

氏名	永田 知子		
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4948号		
学位授与の日付	平成26年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 先端基礎科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)		
学位論文の題目	層状希土類複電荷鉄酸化物 YbFe_2O_4 単結晶の電荷秩序形成による強誘電性とその対称性		
論文審査委員	教授 池田 直	教授 野上由夫	教授 野原 実 教授 横谷尚睦

学位論文内容の要旨

本研究は三角格子希土類複電荷鉄酸化物 RFe_2O_4 において、長い間論争があった強誘電性の存在を取り上げ [1-2], 強誘電性と電荷秩序構造を決定した実験的研究である。

RFe_2O_4 について, Fe^{2+} と Fe^{3+} の電荷秩序構造が微視的な電気分極を持ち, 巨視的な強誘電性を発現すると提案されたが [1], 巨視的な強誘電性だけでなく微視的な電気分極の存在にさえ反論が示されていた [2]。申請者は, この極性な電子分布による強誘電性に関する研究報告が混乱した状況において, 強誘電性を証明し, さらにその起源を明らかにするための実験的研究を行った。

まず巨視的な強誘電性が存在するか調べるため, 低温で P - E ループ測定を行った。この際, 最適な電極材料 [3] や二重波法 [4] を用いて試料本質の電気分極の反転を観測し, 強誘電性を初めて証明した。強誘電相が存在する温度領域を確定するため, 焦電気電流測定を行い, 強誘電性相転移温度は2温度存在することを初めて確定した。また冷却電場の大きさにより強誘電相の体積が変化することを見出した。

強誘電性が極性な電荷秩序構造に起因するか調べるため, 電荷秩序の発達温度を X 線回折実験による超格子構造解析により調べた。電荷秩序構造は回折実験による超格子構造の観測から議論されるが, 磁気秩序の共存, 交差相関の存在により観測される超格子構造が複雑で, それらの起源が明確に分類されていなかった。本研究では, 磁化測定などの巨視的な測定結果と比較することにより, 観測される超格子構造の起源のうち電荷秩序は2種類であり, それぞれ異なる発達温度を示すことを初めて明らかにした。

電荷秩序構造と微視的な電気分極および巨視的な強誘電相形成との対応を解明するため, 電荷秩序の発達温度と強誘電性相転移温度を比較し解析した。この結果 Fe 二重層内の電荷秩序構造は微視的な電気分極を持つこと, 強誘電性はこの極性な Fe 二重層の強積層に起因することを初めて明らかにした。また, Fe 二重層の強積層に加え反強積層も共存することを見出した。さらに, 実験的に得られた分極量と電荷秩序模型から予想される電気分極量を比較し, 強誘電相は確かに存在するものの反強誘電相の体積分率のほうが大きいこと, 電場冷却により強誘電相の体積分率が增大することを見出した。

また第2部では, 電荷秩序物質ゆえに持つ特性である, 電荷秩序の融解に起因する非線形電気伝導特性を明らかにした [4]。

- [1] N. Ikeda *et al.*, Nature (London) **436**, 1136 (2005). [2] J. de Groot *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 187601 (2012).
[3] T. Kambe, T. Kambe, Y. Fukada, J. Kano, T. Nagata *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 117602 (2013).
[4] M. Fukunaga *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 064706 (2008). [5] T. Nagata *et al.*, Ferroelectrics **442**, 45 (2013).

論文審査結果の要旨

本論文は、三角格子鉄電荷秩序系 YbFe_2O_4 をとりあげ、強誘電性の決定とその起源となる電荷秩序構造の空間群を決定したものである。この物質は、 RFe_2O_4 と記される一連の希土類複電荷酸化鉄化合物に属し常温で電荷秩序状態にある。この電荷秩序構造は電気分極を形成すると報告され、既存の誘電体とは異なって、電子相関効果による誘電体「電子誘電体」になることが提案されている。

しかしここ数年多くの論争が存在していた。これは電気分極が、電荷秩序という電子配列で形成されるため電導が不可避であり、今までに知られていた強誘電体と同質な強誘電性の判定が困難であったためである。このため局所的な電気分極の存在やマクロな強誘電性の存在、さらに電荷秩序構造の対称性までもが、決定できない状態が続いていた。

この状況に対して著者は、 RFe_2O_4 系の中で合成が困難だが化学当量性の評価が容易な、 YbFe_2O_4 単結晶を選び、高品位な単結晶作成にはじめて成功した。これを用いることで、1)電場冷却後の低温で明瞭に飽和を示す自発分極とその反転過程の観測に成功しさらに、2)精密な焦電気電流とその反転の観測に成功したことで強誘電性の存在を確定した。これは RFe_2O_4 のみならず、近年注目されている電子誘電体においてはじめての成果である。さらに放射光回折実験より 3)強誘電電荷秩序相の存在温度領域を決定し、その結果の考察から 4)極的な電荷秩序状態を形成している空間群の決定にはじめて成功した。

これらの成果は、電子誘電体と報告された物質群においてはじめての成果である。電子誘電性は現在まで知られている誘電体にはない優れた特徴を有すると考えられている。この研究成果は、電子誘電性という新分野の礎であるとともに、誘電体分野の発展に寄与する。このため学位審査を合格とする。

なおこの研究の一部はエラスムスプログラムの留学成果を含み、フランス・エコールサントアル・パリ校とベルリン・ヘルムホルツ研究所放射光施設で行われた。