

氏名	藤原 孝将		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	理学		
学位授与番号	博甲第	5958	号
学位授与の日付	平成31年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 数理物理科学 専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	電子誘電体 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ 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		
論文審査委員	教授 横谷 尚睦	教授 岡田 耕三	教授 野上 由夫 教授 吉村 浩司
<b>学位論文内容の要旨</b>			
<p>本研究の対象物質である希土類複電荷鉄層状酸化物 <math>R\text{Fe}_2\text{O}_4</math> (<math>R = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Y}</math> 等)はW層と呼ばれる二重鉄三角格子層に同数の <math>\text{Fe}^{2+}</math> と <math>\text{Fe}^{3+}</math> が存在し、常温で極性な秩序配置を形成する。このため極性な電荷秩序に起源を持つ新原理の強誘電体であると提案されたが、電荷秩序基底状態について多くの議論があり、新しい強誘電体であるかは明確ではなかった [1]。本研究はこの電荷秩序構造を決定し、更に 300 K 付近に短距離磁気秩序と格子歪が相関する新しい電子相があることを発見した研究である。</p> <p>過去の報告では試料が持つ電荷秩序相関長が短く、回折線信号が示す消滅則も複雑であった。その中にはW層が非極性な電荷秩序を取るとした報告もあった[2]。本研究では、良質な結晶を合成するために酸素量の他、希土類と鉄比をも評価した合成を行った。蛍光 X 線分析による精密な評価を実現することで、従来法で合成した試料には 1 割程度の鉄の欠損があること、鉄原料を過剰にした合成で鉄欠損を抑制できること、などを見出した。</p> <p>この鉄欠損を抑制した単結晶試料を用いて逆格子空間の観測を行った。回折信号が持つラウエ群は <math>2/m</math> のシンプルな消滅則になった。この結果から電荷秩序単位胞を定め、電荷配置を考察し単斜晶系の 5 種類の電荷秩序モデルを導出した。この結果は、鉄欠損の抑制により電荷・磁気秩序相関長が増加したことを示す。さらに電導に依存しない第二次高調波発生(SHG)や圧電応答顕微鏡(PFM)を用いた電気分極測定から、自発電気分極が六方晶 c 軸方向にあることを解明し、電荷秩序超格子が <math>\text{Cm}</math> の空間群であることを決定した。</p> <p>オーストラリアシドニー、ANSTO 研究所の WOMBAT ステーションにて中性子回折実験を行い、従来の試料に見られた <math>T_{LT}</math> と呼ばれる磁気転移が消失することを確認した。低温領域では、はっきりとした磁気ピークが観測されブロードな散乱は見られない。また三種類の形態を持つ衛星反射を観測した。これらを、単斜晶の b 軸方向に長周期変調があり、6つのドメイン構造があるとして説明に成功した。</p> <p>さらに磁気転移点から 300K にかけて、<math>1/3\ 1/3\ 0</math> 付近に短距離磁気秩序による磁気散漫散乱が存在することを発見した。同じ温度領域のメスバウアー分光から <math>\text{Fe}^{3+}</math> の磁気秩序を見出した。また 300K には比熱異常があることと[3]焦電気応答に異常があるため、短距離磁気秩序と結合した新しい転移の発見を結論した。</p> <p>本論文は一連の研究をまとめたもので、磁性を誘電性が結合した新しい電子相を報告するものである。</p> <p>[1] N. Ikeda, et al., <i>Nature</i>, <b>436</b>, 1136-1138 (2005).  [2] M. Angst, <i>Physica status solidi (RRL)</i>, <b>7</b>, 383-400 (2013).  [3] N. Hasegawa, et al., <i>Ferroelectrics</i>, <b>462</b>:1, 33-38 (2014).</p>			

## 論文審査結果の要旨

本学位論文は、化学当量性の高い $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ 単結晶を用い、中性子回折実験を主たる実験手法とした研究から、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ の電荷秩序および磁気秩序の構造を実験的に明らかにし、新しい相図を提案している。加えて、放射光メスバウアー実験技術の開発研究についても報告している。

$\text{YbFe}_2\text{O}_4$ は三角格子状に配列した $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{Fe}^{2+}$ のフラストレーションにより多様な物性が実現している物質である。また、 $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{Fe}^{2+}$ の配列が誘電性の起源となる電子誘電体であることが提案されている物質である。しかしながら、電子誘電性の起源については完全なコンセンサスが得られていない。藤原氏は、この理由の一つとして試料の質に着目し、化学当量性の高い試料を用いた実験により、より本質的な物性の観測を目指した。作製に成功した $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ 単結晶を用いたX線散乱、偏極中性子回折およびメスバウアー測定の結果、化学当量性の高い試料では、これまで低温に存在するとされていた磁性異常が観測されず、電荷秩序相転移温度が上昇し、さらに室温付近に一部の $\text{Fe}^{3+}$ が関与する新たな磁性転移が存在することを見出した。その磁性転移の出現温度付近で比熱の異常が観測されることからこの磁性転移が格子歪みを伴う可能性を示唆した。これらの結果から本物質におけるより本質的な相図を提案した。さらに二次高調波発生観測とピエゾ応答顕微鏡観測から、室温に自発電気分極が存在し、その温度挙動が中性子散乱で見出した電荷秩序相に一致することを見出した。

放射光メスバウアー技術開発については、基幹技術である核分光結晶 $\text{FeBO}_3$ の作製と移動式核分光器の開発を行い、本装置により $\text{Fe}_3\text{O}_4$ においてサイト選択的な放射光メスバウアースペクトルの測定に成功した。

これらの成果は電子型誘電体の存在を確定したという意義がまずある。さらに放射光メスバウアー技術は今後大きな進展が期待される分析技術であり、その完成による放射光科学分野への貢献も大きい。これらのことから本審査委員会はこの論文は、博士の学位に値すると認める。