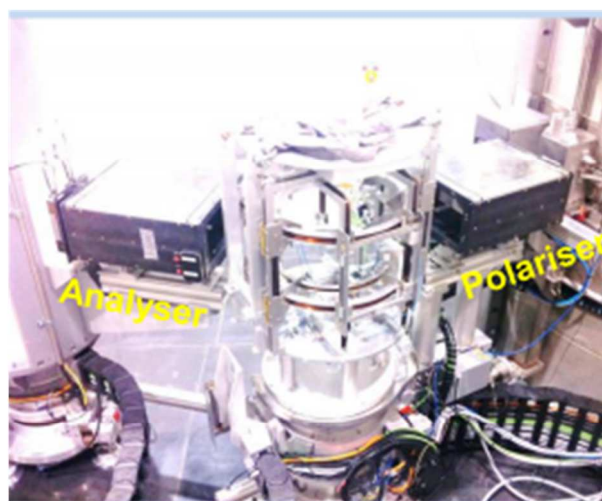
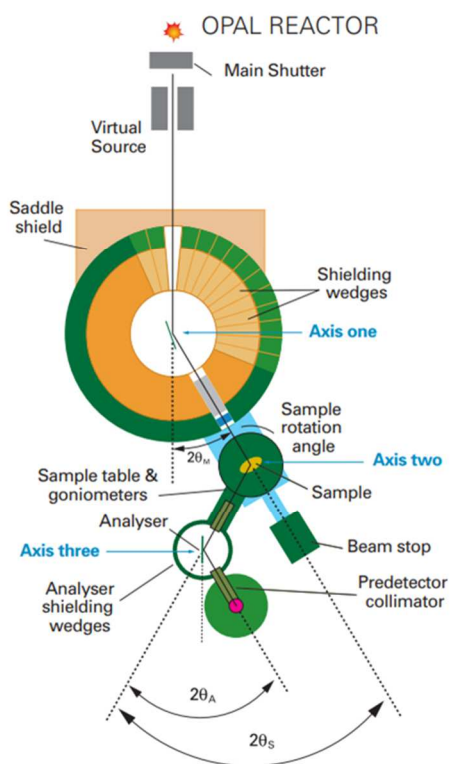


図 3-23 TAIPAN ビームラインの概要図。偏極中性子を生成するためにスピンフリップパーを導入している[59]。

スピンスリッパーの特性を調べるために 009 反射を使い温度ごとのスピン偏極率を観測した。偏極率は

$$P = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \quad (3-1)$$

として定義される。アップスピンの偏極中性子を入れたとき N_+ はアナライザーでアップスピンを検出した数で N_- はダウンスピンを検出した数である。

試料に強い内部磁場がかかる場合やガイド磁場の調整不良等によっては偏極率が著しく下がることもある。

今回の場合、磁気転移点である 245 K で急激な偏極率の低下が起きてしまった。この温度以下では強い内部磁場のため中性子スピンのデポライズが起きてしまい、偏極率は 0 に近くなる。このためスピン偏極の測定は内部磁場の強くないが磁気転移付近でスピンの相関のありそうな磁気転移直上で測定を行った。またスピンスリッパーは時間とともにスピン偏極率が低下していくことがあるが今回の測定では、 ^3He のスピン偏極率が常に 80 % 以上になっていることを確認している。24 時間程度経過した場合、偏極率が悪くなるため、スピンスリッパーを再度 ^3He 充填したものに交換した。

スピン偏極の結果は以下の図 3-24 のようになった。 $++$ は上向きスピンを入射しアナライザーで上向きスピンを取り出したもので $+-$ は上向きスピンを入射しアナライザーで下向きスピンを取り出したものになる。(a) は 007.5 反射の*反射を HH0 方向にスキャンしたデータである。(b) は 1/3 1/3 12 反射で I 型の衛星反射を HH0 方向にスキャンしたデータである。(c) は 1/3 1/3 13 の X 型の衛星反射が見られており、を HH0 向にスキャンしたデータである。(d) は 1/3 1/3 3.6 の反射で磁気転移直上のストリークライン上で偏極率を調べたデータである。

この結果から (a)~(c) の反射は $++$ の強度はあるのに対し $+-$ の強度がほとんどない。これはこれらの反射の起源は非磁性の核による反射であることを示している。一方 (d) の信号は $+-$ の強度が強いため、磁気秩序による反射であることがわかった。

(a) にも $+-$ のピークはあるがこれは前段のモノクロメータから発生した $1/2$ の波長の信号が含まれておりその回折が 0015 の反射となっていると考えられる。この $1/2$ 倍の波長のエネルギー領域では ^3He に対する散乱断面積が小さいため、スピンスリッパーに対する感度が非常に弱くなっていることが知られている。そのため (a) の反射についてはすべて核散乱によるものと結論した。

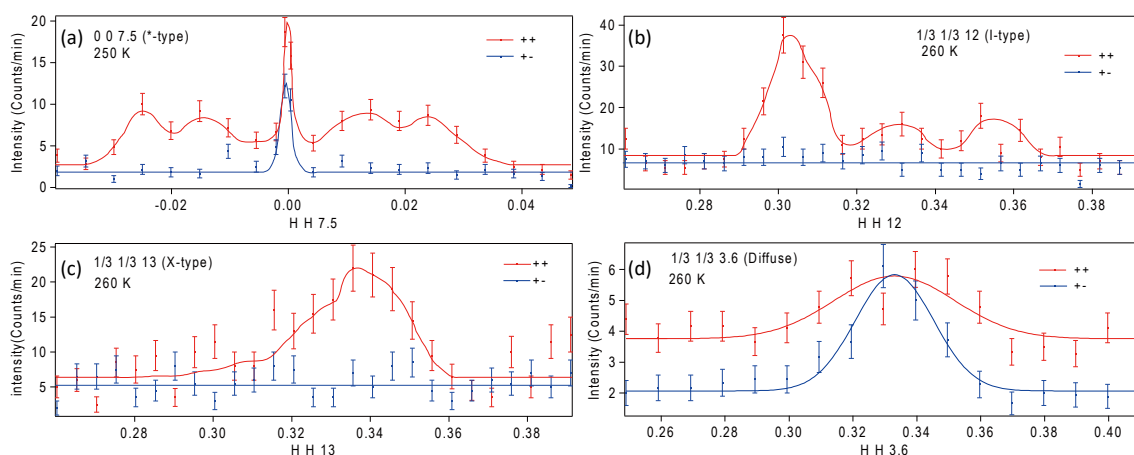


図 2-24 偏極中性子回折の結果。I,X,*型の反射はすべて核散乱に由来するもので、磁気散乱は $1/3\ 1/3\ 0$ 付近に起こった散漫散乱のみだった。

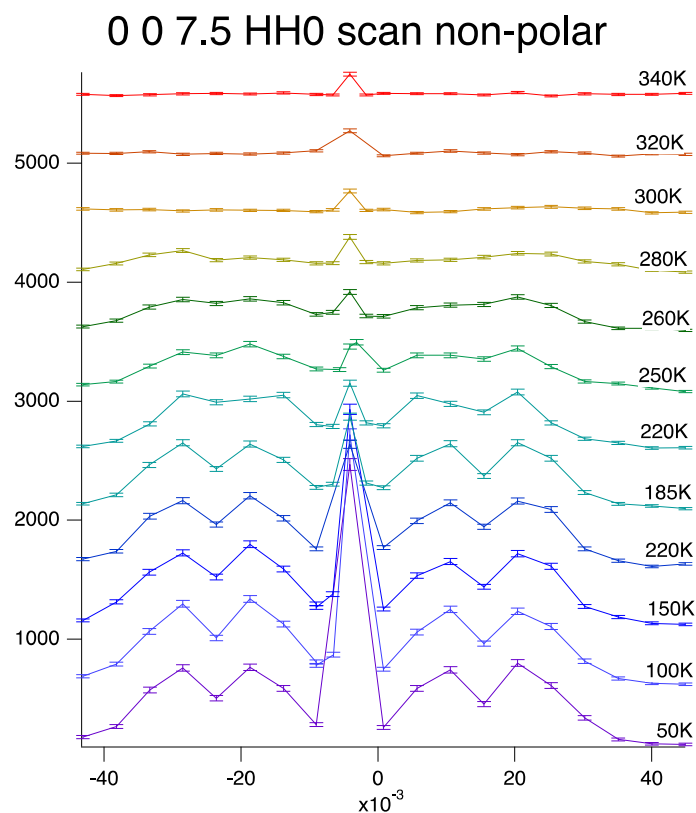


図 3-25 スピンリッパを外した際の*反射の衛星反射の HH0 スキャン。

さらにスピンスリッパを取り外し無偏極で衛星反射強度の温度変化を調べた。(図 3-25)

衛星反射の回折強度は温度上昇とともに徐々に減少し、最終的に 300 K 以上で消失した。この消失は全ての衛星反射において見られた。

3.3 磁化測定

3.3.1 DC 磁化測定

第 2 章で述べたように $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ はスピンプラストレーションによって化学当量比に強く依存する磁気特性が知られている。 YbFe_2O_4 単結晶の磁気特性を理解するために磁化測定を行った。測定には QUANTUM DESIGN 社製 MPMS3 を使用した。磁気転移点(T_N)及びスピ液体転移点(T_{LT})を求めるために磁化の温度変化を測定した。

(1)無地場冷却後の磁場中昇温測定(ZFC) (2)磁場中冷却測定(FC)で測定を行った。磁場は結晶の c 軸方向に平行になるように印加した。印加磁場は 1000 Oe とした。

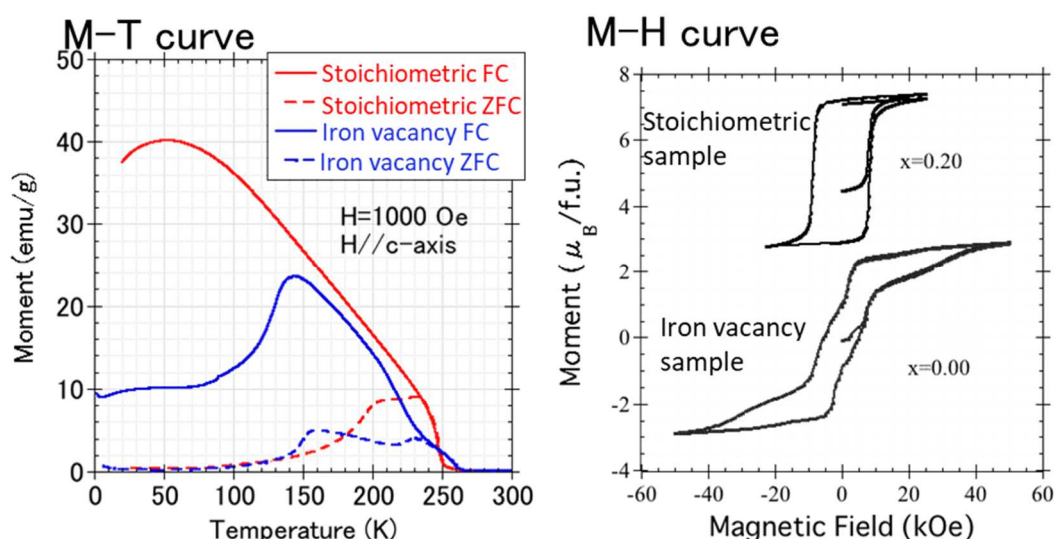


図 3-26 YbFe_2O_4 の磁化温度曲線と磁場磁化曲線。化学当量的な試料は低温領域でも均一なフェリ磁性を示している。

図 3-26 に鉄欠損試料および化学当量試料の FC, ZFC での温度磁気曲線を示す。第 2 章で議論したように $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ は磁気転移点(T_N)以下で磁気秩序が発達することによってフェリ磁性体として振る舞うことが知られている。さらに低温の 150 K 付近になるとスピ液体転移点(T_{LT})が存在することが報告されている。

ZFC カーブを見てみると 250 K 以上では磁化がほぼ 0 であるが 250 K 以下では 240 K あたりでピークを持ち再び減少する。鉄欠損の多い試料では 150 K あたりに再びピークを持つことが観測された。一方で化学当量的な試料ではこの

ピークが高温側にシフトし高温側のピークと重なった。

また FC のカーブでは、鉄欠損試料で見られていた 150 K 付近の急激な磁化の低下が、鉄欠損の抑制によって見えなくなった。3 重のヒステリシスループは強磁性と反強磁性の競合過程によって見られるものであり、スピン液体転移温度(T_{LT})とされる。TRM では鉄欠損を抑制した試料の自発磁化は大きくなり、さらに磁化が 0 になる温度は比較的低温になることがわかった。磁気転移点(T_N)は鉄欠損のある試料は 260 K 程度であったがから 10 K 程度磁気転移点の変化が見られた。

この物質は T_{LT} 以下で強磁性と反強磁性の競合が起こることが知られている。この様子を見るために無磁場冷却した T_{LT} 以下(100 K)の温度で磁化磁場曲線(M-H 曲線)を測定した。

この結果を図 3-26(右)に示す。 T_{LT} 以下の温度領域では鉄欠損試料の磁場磁化曲線は二重のヒステリシスループが現れることが報告されていた。今回の測定では鉄欠損の試料では従来報告されていた二重のヒステリシスループが観測されたが鉄欠損を抑制すると一重のヒステリシスループになった。このことはフェリ磁性と反強磁性の競合が解消され均一なフェリ磁性に変化したことを示している。この結果は温度磁化曲線とも整合している。

飽和磁化は Fe 欠損の時のほうが大きく、およそ 40 emu/g 程度であった。鉄欠損を抑制すると原料の仕込み量比が飽和磁化とともに減少する。保磁力に関しては原料の仕込み量比が多いほど保磁力も大きくなることがわかった。

3.3.2 交流帯磁率測定

いままでの磁化率測定が静的な磁場をかけて安定状態を測定したものだったが、交流磁化測定は交流磁場印加時の応答として現れる磁化の交流応答を測定する手法である。交流磁化測定では、電気伝導など電子のダイナミクス of 測定や、磁化の緩和時間等を測定できる。

具体的には相互インダクタンスの一次側コイルに交流磁場をかけ、二次コイル側起電力をロックインアンプによって位相敏感検波を行う。これから印加した交流磁場に対し磁化がどれだけ遅れるのかを調べることができる。

常磁性の場合、スピンの自由な動けるため遅れはほとんど存在しない、また強磁性体などスピンがまったく動かないときも位相遅れはない。逆に磁化の磁場に対する遅れが最も大きくなるのは、磁場の周波数がスピンの緩和時間の逆数に等しくなったときであり、ここから磁化の緩和時間を求めることが可能である。特にスピングラスや単分子磁石など、遅い緩和時間を伴う磁性材料の分析に有効である。スピンが反転するための障壁を越えるだけのエネルギーを得たス

ピンのみが反転することで応答が現れるので、2 準位系のポテンシャルを考えると緩和時間は $\exp(\Delta E / k_B T)$ に比例し、低温になればなるほど緩和が遅くなる。これらの系ではある程度の温度以上でポテンシャル障壁を容易に超えてスピンの反転するため磁場に対しスピンの追従するように動く。低温に下がっていくとスピンの反転に時間がかかるようになり、

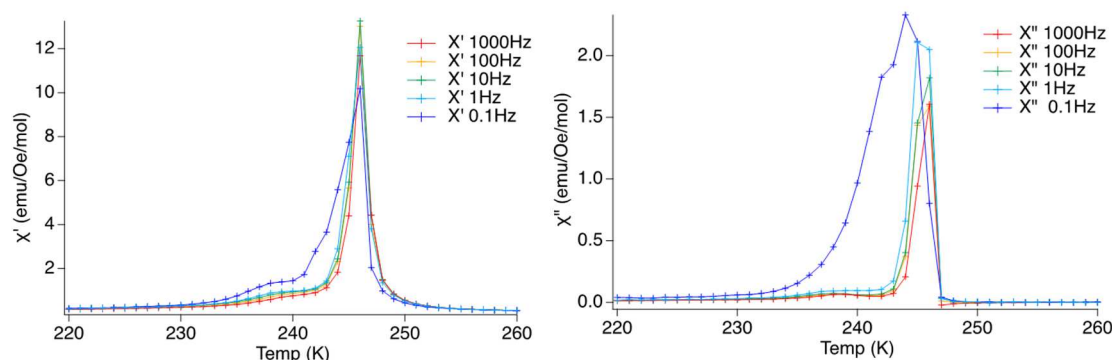


図 3-27 交流帯磁率(実部)の温度変化。左は化学当量試料、右は鉄欠損試料を示す。

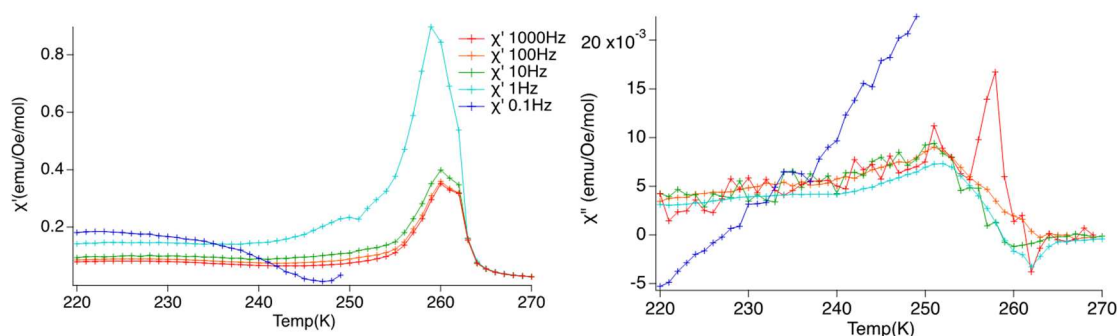


図 3-28 交流帯磁率(虚部)の温度変化。左は化学当量試料、右は鉄欠損試料を示す。

ついにそれが観測時間を越えたところで磁場に対してスピンの遅れ始める。これらの系の交流磁化率を測定すると、緩和時間が温度とともに変化し、 M'' の温度変化のピークが顕著な周波数依存を示すようになる。

交流磁化率の測定は東北大学工学研究科電子物理研究室の Quantum Design 社製 MPMS3 で測定をさせていただいた。上記の化学当量的な $\text{YbFe}_2\text{O}_4\text{-A}$ と鉄イオン欠損の YbFe_2O_4 で測定をおこなった。

交流帯磁率測定は 1 Oe の交流磁場を加えながら測定を行った。磁場周波数は 1000 Hz から 0.1 Hz までの範囲で行った。ただし、鉄欠損試料の 0.1 Hz については位相検波に失敗し、途中までしか測定ができていない。試料は磁場冷却を行わずに 220 K から 260 K の範囲で測定をおこなった。

鉄欠損試料と化学当量性試料の χ' を比較するとピークの温度が明らかに異なっており、鉄欠損試料の方は感受率のピークが小さいのがわかる。また化学当

量的な試料の感受率曲線はほとんど周波数依存していないのに対し、鉄欠損試料については大きな周波数依存が見られた。交流帯磁率虚部が、周波数が低くなるとピーク温度が低下することや、ピーク強度が大きくなるというふるまいは、スピングラス材料と共通して見られる現象である[60]。

このことから鉄イオン欠損した試料はガラス的に振る舞っているが鉄イオン欠損を抑制した試料ではこのガラス性が見えなくなったと考えられる。このことは古林らの報告と一致する[61]。ここまでの本研究で報告したように、Fe イオン欠損を抑えることで、スピニコヒーレンスが長く、所謂磁気ドメインが大きな結晶ができたことで、ガラス性が消滅したことからこのような帯磁率が得られたと考えている。

3.4 誘電測定

3.4.1 焦電気電流測定

$R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の誘電特性は冷却電場反転可能な焦電気電流の測定によって明らかになった。そこで焦電気電流を測定することによって反転可能な焦電気電流の観測を行う。焦電気電流測定では微小な電流を測定するために少ないノイズで測定できるように自作の測定装置を作成した。この実験から特に LuFe_2O_4 においては焦電気測定による反転可能な自発分極の存在が確認されている。このことは強誘電体であることを示唆している。焦電気電流測定のセットアップを図 3-29 に示す。

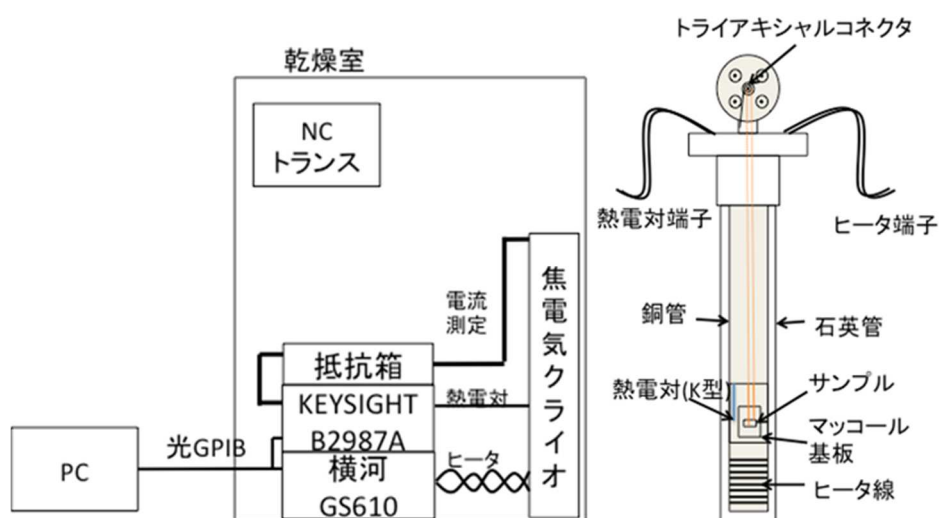


図 3-29 焦電気電流測定用の測定ブロック図および焦電気用クライオスタット

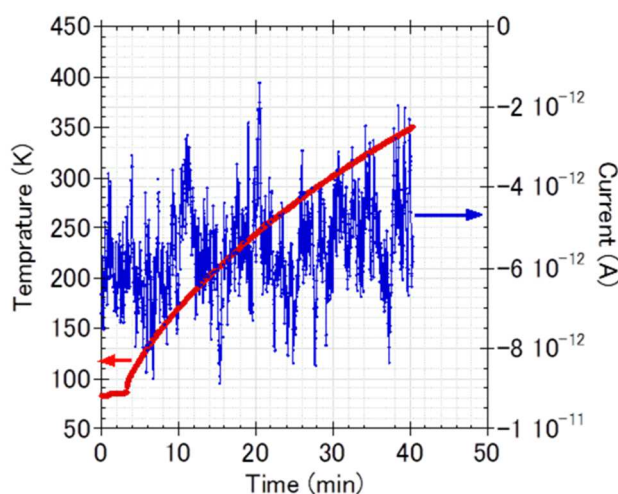


図 3-30 試料なし(ショート)の場合のノイズの大きさ

焦電気電流測定には数 10 pA 程度の微小な電流の測定が必要である。そのため外部から混入するノイズの除去が重要になってくる。本研究に用いた焦電気測定装置は 3 軸同軸構造になるように作成した。測定ケーブルにトライアキシャルケーブルを使うのはもちろんのこと焦電気測定装置も筐体をシールド構造にした。この形状は最もノイズの影響を受けにくい[61]。また、この他にも様々なノイズ対策を行っている。例えば、PC からのノイズを除去するために測定機の通信は光 GPIB ケーブルを用いていること、測定機の電源にはノイズカットトランスによってアースを作っている等である。

また装置内部で熱起電力が発生しないように装置内の配線はすべて金線によって配線した。このことで内部の起電力が少なくなり精度の良い測定が可能になった。

これらの対策を施したことによる評価として図 3-30 に 1 M Ω を短絡させた時の測定結果を示す。これを見るとノイズレベルは数 pA 程度になっており、また時間ドリフト、温度ドリフト等も観測されなかった。このことはこの焦電気電流装置として十分な性能があると考えている。

この装置を用いて結晶性がよく鉄欠損も抑制された試料 E の、[001]方向の焦電気電流測定の結果を図 3-31 に示す。

明らかな反転可能な分極が現れたが、冷却電場反転に伴う分極電流の大きさが異なっている。積分の結果およそ 1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の自発分極が現れた。しかし、冷却電場を反転して測定を行うと 0.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と自発分極の大きさが一致しなかった。正方向に電場冷却した試料には 330 K 付近に鋭いピークが確認できる。一方で、負の方向に電場冷却した試料は 300 K 付近にブロードなピークが見えて

いる。

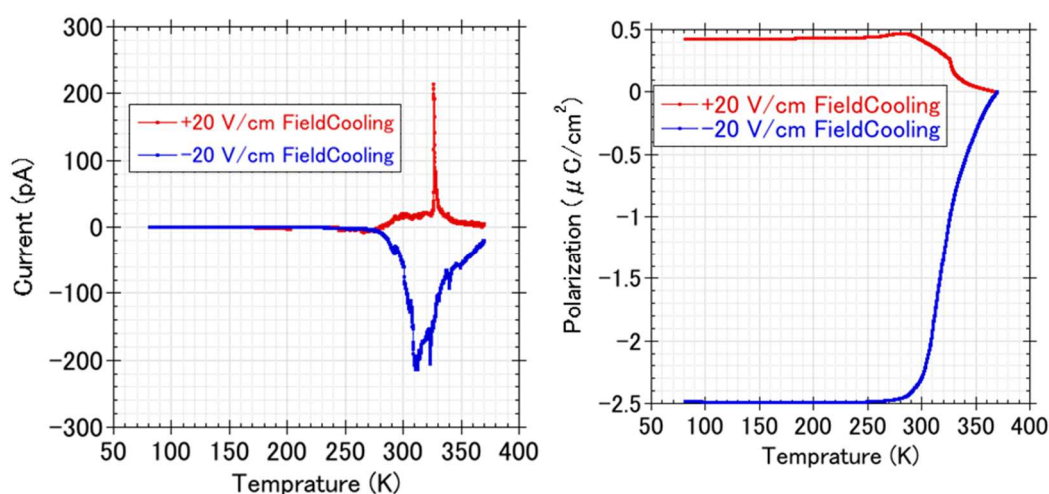


図 3-31 焦電気電流測定の結果。330 K 付近に反転するピークが存在している。

焦電気電流測定において熱衝撃電流と呼ばれる強誘電体ドメインの界面領域で電荷がトラップされあたかも強誘電体のような焦電気電流ピークがあることが示されている [62]。この熱衝撃電流のピークはブロードなピークになりやすいことなどが報告されており、今回の測定で見られたブロードなピークはこのであり、本質的なものではないと考える。一方で、330 K 付近の鋭いピークはこれらの条件にあてはまらないために本質的なものである可能性がある。

3.4.2 2 重波法による D-E ループ

永田らは YbFe_2O_4 では二重波法によって伝導成分を差し引いた明瞭な D-E ヒステリシスループを描くことに成功している。[16]そこで、各試料での 2 重波法による D-E ヒステリシスループの観測を試みた。D-E ヒステリシスループはソーヤタワー回路による測定が一般的であるが、試料の電気伝導成分がある場合測定は非常に難しくなる。中には試料に伝導成分があると試料の電気伝導性によってバナナ状に開いた偽のヒステリシスループを観測してしまう事例もある [63]。

YbFe_2O_4 も高温側で試料に電気伝導成分があるため通常のソーヤタワー回路ではヒステリシスループを測定するのは困難である。そこで、近年開発された 2 重波法による D-E ヒステリシスループ測定を試みることにした。2 重波法は Positive-Up-Negative-Down (PUND) 法として知られている。通常の D-E ループ測定においては図 3-32 のような波形の電場をかけ、これに応答して流れる電流を積分することで D-E ヒステリシスループを描く。このとき電気伝導性がある場合や、常誘電成分が含まれる場合は図 3-32(c,d)の様に応答する。伝導成分

を持った試料がバナナ状のループを示すのはこのためである。

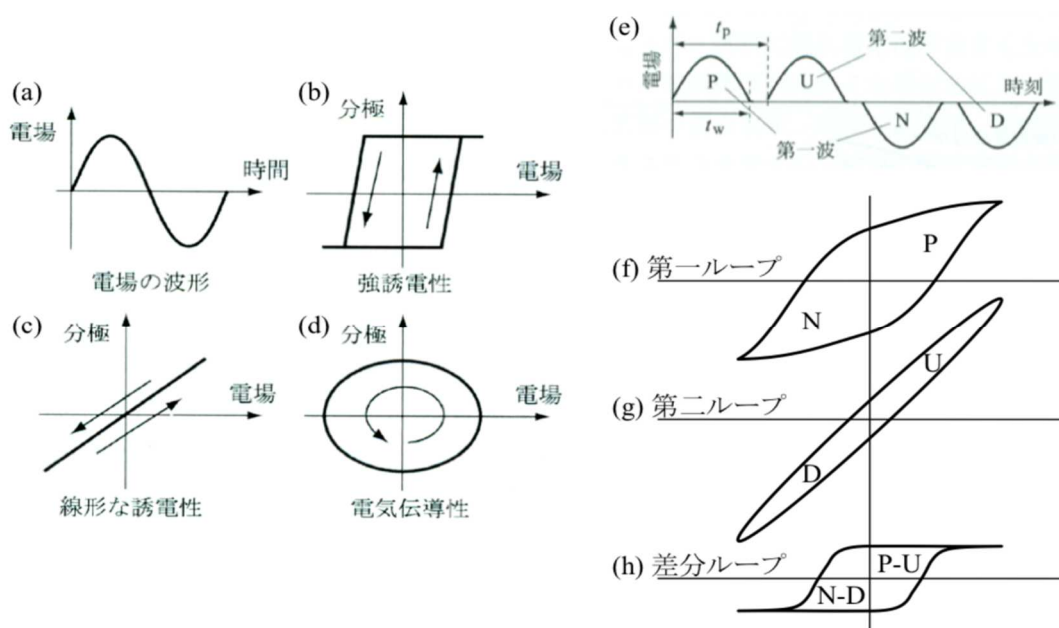


図 3-32 2重波法の概略図。正の半波を2回、負の半波を2回流し、電気伝導成分を差し引く[64]

2重波法ではこのような電場印加はせずに、図 3-32(e)のような正電場の半波を2回(P,U)負の半波を2回(N,D)順番に印加する。最初の正電場・負電場を印加した時(P,N)の電流の積算から得られたループを第1ループと呼び、2回目の正電場・負電場を印加した時(U,D)の電流積算から得られたループを第2ループと呼ぶ。第1ループは通常の P-E ループ測定と同様に電気伝導・常誘電体・強誘電体成分がすべて含まれている。

一方で第2ループには飽和電気伝導性分及び常誘電体成分のみ含まれている。強誘電体成分は第一ループの印加電場によって飽和してしまうからである。つまり、第1ループから第2ループを差し引くことで試料の強誘電体成分のみの D-E ループを引き出すことができる。

2重波法のためのセットアップ及び回路図を図 3-33 に示す。通常の D-E ループ測定に用いられるようなソーヤタワー回路を元に設計されている。DAQ は National Instruments 製の USB6211 を使用し、高電圧アンプには KEPCO 製 BOP1000M を使用した。標準コンデンサにはフィルムコンデンサのような自己損失が非常に小さいものを用いた。またオペアンプには汎用オペアンプ NE358 を使用している。

この回路によって DAQ から擬似三角波や擬似正弦波を出力しそれを高電圧

アンプで増幅することで試料に思い通り波形の電場が印加でき、2重波法によ

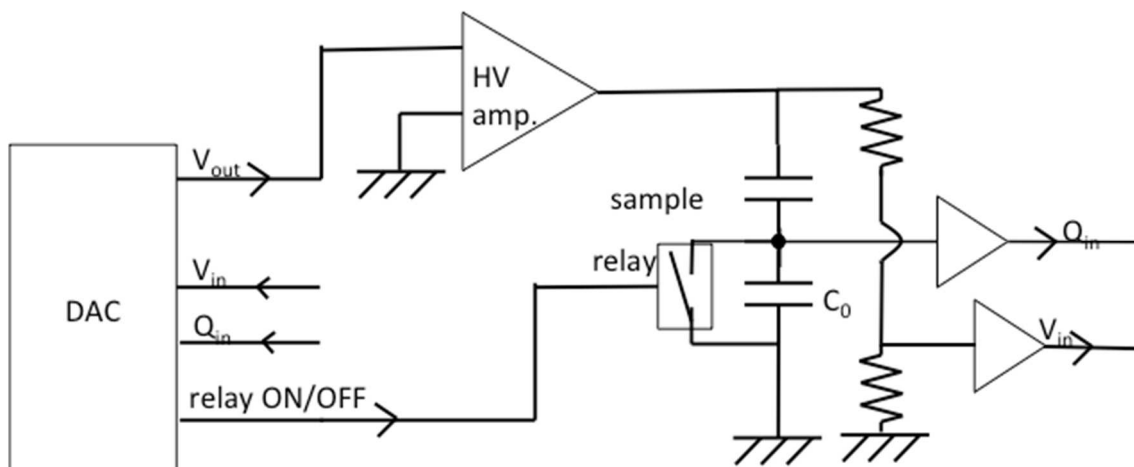


図 3-33 DA コンバーター(DAC)と配線図

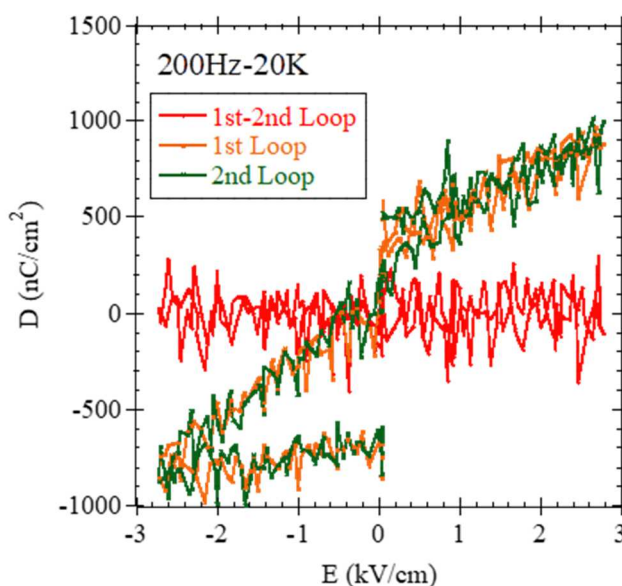


図 3-34 2重波法による D-E 曲線の結果。明確なヒステリシスループは現れなかった。

る D-E ループ測定が可能である。

この 2 重波法は正の半波を 2 回負の半波を 2 回試料に印加しその流れた電流を積分回路により測定している。この手法により常誘電成分及び電気伝導性分を差し引くことができ強誘電成分のみが残る。

明らかな分極はどの試料においても観測されなかった。ここでは代表として化学当量性試料 A の結果のみを示す。焦電気電流測定の結果から 200~1000nC 程度の分極が観測されるはずであるがこの分極は観測されなかった。

この原因は電場冷却条件が適切でなかったか、抗電場が足りず分極が反転しなかった可能性, あるいは抗電場の大きさが、極めて小さいことなどの可能性が

ある。今回は焦電気電流測定のコoling電場と同じであり、20 K での測定のため、後者の抗電場の値が適正でなかった可能性が非常に高い。また、これ以上の電場をかけるのは技術的に難しく、さらに温度を上げていくと伝導成分が増えてしまい実際の信号との分離が難しくなってしまう。DWM による測定で強誘電体であることを示すには、再現性良く強誘電体を示す条件を探ることが必要だと考える。

4.4.3 第二高調波(SHG)の測定

第二高調波発生(Second-Harmonic Generation、SHG)は二次の非線形光学効果のひとつであり、反転対称性のない媒質のみで起こる効果である[65]。光電場と非線形分極がベクトルであることを考慮すると 2 次の非線形光学係数は 3 階のテンソルとなる。

このときの光電場と分極の関係式は

$$P_i^{2\omega} = \epsilon_0 \sum_{j,k} d_{ijk} E_j^{(\omega)} E_k^{(\omega)} \quad (3-2)$$

と表現される。このとき第二高調波発生の場合は添字 jk を入れ替えても値が変わらないので、そのため添字を減らした縮約表現で表すと SHG 発生過程を表す非線形分極の振幅は

$$\begin{pmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} [E_x^{(\omega)}]^2 \\ [E_y^{(\omega)}]^2 \\ [E_z^{(\omega)}]^2 \\ 2E_x^{(\omega)} E_y^{(\omega)} \\ 2E_y^{(\omega)} E_z^{(\omega)} \\ 2E_x^{(\omega)} E_z^{(\omega)} \end{pmatrix} \quad (3-3)$$

と表される。この d テンソルは結晶点群によっては値が大きく変わってくる。SHG 強度を角度を変え d テンソルの成分を考えることでこの結晶の点群を決定することが可能である。

本研究で用いる単結晶の SHG 測定を、東京工業大学の沖本・腰原研究室に実施していただいた。800 nm の赤色の可視光を入射し、SHG により 400 nm の青色の可視光を検出する。このとき入射光、反射光は偏光板により偏光された光のみ通した。今回は反射側のアナライザー偏光板を固定し入射側の偏光方向を調整することで偏光方向角度依存性を測定した。

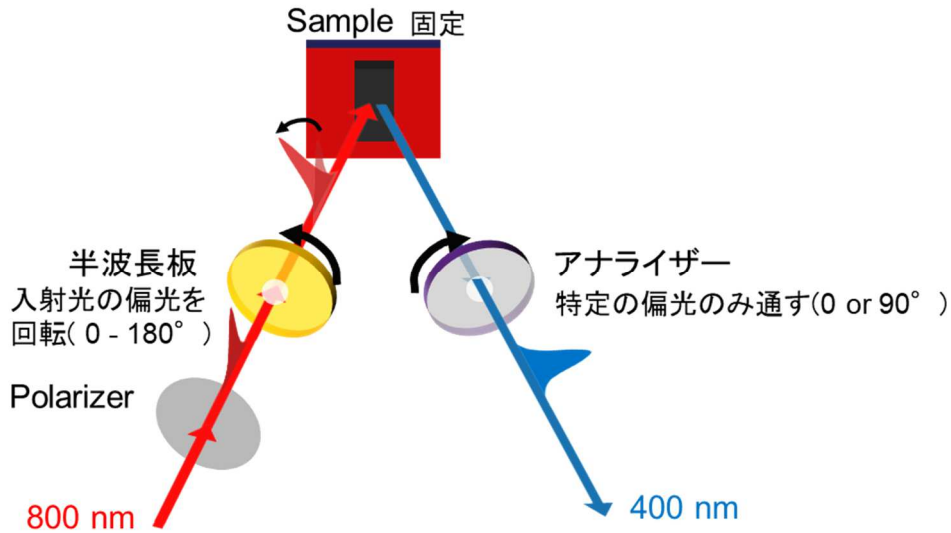


図 3-35 SHG 測定 of 概略図。

① ab面

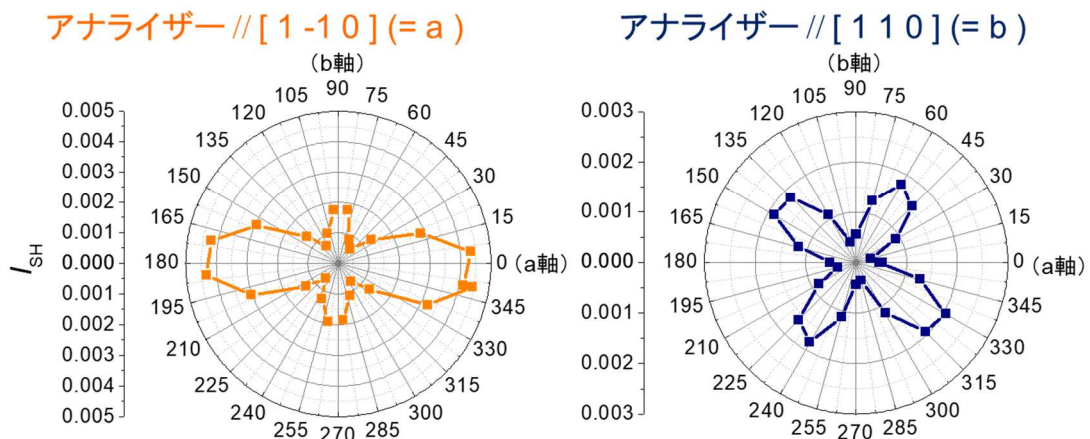


図 3-36 角度依存の SHG 信号 SHG の結果。

この角度依存性を測定したのが図のようになった。ac 面及び bc 面の SHG は観測されなかったが ab 面において SHG 信号が観測された。このことからこの結晶には反転対称性が存在せず、 $2/m$ の点群である可能性は否定することができる。この結晶のラウエ群が $2/m$ であるならば残る点群は 2 または m である。このことを判定するためにそれぞれの点群の d テンソルを考えフィッティングを行った。それぞれの d テンソルは

$$d_{il}^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{13} & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{bmatrix} \quad d_{il}^{(m)} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{bmatrix}$$

である。

アナライザーを単斜晶 b 軸 ($[1\ 1\ 0]_h$) にセットしたデータを考えた。この場合 a 軸 ($[1\ -1\ 0]_h$) を偏光方向として入射した場合、 b 軸 ($[1\ 1\ 0]_h$) 方向への偏光はほぼ 0 である。そのため $[E_x]^2$ を入力しても $P_y^{2\omega}$ 成分は 0 であると考えられ $d_{21}=0$ と考えられる。同様に b 軸 ($[1\ 1\ 0]_h$) 方向に偏光した光を入射して b 軸 ($[1\ 1\ 0]_h$) 方向に出てくる光もほぼ 0 である。そのため $d_{22}=0$ となる。更に今回の測定では c 軸方向に入射した光はほぼ 0 であるので c 軸方向に関連のある d_{23} , d_{24} , d_{25} の影響はないものと考えられる。この中でこのようなフィッティングパターンになるとすれば $d_{26} \neq 0$ とならなければならない。このような要請に合うテンソルは点群 m のテンソルであり、点群 2 のテンソルではうまくフィッティングできない。

点群 m の d テンソルを利用しフィッティングを行った結果、 d テンソルの成分比は $d_{11} : d_{12} : d_{26} = 1 : 0.63 : 0.65$ となった。この SHG 強度が強かった反射光アナライザー $// [1\ -1\ 0]_h$ にして入射光の偏光方向も $[1\ -1\ 0]_h$ として SHG 強度の温度変化をとったところおよそ 400 K 以上から SHG 強度の低下が見られた。

これは電荷秩序相転移温度に相当することから、電荷秩序によって分極が発生しており温度変化も電荷秩序相の発達に一致していると考えられる。

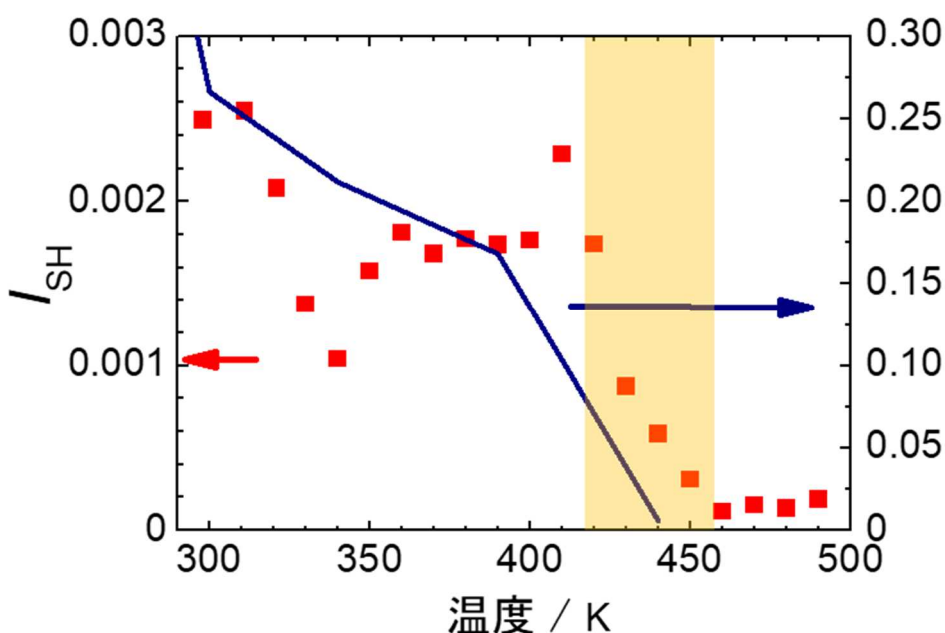


図 3-37 SHG 強度の温度依存。390K 付近から強度低下する。青線は中性子回折 $2/3\ 2/3\ 13.5$ の強度である。これを見ると電荷秩序温度付近で低下していることがわかる。

3.4.4 圧電応答顕微鏡(PFM)による測定

PFM とは圧電応答顕微鏡のことで、走査型探針顕微鏡(SPM)の一種であり、強誘電体や圧電材料の測定に使われる。探針試料間に交流電圧を印加し、強誘電体試料の圧電効果により生じる歪みをカンチレバーの変位としてロックインアンプで計測する手法である。

強誘電体や圧電体に圧力を加えると電荷を生じ、逆に電圧をかけると分極状態に応じて伸び縮み（歪み）がおこる。この電歪応答と、カンチレバーの電気機械的結合が形成する共鳴周波数を用いることで PFM 測定が行われる。[66]

電歪材料に加える DC バイアス電場を変化させると、伸び縮みに伴い弾性応答が変化し、カンチレバーの電気機械結合による共振周波数がずれる。バイアスに重畳しながら共鳴周波数の直上、ないし直下の周波数の交流電場を与え、それに同期した位相敏感検波を行うと、共振周波数のずれによる位相の変化を敏感に追跡することができる。

このためこの位相ずれ量の DC バイアス電場依存を描くことで、ゼロバイアス下でも自発的に歪を持つ状態を捉えることができる。強誘電体の自発分極の存在下においても同じ議論が可能であり、自発分極が存在する状態を、位相差成分のバイアス電場依存を測ることで観測可能になる。またこの測定は、ロックインアンプを使った位相敏感測定ができるため Å オーダーの圧電応答を検出することが可能である。

本測定は東京工業大学の伊藤・安井研究室において PFM 装置を借り測定を行った。PFM 装置は Asylum Research 社製の MFP-3D Origin を使用した。カンチレバーは Pt コートの針を使用した。共振周波数は 240 kHz 程度である。共振の前後で、化学当量試料(B)を使い c 軸方向に劈開した試料と [110]h 方向に劈開した試料で行った。試料の厚みは c 軸 [001]_h に劈開した試料は 3 mm × 1.23 mm b 軸 [110]_h に劈開した試料は φ 3 mm × 1.20 mm のものを使用した。カンチレバーの共振周波数は 230 kHz であった。カンチレバーの共振周波数の上下の周波数に置いて位相敏感測定を行った。

PFM 測定では、通常共振点より高い周波数の位相を使い解析が行われているため、本測定もそれに習った。測定条件は表のとおりであり、また測定には図のようなステップパルス状のバイアス電圧をかけ ON—Bias では DC 電圧をかけながら、OFFBias では電圧をきって測定を行う。



図 3-38 PFM の ON-バイアスと OFF-バイアスの違い。

この条件で測定した c 軸方向に劈開した試料の生データを以下に示す。

表 3-5 PFM 測定条件

励振電圧	2 V
バイアス電圧	8 V
測定周波数	0.2 Hz
繰り返し	2 回 or 8 回

On-バイアス時には強誘電体材料に特有のバタフライカーブ、位相のヒステリシスが確認されたように見えたが位相のヒステリシスループは通常のヒステリシスループと異なり、反転電圧が低い状態でヒステリシスを描くいわゆる逆ヒステリシスの形になった。また OFF-バイアス時には強度位相ともにヒステリシスループを描いた。

この結果は低周波数側の位相差を確認したところ高周波側の位相とは反対のように動作していることが確認できた。そのためこの測定は概ね正しく測定できていると判断した。このデータをもとに PFM 信号を算出したのが下図である。

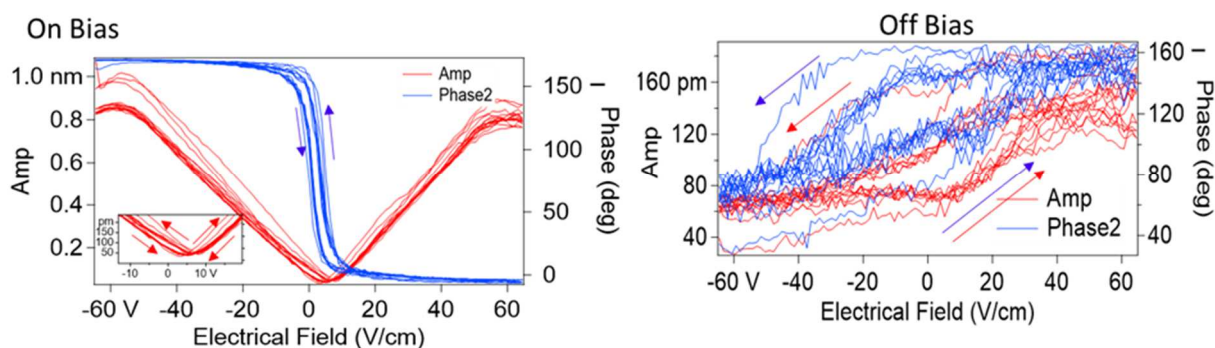


図 3-39 PFM の生データ。ON-バイアスと OFF-バイアスの位相、振幅を示している。

これを見ると ON-バイアス時は印加電圧に比例し結晶が歪む電歪効果が見られているが、OFF-バイアス時は明らかなヒステリシスループを描いた。ON-バイアス時に逆ヒステリシスも見られるが、これは PFM によるロックイン検波の際位相敏感な検波をし、位相が大きく変わってしまったことで見えた人工的な逆ヒステリシスループであると考ええる。一方で OFF-バイアスの際の信号はこのような効果は考えられず本質であると考えてはいるものの PFM は非常に敏感な測定を行っているために人工的なヒステリシスループが出やすいことも事実である。しかしながら c 軸に劈開した試料と b 軸に劈開した試料では SHG 測定を考えると c 軸方向に近い抗電場が小さくなっていると予想できる。この結果は面直方向に抗電場が小さくなっている。

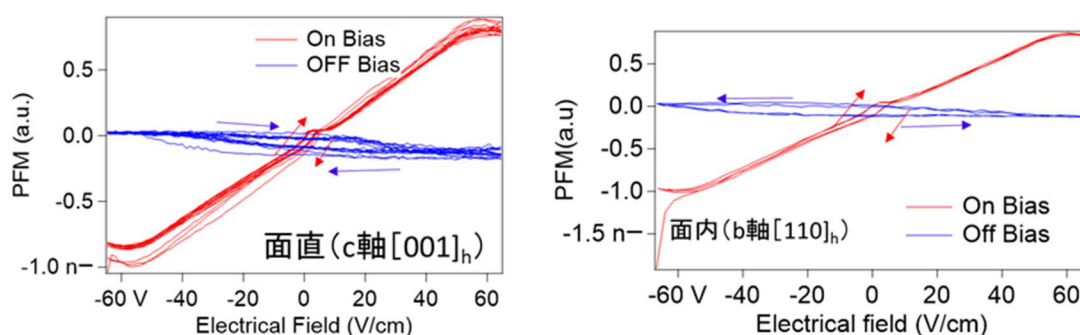


図 3-40 PFM の結果。

3.5 比熱測定

一次や二次相転移では比熱の異常が見られる。比熱を測定することで精密な相転移温度を決めたり、相転移に関わるエネルギーの大きさを議論することができる。この比熱測定は様々な測定法があり、PPMS などの汎用装置にも導入

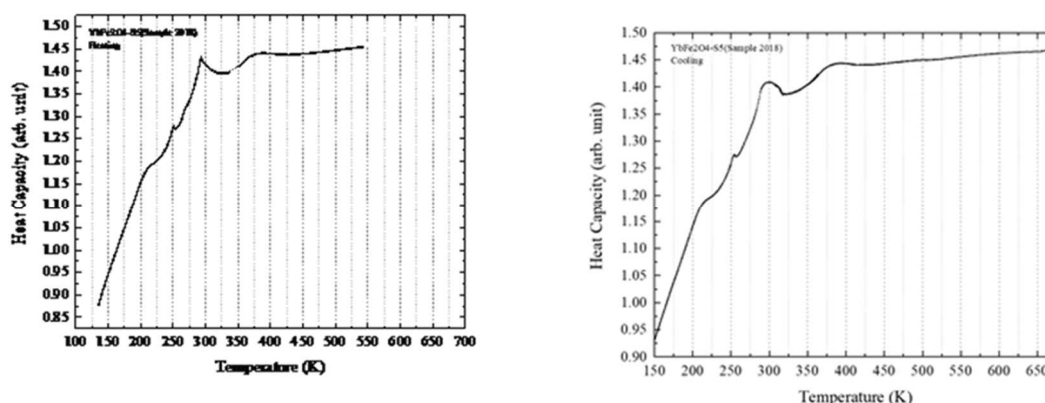


図 3-41 化学当量型試料の比熱

されている。しかしながら測定は非常に難しく、特にピークの急峻な比熱を観測する際には特別な方法を強いられる。

YbFe_2O_4 単結晶の比熱を、北海道大学の武貞研究室のパルスレーザーを用いたレーザーフラッシュ法によって測定していただいた。試料は化学当量性試料 B を使用した。

結果は図 3-41 の様になった。以前に長谷川ら報告した結果[67]と類似した 300 K 付近の急峻なピークが発見された。250 K 付近には弱い磁気秩序由来と考えられる比熱異常が見られた。またブロードなデータであるが 390 K 付近にも比熱のピークがある。これは中性子回折実験で見られたような電荷秩序転移と一致する。更に 500 K 付近に見られた 2 次元電荷秩序は見られなかった。再度冷却条件で測定したところこれらのピークがブロードになった。これは 400 °C を超える高温での測定であったため真空中であったとしても試料が変質してしまった可能性がある。しかしながら最初に測定した状態では試料の劣化はしていないと考えている。

3.6 メスバウアー測定

メスバウアー分光測定は Fe の原子核近傍の電子状態・電場勾配・内部磁場・緩和過程を測定する手法である。通常メスバウアー分光は、放射性同位体元素である ^{57}Co を使用する。 ^{57}Co は電子捕獲改変により ^{57}Fe に改変し核励起状態のスピンの 5/2 から 3/2 を経て最終的にスピンの 1/2 の基底状態に遷移する。スピン 3/2 から 1/2 の状態へ遷移する際に 14.4 keV の γ 線が発生する。この γ 線は比較的能量が小さく、運動量も小さいので原子核の反跳が無視できる程度であるのでこの γ 線によって別の ^{57}Fe の原子核を励起させることが

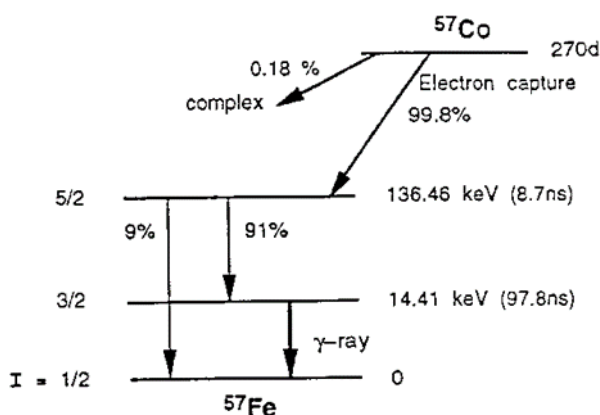


図 3-42 ^{57}Co の改変図[68]。メスバウアー光は ^{57}Fe の $I=3/2$ から $1/2$ に遷移する際に起こる無反跳の光を用いている。

ある。原子核の励起準位は、内部磁場によるゼーマン効果、配位子場による四重極分裂、原子核近傍の電子状態による化学シフトにより励起準位はわずかに変化する。この僅かなエネルギーを光のドップラー効果を利用し分光する[69]。

実験は岡山大学工学部化学生命系無機材料研究室(藤井達生教授)で測定をさせていただいた。線源にはポイントソースの ^{57}Co 線源を使用し線源の強度はおよそ 1.8 GBq 程度である。また γ 線の検出には NaI シンチレーションカウンタを用いて測定している。NaI は 14.4 keV 付近の γ 線付近のエネルギー領域のみ検出させるようになっており、高エネルギー及び低エネルギーはカットしている。トランスデューサーには WissEL の MVT-1000 を使用しており、およそ 10 mm/s が最大になるようにドップラー振動させている。速度校正には $26\ \mu\text{m}$ のロジウムコート $\alpha\text{-Fe}$ を使用した。

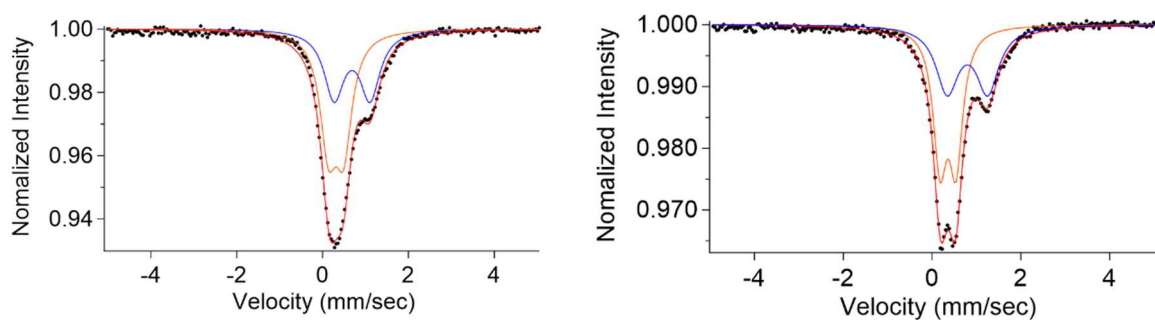


図 3-43 室温におけるメスバウアー分光スペクトル。左は鉄欠損試料。右は化学当量的な試料。

表 3-6 鉄欠損型のメスバウアー分光スペクトルのフィッティング結果

鉄欠損試料	Fe^{2+}	Fe^{3+}
強度比(%)	44(2)	56(2)
化学シフト I.S.(mm/s)	0.684(4)	0.309(2)
四重極分裂 Q.S.(mm/s)	0.833(6)	0.353(4)
線幅 W(mm/s)	0.568(13)	0.468(7)

表 3-7 化学当量型のメスバウアー分光スペクトルのフィッティング結果

化学当量試料 A	Fe^{2+}	Fe^{3+}
強度比(%)	45(2)	55(2)
化学シフト I.S.(mm/s)	0.796(3)	0.358(2)
四重極分裂 Q.S.(mm/s)	0.910(6)	0.360(3)
線幅 W(mm/s)	0.610(12)	0.369(5)

振動の周波数は 50 Hz にし、三角波での駆動を行った。温度は He 凝縮のコンプレッサーを使用し 4 K-300 K までの測定を行った。サンプルは化学当量性試料 A を粉末にした試料と鉄欠損試料を粉末にした試料を用いた。

室温での 2 つのスペクトルとそのフィッティング結果図 3-43 に示す。これを見ると全体的に 3 価が多めであるものの、鉄欠損試料と鉄過剰試料の 2 価 3 価比は大きくずれてはいることがわかる。一方でスペクトルの形状は若干変化しており、それに合わせて微細定数が異なったものとなった。特に、大きく変化しているのはスペクトル線幅である。鉄欠損試料ではほとんど同じ値であるのに対して化学当量試料では Fe^{3+} の線幅が小さくなっている。このことは 3 価は安定し、2 価は揺らいでいることがわかる。また四重極分裂の値やアイソマーシフトの値も若干変わっており、これは鉄欠損試料と化学当量的な試料の間で内部電場、及び Fe 周りの電荷が若干変わっており、電荷秩序構造が変化したことと当てはまる。

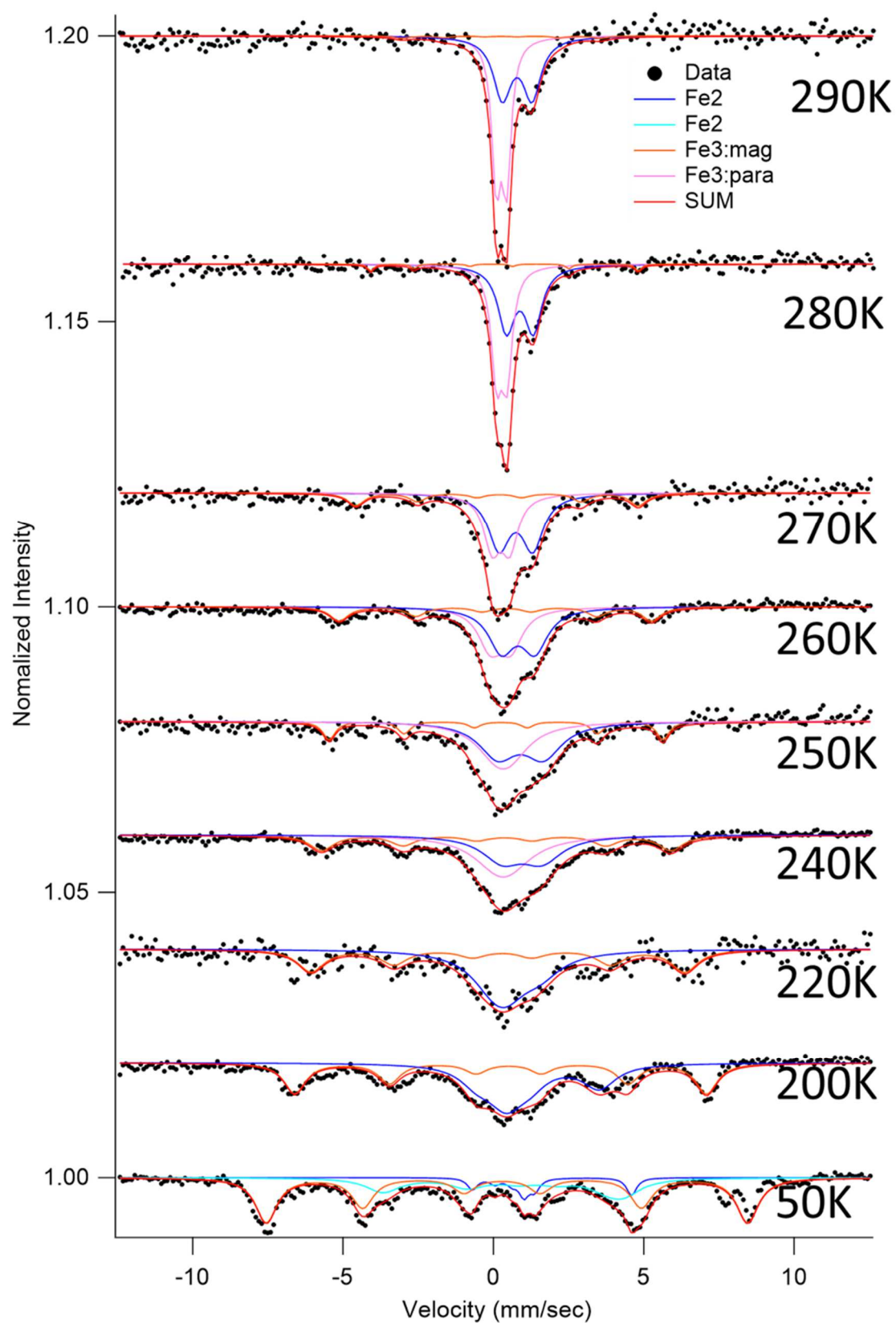


図 3-44 化学当量的な試料の低温領域のメスバウアースペクトル

更に低温領域でメスバウアースペクトルを取得した。化学当量的な試料のメスバウアースペクトルとそのフィッティングを図 3-44 に示す。寒色系の色は Fe^{2+} のフィッティングを示し、暖色系の色は Fe^{3+} のフィッティングを示している。

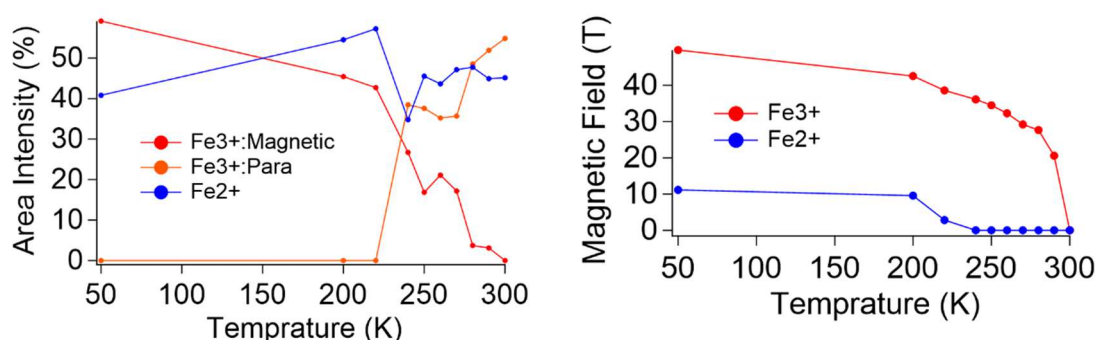


図 3-45 化学当量試料の強度(左)と内部磁場(右)の温度変化

290 K 付近から徐々に Fe^{3+} のアイソマーシフトを持つ 6 本線のスペクトルが発達しているのがわかる。これは Fe^{3+} の内部磁場が発生している証拠である。つまり、一部の Fe^{3+} がスピン秩序化し、その結果内部磁場が発生していると考えられる。低温領域ではスペクトルのフィッティングがまだ定まっていない部分もあるが Fe^{3+} が先にスピン秩序化し、ついで Fe^{2+} が秩序化を起こしているのがわかる。これをわかりやすく見るために内部磁場の变化、及び全体の強度変化をプロットしたグラフは以下ようになった。

また、このように Fe^{3+} から秩序化していく様子は鉄欠損試料では見られなかった。260 K での鉄欠損試料のメスバウアースペクトルを示す。

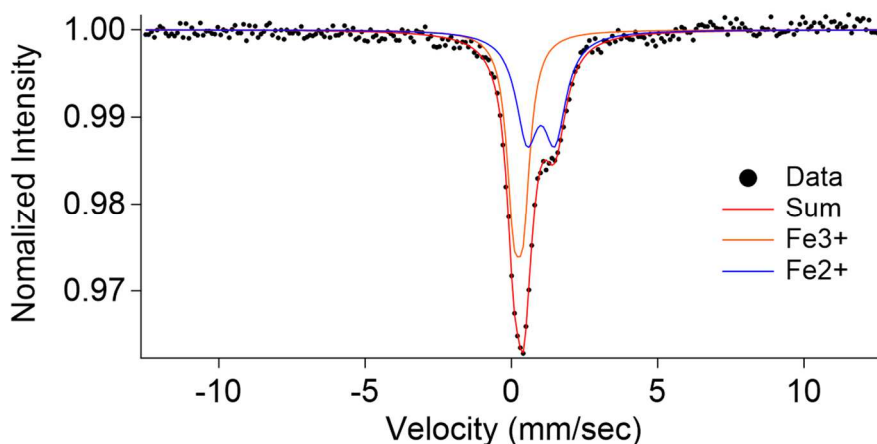


図 3-46 鉄欠損型の 250 K でのメスバウアースペクトル。化学当量的な試料でみられた内部磁場はみられなかった。

3.7 3 章のまとめ

3 章での測定をまとめる。

表 3-8 は各試料における測定結果の概略である。

表 3-8 各試料における測定結果の概略

試料	鉄欠損試料	化学当量試料 A	化学当量試料 B
XRF による Fe/Yb 比	1.79(3)	1.95(3)	2.01(3)
TG による平均価数	2.54(5)	2.52(6)	2.44(7)
XRD による不純物	なし	なし	なし
X 線による $1/3 \ 1/3 \ L$ 超格子	線状の反射	1.5n 出現規則	1.5n 出現規則
X 線共鳴散乱	—	各超格子反射においてほぼ同構造のスペクトル	
中性子回折	—	—	300 K に短距離磁気反射と衛星反射の転移
磁化測定	T_{LT} あり	T_{LT} なし	T_{LT} なし
SHG 測定	—	—	a-b 面内に信号あり、390 K 付近から信号強度低下
PFM 測定	—	—	ループあり
焦電気電流測定	ピークなし	340 K に冷却電場に対し反転可能なピーク	—
DWM 測定	ヒステリシスループなし	ヒステリシスループなし	ヒステリシスループなし
比熱測定	300 K に比熱異常	300 K に比熱異常	—
メスバウアー測定	T_N 以上に内部磁場なし	T_N 以上に内部磁場あり	T_N 以上に内部磁場あり

4. 考察

4.1. 化学当量性について

以前から MFe_2O_4 の物性は、酸素量に関する依存性があることが議論されていた。しかし酸素についても系統的な結果が出ていなかった。今回の鉄イオンについては欠損量に対する磁気ループの形態や電荷秩序超格子出現規則などが、系統的に変化することを見出した。これらは再現性も良いため、酸素欠損よりも鉄欠損効果のほうが支配的である可能性がある。また鉄欠損を考慮した T_G 測定やメスバウアー分光測定では、若干酸化気味ではあるものの Fe の平均化数はほぼ 2.5 であることも明らかになった。

もちろん X 線回折測定により単相であることを確認している。試料の密度が比較的小さいことから、少々の欠損に対しても結晶構造が維持される可能性が高いと考えている。また驚くべきことに我々が合成した単結晶は電荷秩序転移点が 400 K 付近まで上昇していた。今までの試料の電荷秩序転移温度は、高い試料でも 340 K であった。鉄イオン欠損を抑制した試料の電荷秩序相転移温度が上昇したのは、結晶の化学当量性が良くなったことで鉄の欠損領域がなくなり、その長距離電荷秩序が発達したことから、最終的に c 軸方向に相関の強い電荷秩序が形成され、電荷秩序相転移温度が上昇したと考えられる。

化学当量試料

	T_N (~245K)	T_F (~300K)	T_{CO3D} (~390K)
磁気	フェリ磁性	短距離スピン秩序	常磁性
電荷	3次元秩序+格子歪		3次元秩序

鉄欠損試料

	T_{LT} (~150K)	T_N (~240K)	T_{CO3D} (~330K)
magnetic	フェリ磁性/反強磁性	フェリ磁性	常磁性
Charge	3次元秩序化		2次元秩序

図 4-1 今回合成した化学当量性の単結晶と従来法で合成した鉄欠損試料の転移点の違い。電荷秩序温度が 400 K に向上し、 T_{LT} 転移が消失し、300 K に新たな転移を観測した。

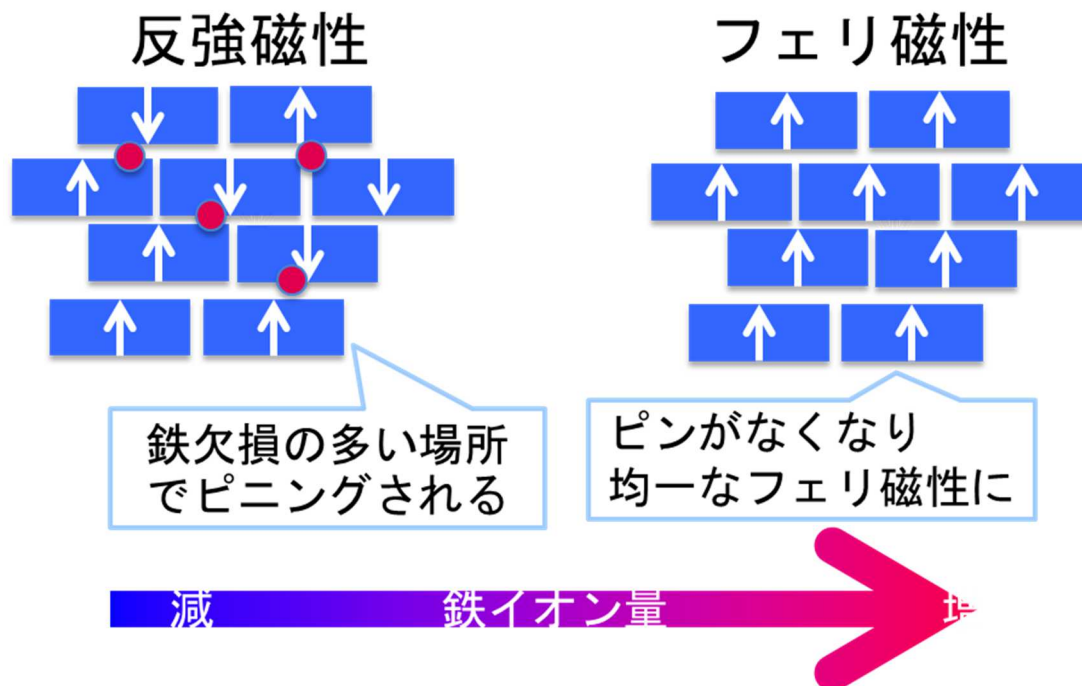


図 4-2 鉄欠損を抑制したことによる磁気秩序ドメインの形成の様子。鉄欠損を抑制したことで大きなドメインができた。

この試料の電荷秩序構造も違うと考えられる。化学当量性の良好な結晶の X 線共鳴散乱実験結果では、どの超格子回折点からも似たような形状のスペクトルが得られた。一方で Sala らのグループから報告された X 線共鳴散乱のスペクトルは、回折点ごとに異なる形状をしていた。このことは、化学当量的な単結晶の電荷秩序構造は、Sala らの単結晶とは異なる電荷秩序配列をしていることを示す。

また従来の鉄欠損試料では $1/3 \ 1/3 \ L$ 上や $0 \ 0 \ 1.5+3n$ においてインコメンシュレート反射が観測された。化学当量的な試料の室温での X 線回折でインコメンシュレート反射が全く観測されなかった。このインコメンシュレート反射は鉄イオン欠損を表しているものであると考えた。従来報告されているインコメンシュレート反射は周期 $30 \text{ \AA}$ 程度のアンチフェーズドメイン境界によって表現される。格子定数はおよそ $3.5 \text{ \AA}$ 程度であるのでおよそ 10 原子あたりに一つ周期的な欠損があると考えるとよく一致する。しかしながらどの位置に欠損が入っているのかは明らかになっていない。

1 割程度の鉄イオンが欠損しているのであれば、もとの結晶構造を保つのが難しくなると考えるかもしれないが、この RFe_2O_4 の構造はペロフスカイト構造や

パイロクロア構造等と比較しても充填率が低い。このため欠損等に関しては鈍感な構造になっているものであると考えている。

Fe が欠損した理由は FZ による還元雰囲気での焼成により揮発したものであると考える。Fe₂O₃ を原料としているため、YbFe₂O₄ とするには酸素イオンを減らさなければならない、しかしながら Yb と O の結合は比較的強固であるため Fe₂O₃ の酸素の一部が焼成中に出ていくが、酸素とともに鉄も焼成中揮発していくと考えている。焼成後、FZ の内部を見てみると茶色の汚れが見つかることがある。これを蛍光 X 線分析により分析を行った結果、主に鉄であることが明らかになった。また大気中の条件下では Fe の蒸気圧が低いことが報告されている。[70]以上のことから Fe の欠損は焼成中に起きているものであると考えている。

また磁気相関長にも大きな違いが見られている。従来では小さな磁気相関長により低温領域でナノドメインを形成したことによって強磁性と反強磁性が競合しており、ナノドメインの競合が低下する温度が T_{LT} 転移として知られていたこのナノドメインが生成する原因は小さな磁気相関長が原因でナノドメインが作られるということが考えられているが、一方で今回我々が合成した単結晶試料は磁気相関長が以前の結晶に比べ長くなっていることは低温領域の中性子回折実験から明らかになっている。このため低温領域でも均一なフェリ磁性を示し、このことは相関長が長くなったと容易に推測ができる。

また磁気相関長が小さくなる原因については鉄イオン欠損によりピンングが発生したと考えている。そのため、ピンングされた領域において反強磁性秩序を取りやすくなり、相関が切れるようになったと考えた。鉄イオン欠損を抑制した化学当量的な試料では、ピンニングが解消され均一なフェリ磁性秩序が形成され、その結果磁気相関長の大きな結晶ができるようになったのではないかと考えている。

また、希土類サイトに Fe サイトが入り込んだ可能性も考えられる。これによって希土類レイヤーがあっても W 層間の磁気相関を強くさせるような効果があっても不自然ではない。しかしながら化学分析により Fe/Yb 比が 2 を超えたあたりからマグネタイトの不純物が発生する。このため鉄の希土類サイトの混入の可能性は低いと考えている。

また最近になって他の強相関電子系材料においても同様な事例が報告されるようになった。M. H. Phan らが La₂CoMnO₆ の化学当量性とそれに伴う磁気相関について議論している[71]。この物質はダブルペロフスカイト構造をしており A サイトに La、B サイトに Co と Mn が入れ子上に配列している。Mn と Co は O を介した超交換相互作用により反強磁性や強磁性の秩序をしている。Fe₂O₄ 同様にサンプル依存性が強く、低温領域で反強磁性、強磁性の競合が発生し、磁気秩序相関

長が短くなりナノドメインを形成することからスピングラス状の振る舞いをすることが報告されていた[72]。彼らは我々同様遷移金属の揮発について着目し、ゾルゲル法により低温での物質合成に成功した。その結果 Mn や Co の揮発を抑え化学当量的な試料を合成した。磁化特性では反強磁性と強磁性秩序の競合は見られなくなり強磁性を示した。また中性子回折から従来の物質よりも長距離秩序を持っていることも示唆した。このことは Mn^{4+} と Co^{2+} が O^{2-} イオンを介して相互作用する場合強磁性相互作用となるが Mn^{4+} 同士、 Co^{2+} 同士が O^{2-} イオンを介して相互作用する場合は反強磁性相互作用となる。化学組成がずれることで Mn^{4+} と Co^{2+} のイオン配列に M. H. Phan らはゾルゲル法を用いた低温合成により化学当量性を良くしたことで磁気秩序・電荷秩序相関長が向上した[]。

我々の YbFe_2O_4 もこの議論と同様 Fe 欠損が起こったため Fe イオン間の超交換相互作用が局所的に変化し、反強磁性と強磁性が競合していたが、鉄欠損を抑制したことで反強磁性秩序領域が減ったことによって磁気秩序・電荷秩序の相関長が大きくなったと考えられる。

4.2. スピングラスに関する議論

この物質ではスピングラスのようなふるまいが観測されており、古林らがナノ結晶で鉄欠損を抑制させるとスピングラスの時定数が小さくなると報告している[67]。更にこれらは TEM により電荷秩序の相関長が大きくなったと報告しており、これは 4.1 で議論したことと一致する。しかしながら化学当量性については XRD のリートベルト解析により決定しており鉄欠損は見られなかったと報告している。これらの試料は腐食合成法により作られており、化学的な処理合成時の温度が低いため鉄イオン欠損が少ないと考えられる。またリートベルト解析は絶対量を求める分析には不向きであるが比較するには非常に有効な手段である。そのためリートベルト法による評価では鉄欠損を判定することができなくなっていた可能性がある。今回測定した YbFe_2O_4 も同様の現象が顕著に見られた。特に化学当量的な交流帯磁率は周波数分散が殆ど見られなかった。このことは均一なドメインになったことでスピングラス的なふるまいがなくなったと考えている。またこれらのスピングラス的な振る舞いはこの RFe_2O_4 系の本質的なものではなく欠損による効果であると考ええる。これは前節で議論した $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ 同様、Fe 間の超交換相互作用が局所的に変わるところが発生してしまったため反強磁性秩序を取りやすい箇所ができてしまい、その部分が磁気相関長

を低下させ、磁気秩序ドメインができるようになったと考える。

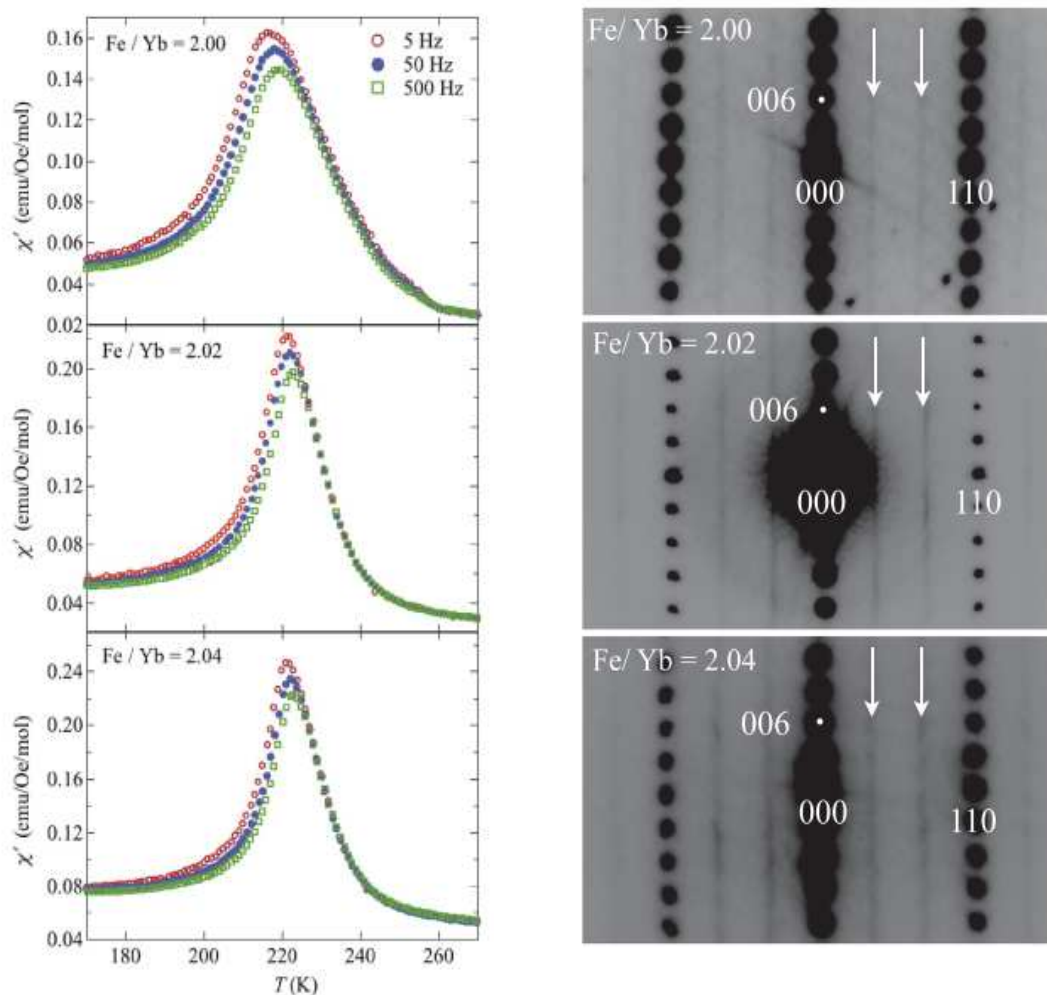


図 4-3 腐食合成法によるナノ結晶の交流帯磁率(実部)と室温の TEM 像[72]

4.3.電荷秩序構造

電荷秩序構造は $1/3 \ 1/3 \ L$ に沿った回折信号によって議論されている。今までは $L = n + 0.5$ という複雑な出現規則であったため、複ドメインになっていると考えられていた。しかしながら鉄欠損を抑制した化学当量的な YbFe_2O_4 では $1/3 \ 1/3 \ 1.5n$ (n は整数) という比較的簡単な消滅則が観測されたため、構造解析から単ドメインの電荷秩序構造であることがわかり、単位胞を決定すること

に成功した。そこから Fe^{2+} と Fe^{3+} の電荷秩序配列を考えると、電荷秩序構造は 5 種類に絞り込まれた。これらは分極の方向や有無によって更に絞り込むことができる。今回永田らが行った二重波法も試みたが、明瞭な P-E ヒステリシスループは観測されなかった。これは適切な電場冷却条件または抗電場等になっておらず P-E ループが現れなかったと思われる。特に低温領域では電荷秩序も安定化してしまい反転のために強い抗電場が必要であるのだと思われる。また常温付近では電場に対して大きな電流が流れ、そこから分極由来の微小な電流を観測しなければならないので直接的な測定は非常に難しいものであると考えられる。

また焦電気電流測定からは冷却電場方向に対応する焦電気電流が観測された。ピークの大きさや幅を除けば再現されたが、この測定についても微小電流計の入力段に自己負担電圧と呼ばれる僅かなバイアス電圧が発生し、その電圧が電気伝導性のある試料にかかるとオームの法則に従った電流が発生する[61]。今回の測定では自己負担電圧は数 μV 程度には抑えられているもののそれでも高温側でオフセットが発生する。このオフセット電圧を完全に取り除くのは非常に困難であると考ええる。そのため正確な誘電測定をするためには電気伝導性の良い材料でも正確に誘電測定のできる手法での測定が求められる。今回測定を行った SHG 及び、PFM は電気伝導性の良い材料においても非常に有効な誘電測定の手法であると考ええる。

SHG では安定した信号強度が得られ、再現性についても十分に確認できた。また信号の方位依存性から点群を m に絞り込むことができた。このことから 5 種類の候補があった電荷秩序モデルは W 層において極性な電荷秩序を形成する C_m の電荷秩序モデルに決定することができた。またこの試料を高温まで上昇させるとこの SHG 信号はちょうど電荷秩序転移点である 390 K 付近から急激に減少した。このことは電荷秩序によって分極が発現しているという極めて重要な知見である。しかしながら分極の方向は単斜晶の ac 面内の方向にあることしかわからなかった。

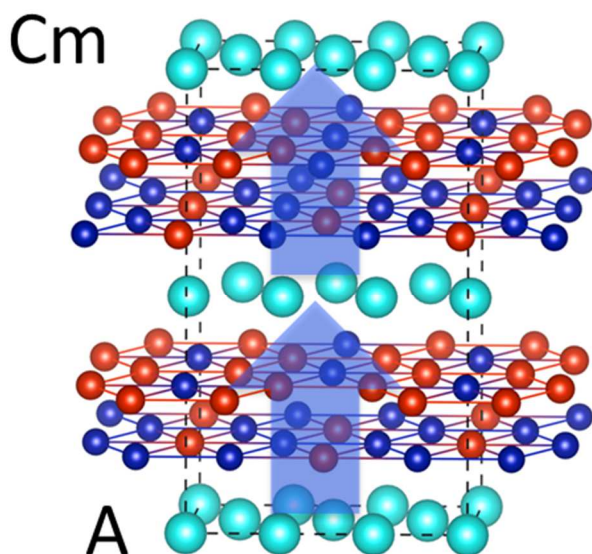


図 4-4 今回決定した電荷秩序モデル。極性な電荷秩序配列をしている。

PFM 観測では、電歪効果により印加電圧に対して線形な結晶歪が観測された。中心対称性のある結晶ではこの電歪は電場の 2 乗に比例するが中心対称性のない結晶ではこの電歪効果は電場に対し線形に応答する。今回見られた電歪効果は線形であったため中心対称性のない結晶であることも確認できた。しかしながらどうしても電子誘電体において電歪効果がみられるのかはまだ明らかになっていない。

PFM の OFF バイアス測定では電荷秩序モデルの通り c 軸方向に強い誘電応答が見られた。また a 軸方向にも高い抗電場による反転が見られている。室温において c 軸方向には抗電場 21 V/cm, 六方晶 $[110]$ 方向には抗電場 38 V/cm であることから傾いた分極方向は六方晶 c 軸方向から b 軸方向へ約 28 度傾いていることになる。この結果は電荷秩序だけでは説明ができずある程度酸素イオンや鉄イオンが協力的な変位をしていると思われる。

しかしながら PFM 信号にはたまに人工的な偽の信号が現れることがあり、それを補う意味でも今後分極測定をやっていく必要がある。また、340K 付近に非対称ではあるものの冷却電場に依存した焦電気電流が観測されており、電子誘電体であると主張するならば強誘電体であるかどうかの観測を行う必要がある。

今後、測定条件の最適化を行い、2 重波法などによる伝導成分を差し引いた P-E ヒステリシスループ測定をしていく必要がある。

4.4 磁気秩序構造

従来の報告では 150 K (T_{LT}) 付近で磁化が急激に低下する磁気転移があり、中性子回折ではこの温度以下で $1/3 \ 1/3 \ 0$ を中心に c 軸長に伸びたブロードな反射が起こることが報告されていた。今回我々が合成した化学当量的な試料の磁化測定では T_{LT} が観測されず、さらに中性子回折実験でも T_{LT} 以下で発生するブロードなピークは観測されなかった。

$1/3 \ 1/3 \ 0.5n$ のたくさんの超格子が観測されたが、この磁気散乱は複ドメインになっており可能性が高く磁気秩序状態の決定には至らなかった。

しかしながら $1/3 \ 1/3 \ L$ の反射の衛星反射は規則的になっていることが予想される。表 4-1 は $1/3 \ 1/3 \ L$, $2/3 \ 2/3 \ L$ で見られる電荷秩序超格子で説明できる出現規則である。

そこで 2 つの仮定を行いこの反射の出現規則について考えた。

- ① 0 型反射は X または I 型反射であるが強度が弱く見えていない
- ② 同じ L では X または I 型反射は一致する。

以上のことを仮定すると出現規則は次の表の「反射タイプ」に示した。この反射タイプをよく見ると $IXXIXXIXX\cdots$ という周期で並んでいることが予測できる。反射タイプの下にこの $IXXIXXIXX\cdots$ というパターンを示した IXX 規則という行を示してある。

この IXX 規則と反射タイプを比較すると見事に反射タイプのルールと一致する。この IXX 規則の L の周期は $1.5n$ でありこの出現規則は X 線で得られた消滅規則と一致する。

表 4-1 衛星反射の出現規則の考察

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1/3 1/3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	?
2/3 2/3	0	0	X	0	0	0	I	0	X	0
反射タイプ	?	?	X	?	?	?	I	?	X	I
IXX 規則	I	X	X	I	X	X	I	X	X	I

L	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1/3 1/3	0	I	X	0	I	0	X	0	X
2/3 2/3	X	I	X	0	I	X	X	0	X
反射タイプ	X	I	X	?	I	X	X	?	X
IXX 規則	X	I	X	X	I	X	X	I	X

そこで X 線で得られた消滅規則からこのような衛星反射の出現を説明できるのではないかと考えた。今までこのような衛星反射はアンチフェーズドメインバウンダリーのような変調がかかっているとして説明されてきた。もし、この変調の方向が単斜晶 b 軸方向にあるとすれば 6 つのドメインによって説明できることに気がついた。

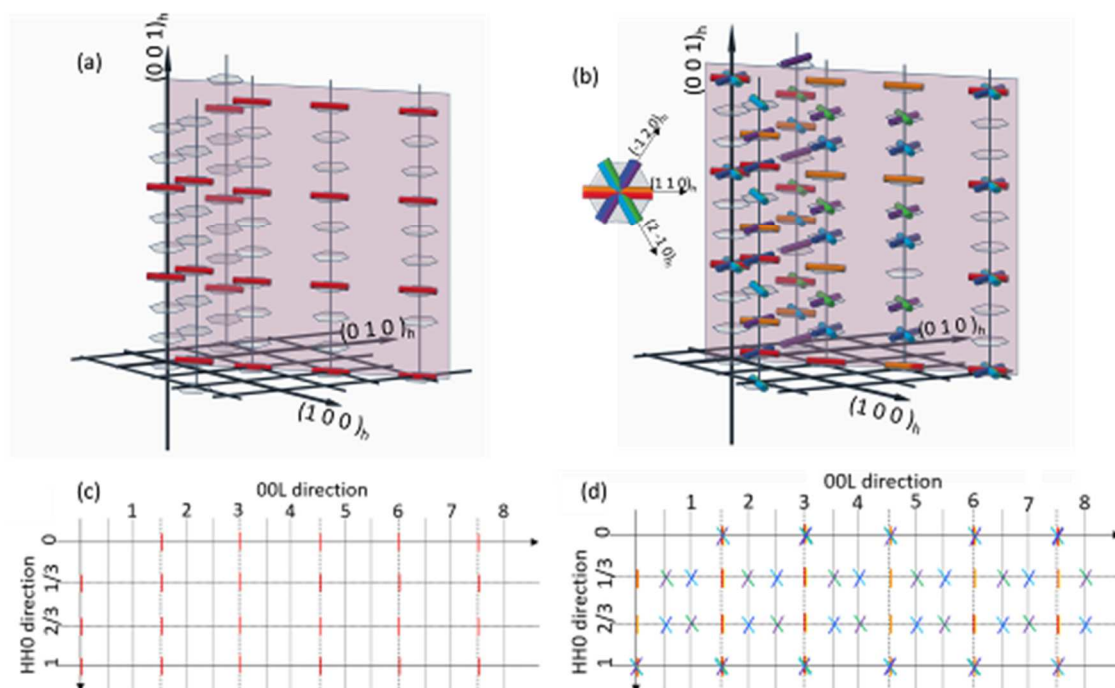


図 4-5 6つのドメインによる衛星反射出現規則

図 4-5 は単斜晶 b 軸方向に変調ベクトルがあると考えた場合の衛星反射の出現規則を表している。(a) はシングルドメインの場合の変調である。これを今回得られた $HH0-00L$ 平面に直したものが (c) である。単ドメインだとこのような衛星反射の出現規則が得られるがこれを 60° ずれた 6 つのドメインを考慮すると (b) のような反射規則が得られる。各ドメインによる寄与は色によって分類している。このためどの色が欠損してもこのような IXX の反射規則を説明できなくなる。そのためクリスチャンソンらが考えたような 3 つのモデルではなく 6 つのドメインで考える必要がある。

IXX パターン出現規則は電荷秩序のアンチフェーズドメイン境界により説明することができると考えられる[73]。この結果は偏極中性子回折実験とも一致する。

今後低温領域の磁気散乱を偏極中性子回折実験を行いこのような 6 つのドメイン構造を仮定し、構造解析を行うことで今まで議論が続いていた磁気秩序構造が決定できると考えている。

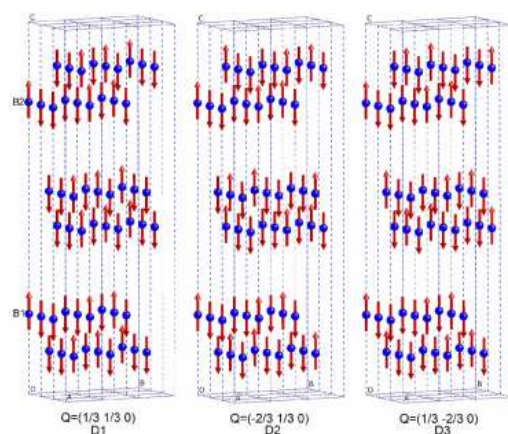


図 4-6 クリスチャンソンらが考えた面内方向に回転した 3 つのモデル[44]。

4.5. 短距離スピン秩序が関与する格子の変調

中性子 X 線回折実験では磁気転移点以上に $1/3 \ 1/3 \ 0$ の付近に $0 \ 0 \ L$ 方向に伸びたブロードな反射が観測された。この結果は偏極中性子回折実験の結果から磁気反射である可能性が高く、このブロードな反射は 300 K で消失した。また同様に $1/3 \ 1/3 \ L$ 上の超格子反射の衛星反射も 300 K で消失した。 $1/3 \ 1/3 \ 0$ 付近に $0 \ 0 \ L$ 方向にブロードな磁気散乱が見られたということは c 軸長に短い磁気散乱が報告されている。このことは秋光らが観測した 2 次元磁気秩序に非

常によく似ているおり、今回見られた短距離磁気秩序もこれと同様のものであると考えている。

一方、衛星反射についても 300 K 付近で消失するのが観測されている。このことから 2 次元磁気秩序のような短距離のスピンのアンチフェーズドメインバウンダリーのような電荷秩序ドメインに何かしらの相関があると考えられる。

300 K は中性子回折だけでなく様々な測定において異常がみられている。例えば、メスバウアー分光測定で観測された磁気転移点以上での内部磁場を持った Fe^{3+} が消失する温度とも一致する。このことから Fe^{3+} の一部が磁気秩序をすることからこの短距離スピン相関は Fe^{3+} の部分秩序によるものでありと考えられる。この Fe^{3+} の秩序化に合わせて 4.4 節で議論したような単斜晶 b 軸方向の格子歪が発生し、衛星反射を発達していったのではないかと考えられる。この秩序化の模式図を図 4-7 に示す。

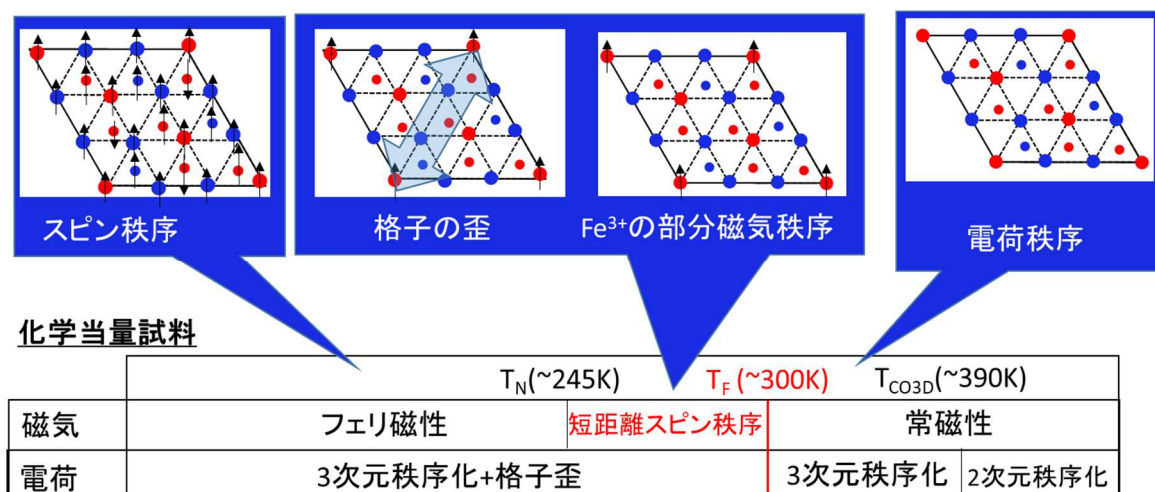


図 4-7 各状態で考えられる秩序化の模式図。

以前からこの温度付近で格子歪・短距離の磁気秩序異常があったことはいくつか報告されている。

格子歪の報告では、永田らが鉄欠損型試料と同様の製法で作られた試料で $1/3 \ 0$ 付近のインコメンシュレート反射が消失する同様な 300 K での転移を観測している。我々の発見した転移と違うのはその転移の反射の出現型が異なるのと格子歪の発達の様子である。図 4-8 は永田らによる各温度での $0 \ 0 \ 16.5$ 反射と $2/3 \ 2/3 \ 12$ 反射の $H \ H \ 0 - 0 \ 0 \ L$ 平面内の X 線回折像である。

我々の中性子回折図形の結果では 300 K 付近に衛星反射の消失は見られていたが磁気転移点以下においても観測されており、また衛星反射の変調の大きさについても温度変化については全く見られなかった。

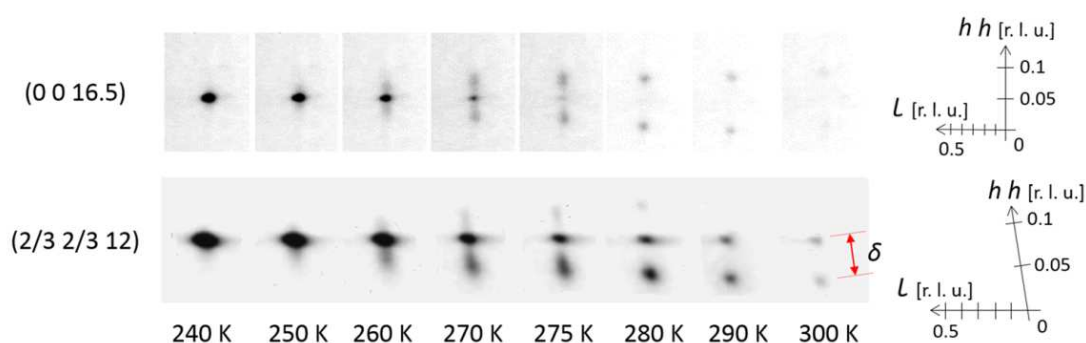


図 4-8 永田らが発見したインコメンシュレート反射[74]

また 300 K は大きな比熱異常が起こった点でもある。そのため相転移が発生している。更に 330 K 付近ではあるものの焦電気電流が観測された。焦電気電流測定はノイズやオフセット電流の発生の効果をできるだけ小さくするために昇温速度を早くして測定することが必要である。また低ノイズの測定のためサンプル基板にはマコールのような電気絶縁性の高い基板を選定し使用したが、電気絶縁性が悪いということは熱伝導性もそこまで良くないと考える。そのため 300 K 付近の温度差が 2~30 K ずれてしまった可能性も考えられる。そのため Fe^{3+} 磁気秩序によって格子が歪むことで大きな分極が発生したと考えることもできる。

もう一つは、このような比熱異常が発生したのは軌道の秩序である可能性も考えられる。 Fe^{2+} と Fe^{3+} の軌道が秩序化したことで Fe^{3+} の一部がスピン秩序化しやすくなったのではないかと考えられる。いずれにしてもこの強い比熱異常についてはまだわからないことが多い。

4.6 4 章のまとめ

本章で議論したことをもう一度まとめる。

- 化学当量性について

鉄欠損によってピニングが起きたことで磁気相関・電荷秩序相関長は短くなる。特に磁気相関長の低下は磁化にも現れている。 T_{LT} 交流帯磁率測定では化学当量試料ではスピングラスを示さなくなった。つまりスピングラスは鉄欠損によるピニングによる相関長の低下が原因であり、フラストレーション等によるものではないと考える。

- 電荷秩序構造について

SHG の偏光角度依存性の測定から点群 m に決定し、5 種類まで絞り込まれていた電荷秩序モデルは空間群 C_m のものに定まった。また電荷秩序転移温度である 390 K 以上から信号強度が低下する。これは電荷秩序による SHG 信号であると考ええる。

- 中性子回折について

磁気基底状態は複ドメイン構造であると考えられ、磁気構造を定めることができない状態である。衛星反射の出現規則は電荷秩序単位胞同様の $1/3 \ 1/3 \ 1.5n$ であることが推定できた。更に単斜晶 b 軸方向に変調があると仮定すると衛星反射の出現理由をすべて説明することができる。

- 300 K 付近の転移について

比熱測定, メスバウアー分光, 中性子回折の結果から、 Fe^{3+} の一部が部分秩序を起こす同時に、格子歪が発生する新たな転移である可能性が高い。

次章で以上の議論から導き出された結論を述べる。

第 5 章まとめ

本論文の議論と結論を述べる。

三角格子希土類複酸化鉄 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ をとりあげた。この物質が示す電荷秩序構造について、そのモデル構造に関する議論が収束していなかった。またこの物質では極性な電荷秩序の発生に伴う電子誘電体であることが提案されていたが、自発電気分極の存在も確定した報告がなかった。

この状況において、本研究では、試料結晶の作成方法を再考し、精密な蛍光 X 線分析より定量的な希土類・鉄比の評価を行い、良質な単結晶育成に成功した。その結果電荷秩序、磁気秩序の相関長が長い結晶の合成に成功した。

この結晶を用いて X 線構造解析を行い、回折線信号の消滅則を明らかにし、そこから 5 種類の電荷秩序モデルを演繹的に示すことで、電荷秩序構造モデルの空間群候補を示すことができた。

この結果を踏まえ電気伝導性に依存しない分極測定として、二次高調波発生 (SHG) 測定を行い、明瞭な SHG 信号を観測することができた。これは結晶に自発分極が存在することを示す強い証拠となった。更に SHG 信号の角度依存測定から、点群は m であると結論付けることができた。先の電荷秩序構造の候補とこの結果をあわせ、電荷秩序構造が持つ空間群は C_m であると結論付けることに成功した。

このことから YbFe_2O_4 は電子強誘電体と結論でき、さらに電荷秩序構造モデルを決定することができた。この材料は強誘電体であり強磁性体でもあるため広義のマルチフェロイック材料であるということが言える。

この結晶を使った中性子回折実験において、以前報告されていたスピン競合転移が消失しており、さらに逆空間の $1/3 \ 1/3 \ 0$ 付近のブロードな反射がないことを確認した。これらは YbFe_2O_4 の磁気秩序基底状態を観測できている可能性が高いと結論した。一方で磁気超格子反射が持つ消滅則は $1/3 \ 1/3 \ 0.5n$ (n は整数) という複雑なものであり、複数の磁気ドメインの共存状態であることを示した。そのため磁気秩序構造を決定することはできなかったが、衛星反射の出現規則を精査した結果、電荷秩序超格子と同じユニットセルで、磁気反射を表現できることを明らかにした。今後より小さな結晶を使いフラックスの高い中性子ビームを使用し解析していくことで磁気基底状態を決定する方向性を発見することができた。

また、250 K の磁気転移点直上から 300 K 付近にかけて短距離スピン秩序による格子の歪が存在することを発見した。磁気転移点直上では $1/3 \ 1/3 \ 0$ 付近を中心に $0 \ 0 \ L$ 方向にブロードな反射が現れ、300 K 付近で消失する。この 300 K 以上では衛星反射も同時に消失することを発見した。偏極中性子解析をおこない、 $1/3 \ 1/3 \ 0$ の反射

は磁気反射であり、また衛星反射は原子核由来のつまり格子変位による反射であることを確かめた。

さらにメスバウアー分光測定をおこない、磁気転移点以上でも Fe^{3+} の一部が内部磁場を持っていることを明らかにした。この内部磁場は 300 K 付近で消失する。さらに 300 K で大きな比熱異常があることから、300K 付近で短距離スピン秩序による格子の変調が起きていると結論した。300K 付近では、反転する焦電気電流を観測しており、この衛星反射の起源となる格子変調は分極を安定化させる効果があると考えられる。つまりこの 250K から 300K にかけての領域が、短距離のスピン秩序が分極を安定化させる新たな電気磁気効果を示す相である可能性を見出した。

付録：放射光メスバウアー回折分光手法の確立 とその光源の開発

1. 目的

本論では化学当量的な YbFe_2O_4 の磁気構造を推定するために中性子による磁気構造解析やメスバウアー分光による Fe サイトの推定を行った。この結果、磁気転移点以上に内部磁場を持つ Fe サイトが存在し、 $1/3 \ 1/3 \ 0$ 付近に磁気反射が存在することは明らかになったが、直接的な観測は行なっておらずメスバウアーの結果と中性子回折の結果に因果関係があるとは断定できない。我々はこのような特定の回折信号から特定の結晶サイトの回折信号を取り出すということを考え、放射光メスバウアー分光測定の開発を行っている。

メスバウアー分光は ^{57}Fe のような無反跳核の励起準位を観測することで、無反跳核種の内部磁場、電場勾配、化学状態、緩和過程を観測することができる手法であり、これを用いて磁気構造、配位子場、価数状態などを求めることが可能な分光手法である。通常このようなメスバウアー分光測定は本論で用いた放射性同位体線源による吸収分光測定により取得するが、近年放射光技術の発達により、放射光からメスバウアー光源を作る技術が完成しつつある。

このメスバウアー光源は放射性同位体による線源とは異なり、発散角が小さいといった性質があり回折実験を行うことも可能である。回折された光は原子構造因子に応じて回折光に寄与する原子核を求めることができる。この光をメスバウアー分光することで、複数のサイトを持つ鉄化合物でのサイト分離したメスバウアー分光測定を考えた。これは、電荷・磁気秩序構造を推定する研究において威力を発揮する新たな測定手法となりうる。特に多数の Fe サイトを持つメスバウアースペクトルの分離は困難なことがあり、これが結晶サイトごとに分離することができれば磁性体の開発指針や鉄系超伝導の機構解明の手がかりとなる測定手法になる可能性がある。

本研究では $^{57}\text{Fe}_3\text{O}_4$ 単結晶を用いて結晶サイト選択的なメスバウアースペクトルの取得の実験を行った。放射光を用いたメスバウアー光源は、フランスの ESRF の ID23 と SPring-8 の BL11XU でしか運用されていない。しかしながら今後高圧測定や多軸回折計を必要とする実験の需要が高くなると考えられ、これらに対応するために汎用のビームラインでメスバウアー光源の生成が可能な移動式の核ブラッグモノクロメータの開発も行っている。そのことについても述べる。

2. 先行研究

2.1 ^{57}Fe メスバウアー分光について

放射光を使うメスバウアー分光測定は稀であり、通常は放射性同位体を用いたメスバウアー分光測定を行う。例えば ^{57}Fe のメスバウアー分光には ^{57}Co の放射性同位体が用いられる。 ^{57}Co の壊変図を図1に示す。 ^{57}Co のEC壊変によって第2励起状態の ^{57}Fe になる。さらにこの内の91 %が第1励起状態に移る。第一励起状態から14.4 keVの γ 線が放出する。この γ 線は無反跳になるためメスバウアー分光に使用することができる。このメスバウアー光源は単色性が著しく高い。そのエネルギーの半値半幅(Γ)は4.67 neVである。

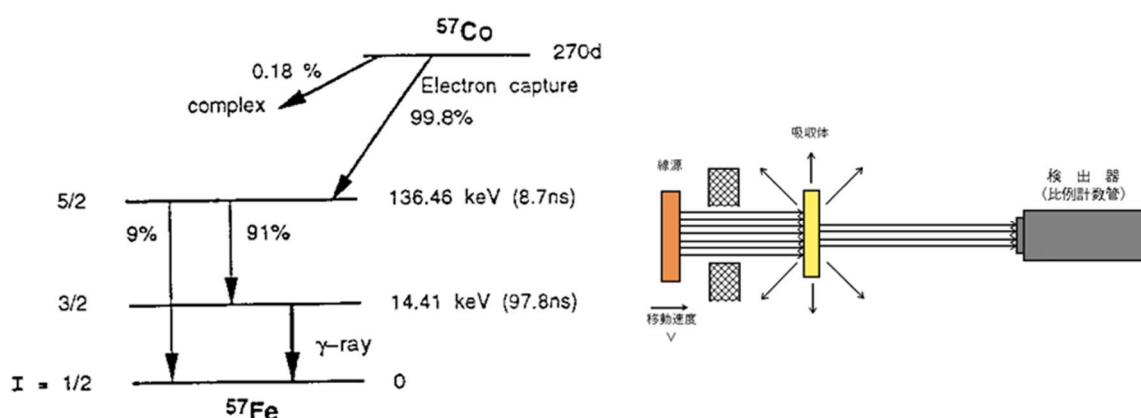


図 1 ^{57}Fe の改変図(左)と放射性同位元素を使ったメスバウアー吸収分光(右)

2.2 量子ビート法による放射光メスバウアー分光

今までのところ、放射光を用いたメスバウアー分光は量子ビート法及び核共鳴前方散乱法が主に使われている。これは原子核をパルス放射光によって共鳴励起させ、多数の原子核から干渉しながら散乱される γ 線を時間分解して計測する。散乱される際に特定のエネルギーでの吸収が起こると、散乱光には特徴的な強度振動、量子ビートが現れる。この信号の解析によって、励起準位の状態を調べるという方法である。この方法を使うことで

- (1) 放射性同位体元素光源では測定できなかった核種の励起準位を調べることができる。
 - (2) 放射光は偏光に優れているので磁化の異方性の分析ができる。
 - (3) ビームを絞ることが容易にできるのでイメージング測定も容易である。
- という利点が挙げられる。

この量子ビート観測によるメスbauer分光は、高エネルギーの線源を用いる場合、時間分解能が足らず測定困難であり、エネルギースペクトルに変換する

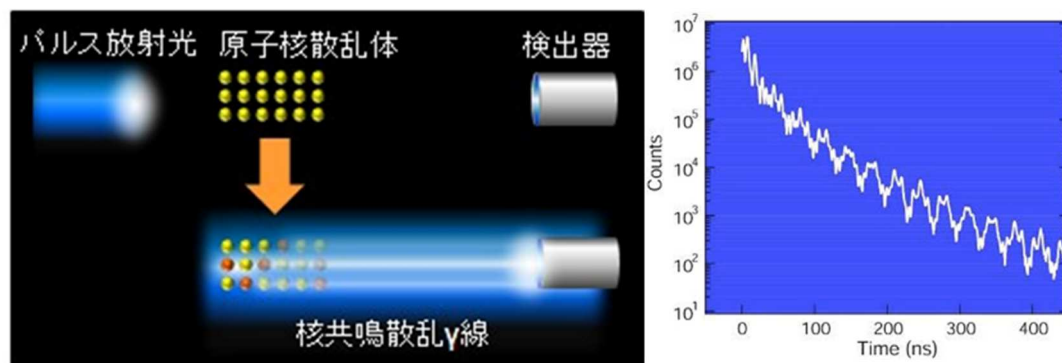


図 2 量子ビート法によるメスbauerの観測[75]

際にフーリエ変換しなければならず、フーリエ変換によるアーティファクトが出ることもあった。

しかし近年散乱法を用いることで高エネルギーの光でも測定が可能になった[75]。図 3 は、核共鳴前方散乱法と呼ばれるメスbauer分光測定手法である。下段左図は入射放射光のエネルギースペクトルを示している。この放射光が測定試料を透過した後のエネルギースペクトルがその右の図である。meV の幅の放射光において neV の幅の光が吸収される。このような neV の分解能でエネルギーを測定出来るような検出器は実際には存在していない。そこで、この透過してきた放射光を基準試料に照射する。このとき、測定試料と基準試料の励起エネルギーが異なっている場合には、基準試料の励起に必要とされるエネルギーは測定試料で吸収されていないので、共鳴励起（発光）が起こって、検出器でカウントされる。一方、測定試料と基準試料の励起エネルギーが同じ場合には、基準試料の励起に必要とされるエネルギーは測定試料で吸収されているので、共鳴励起（発光）が起こらず、検出器でカウントされなくなる。そこで、シングルラインを持った基準試料をドップラー振動させることでエネルギーキャンが可能である。このスペクトルを取得すると一番右のような RI 線源を使った場合と同様な吸収型のメスbauerスペクトルが測定可能である。

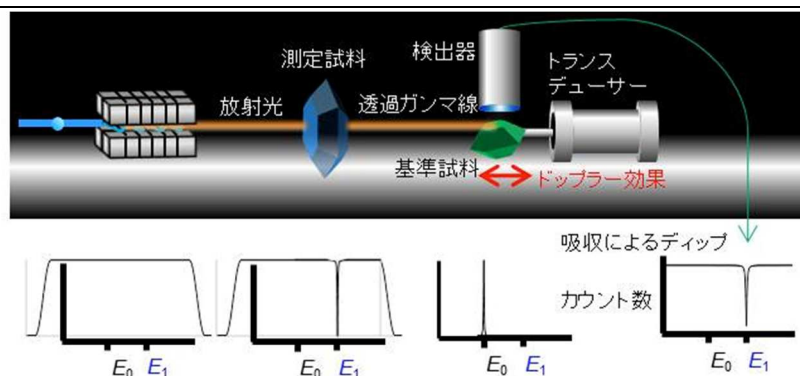


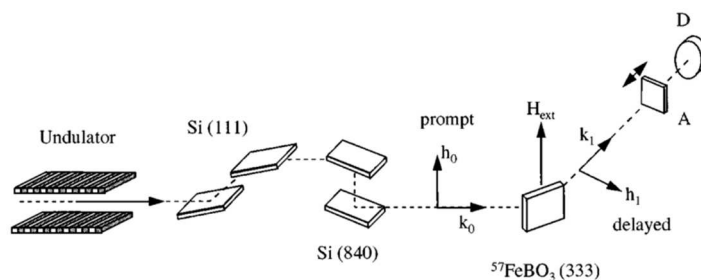
図 3 前方核散乱法によるメスバウアー分光の観察[75]

2.3 核分光結晶を用いた放射光メスバウアー分光

前節で述べたのは核共鳴前方散乱法及び散乱法によるメスバウアー測定であった。次に本研究で使用した放射光光源から通常のメスバウアー光と同じエネルギー幅の光を生成する方法を述べる。

メスバウアー光は半値幅4.67 neVと非常に単色な光である。放射光のX線を通常のSiの分光器で分光しても数meV程度までしか小さくできない。そこで核分光結晶 $^{57}\text{FeBO}_3$ の111または333の回折信号を利用する。この回折線は電子散乱では禁制反射であるため、核共鳴反射のみを取り出すことができる。この回折を純粋核反射と呼んでいる。[76–81]。

さらにその純粋核反射の線幅を小さくするためにネール点直上の温度に上げ、磁場を印加する。これによって回折された γ 線は核共鳴によって放出される単一エネルギーの γ 線となり、およそ半値全幅(2Γ)が15 neVの線幅の細い γ 線になる。この方法によって生成された光源は、偏光性が強く、発散角の小さい、高強度のメスバウアー線源となる。これは放射性同位体線源にはない放射光メスバウアー線源のメリットである。この光を回折実験に使うのがメスバウアー回折実験である[78]

図 4 $^{57}\text{FeBO}_3$ を用いた放射光メスバウアー分光の光学系

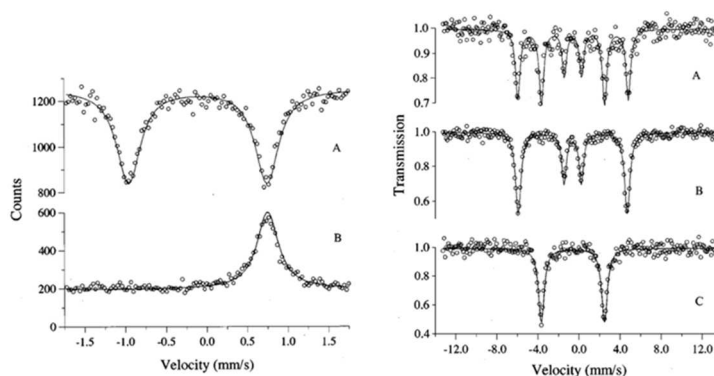


図 5 (左)(A)放射光メスbauer分光により取得した標準試料(B)放射性同位体でとった $^{57}\text{FeBO}_3$ 1 1 1 反射 (右)Fe 箔のメスbauerアースペクトル (A) 無地場でとったとき(B)偏光と垂直な磁場をかけたとき(C)偏光と平行な磁場をかけたとき[80]

現在ではこの手法に改良が加わり、放射光メスbauer光源の輝度の向上やサンプルを振動させずに測定するなどの向上がなされている。例えばSPring-8, BL11XUにおいて、 $^{57}\text{FeBO}_3$ 単結晶をトランスデューサーに乗せて結晶を振動させることによってドップラー変調を起こしている。(図6) これによって後段のサンプルを振動させることなく測定が可能である。

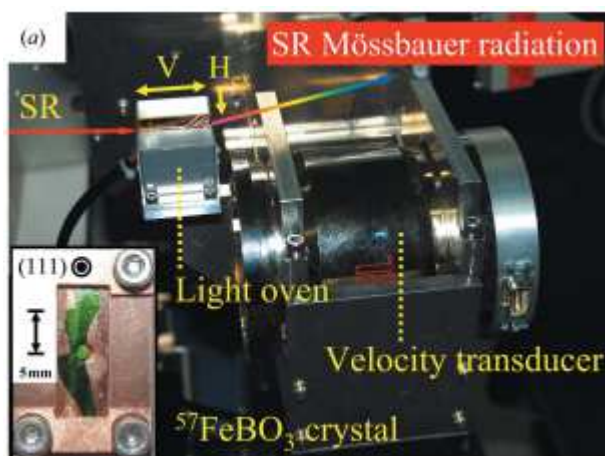


図 6 $^{57}\text{FeBO}_3$ をトランスデューサーにマウントしドップラー変調を起こしている。[82]

また、上段にある高分解能モノクロメーターを調整することで $^{57}\text{FeBO}_3$ の局所的な温度上昇を避けることで高輝度なメスbauer光源が得られるようになっている。現在のBL11XUの性能ではおよそ30000cps 程度の強度のメスbauer光源が得られている。

2.4 Fe_3O_4 の構造

ここまで作成した放射光メスバウアー光源での回折実験を実証するためにマグネタイト (Fe_3O_4) の回折線のメスバウアー分光の実証測定を行った。この実験の詳細は、4 節に述べる。ここではマグネタイトを用いる理由を記す。

マグネタイトは125 Kでフェルベーター転移と呼ばれる電気伝導度の急激な減少（金属絶縁体転移）を示す。しかし、その物理的起源は、多くの研究にも関わらず、未だ解明であり現在でも継続して研究が行われている。

室温での Fe_3O_4 の結晶構造を図7に示す。フェルベーター転移で Fe_3O_4 のスピネル構造のBサイトに属するFeイオンの電子状態が電荷秩序を起こすことが知られている。 Fe_3O_4 は逆スピネル格子の立方晶系で、立方格子の頂点に酸素が配置し、酸素を中心とする八面体頂点の半分に Fe^{2+} イオンが、残りの八面体頂点の半分と四面体頂点に Fe^{3+} イオンが配置している。またこの酸素を中心とした八面体頂点間で電子の移動が起こりやすいために、フェルベーター転移温度以上では酸素を中心とする8面体の鉄イオンは2価と3価の区別がつかず $\text{Fe}^{2.5+}$ として振る舞う。 $\text{Fe}^{2.5+}$ のサイトをAサイト Fe^{3+} のサイトをBサイトという。

Fe_3O_4 は、酸素欠損等も存在し不定比化合物の場合もある。 Fe_3O_4 のフェリ磁性は八面体中心にある Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンの電子スピンの強磁性的に結合すると共に、四面体中心の Fe^{3+} イオンのスピンのそれらに対して反強磁性的に結合していることに起因している。そのためこの Fe_3O_4 はフェリ磁性であり磁化容易軸は $[111]$ 方向である。またキュリー点は858 Kであることが知られている。

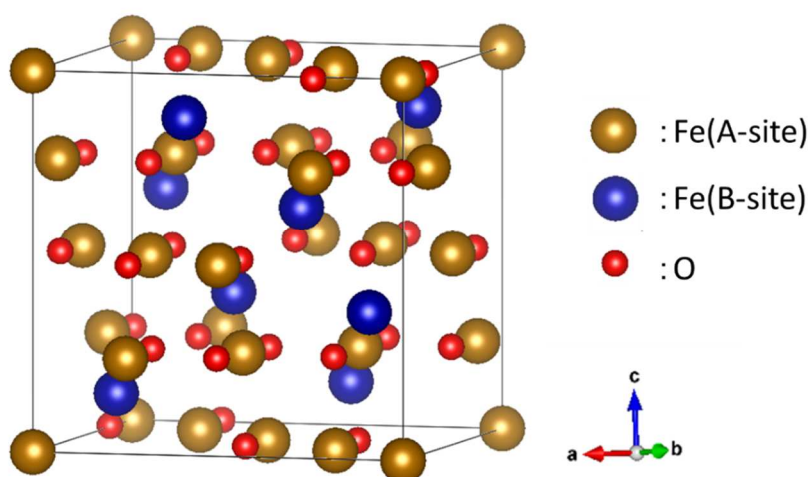


図 7 Fe_3O_4 の結晶構造。結晶描写には VESTA[22]を使用した。

3. ^{57}Fe の移動式核分光器の開発

この章では移動式核分光器の開発とその評価について述べる。

3.1 $^{57}\text{FeBO}_3$ の合成

単色光を用いた放射光メスバウアー実験を行うためには、純粋核共鳴反射が存在しかつシングレットの核共鳴が発生する結晶が必要不可欠である。 $^{57}\text{FeBO}_3$ の磁気転移直上ではこの条件に適合する核共鳴が得られることが知られており、現在のところその他の結晶は知られていない。

そこで移動式核分光器作製のため、この $^{57}\text{FeBO}_3$ 単結晶の合成を行った。

この $^{57}\text{FeBO}_3$ 単結晶は Centrale Spelec, Paris にて行った。 $^{57}\text{FeBO}_3$ はフラックス法で合成した。原料は ^{57}Fe (IsoFlux 社製, 95 %以上) と B_2O_3 (Alpha Chemical 社製, 99.9 %) と PbO (Alpha Chemical 社製 99%) を使用した。

^{57}Fe は金属鉄であったため酸化鉄のほうが目的物質と近いためまずは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の合成を行った。1 mol/L 硝酸で溶かした後 68% のアンモニア溶液に滴下させて FeOOH の沈殿を生成した。この沈殿は 2 番ろ紙で吸引ろ過を行った。残った沈殿物は純水でよくすすいで十分に乾燥させた。このときにすすぎが十分でないと硝酸アンモニウムが残り爆発してしまう恐れがある。この乾燥した FeOOH を 600°C 、48 時間電気炉で焼くことで良質な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を合成した。ここまでの収率は 98% 程度であった。また目的の物質ができたことは粉末 X 線回折により確認を行った。

これで得られた ^{57}Fe を用いてフラックス法により単結晶育成を行うが育成の前に試料の融解温度、結晶化温度を DSC 測定により見積もりを行った。この測定結果を図 8 に示す。

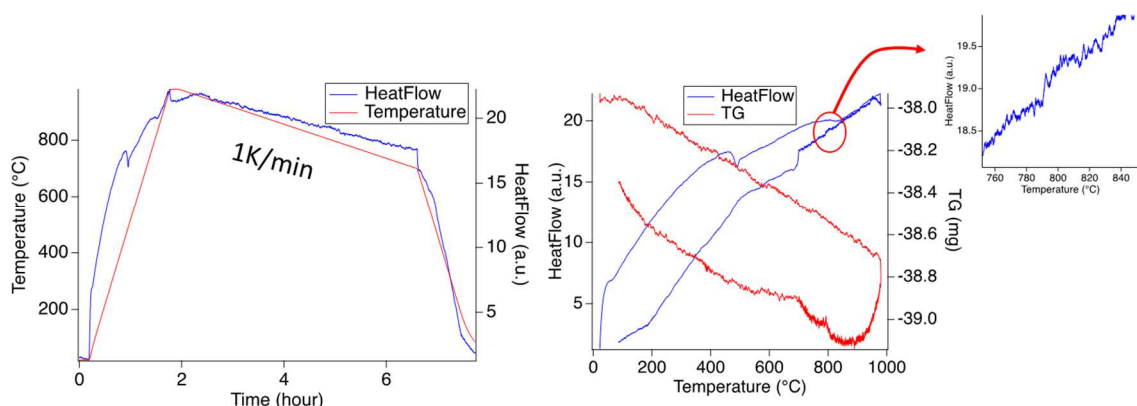


図 8 DSC 測定の結果。

950 °Cのところに融解点と思われるピークが存在している。ここからゆっくりと温度を下げていくと約 820 °C付近に DSC 信号の異常がみられた。ここが結晶化温度であると考えられる。測定で得られたサンプルの X 線回折測定をしたが回折ピークは見られなかった。

また測定中、サンプル・フラックスの蒸発が観測された。測定前は 56.3 mg のサンプルだったのに対し、測定後は 42.9 mg になっていた。

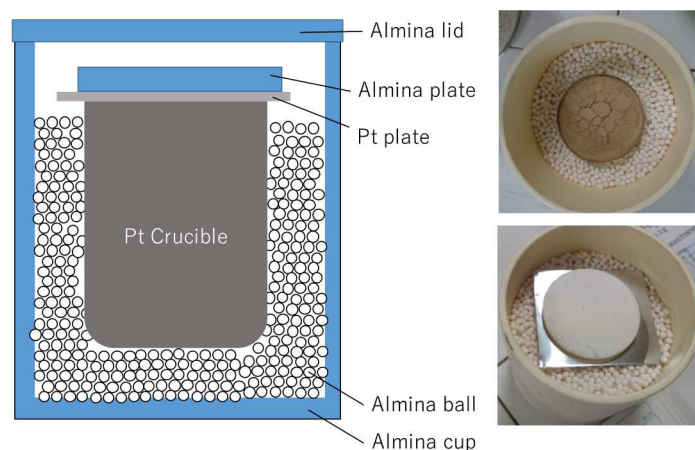


図 9 フラックス法での合成方法。ゆっくり冷えて結晶ができ、原料の蒸発が少なくなるように合成。

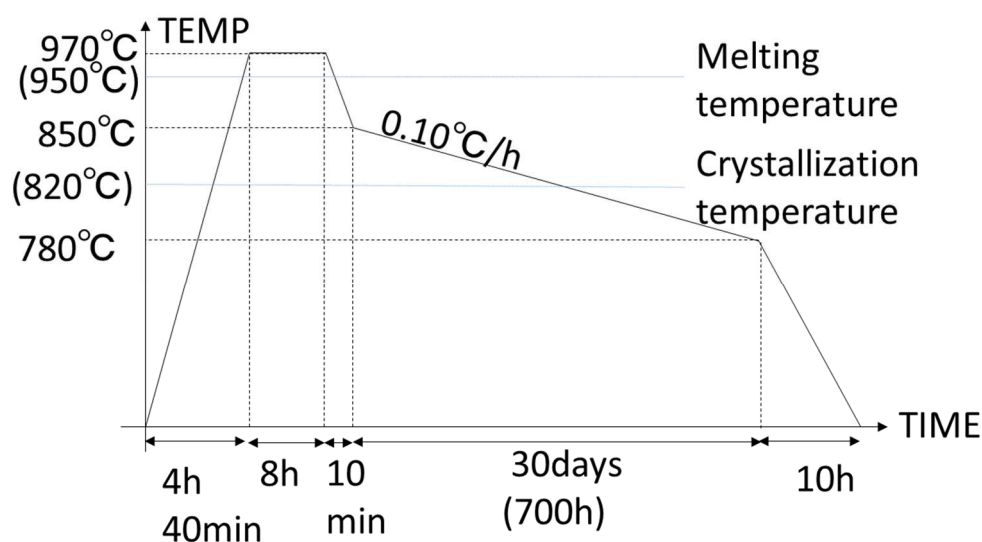


図 10 合成温度シーケンス。1 回の焼成に約 1 ヶ月要した。

原料は α -Fe₂O₃ を 5.25 g, B₂O₃ は 47.39 g, PbO は 40.54 g 使用しこれらをよく混ぜて、これらをおよそ直径 5 cm 高さ 4.5 cm 程度の円筒形の白金るつぽに入

れた。原料の蒸発を防ぐために図のような白金の蓋をしたあと、上に重しとしてアルミナの蓋を載せた。更に温度を安定させるため直径 18 cm 程度のアルミナるつぼに直径 3 mm 程度のアルミナビーズを敷き詰めた。以下のような温度シーケンスで単結晶を育成した。

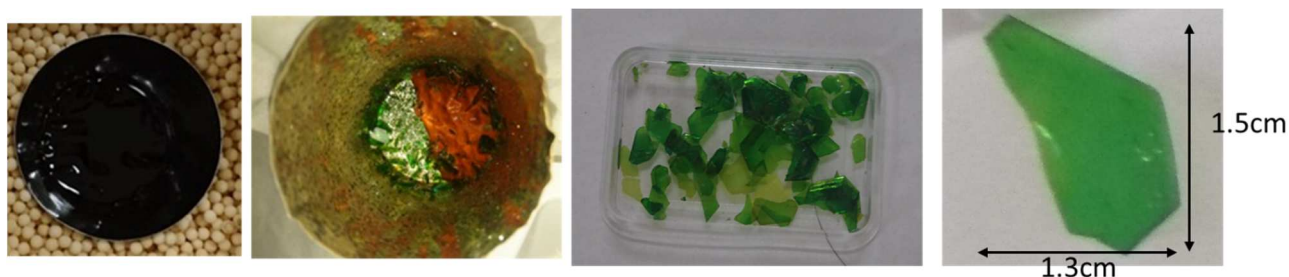


図 11 合成された $^{57}\text{FeBO}_3$ 単結晶 左からフラックス除去前、フラックス除去中、得られた結晶、最も大きかった単結晶。

モザイクの小さい結晶を合成するため結晶化温度付近では温度勾配ができるだけ小さくなるように温度を下げなければならない。そのため温度は $0.10\text{ }^\circ\text{C/h}$ 非常にゆっくりと下げた。しかしながら結晶化温度以外では温度は急速に変化させても問題がないため、時間短縮やフラックスの蒸発を防ぐため結晶化温度付近以外では大きく温度変化をさせた。

^{57}Fe が貴重であるため、このシーケンスを通常鉄を用い、3 回試して良質な単結晶合成が可能であることを確認した。

最終的にこのシーケンスで合成されたサンプルは図 11 のようになった。これを熱希硝酸でフラックスだけ溶かして、単結晶を得た。得られた単結晶は 400 mg 程度と少なかったが最も大きい単結晶は $15\text{ mm} \times 13\text{ mm}$ 程度の比較的大きな結晶を合成することができた。

更に目的の結晶ができているかどうか判定するために微小な単結晶を粉砕し X 線回折測定をおこなった。

得られたピークは単相の FeBO_3 であることが確認できた。また得られた単結晶を使い背面ラウエ写真を測定したところおよそ FeBO_3 のピークと一致した。このラウエ写真から板状の面は 111 面であることがわかった。

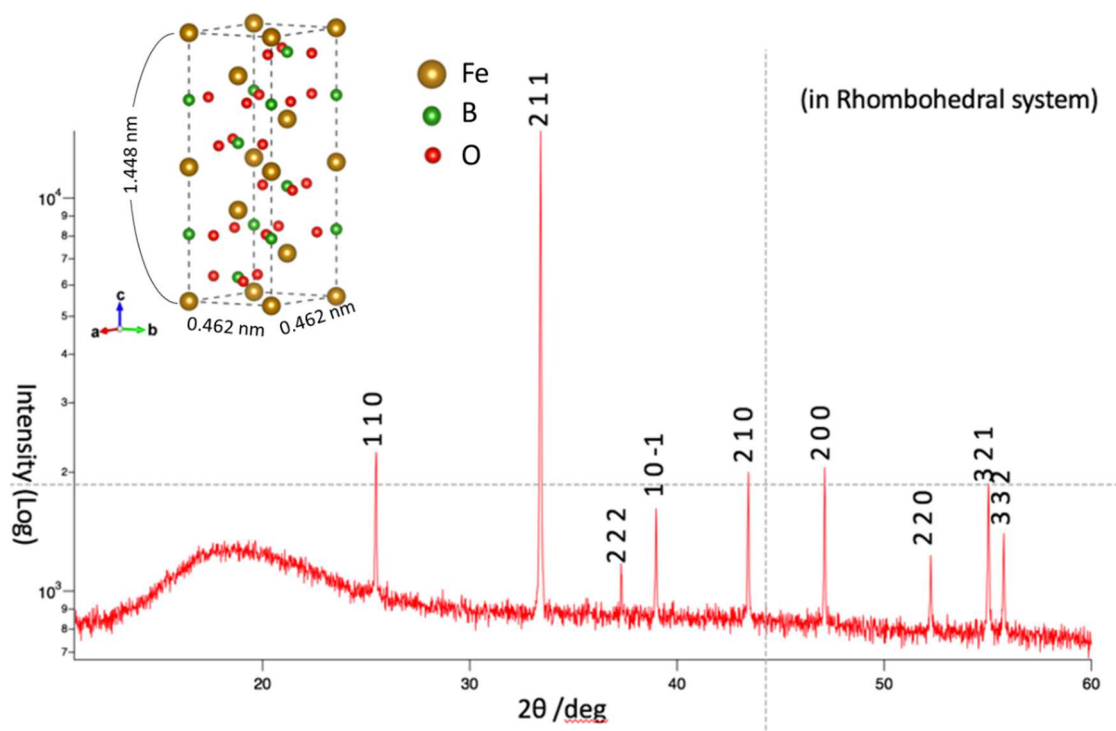


図 12 $^{57}\text{FeBO}_3$ の粉末 X 線回折。単相の FeBO_3 であることを確認した。

最後にこの結晶の品質を測定するために放射光によるモザイク測定を行った。実験は SPring-8 の BL11XU を使い図のような光学系を使い、前段モノクロメーター、高分解モノクロメーターを使用した。核共鳴エネルギーと同じ 11.4 keV を使用し 4 4 4 反射のロッキングカーブの測定を行った。このロッキングカーブから反射率が 50 %程度で良質な単結晶を合成することに成功した。

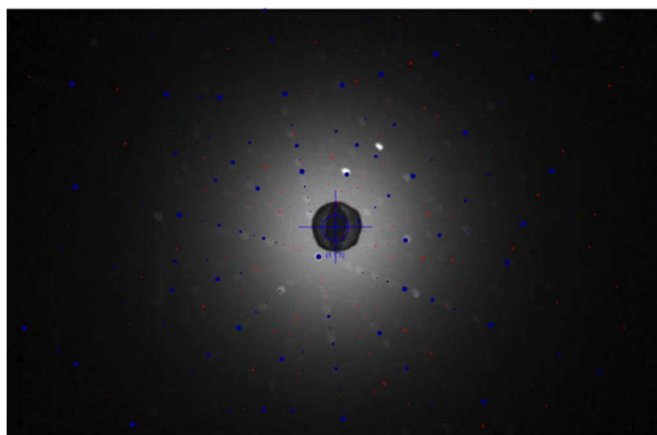


図 13 $^{57}\text{FeBO}_3$ の背面ラウエ写真。赤や青の点はシミュレーションの結果。非常によく一致しており、結晶の面は菱面体の(1 1 1)であることがわかった。

また合成できた単結晶試料はこれだけではなく、同じバッチから複数の単結晶を合成することに成功している。

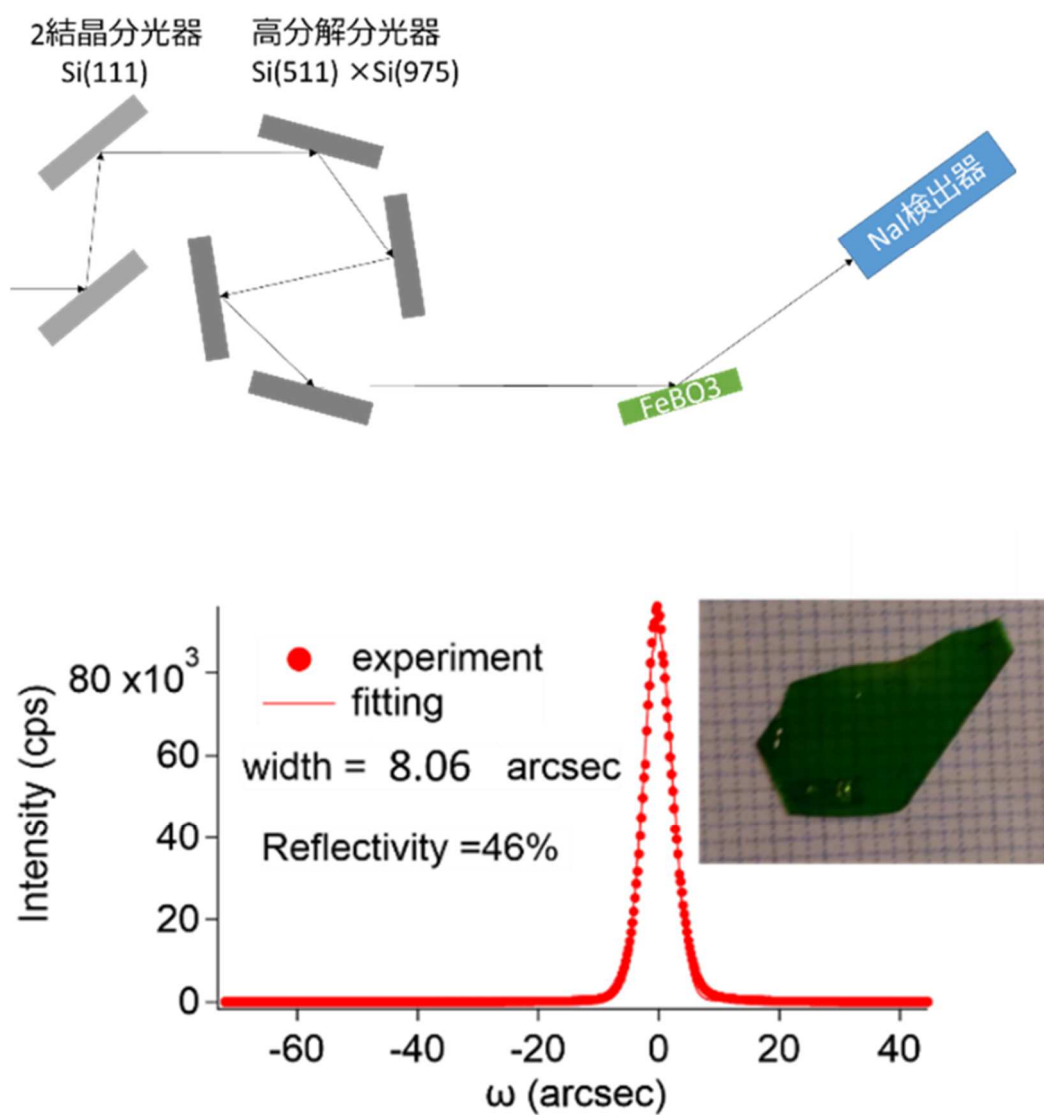


図 14 単結晶評価の光学系(上)とその結果(下)。

3.2 移動式核分光器の開発

移動式の放射光メスbauer核分光器を実現するためには、上節で合成した分光結晶をトランスデューサー上にマウントし、さらに結晶温度を $1/100$ °C 程度まで温度コントロールすることが必要である。さらにトランスデューサーを振動させるため温度制御系と結晶を合わせて、200g 程度になるように作成する必要がある。

そこで図のような小型の核分光器を作成した。この核分光器は WissEL 社製のトランスデューサー MVT-1000 を取り付けられるように設計してある。この設計図は省略する。またヒーターによる精密な温度コントロールができるようにクラス A の Pt-100 温度計を使い $\pm 1/100$ °C の精密な温度制御を行った。温調機の表示では $\pm 1/100$ °C でかなり安定しており、SCR に入力される電流値も振動することなく安定していることを確認した。

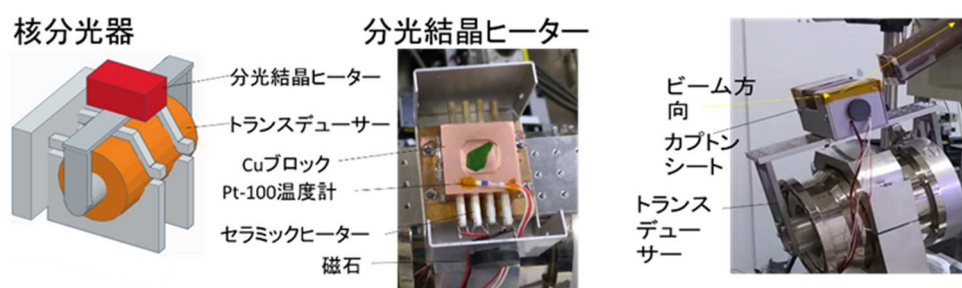


図 15 作成した移動式の核分光器

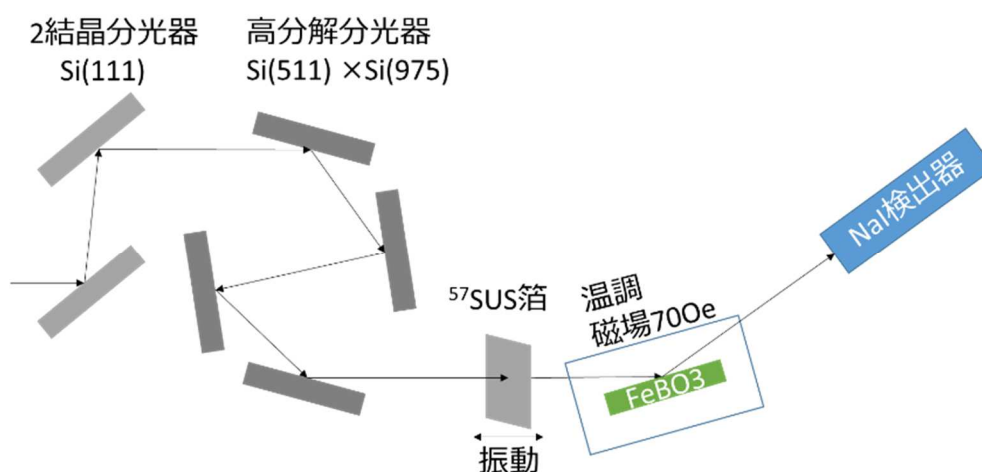


図 16 作成した各分光器の単色化試験の光学系

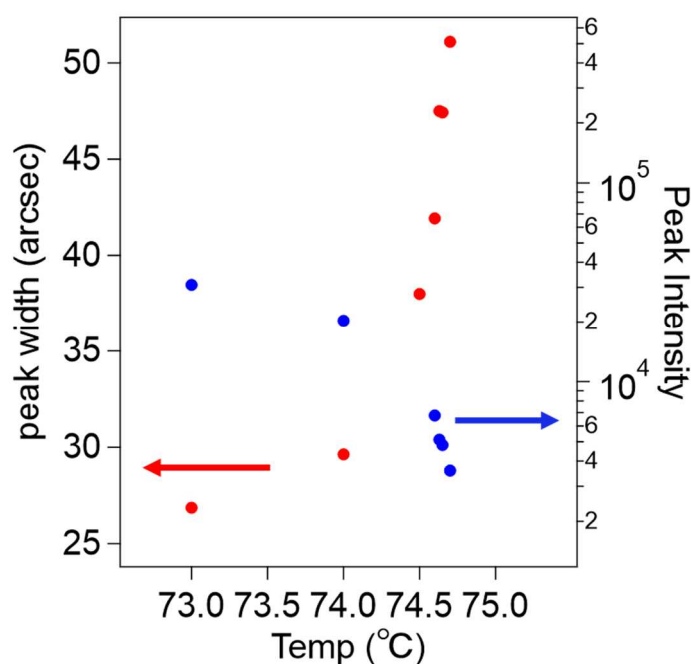


図 17 ロッキングカーブのスペクトル幅と強度の温度変化

この核分光器の性能を評価するため、純粋核反射である $1\ 1\ 1$ 反射を用い、以下の光学系でいくつかの温度でロッキングカーブやメスバウアースペクトルの測定を行った。

ロッキングカーブの半値幅及びピーク強度は図 17 のようになった。グラフのようになった。この様にネール点($T_N \sim 76.3\ ^\circ\text{C}$)直下の 74.5°C 付近で急激なブロード化とピーク強度減少がみられた。しかしながらこのようなネール温度以下でこのような強度低下が起こるとは考えづらく、温度計と結晶が感じている温度に差があるということが考えられる。今後は温度計の位置を変更するなどの対策が必要である。

標準試料である ^{57}Fe のステンレス箔のメスバウアースペクトルは図 18 のようになった。ネール点以下でもシングルラインのスペクトルは観察できたが、ピーク幅が $1\ \text{mm/s}$ 近くあり、かなり線幅の広いピークになってしまった。この時点で $13000\ \text{cps}$ 程度であり、これ以上温度を上昇させると強度が低下し後段で行う実験に影響が出ると考えた。

そこで図の様に $\text{Si}\ 1\ 1\ 1$ のアナライザーを導入した。これによりこの $\text{Si}\ 1\ 1\ 1$ にはアナライザーとしての機能以外に、 FeBO_3 の $1\ 1\ 1$ 反射によって水平から 10° 傾いて上方に向かうビームをほぼ水平に戻し、後段の実験を行いやすくするという利点もある。

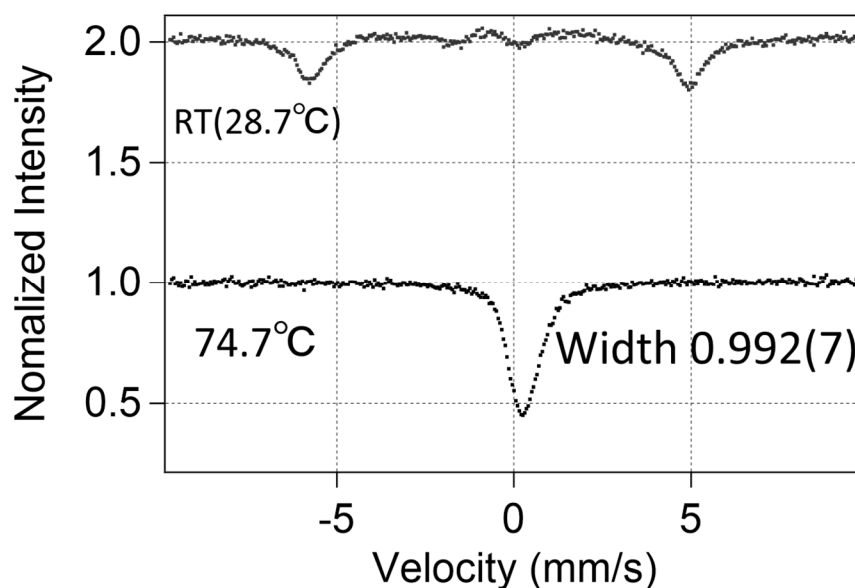


図 18 室温と単色化したスペクトル。単色化はしたもののピーク幅が広がっている。

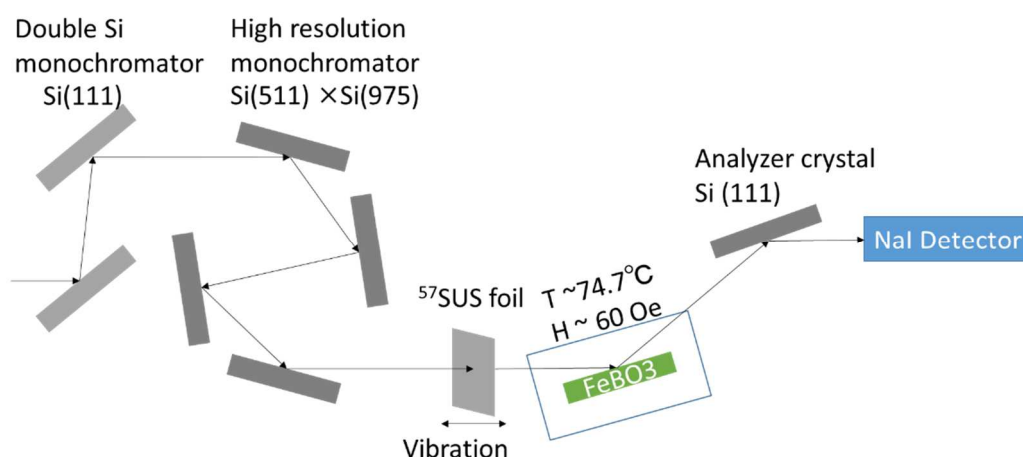


図 19 アナライザー結晶をおいたときの光学系

アナライザーによってメスバウアースペクトルはスペクトル線幅の小さいものになった。強度は約 7000 cps に低下はしたものの、後段で簡単な実験を行える程度の強度、線幅の光源が得られるようになった。しかしながらアナライザーをつけることで若干ピーク強度が低下した。目標は後段につけたアナライザー結晶なしに細いシングルラインを得ることである。今回このような広がったピークがみられたのは FeBO_3 単結晶に温度勾配があり、その温度勾配によってスピンのゆらいでしまったためこのような広いスペクトルになってしまった。

アナライザー結晶によって、各分枝結晶の中での温度ムラのうち、特定の温度

領域の反射を得られる様になったためシングルラインが得られるようになったと考える。次に核分光器自体をトランスデューサーで駆動することで変調したメスバウアー光源を作ることに挑戦した。下図のような光学系で SUS フォイルを固定し後段の FeBO_3 単結晶をドップラー変調させた。

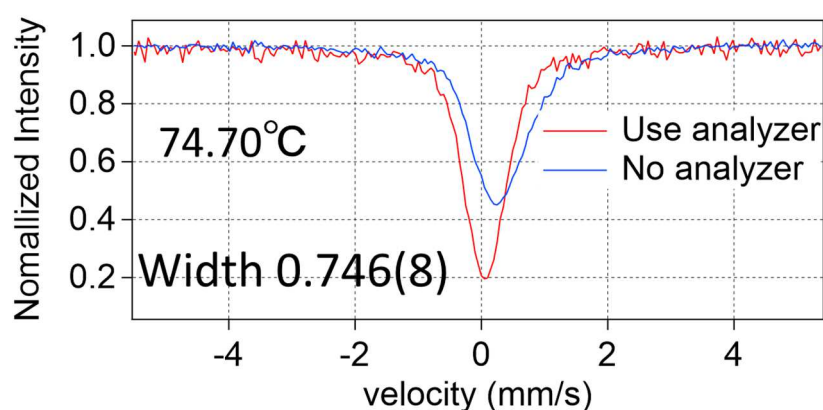


図 20 アナライザー結晶を使用したときのスペクトル。アナライザーをつけたほうがピークの幅が小さくなった。

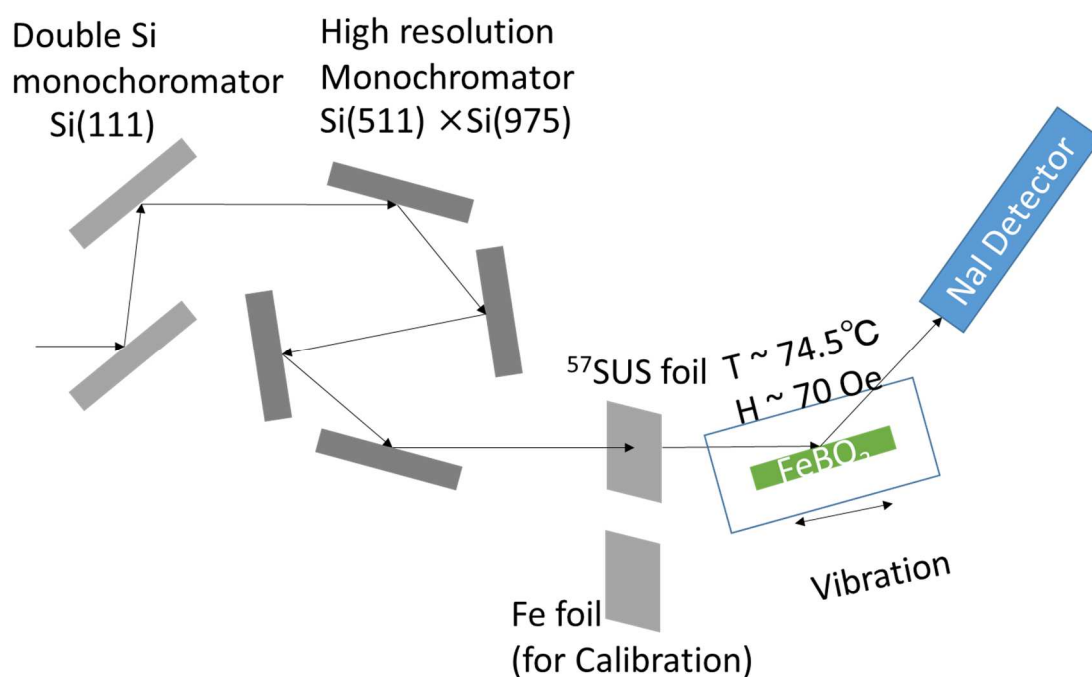


図 21 トランスデューサーの駆動試験

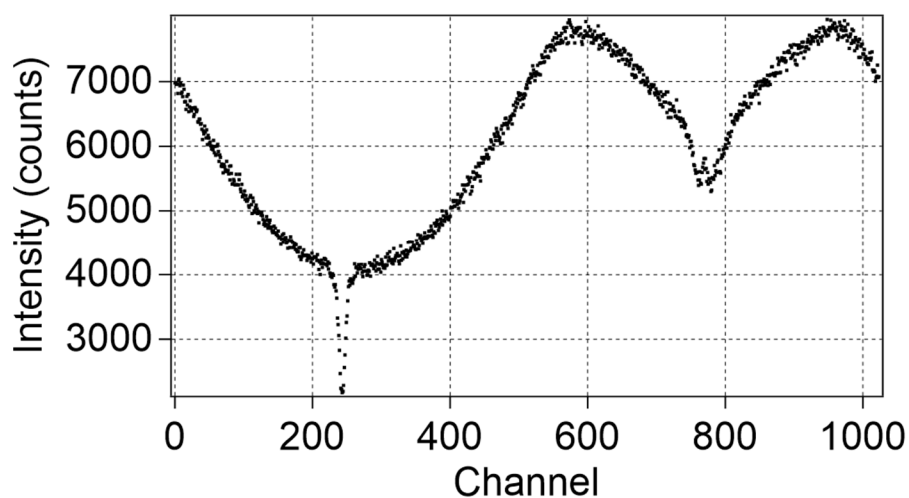


図 22 トランスデューサーを駆動し得られたスペクトル

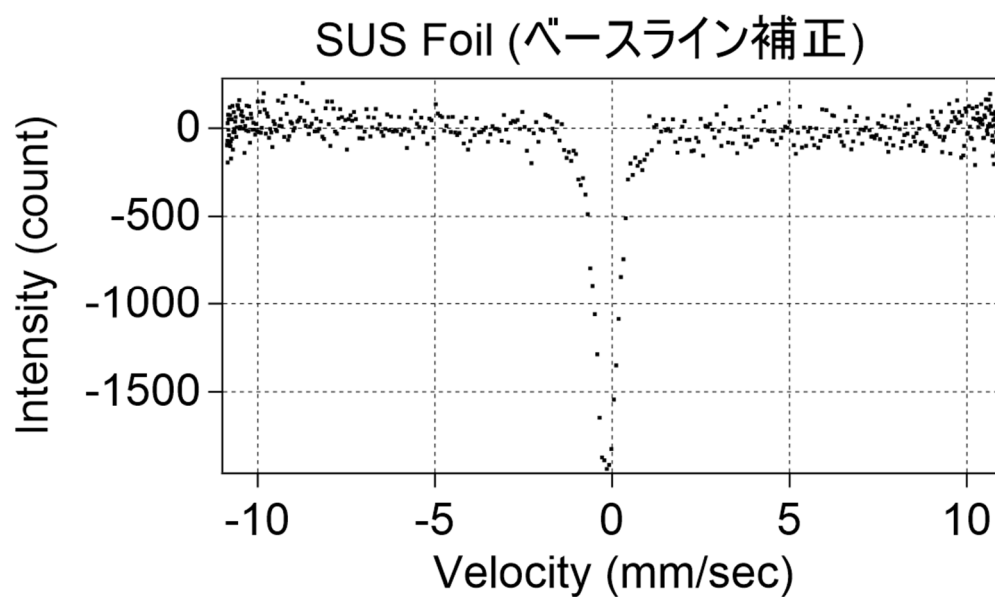


図 23 前半チャンネルだけ取り出してバックグラウンド補正を行い、速度校正を行った。

得られたスペクトルの形状は図 22 のようになった。前半チャンネルではシングルラインが観測されているが後半チャンネルではピークが 2 つに割れていることがわかった。この原因として考えられることは①温度勾配により結晶の場所によって温度が違う可能性、②トランスデューサーと核分光器の機械的な不整合による振動、などが考えられる。

また図 22 に示すように、異常に波打ったバックグラウンドも観測された。このバックグラウンドは試料の振動方向と散乱ベクトルが完全に垂直ではないことが原因である。実験終了後に角度計にてトランスデューサーと試料台の角度差を測定したところ約 3° の角度のズレが発見された。

前半チャンネルのみの信号を使い、更にチャンネルに対し 2 次関数のバックグラウンド補正を行い、ドップラー速度校正を行った。(図 23)
これによって透過光でのスペクトル測定は行うことができた。

4. マグネタイトを用いた放射光メスbauer回折分光の実証実験

次に本来の目的である、結晶サイト選択的なスペクトルを観測するための放射光メスbauer測定を行なった。放射光メスbauer測定は前述したように、電子散乱を除去することが重要である。そのため $^{57}\text{Fe}_3\text{O}_4$ 単結晶を使い 2 種類の測定を行った。

- ① $2\theta \cong 90^\circ$ の回折線を使い電子散乱を除去する方法
- ② アナライザー結晶を使用し任意の反射で電子散乱を除去する方法

① $2\theta \cong 90^\circ$ の反射を使い電子散乱を除去する方法

この実験は図 24 に示したような光学系で行った。偏光方向の表示の説明。実際の実験の際に、飛んでいるガンマ線の偏光方向の説明もする。この実験は BL11XU で行い、ここでは前節に述べた移動式の核分光器ではなく据え置き型の核分光器を利用した。

回折は Fe_3O_4 10 10 0 反射を利用した。 2θ 角は 92.94° でありほぼ電子散乱が除去されてると考えて良い。また構造因子を計算するとこの反射は A サイトのみのはずである。

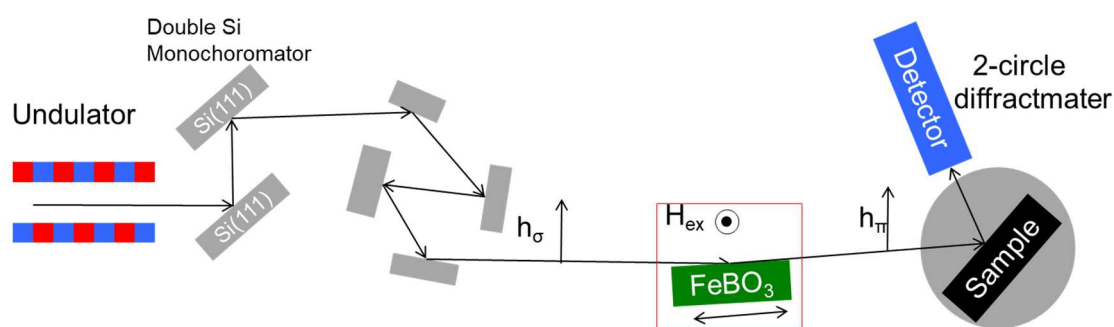


図 24 45°法による電子散乱を除去したときのメスbauer回折分光の光学系。図の中の偏光方向を説明する

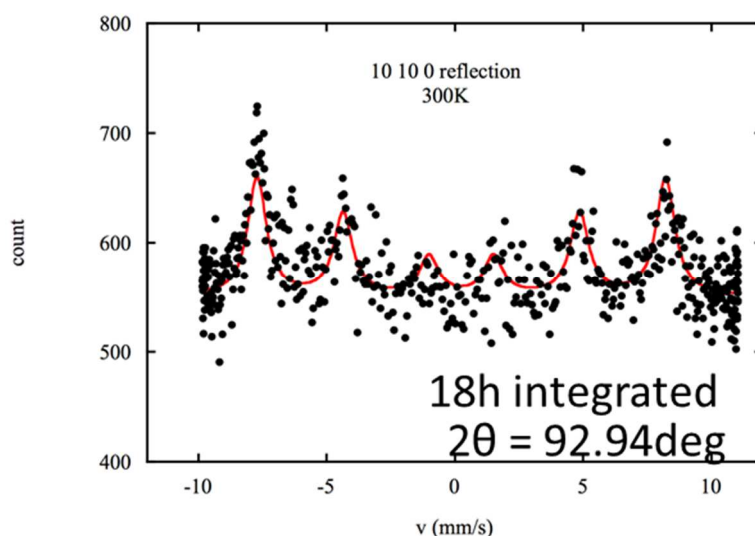


図 25 45°法による Fe_3O_4 10 10 0 反射のスペクトル

この回折点で取得したメスバウアースペクトルを図 25 に示す。
これを見る限り S/N はあまり良くないが A サイトからの発光スペクトルのみの
信号である事は明らかである。

②アナライザー結晶を使用し任意の反射で電子散乱を除去する方法

2 θ 90 度の測定は行わず、後段にアナライザーをつけ測定を行った。
アナライザーはチャンネルカット Si 8 4 0 の反射を利用した。2 θ の回折角度は
14.4 keV の光を使用するとき 90.5 ° になることで π 偏光の X 線をほぼ除去す
ることができる。

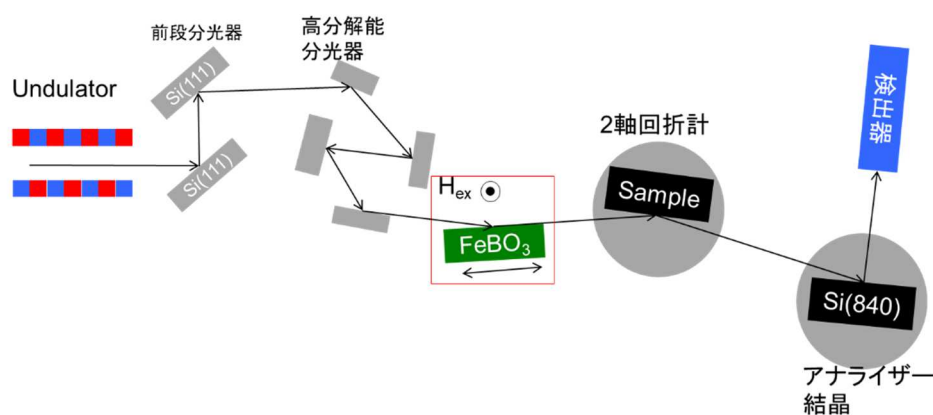


図 26 偏光アナライザー結晶を使用したときのメスバウアー回折スペクトル図の中の偏
光方向を説明する。

この条件で取得したメスバウアースペクトルを図に示す。構造因子から 2 2 2 反射は B サイトのみに寄与するとされている。このスペクトルは非常に強度が弱く、また原因不明のノイズがありノイズ対策も十分に行えていなかったことから非常に S/N は悪かった。赤線は予想される B サイトのスペクトルである。これを見ると非常にぼんやりとはしているものの B サイトからの発光スペクトルである可能性が高いことがわかる。

今後この S/N を向上させていくことで任意の回折面においてサイト選択的なメスバウアー回折が行えるようになり、強い強度のメスバウアー光源ができるようになると自然鉄においてもサイト選択的なメスバウアースペクトルが取得できるようになると期待している。

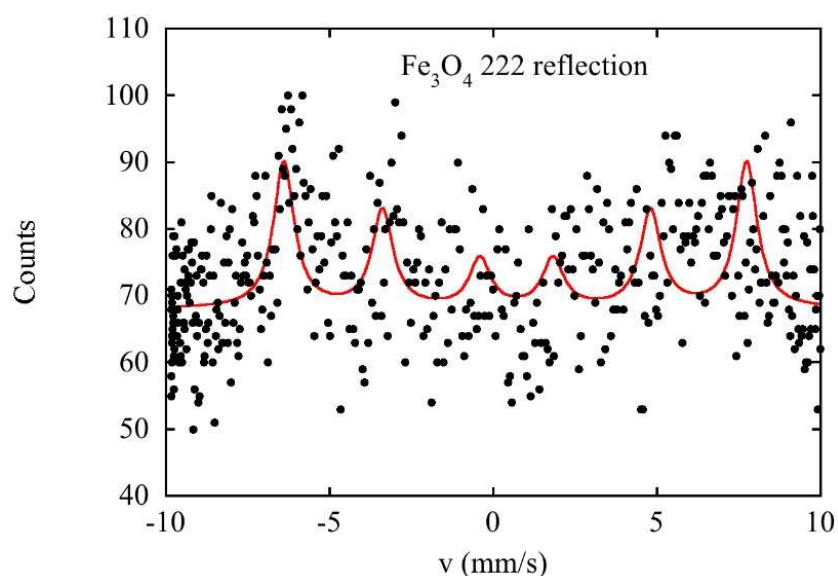


図 27 偏光アナライザー結晶を使用したときの $^{57}\text{Fe}_3\text{O}_4$ 2 2 2 反射のスペクトル

5. まとめ・今後の方針

ここまでの移動式放射光メスbauer光源の開発状況をまとめる。

^{57}Fe を富化して合成した高品質な $^{57}\text{FeBO}_3$ 単結晶の合成に成功した。この結晶は室温付近の 14.4 keV の 4 4 4 反射においてモザイク幅が 8 秒角程度であり、反射率も 50 % 近くの高い反射率を観測した。

- ① 移動式の核分光器を開発し、トランスデューサーに搭載した核分光結晶温度を $\pm 1/100$ °C で安定化させた。しかしながらシングルラインを観測するにはアナライザー結晶が必要となったが、一般的な吸収スペクトルは取得できるようになった。

- ③ 放射光メスbauer回折分光については $^{57}\text{Fe}_3\text{O}_4$ においてサイト選択的なメスbauerスペクトルの取得が可能になった。

これらは現段階の状況であり、今後は以下の開発を進める。

○移動式各分光器の改良

- ・ヒーターの設計を改良し、結晶のさらなる温度安定化をする。
- ・トランスデューサーと核分光器の機械整合を取り、移動装置でも安定させる。
- ・メスbauer光源の強度を 30000 cps 以上にする。

○放射光メスbauer回折分光手法の改良

- ・観測されるホワイトノイズの原因を特定し徹底したノイズ除去を行う。
- ・メスbauer光源の後段に多軸回折計を導入し、どのような結晶でも回折実験が行えるようにする。

謝辞

本論文は筆者が岡山大学大学院自然科学研究科数理物理学専攻博士後期課程に在籍中の研究成果をまとめたものですが、多くの方々のご指導とご協力をいただきながら完成したものです。

同専攻教授 池田 直 先生には指導教官として本研究の実施の機会を与えて戴き、その遂行にあたって終始、ご指導を戴きました。ここに深謝の意を表します。同専攻教授 野上 由夫 先生、同専攻教授 岡田 耕三 先生、同専攻教授 横谷 尚睦先生、同専攻教授 吉村 浩司 先生ここに深謝の意を表します。

また同研究科化学生命系無機材料学研究室教授 藤井 達生 先生にはメスバウアースペクトルの取得の装置及び解析ソフトウェアを貸して戴くとともに本論文に関わる有益なご討論ご助言をいただきました。ここで同氏に対し深く御礼申し上げます。

本研究の付録の実験では量子科学技術研究開発機構(QST)の上席研究員 三井隆也 博士は本研究に対し、放射光施設にて実験の機会を提供して戴くとともに有益なご討論ご助言を戴来ました。ここに同氏に対して深く感謝の意を表します。

CROSS 東海のサイエンスコーディネーター 加倉井 和久 博士には ANSTO だけでなくオークリッジ国立研究所での中性子回折実験の機会を提供して戴くとともに有益なご討論ご助言を戴来ました。ここに同氏に対して深く感謝の意を表します。

本専攻機能電子物理学研究室内の神戸 高志 准教授をはじめとした各位、および同研究科化学生命系無機材料学研究室の狩野 旬 准教授をはじめとした各位には研究遂行にあたり日頃より有益なご討論ご助言を戴きました。ここに感謝の意を表します。

ANSTO の Wei (Hal) Lee 博士を始めとした ANSTO のビームラインスタッフの皆様には装置の利用方法を教えてくださり、論文投稿にあたり助言をいただきました。同氏らに深く御礼を申し上げます

東北大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 齊藤・角田研究室 助教 小川 智之 先生には交流帯磁率測定装置を貸して戴きました。同氏に対して御礼申し上げます。

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、横山 景祐氏には第二次高調波の測定をしていただくとともに電荷秩序構造に関わる議論をしていただきました。深くお礼を申し上げます。

東京工業大学科学技術創生研究院フロンティア材料研究所未踏材料開拓領域伊藤研究室助教授 安井 伸太郎 先生には圧電応答顕微鏡 (PFM) の利用の機会を与えてくださったとともにその利用方法や解析方法についての助言をいただきました。同氏に対し感謝の意を表します。

帝京大学理工学部バイオサイエンス学科 准教授 中村 真一 先生, 京都産業大学理学部物理科学科 教授 下村 晋 先生には放射光メスバウアー回折分光実験では実験の提案をしていただき、共同実験を行いました。深くお礼申し上げます。

高輝度光科学研究センター (JASRI) の主幹研究員 筒井 智嗣 博士, 主席研究員 櫻井 吉晴 博士には ^{57}Fe の提供をしていただきました。深くお礼申し上げます。

CentraleSupélec SPMS 研究室 教授 Pierre-Eymeric Janolin 先生、同研究室教授 Jean-Michel Kiat 先生 (2018 年 2 月逝去) には留学の際にいろいろな手続きだけでなく本研究に対する助言、実験提案等をいただきました。深く御礼を申し上げます。

Paris-Sud (XI) 大学 SPM2 研究室 教授 Raphaël Haumont 先生には $^{57}\text{FeBO}_3$ 作製のための装置の使い方、議論・助言をしていただきました。深く感謝の意を表します。

本研究で行った中性子回折実験はオーストラリアの ANSTO に利用費を支援して頂いた。(課題番号:P5310)

(We acknowledge the support from the Australian Centre for Neutron Scattering, Australian Nuclear Science and Technology Organization, in providing the neutron research facilities used in this work (Proposal No.5310).)

本研究で行った X 線共鳴散乱実験ではフランスの ESRF の BM02 (D2AM) にて行った。ローカルコンタクトであった Stéphane Grenier 博士をはじめスタッフ一同へ感謝の意を表します。

(The Resonance X-ray Scattering experiments were performed on beamline BM02(D2AM) at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France. We are grateful to Local Contact at the ESRF for providing assistance in using beamline BM02(D2AM).)

本研究で行った放射光メスバウアー光源に関する実験は大学院生提案型課題として BL09XU で行いました (課題番号 2018A1635 及び 2018B1671)。実験を許可してくださった JASRI のスタッフの皆様に感謝申し上げます。

(The synchrotron radiation experiments were performed at the BL09XU of SPring-8 with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI))

(Proposal No. 2018A1635 and 2018B1671).)

エラスムス・スミントゥス EASED プログラムより CentraleSupélec 滞在中の支援を受けました。御礼申し上げます。

(The stay of Kosuke Fujiwara in CentraleSupélec has been supported by Erasmus Mundus EASED programme (Grant 2012-5538/004-001) coordinated by CentraleSupélec.)

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費（特別研究員 No. 18J10004）、に支援して頂いた。感謝いたします。

最後にここまで進学を許してくださった両親に感謝し謝辞といたします。

引用文献

- [1] Charles Kittel, (2005) 『キッテル 固体物理学入門』 (宇野 良清 ほか訳) 丸善.
- [2] 太田恵造, (1973) 『磁気工学の基礎 I』 共立全書.
- [3] R. E. Cohen, “Origin of ferroelectricity in perovskite oxides”, *Nature*, **358**, 136. (1992).
- [4] 佐宗 哲郎, (2014) 『強相関電子系の物理[増補版]』 日本評論社.
- [5] 村上 洋一 ほか, (2015) 『物質科学の最前線(KEK 物理学シリーズ)』 高エネルギー加速器研究機構 監修, 共立出版.
- [6] H. Schmid, “Multi-ferroic magnetoelectrics”, *Ferroelectrics*, **162**(1), 317-338. (1994).
- [7] 有馬 孝尚, (2014) 『マルチフェロイクス —物質中の電磁気学の新展開—』 須藤 彰三, 岡 真 監修, 共立出版
- [8] S. Tokura, *et al.*, “Magnetic-field control of electric polarization in a helimagnetic hexaferrite $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ” *Journal of Physics: Conference Series*, **150**(4), 42073. (2009).
- [9] K. Arima *et al.*, “Ferroelectric Polarization Reversal by a Magnetic Field in Multiferroic Y-type Hexaferrite $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ”, *Applied Physics Express*, **1**(3), 31301. (2008).
- [10] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima & Y. Tokura, “Magnetic control of ferroelectric polarization”, *Nature*, **426**, 55. (2003).
- [11] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, H. Kitô, “Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 ” *Nature*, **436**(7054), 1136-8. (2005).
- [12] 上江洲 由晃, (2016) 『強誘電体—基礎原理および実験技術と応用 (物質・材料テキストシリーズ)』, 勝藤 拓郎 監修, 内田老鶴圃.
- [13] S. Ishihara, “Electronic Ferroelectricity and Frustration”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **79**(1), 011010. (2010).
- [14] M. Angst, “Ferroelectricity from iron valence ordering in rare earth ferrites?”, *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*, **7**(6), 383-400. (2013).
- [15] K. Fujiwara, T. Karasudani, M. Fukunaga, H. Kobayashi, J. Kano, P.-E. Janolin, N. Ikeda, “Possible charge order structure of stoichiometric YbFe_2O_4 ”. *Ferroelectrics*, **512**(1). (2017).

-
- [16] T. Nagata, P.-E. Janolin, , M. Fukunaga, B. Roman, K. Fujiwara, H. Kimura, N. Ikeda,, “Electric spontaneous polarization in YbFe_2O_4 ” *Applied Physics Letters*, **110**(5), 52901. (2017).
- [17] 福永 守 『偽の強誘電性ヒステリシスループ』, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 23pB11-12
- [18] N. Hasegawa, T. Mitsumura, M. Takesada, A. Onodera, J. Kano, & N. Ikeda, “Specific Heat Study of Multiferroic LuFe_2O_4 Single Crystal” *Ferroelectrics*, **462**(1), 33-38. (2014).
- [19] N. Kimizuka, A. Takenaka, Y. Sasada & T. Katsura, “New compounds $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ and $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ ” *Solid State Communications*, **15**(7), 1199-1201. (1974).
- [20] Omer Evrad, Bernard Malaman, François Jennot, Nicole Tannières, Jacques Aubry, “Préparation de $(\text{Yb}, \text{Eu}) \text{Fe}_2\text{O}_4$ à l’état monocristallin et détermination des systèmes cristallins des composés des types LnFe_2O_4 et $\text{Ln}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$.” , C. R. Acad. Se. Paris, **278** ,413 (1974).
- [21] N. Kimizuka, E. Takayama-Muromachi, & K. Siratori, “Chapter 90 The systems $R_2\text{O}_3\text{M}_2\text{O}_3\text{M}'\text{O}$: R is In, Sc, Y or one of the lanthanides, M is Fe, Ga, or Al, and M' is one of the divalent cation elements” (Vol. **13**, pp. 283-384). Elsevier. (1990).
- [22] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” J. Appl. Crystallogr., **44**, 1272-1276 (2011).
- [23] N. Ikeda, K. Kohn, N. Myouga, E. Takahashi, H. Kitôh & S. Takekawa, “Charge Frustration and Dielectric Dispersion in LuFe_2O_4 ” . *Journal of the Physical Society of Japan*, **69**(5), 1526-1532. (2000).
- [24] J. Akimitsu, Y. Inada,, K. Siratori, I. Shindo, & N. Kimizuka “Two-dimensional spin ordering in YFe_2O_4 ” , *Solid State Communications*, **32**(11), 1065-1068. (1979).
- [25] S. Funahashi, J. Akimitsu, K. Siratori, N. Kimizuka, M. Tanaka, & H. Fujishita, “Two-Dimensional Spin Correlation in YFe_2O_4 ” *Journal of the Physical Society of Japan*, **53**(8), 2688-2696. (1984).
-

- [26] J. Iida, M. Tanaka, Y. Nakagawa, S. Funahashi, N. Kimizuka, & S. Takekawa, “Magnetization and spin correlation of two-dimensional triangular antiferromagnet LuFe_2O_4 .” *Journal of the Physical Society of Japan*. (1993).
- [27] T. Sugihara, M. Abe, & T. Katsura, “Magnetic and Mössbauer Studies of a New Compound YFe_2O_4 ” *Journal of the Physical Society of Japan*, **40**(4), 1211-1212. (1976).
- [28] M. Tanaka, H. Iwasaki, K. Siratori & I. Shindo, “Mössbauer Study on the Magnetic Structure of YbFe_2O_4 : A Two-Dimensional Antiferromagnet on a Triangular Lattice” *Journal of the Physical Society of Japan*, **58**(4), 1433-1440. (1989).
- [29] K. Siratori et al., “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).
- [30] N. Ikeda, K. Kohn, H. Kito, J. Akimitsu & K. Siratori, “Dielectric Relaxation and Hopping of Electrons in ErFe_2O_4 ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **63**(12), 4556-4564. (1994).
- [31] SPring-8 プレリリース,
<http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/research_highlights/no_27/>アクセス 2018 年 12 月 20 日
- [32] N. Ikeda, K. Saito, K. Kohn, H. Kito, J. Akimitsu, & K. Siratori, “Possibility of magnetoelectric effect in antiferromagnetic RFe_2O_4 ”, *Ferroelectrics*, **161**(1), 111-115. (1994).
- [33] M. Pinterić, P. Lazić, A. Pustogow, T. Ivek, M. Kuveždić, O. Milat, S. Tomić, “Anion effects on electronic structure and electrodynamic properties of the Mott insulator κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ ” *Physical Review B*, **94**(16), 161105. (2016).
- [34] N. Ikeda, Y. Yamada, S. Nohdo, T. Inami, & S. Katano, “Incommensurate charge ordering in mixed valence system LuFe_2O_4 .” *Physica B: Condensed Matter*, **241-243**, 820-822. (1997).
- [35] Y. Yamada, S. Nohdo & N. Ikeda, “Incommensurate Charge Ordering in Charge-Frustrated LuFe_2O_4 System”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **66**(12), 3733-3736. (1997).

- [36] Y. Yamada, K. Kitsuda, S. Nohdo, & N. Ikeda, “Charge and spin ordering process in the mixed-valence system LuFe_2O_4 Charge ordering” *Physical Review B*, **62**(18), 12167-12174. (2000).
- [37] M. Angst, R. P. Hermann, A. D. Christianson, M. D. Lumsden, C. Lee, M.-H. Whangbo, D. Mandrus, “Charge Order in LuFe_2O_4 Antiferroelectric Ground State and Coupling to Magnetism”, *Physical Review Letters*, **101**(22), 227601. (2008).
- [38] J. de Groot, T. Mueller, R. A. Rosenberg, D. J. Keavney, Z. Islam, J.-W. Kim, M. Angst, “Charge Order in LuFe_2O_4 : An Unlikely Route to Ferroelectricity. *Physical Review Letters*, **108**(18), 187601. (2012).
- [39] M. Angst, “Ferroelectricity from iron valence ordering in rare earth ferrites?” *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, **7**(6), 383-400. (2013).
- [40] A. Nagano, M. Naka, J. Nasu, & S. Ishihara, “Electric Polarization, Magnetoelectric Effect, and Orbital State of a Layered Iron Oxide with Frustrated Geometry”, *Physical Review Letters*, **99**(21), 217202. (2007).
- [41] S. Ishihara, “Electronic Ferroelectricity and Frustration”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **79**(1), 11010. (2010).
- [42] J. A. Mundy, C. M. Brooks, M. E. Holtz, J. A. Moyer, H. Das, A. F. Rébola, D. G. Schlom, “Atomically engineered ferroic layers yield a room-temperature magnetoelectric multiferroic” *Nature*, **537**, 523. (2016).
- [43] J. de Groot, K. Marty, M. D. Lumsden, A. D. Christianson, S. E. Nagler, S. Adiga, M. Angst, “Competing Ferri- and Antiferromagnetic Phases in Geometrically Frustrated LuFe_2O_4 ” *Physical Review Letters*, **108**(3), 37206. (2012).
- [44] A. D. Christianson, M. D. Lumsden, M. Angst, Z. Yamani, W. Tian, R. Jin, D. Mandrus, “Three-Dimensional Magnetic Correlations in Multiferroic LuFe_2O_4 ” *Physical Review Letters*, **100**(10), 107601. (2008).
- [45] N. Ikeda, K. Saito, K. Kohn, H. Kito, J. Akimitsu & K. Siratori, “Possibility of magnetoelectric effect in antiferromagnetic RFe_2O_4 ” *Ferroelectrics*, **161**(1), 111-115. (1994).

- [46] T. Kambe, Y. Fukada, J. Kano, T. Nagata, H. Okazaki, T. Yokoya, N. Ikeda, “Magnetoelectric Effect Driven by Magnetic Domain Modification in LuFe_2O_4 ” *Physical Review Letters*, **110**(11), 117602. (2013).
- [47] J. Wen, G. Xu, G. Gu, & S. M. Shapiro, “Magnetic-field control of charge structures in the magnetically disordered phase of multiferroic LuFe_2O_4 ” *Physical Review B*, **80**(2), 20403. (2009).
- [48] F. Wang, J. Kim, G. D. Gu, Y. Lee, S. Bae, Y.-J. Kim, “Oxygen stoichiometry and magnetic properties of $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ ” *Journal of Applied Physics*, **113**(6), 63909. (2013).
- [49] Y. Horibe, N. Ikeda, K. Yoshii, & S. Mori, “Direct observation of low-temperature superstructure in spin- and charge-frustrated ferrite $\text{YFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ ” *Physical Review B*, **82**(18), 184119. (2010).
- [50] W. Wang, Z. Gai, M. Chi, J. D. Fowlkes, J. Yi, L. Zhu, X. Xu, “Growth diagram and magnetic properties of hexagonal LuFe_2O_4 thin films” , *Physical Review B*, **85**(15), 155411. (2012).
- [51] 中井泉(2016), 『蛍光X線分析の実際 (第2版)』, 日本分析化学会X線分析研究懇談会監修, 朝倉書店
- [52] M. Hervieu, A. Guesdon, J. Bourgeois, E. Elkaïm, M. Poienar, F. Damay, C. Martin, “Oxygen storage capacity and structural flexibility of $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).” *Nature Materials*, **13**, 74. (2013).
- [53] 門野 良典ほか (2015) 『量子ビーム物質科学 KEK 物理学シリーズ』 高エネルギー加速器研究機構 監修, 共立出版
- [54] E. Grelet, S. Dardel, H. Bock, M. Goldmann, E. Lacaze & F. Nallet, “Morphology of open films of discotic hexagonal columnar liquid crystals as probed by grazing incidence X-ray diffraction” *The European Physical Journal E*, **31**(4), 343-349. (2010).
- [55] S. L. Pomjakushina, *et al.*, “Determination of the charge-ordered phases in LuFe_2O_4 ” *EPL (Europhysics Letters)*, **107**(4), 47002. (2014)
- [56] A. Studer, J. Hagen, & T. J. Noakes, “Wombat: The high-intensity powder diffractometer at the OPAL reactor” , *Physica B: Condensed Matter*, **385-386**, 1013-1015. (2006).
- [57] S. A. Danilkin, & M. Yethiraj, “TAIPAN: Thermal Triple-Axis Spectrometer” , *Neutron News*, **20**(4), 37-39. (2009).

- [58] WOMBAT ビームライン HP<<https://www.ansto.gov.au/user-access/instruments/neutron-scattering-instruments/wombat-high-intensity-powder-diffractometer>>アクセス 2018 年 12 月 5 日
- [59] TAIWAN ビームライン HP<<https://www.ansto.gov.au/user-access/instruments/neutron-scattering-instruments/taipan-thermal-triple-axis-spectrometer>>アクセス 2018 年 12 月 5 日
- [60] 高山一(1991) 『スピニングラス (パリティ物理学コースークローズアップ)』 丸善
- [61] Keithley, (2000) 『高感度測定ハンドブック』 株式会社 TFF ケースレーインズツルメンツ社
- [62] T. N. M. Ngo, U. Adem, and T. T. M. Palstra, “The origin of thermally stimulated depolarization currents in multiferroic CuCrO_2 ” *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 152904 (2015).
- [63] J. F. Scott, “Ferroelectrics go bananas”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**(2), 21001. (2008).
- [64] M. Fukunaga, & Y. Noda, “New Technique for Measuring Ferroelectric and Antiferroelectric Hysteresis Loops”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **77**(6), 64706. (2008).
- [65] 服部利明(2009), 『非線形光学入門』 裳華房
- [66] エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社『SPM(走査型プローブ顕微鏡) ユーザースクールテキスト Ver.2』 エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社
- [67] N. Hasegawa, T. Mitsumura, M. Takesada, A. Onodera, J. Kano, & N. Ikeda, “Specific Heat Study of Multiferroic LuFe_2O_4 Single Crystal’ *Ferroelectrics*, **462**(1), 33-38. (2014).
- [68] 柴田 徳思(2011), 『放射線概論』 通商産業研究社
- [69] 佐野 博敏(1972), 『メスバウアー分光光学概論』 講談社
- [70] A. ムアン, E. F. オスボン(1971), 『製鉄製鋼における酸化物の相平衡』 技報社
- [71] R. P. Madhugaria, R. Das, E. M. Clements, N. T. Dang, D. P. Kozlenko, N. S. Bingham, V. Kalappattil, M. H. Phan, H. Srikanth, “Evidence of long-range ferromagnetic order and spin frustration effects in the double perovskite $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ ”, *arXiv:1811.01835* [cond-mat.mtrl-sci] (2018).
- [72] H. Kobayashi, K. Fujiwara, N. Kobayashi, T. Ogawa, M. Sakai, M. Tsujimoto, N. Ikeda, “Stability of cluster glass state in nano

- order sized YbFe_2O_4 powders” , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **103**, 103-108. (2017)
- [73] Y. Yamada, S. Nohdo and N. Ikeda, “Incommensurate Charge Ordering in Charge-Frustrated System LuFe_2O_4 ” , *Journal of the Physical Society of Japan. Lett.* **66**, 3733-3736(1997).
- [74] T. Nagata and N. Ikeda, “Modulation in charge ordering structure of ferroelectric YbFe_2O_4 by magnetic ordering” , *AIP Advances* **8**, 075312 (2018).
- [75] 京都大学核放射物理学研究室 HP <<https://www.rri.kyoto-u.ac.jp/NRP/index.htm>>, アクセス 2018 年 12 月 15 日
- [76] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, Y. Yoda, “Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy” , *Physical Review Letters*, **102**(21), 217602. (2009).
- [77] G. Smirnov, “General properties of nuclear resonant scattering” , *Hyperfine Interactions*, **123/124**, 31-77. (1999).
- [78] G. V. Smirnov, “Nuclear resonant scattering of synchrotron radiation” , *Hyperfine Interactions*, **97-98**(1), 551-588. (1996).
- [79] H. J. Lipkin, ” Mössbauer sum rules for use with synchrotron sources” , **124**, 349-366. (1999).
- [80] G. V. Smirnov, “Synchrotron Mössbauer source of ^{57}Fe radiation” *Hyperfine Interactions*, **125**, 91-112. (2000).
- [81] G. V. Smirnov, U. van Bürck, A. I. Chumakov, A. Q. R. Baron, and R. Rüffer “Synchrotron Mössbauer source” , *Physical Review B*, **55**(9), 5811-5815. (1997)
- [82] T. Mitsui, N. Hirao, Y. Ohishi, R. Masuda, Y. Nakamura, H. Enoki, M. Seto, “Development of an energy-domain ^{57}Fe -mössbauer spectrometer using synchrotron radiation and its application to ultrahigh-pressure studies with a diamond anvil cell” *Journal of Synchrotron Radiation*, **16**(6), 723-729. (2009).