

複素逆容量解析を用いた
電子誘電体 LuFe_2O_4 と $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の電気磁気効果の研究

岡山大学大学院
自然科学研究科
数理物理学専攻
51501103 深田幸正

要旨

本研究は、交流電気測定を用いて三角格子複電荷鉄酸化物 $\text{LuFe}_2\text{O}_4(\text{LuFeO}_3)_n$ ($n=0$ または1) の磁場と誘電率の関係、電気抵抗率と誘電率の関係を調べた。本論文では、電気抵抗率、誘電率、緩和周波数や緩和時間、それらの分布をあわせて電氣的性質と呼ぶことにする。この物質はダブルレイヤーと呼ばれる鉄と酸素が作る三角格子が2枚重なった層を有し、この層における鉄イオンの電荷やスピンの分布が物性を決定づけている。ダブルレイヤーには Fe^{2+} と Fe^{3+} が同数存在し、対称性が破れた Fe^{2+} と Fe^{3+} の配列が電気分極をつくるため誘電特性に興味をもたれている[1]。また、この物質の電気伝導は Fe^{2+} と Fe^{3+} の電子が交換することで起こるため、電気伝導と誘電特性の関係についても興味をもたれている。また、Feイオンの3d電子の並びが磁性と誘電性を同時に支配しているため、磁場による電子配置の変化が誘電率の変化を引き起こすと期待されている[2]。電荷も Fe^{2+} と Fe^{3+} がフラストレーションをもちながら配列するために、電氣的な性質もグラス特性を示すことが期待されている。

このように鉄3d電子の配置に由来する様々な物理現象に興味をもたれており、電氣的特性に関する情報はいくつかあったが、サンプルと電極の界面で発生するショットキー接合の存在や不均質な電荷構造が存在するため、精確な電氣的性質を実験的に見積もった例はなかった。

本研究では $\text{LuFe}_2\text{O}_4(\text{LuFeO}_3)_n$ の電氣的な性質を評価するために新しいインピーダンス分光測定を考案した。ここでは物理的に意味のある緩和時間の分布を考慮した等価回路モデルを用い、さらに複素逆容量スペクトルを解析することで、 $\text{LuFe}_2\text{O}_4(\text{LuFeO}_3)_n$ の電気抵抗率と誘電率を切り分けた正確な評価にはじめて成功した[4]。また、この材料では緩和時間の分布が対数正規分布に従うことも発見することができた。

LuFe_2O_4 では、電気磁気効果に関する議論が続いていた。この材料は巨大磁気抵抗を示すため、従来の解析方法では磁場による誘電率の変化は電気抵抗の変化を反映してしまっている可能性があり、誘電率の変化の有無について明確な答えがなかった[3]。本研究では、誘電率と電気抵抗率を切り分ける評価技術を開発したため、磁場による誘電率の減少を明確に示すことができた。モンテカルロ計算では、磁場によって単位体積あたりの電気分極の大きさが減少することが予想されており、また誘電率は電荷秩序ドメイン壁の動きを反映すると考えられているので、磁場によって誘電率が減少することが期待される。本研究で得られた実験結果はこの理論予想を初めて確認した[4]。

$\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ においては、電氣的な性質の精確かつ詳細な評価に成功した。さまざまな等価回路と電氣的性質を比較することにより、微視的な要域において電気抵抗率が高い領域では誘

電率が高くなるモデルが尤もらしいことが分かった[5]。また、電氣的性質が緩和過程や履歴効果を示すことを発見した。

- [1] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kito, *Nature* **436**, 1136-1138(2005).
- [2] M. Naka, A. Nagano, and S. Ishihara, *Phys. Rev. B* **77**, 224441(2008).
- [3] M. Angst, *Phys. Status Solidi RRL* **7**, 383(2013).
- [4] Y. Fukada and N. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 113705(2021).
- [5] Y. Fukada, R. Fukuyama, K. Fujiwara, K. Yoshii, K. Shigematsu, M. Azuma, and N. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 024710(2021).

目次

要旨

序論	6
----	---

第一章 LuFe₂O₄に関する研究背景と目的

1.1 結晶構造	9
1.2 電荷秩序	10
1.3 電気分極	11
1.4 誘電性	12
1.5 導電性	15
1.6 磁性	15
1.7 電気磁気効果	16
1.8 本研究の目的	17

参考文献

第二章 Lu₂Fe₃O₇に関する先行研究と目的

2.1 結晶構造	23
2.2 誘電性	24
2.3 磁性	24
2.4 グラス特性	25
2.5 本研究の目的	26

参考文献

第三章 交流電気測定

3.1 インピーダンス	28
3.2 電極効果	30
3.3 複素逆容量	32
3.4 緩和時間の分布	35
3.5 スペクトルの解析	40

参考文献

第四章 サンプルの準備と測定方法

4.1 単結晶サンプルの準備	43
4.2 装置の構成	44
4.3 サンプルの設置	45

参考文献

第五章 LuFe₂O₄の測定内容、結果、考察

5.1	インピーダンス測定	47
5.1.1	電極の選択	47
5.1.2	印加電圧	47
5.1.3	測定の内容	48
5.2	解析	49
5.2.1	複素逆容量	49
5.2.2	緩和時間の分布	51
5.2.3	解析の詳細	52
5.3	結果	53
5.3.1	磁化と電気的性質の関係	53
5.3.2	磁場中での温度変化	54
5.4	考察	55
5.4.1	磁気抵抗	55
5.4.2	誘電率の磁場変化と理論計算の比較	57
5.4.3	磁場変化速度の影響	61
5.4.4	緩和時間分布幅の温度依存性と磁場依存性	63
5.5	まとめ	64

参考文献

第六章 Lu₂Fe₃O₇の測定内容、結果、考察

6.1	測定内容	66
6.1.1	電極の選択	66
6.1.2	印加電圧	67
6.1.3	測定の内容	67
6.2	解析内容	67
6.2.1	複素逆容量解析	67
6.2.2	緩和時間の分布	68
6.2.2	モデルの決定	69
6.3	結果	73
6.3.1	温度依存性	74
6.3.2	緩和過程と温度履歴	74

6.4 考察	75
6.4.1 電気抵抗率と誘電率の関係	75
6.4.2 緩和過程	76
6.4.3 履歴効果	76
6.5 まとめ	77
参考文献	
七章 総括	79
謝辞	81

付録

A スペクトル解析の補足	82
B 複素逆容量スペクトルの特徴	85
C $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の磁場効果	92
D LuFe_2O_4 のバイアス効果	93
E 作成条件によるサンプルの違い	95

序論

現代の物性物理学において電子相関の役割が注目を集めている。物質の中には多数の電子が存在し、電子間にはたらく相互作用を電子相関と呼ぶ。物性を理解する上では電子相関を理解する必要がある。例えば、磁石は磁気モーメントをもつ電子の配列で説明されるが、磁気モーメントの向きや大きさ、またはそれらの配列の仕方を理解するためには電子相関を調べる必要がある。また、強誘電体として代表的なBaTiO₃やPbTiO₃の電気分極はイオンの変位によるものとして知られており、一見、電子の役割はないように見えるが、この材料の電気分極の発現において、電子相関が重要な役割を持つことが報告されている[1]。このように、物質の性質を調べる上で電子の状態を調べるのが重要であると考えられる。

本研究ではRFe₂O₄(LuFeO₃)_nという物質群を取り上げる。Rは希土類元素を示す。この物質群は鉄イオンと酸素からなる三角格子をもっており[2][3]、ここに3d電子が並ぶ。1970年代から、磁性に着目した研究がおこなわれてきた[4]。なぜならば、3d電子スピンの最安定な配列が一意に決まらないフラストレーション系として興味をもたれているからである。1990年代から、電荷の配列による電気分極の発現が提案されて以来、電子配列由来の誘電現象の研究が行われてきた[5]。ここで、誘電性も磁性もどちらも電子の配置が決定づけていることに着目する。すなわち、スピンの並びがなんらかの影響で変化すれば誘電性も変化することが予想される[6]。逆も然りで、電荷の並びが変化すれば磁性も変化することが予想される。このような磁性と誘電性が結びつく効果は電気磁気効果の一種である。これまでに、さまざまな物質で電気磁気効果が調べられているが、RFe₂O₄(LuFeO₃)_nで提案されている、電子とスピンの配列に着目した電気磁気効果の研究はほとんどない。また、RFe₂O₄(LuFeO₃)_nは電気伝導を示し、これは従来の誘電体では考えられないことである。なので、電気伝導と誘電性の関係位についても興味をもたれている。さらに、電荷の並びもフラストレーションがあるため、電气的な特性もガラスの性質を示すことが予想されている[7]。これらの性質を精確に評価することは、この材料における電子相関の理解に役立つと考えられる。

これらの理由のため、RFe₂O₄(LuFeO₃)_nに対して誘電測定やインピーダンス測定が行われてきた。しかしながら、RFe₂O₄(LuFeO₃)_nの誘電性と電気伝導を精確に評価したという報告

はない。この理由は、この材料の電気抵抗が低く、誘電率や電気抵抗率を調べる際に電極とバルクの界面でつくられるショットキー接合が邪魔をするからである。

本研究では、インピーダンス分光測定を取り扱うが、その問題点について次に述べていく。この材料に限らず、インピーダンス分光測定をもちいた研究は多く報告されている。この測定は、物性の基礎研究だけではなく、固体電池、太陽電池、有機ELなどの性能評価、動作原理の解明、劣化機構の解明などの目的で、幅広い分野で用いられている。多くの研究では、インピーダンススペクトルのナイキスト線図を評価することが多い。実際に、測定で得られるインピーダンススペクトルをみると、緩和時間に分布を持つことが多く、これを説明するためにコールコールの式やコールダビットソンの式が用いられることが多い。これらの式は緩和時間に分布のあるインピーダンススペクトルを表現するための経験的な方法であり、物理的な意味とは直接関連しない。このような解析では物理的な情報を精確に評価することが困難となり、また、誘電率と電気抵抗率を切り分けた評価は困難となる。インピーダンススペクトルを物理的な意味を考慮して解析するためには、緩和時間の分布を取り入れた等価回路を用いることが必要である。しかしながら、緩和時間の分布関数を特定することは困難であることが多いので、経験式が使用されることが多いのも事実である。

本論文の要点を以下にまとめる。一つ目は、物理的な意味をもつ等価回路を提案し、それを用いたインピーダンススペクトルの解析を提案したことである。本論文では、電気抵抗率、誘電率、緩和時間の分布幅、緩和周波数をまとめて電氣的性質と呼ぶことにする。この解析方法は物質の電氣的性質を精確に調べるときや物理的な意味と紐づけた理解をするときに便利であり、そのような研究への波及効果が予想される。二つ目はその解析方法をもちいて、 $\text{LuFe}_2\text{O}_4(\text{LuFeO}_3)_n$ の電氣的特性の精確な評価に成功したことである。この成功により、電子の配置由来の電気磁気効果や、電気抵抗率と誘電率の関係を初めて解明した。さらには、電氣的な性質が緩和現象や記憶効果を持つことを発見した。

参考文献

- [1] R. E. Cohen, *Nature* **358**, 136(1992).
- [2] M. Isobe, N. Kimizuka, J. Iida, and S. Takekawa, *Acta Cryst.* **C46**, 1917 (1990).
- [3] P. B. Malaman, O. Evrard, and N. Tannierés, *Acta Cryst.* **B32**, 749(1976).
- [4] J. Akimitsu, Y. Inada, K. Siratori, I. Shindo and N. Kimizuka, *Solid State Commun.* **32**, 1065 (1979).
- [5] N. Ikeda, K. Kohn, N. Myouga, E. Takahashi, H. Kitoh, and S. Takekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1526(2000)
- [6] M. Naka, A. Nagano, and S. Ishihara, *Phys. Rev. B* **77**, 224441(2008)
- [7] Y. Sun, Y. Liu, F. Ye, S. Chi, Y. Ren, T. Zou, F. Wang, and L. Yan, *J. Appl. Phys.* **111**, 07D902(2012).

第一章 LuFe₂O₄について

RFe₂O₄は1970年代に人工的に合成され以来、物性の研究が進められてきた。Rは希土類のことであり、Rには、Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, In, Sc が存在する。本研究の目的はLuFe₂O₄の電氣的性質と磁氣的性質を明らかにすることである。本節では、LuFe₂O₄についてこれまでの報告について述べる。

1.1 結晶構造

この項ではLuFe₂O₄の結晶構造について述べる。この物質は層状構造であり、UレイヤーとWレイヤーの二種類の層からできている。Uレイヤーは希土類と酸素からなる三角格子であり、Wレイヤーは鉄と酸素からなる三角格子が二枚重なったものである[1][2]。また、層が積層する方向がc_h方向である。

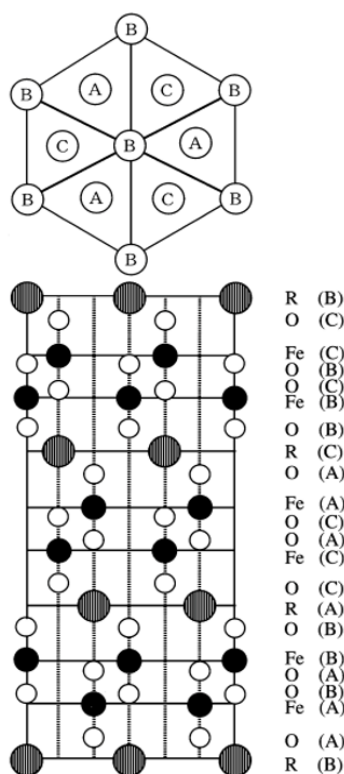


図1-1 LuFe₂O₄の結晶構造。上の図はc_h軸方向からみた図である。下の図は上下方向にc_h軸をとった図である。黒はFe、白丸はO、グレーはLuイオンを示している[1]。A,B,Cは六方最密構造を構成する層の位置を示している。

1.2 電荷秩序

RFe_2O_4 のWレイヤー内には Fe^{2+} と Fe^{3+} が同数存在する。鉄の平均価数は+2.5であり、三角格子上に Fe^{2+} と Fe^{3+} を並べるとフラストレーションが生じる。自由エネルギーを小さくするため、ある温度以下になると電荷の規則配列が起こる[1][2]。 Fe^{2+} と Fe^{3+} の並びが無秩序状態である高温から温度を下げていき、約500 Kを下回るとWレイヤー内でFeイオンが規則配列をする。これを2次元秩序と呼ぶ。この時点では、個々のWレイヤー内には秩序があるが、 c_h 軸方向には無秩序である。さらに320~400 K以下ではWレイヤー間の規則配列が起きる。これを3次元秩序と呼ぶ[3]–[12]。報告によって転移温度に幅があるのは試料の質によるものだと考えられている。

様々な温度で観測された電子線回折像を図1-2に示す[7]。この図の上方向が(0,0,1)方向である。530 Kでは基本格子由来の反射しか観測されないが、温度が下がるとストリーク状の反射が観測される。これは2次元秩序があることを示している。さらに温度を下げていくとストリーク反射がスポットに近づいていく。これは2次元秩序がだんだんと3次元秩序に変化していることを示している。

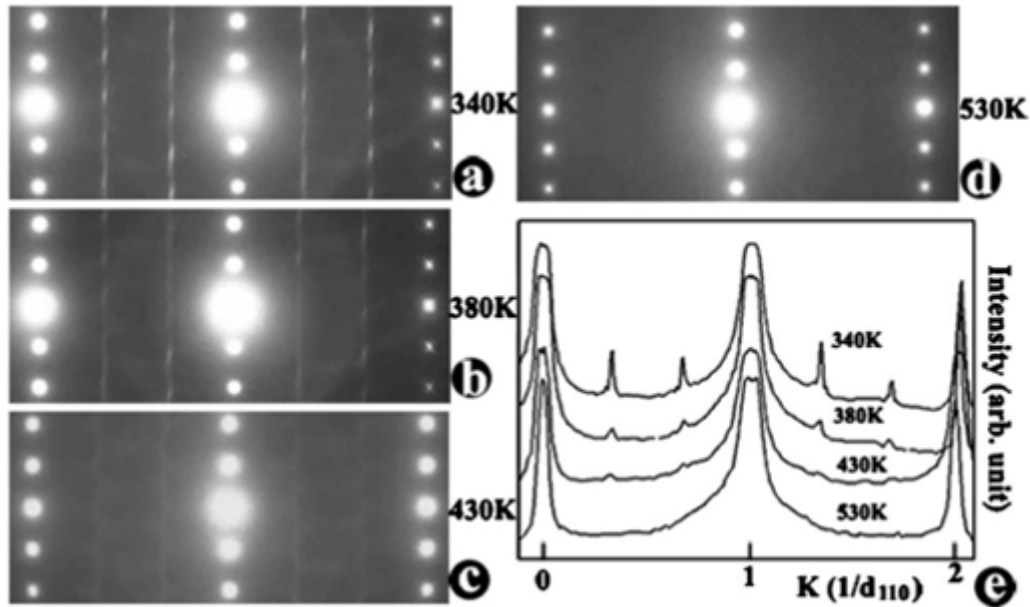


図1-2 さまざまな温度で観測された電子線回折像[7]。(a)–(d)340、380、430、530 KにおけるHH0-00L面の電子線回折像。

1.3 電気分極

前項では電荷の秩序配列について述べた。空間反転対象の破れた電荷の秩序配列が起こると電気分極を持つことになる。例えば、 c_h 軸方向に対し、上側の三角格子に Fe^{2+} が多く存在し、下側の三角格子に Fe^{3+} が多く存在すれば、分極は下向きに発生する。ここでは、電気分極に関する報告をいくつか取り上げる。図1-3に示すように、3次元電荷秩序と同時に電気分極が発生することが焦電気測定から示唆されている[1][3]。これは、Wレイヤー内の Fe^{2+} と Fe^{3+} の配置に偏りができるためだと考えられている。静電気力顕微鏡(EFM)を用いることによって電荷秩序ドメインの分布が観測され、 c_h 軸方向に対して上方向、下方向の二種類の電気分極があることが報告された[13]。これは電荷秩序ドメインが分極をもつことを示している。この様子を図1-4に示す。さらに、第二高調波発生(SHG)を観測することにより、電気分極を伴う空間反転対称が破れた電子の並びが提案されている[4]。さらにモンテカルロ計算からも電荷配置由来の電気分極の存在が予想されている[14]–[16]。強誘電体としての

特性を調べるためにP-Eループの測定が報告されている[17]-[20]。しかしながら、電気抵抗が低いためP-Eループの報告を再確認するのは困難である。

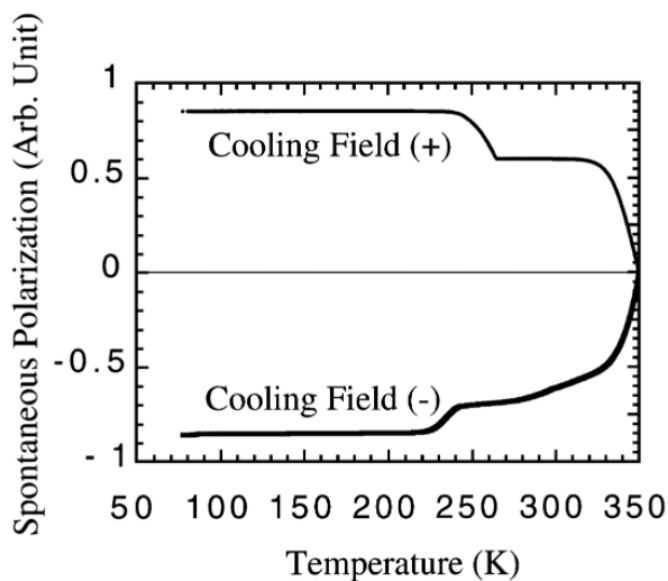


図1-3 単結晶 LuFe_2O_4 で測定された焦電気測定[1]。電気分極を作るための電場は c_h 軸方向に加えた。

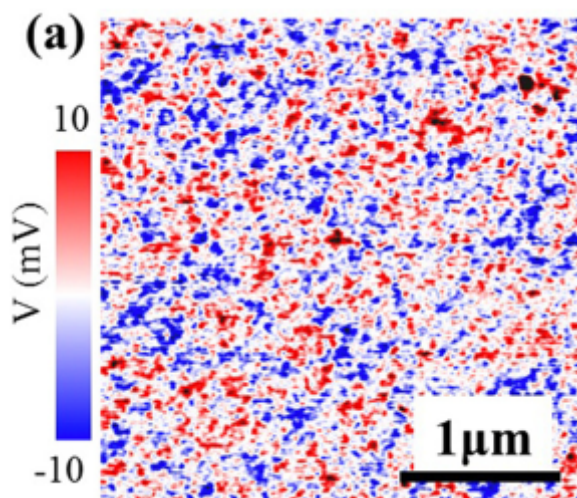


図1-4 300 Kにおいて LuFe_2O_4 の c_h 面で観測されたEFM像[13]。

1.4 誘電性

RFe_2O_4 がもつ電気分極は起源は、従来の誘電材料で見られるイオン変位や分子配向によるものではなく、電子の並びである。そのため、このタイプの誘電特性についても興味もたれており、多くの誘電特性やインピーダンス分光の研究が報告されている。[17]-[19]

[21]–[29]。図1-5に誘電測定の結果を示す[22]。また、この物質に電極を取り付けると、電極とバルクの界面にショットキー接合由来の電気抵抗とキャパシタンスが現れることが知られている[21][22][28]。このため、この物質の誘電率を測る際、電極効果を考慮しなければならない。また、電極効果は電極の仕事関数に依存することが報告されている[28]。銀、カーボン、金電極それぞれの場合で調べた電極効果を図1-6に示す[28]。図1-7には電極効果の小さい金電極を用いて電気抵抗率と誘電率を評価した例を示す[28]。また、図1-8にはインピーダンス分光測定を行い、界面の効果を除いて誘電率を評価した例を示している。単結晶サンプルの比誘電率の大きさは30~40程度であることが報告されている[28]。また、室温におけるメスバウアーの実験から Fe^{2+} と Fe^{3+} の揺らぎの周波数が数MHzのオーダーであり、これはインピーダンス分光測定から求められたバルクの緩和周波数とおなじオーダーである[5][30]。これらのことから、この材料の誘電率の起源は、ドメイン壁の動きであると考えられている。

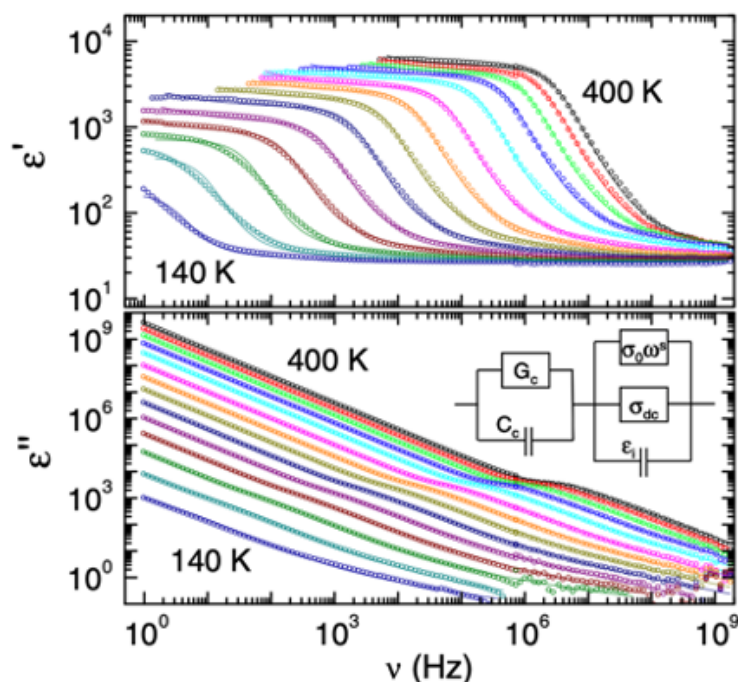


図1-5 複素誘電率の周波数依存性[22]。単結晶 LuFe_2O_4 の c_h 軸方向の測定結果を示している。

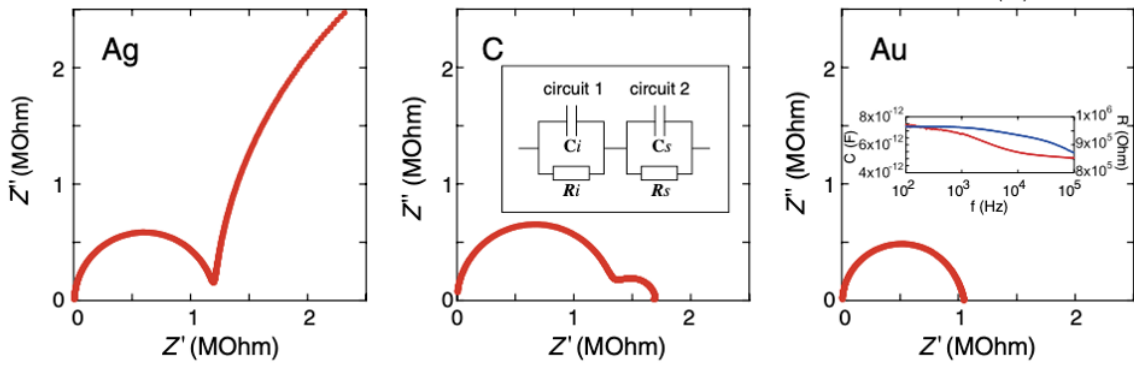


図1-6 銀、カーボン、金電極を用いた時のインピーダンススペクトルのナイキスト曲線。銀、カーボン電極はペーストを塗り、金電極はスパッタ法を用いて取り付けられた[28]。

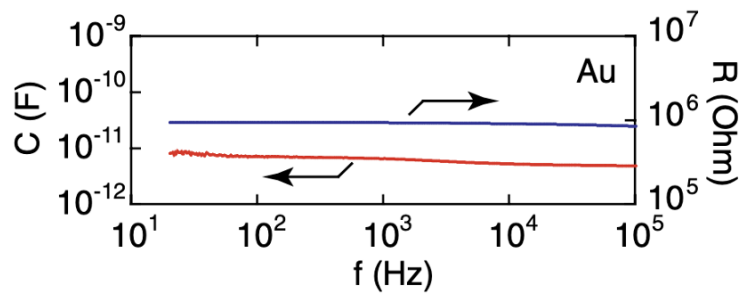


図1-7 金電極を用いた時のキャパシタンスと電気抵抗率の周波数依存性[28]。

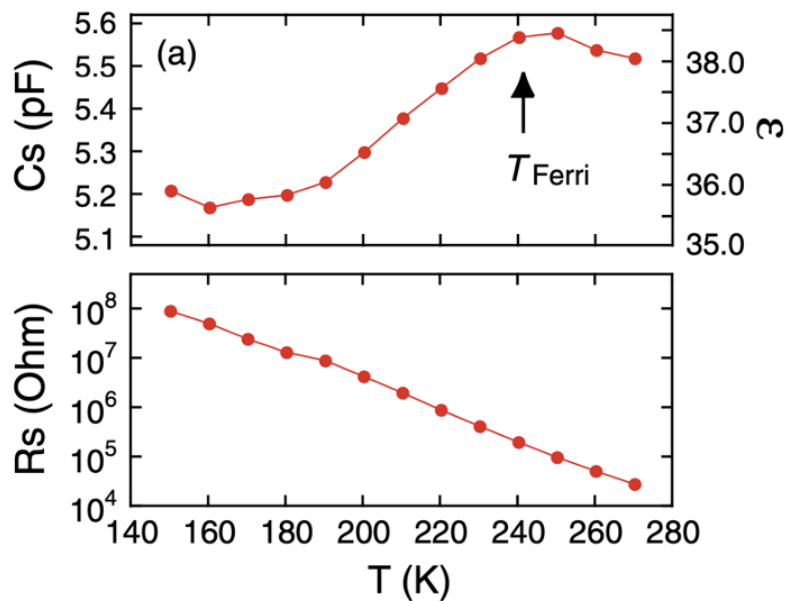


図1-8 電気抵抗とキャパシタンスの温度変化[28]。

1.5 導電性

前項でも触れたが、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ は一般的に知られている強誘電体に比べ電気抵抗率が低い。この項では、電気伝導性について述べる。 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の電気抵抗は半導体として振る舞う。すなわち高温になればなるほど電気抵抗が小さくなる。また、この材料の電流の起源は Fe^{2+} と Fe^{3+} の交換であると考えられている[19]。図1-9には c_h 軸方向に電場を加えたときの電気抵抗を示している[28]。この図では、低温から高温に変化させていくと、3次元秩序転移を堺に抵抗が大きく減少しているのがわかる。

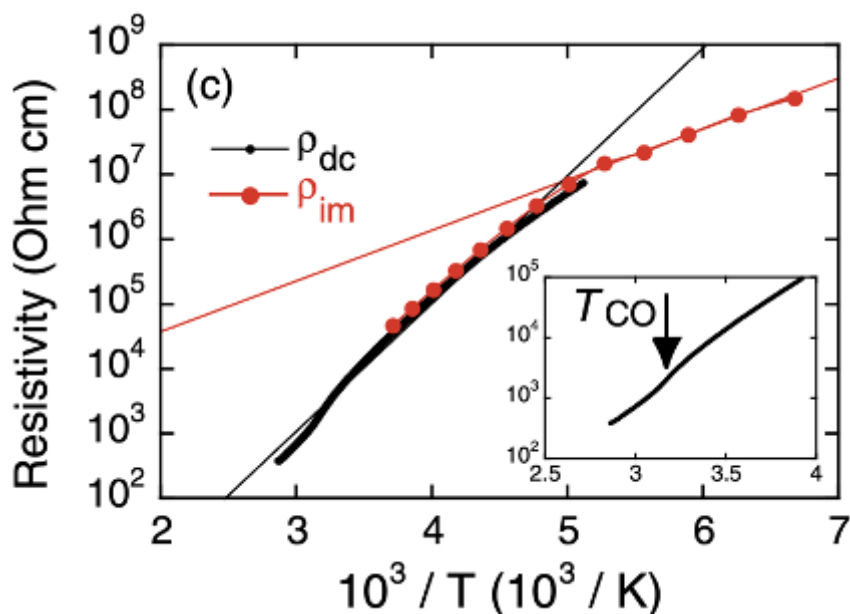


図1-9 電気抵抗率の温度変化[28]。

1.6 磁性

$R\text{Fe}_2\text{O}_4$ が人工的に合成されてから、磁性に関する研究が行われてきた[6][18][19][23][24][31]–[44]。Lu Fe_2O_4 のFeイオンの周りには三方両推錐型となるようにOイオンが並び、3d軌道のエネルギー準位が分裂する[45]–[47]。このとき、軌道角運動量の生き残りのため、スピンの c_h 軸方向を向く[31][32]。このため磁気モーメントはイジングモデルとなる[33]。Lu Fe_2O_4 の場合、約二次元の電荷秩序転移温度からネール温度 $T_N = 240\text{ K}$ の間では、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の間でスピンの短距離相互作用が現れることがXMCDの吸収実験から明らかとなった[32]。また、 T_N 以下ではフェリ磁性となる。この材料の磁化特性を図1-10に示す[32]。

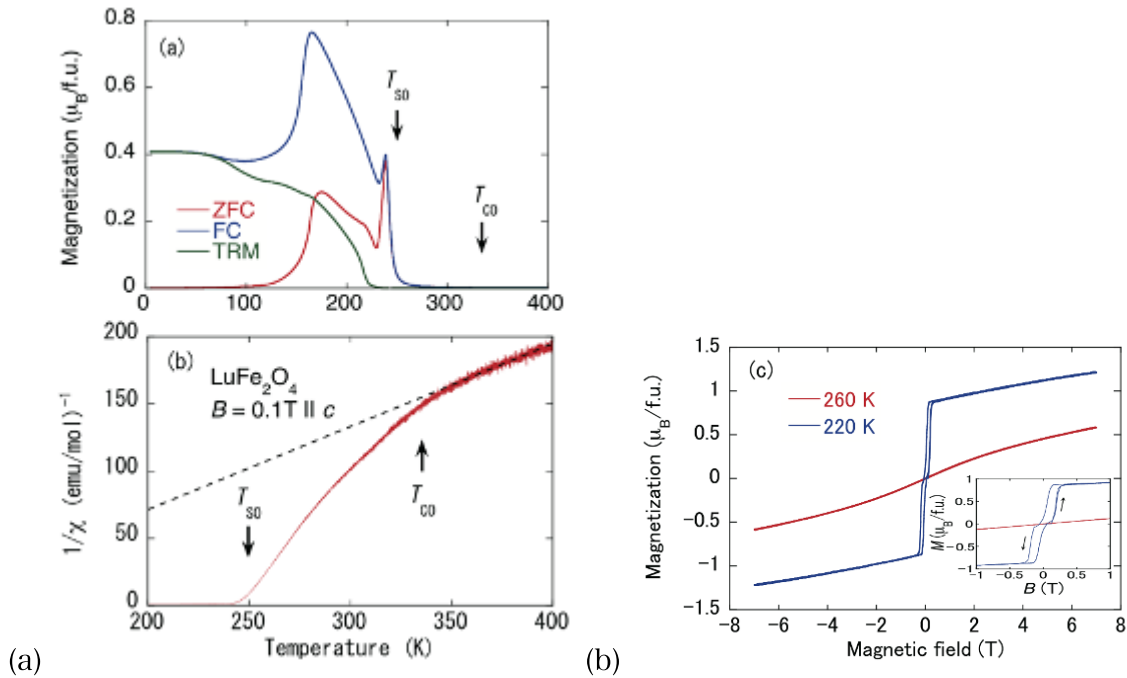


図1-10 (a) LuFe_2O_4 の c_h 軸方向に0.1 Tを印加した時の磁化特性。ZFC,FC,TRMはゼロ磁場冷却、磁場冷却、熱残留磁化を示す。(b) (a)の図のFCを逆数にしたもの。(c) T_N 前後での磁気ヒステリシスループ[32]。

1.7 電気磁気効果

電気磁気効果とは、電場によって磁性を変化させたり、磁場によって電気的性質を変化させる効果である。 Cr_2O_3 で電気磁気効果が観測されて以来、さまざまな材料でさまざまな発現機構が提案されてきた。例えば、 TbMnO_3 ではスピncレント[48][49]、 GdFeO_3 では交換歪[50]、 $\text{Ba}_2\text{CoGeO}_7$ ではpd混成というメカニズムが提案されている[51][52]。ここで紹介した例では、イオンの変位が電気分極の原因となっている。

一方、 RFe_2O_4 では、上記の説明とは異なり、イオンの変位を伴わない電気磁気効果が提案されている。これまでに述べたように、この材料の電気的な性質と磁気的な性質はFeイオンの電荷の並びとスピンの並びが決定する。このため、磁場によるスピン配置の変化は電荷の並びを変化させる可能性がある。逆に電場による電荷配置の変化はスピンの配置を変える可能性がある。このような理由から、電気的な性質と磁場の関係について研究されている[19][21][27][28][34][53]–[55]。しかしながら電極効果のため、磁場による電気的性質の変化の精確な観測が難しい。ここで、磁場がおよぼす電気的性質の変化に関する実験について

紹介する。インピーダンス分光実験から、磁気転移点以下では、電気抵抗率と誘電率が減少することが報告された[28]。この結果を図1-11に示す。インピーダンスのスペクトルの解析にはRC並列回路が用いられた。しかしながら、この報告について誘電率の減少について懐疑的な意見がある[56]。磁場による電気抵抗の変化は20%であるのに対し、誘電率（キャパシタンス）の変化は1%程度と小さい。そのため、誘電率の変化は磁気抵抗の効果が混じっていると考えられる。また、前にも述べたが、誘電率の変化は電極の効果を拾っている可能性がある。

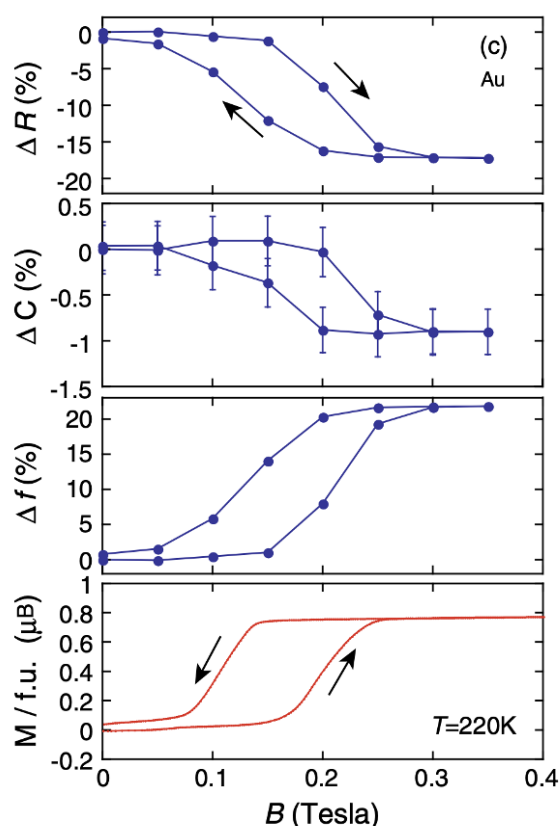


図1-11 磁場による、電気抵抗率、キャパシタンス、緩和周波数の変化率と磁化曲線[29]。

1.8 本研究の目的

これまでに述べたように、 RFe_2O_4 は新たなメカニズムの電気磁気効果の候補として興味をもたれている。磁場によって、電荷の並びが変化するため電気分極の大きさが変化すると考えられるが、この材料は電気抵抗が低いため電気分極の大きさの測定は困難である。しかしながら、単位体積あたりの分極の大きさの変化は誘電率の変化として観測されることが考えられる。実際に誘電率の変化が報告されているが、この材料は磁場による電気抵抗率の変化量

が大きいため、磁場による誘電率の変化に関する議論が続いている。以上をまとめると、磁場によるスピン配列の変化が電荷配列の変化を引き起こすため、電気分極や誘電率の変化が期待されるが、はっきりと答えは出ていない。この概念図を図1-12に示す。

本研究の狙いは、前節で述べた緩和時間分布と複素逆容量解析をもちいて、 LuFe_2O_4 の誘電率と磁場の関係を明らかにすることである。

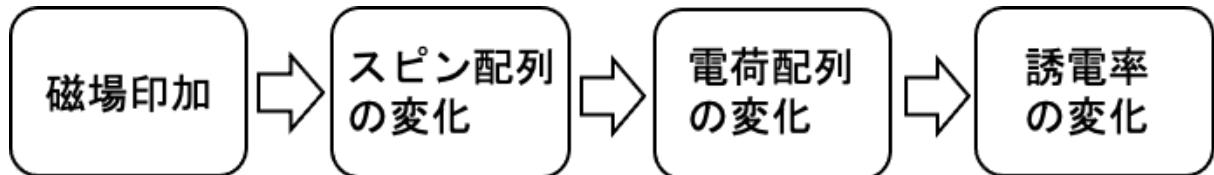


図1-12 磁場による誘電率の変化の概念図。

参考文献

- [1] N. Ikeda, K. Kohn, N. Myouga, E. Takahashi, H. Kitoh, and S. Takekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1526(2000).
- [2] M. Isobe, N. Kimizuka, J. Iida, and S. Takekawa, *Acta Cryst.* **C46**, 1917 (1990).
- [3] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kito, *Nature* **436**, 1136-1138(2005).
- [4] K. Fujiwara, Y. Fukada, Y. Okuda, R. Seimiya, N. Ikeda, K. Yokoyama, H. Yu, S. Koshihara, and Y. Okimoto, *Sci. Rep.* **11**, 4277(2021).
- [5] M. Angst, R. P. Hermann, A. D. Christianson, M. D. Lumsden, C. Lee, M.-H. Whangbo, J.-W. Kim, P. J. Ryan, S. E. Nagler, W. Tian, R. Jin, B. C. Sales, and D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 227601(2008).
- [6] X. S. Su, M. Angst, T. V. Brinzari, R. P. Hermann, J. L. Musfeldt, A. D. Christianson, D. Mandrus, B. C. Sales, S. McGill, J. -W. Kim, and Z. Islam, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 227602(2008).
- [7] Y. Zhang, H. X. Yang, Y. Q. Guo, C. Ma, H. F. Tian, J. L. Luo, and J. Q. Li, *Phys. Rev. B* **76**, 184105(2007).

- [8] Y. Yamada, S. Nohdo, and N. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3733(1997).
- [9] Y. Yamada, K. Kitsuda, S. Nohdo, N. Ikeda, *Phys. Rev. B* **62**, 12167(2000).
- [10] M. Bartkowiak, A. M. Mulders, V. Scagnoli, U. Staub, E. Pomjakushina, and K. Conder, *Phys. Rev. B* **86**, 035121(2012).
- [11] A. M. Mulders, S. M. Lawrence, U. Staub, M. Garcia-Fernandez, V. Scagnoli, C. Mazzoli, E. Pomjakushina, K. Conder, and Y. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 077602(2009).
- [12] N. Ikeda, R. Mori, S. Mori, K. Kohn, *Ferroelectrics*, **286**, 175(2003).
- [13] I. K. Yang, J. Kim, S. H. Lee, S. -W. Cheong, and Y. H. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 152902(2015).
- [14] T. Watanabe and S. Ishihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 114714(2010).
- [15] S. Ishihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 011010(2010).
- [16] A. Nagano, M. Naka, J. Nasu, and S. Ishihara, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 217202(2007).
- [17] S. Lafuerza, J. García, G. Subías, J. Blasco, K. Conder, and E. Pomjakushina, *Phys. Rev. B* **88**, 085130(2013).
- [18] A. Ruff, S. Krohns, F. Schrettle, V. Tsurkan, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, *Eur. Phys. J. B.* **85**, 290(2012).
- [19] R. C. Rai, J. Hinz, D. Mckenna, J. Pawlak, and M. DeMarco, *Phys. Rev. B* **100**, 045102(2019).
- [20] T. Nagata, P.-E. Janolin, M. Fukunaga, B. Roman, K. Fujiwara, H. Kimura, J.-M. Kiat, and N. Ikeda, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 052901(2017).
- [21] P. Ren, Z. Yang, W. G. Zhu, C. H. A. Huan, and L. Wang, *J. Appl. Phys.* **109**, 074109(2011).
- [22] D. Niermann, F. Waschowski, J. de Groot, M. Angst, and J. Hemberger, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 016405(2012).
- [23] Y. B. Qin, H. X. Yang, Y. Zhang, H. F. Tian, C. Ma, Y. G. Zhao, R. I. Walton, and J.Q. Li, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 015401(2009).

- [24] N. Ikeda, R. Mori, K. Kohn, M. Mizumaki, and T. Akao, *Ferroelectrics*, **272**, 309(2002).
- [25] N. Ikeda, S. Mori, and K. Kohn, *Ferroelectrics*, **314**, 41(2005).
- [26] Y. B. Kudasov, M. Markelova, D. A. Maslov, V. V. Platonov, O. M. Surdin, and A. Kaul, *Phys. Lett.* **380**, 3932(2016).
- [27] R. C. Rai, J. Pawlak, J. Hinz, M. Pascolini, and M. DeMarco, *J. Appl. Phys.* **124**, 144101(2018).
- [28] T. Kambe, Y. Fukada, J. Kano, T. Nagata, H. Okazaki, T. Yokoya, S. Wakimoto, K. Kakurai, and N. Ikeda, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 117602(2013).
- [29] A. G. Gamzatov , G. M. Gajiev, R. A. Aliev, L. L. Emiraslanova, A. R. Kaul, M. Markelova, and S. -C. Yu *Appl. Phys. Lett.* **112**, 092902(2018).
- [30] M. Tanaka, J. Akimitsu, I. Shindo, N. Kimizuka, and K. Siratori, *Proc. Int. Conf. Ferrites, Kyoto*, 119 (1980).
- [31] K.-T. Ko, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, B.-G. Park, J.-H. Park, A. Tanaka, S. B. Kim, C. L. Zhang, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 207202(2009).
- [32] Y. Narumi, T. Nakamura, K. Saito, T. Morioka, Y. Fukada, T. Kambe, N. Ikeda, Y. Kotani, T. Kinoshita, K. Kindo, and H. Nojiri, *Phys. Rev. B* **91**, 014410(2015).
- [33] J. Iida, M. Tanaka, Y. Nakagawa, S. Funahashi, N. Kimizuka, and S. Takekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 1723(1993).
- [34] Y. Sun, Y. Liu, F. Ye, S. Chi, Y. Ren, T.Zou, F. Wang, and L. Yan, *J. Appl. Phys.* **111**, 07D902(2012).
- [35] J. Akimitsu, Y. Inada, K. Siratori, I. Shindo and N. Kimizuka, *Solid State Commun.* **32**, 1065 (1979).
- [36] S. Funahashi, J. Akimitsu, K. Siratori, N. Kimizuka, M. Tanaka and H. Fujishita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 2688 (1984).
- [37] A. D. Christianson, M. D. Lumsden, M. Angst, Z. Yamani, W. Tian, R. Jin. E. A. Payzant, S. E. Nagler, B. C. Sales, and D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 107601(2008).

- [38] M. Inazumi, Y. Nakagawa, M. Tanaka, N. Kimizuka and K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 438 (1981).
- [39] W. Wu, V. Kiryukhin, H.-J. Noh, K.-T. Ko, J.-H. Park, W. Ratcliff II, P. A. Sharma, N. Harrison, Y. J. Choi, Y. Horibe, S. Lee, S. Park, H. T. Yi, C. L. Zhang, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 137203(2008).
- [40] J. Iida, S. Kakugawa, G. Kido, and Y. Nakagawa, *Physica B* **155**, 307(1989).
- [41] F. Wang, J. Kim, and Y.-J. Kim, *Phys. Rev. B* **80**, 24419(2009).
- [42] K. Fujiwara, T. Karasudani, K. Kakurai, W. T. Lee, K. C. Rule, A. J. Studer, and N. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 044701(2019).
- [43] J. Wen, G. Xu, G. Gu, and S. M. Shapiro, *Phys. Rev. B* **80**, 020403(R)(2009).
- [44] J. de Groot, K. Marty, M. D. Lumsden, A. D. Christianson, S. E. Nagler, S. Adiga, W. J. H. Borghols, K. Schmalzl, Z. Yamani, S. R. Bland, R. de Souza, U. Staub, W. Schweika, Y. Su, and M. Angst, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 037206(2012).
- [45] A. E. Smith, H. Mizoguchi, K. Delaney, N. A. Spaldin, A. W. Sleight, and M. A. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17084(2009).
- [46] D.-Y. Cho, S.-J. Oh, D. G. Kim, A. Tanaka, and J.-H. Park, *Phys. Rev. B* **79**, 035116(2009).
- [47] R. C. Rai, A. Delmont, A. Sprow, B. Cai, and M. L. Nakarmi. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 212904(2012).
- [48] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55(2003).
- [49] H. Katsura, Naoto Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205(2005).
- [50] Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature Mater.* **8**, 558-562(2009).
- [51] H. Murakawa, Y. Onose, S. Miyahara, N. Furukawa, and Y. tokura, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 137202(2010).
- [52] T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073702(2007).

- [53] M. Naka, A. Nagano, and S. Ishihara, Phys. Rev. B **77**, 224441(2008).
- [54] M. A. Subramanian, Tao He, J. Chen, N. S. Rogado, T. G. Calvarese, and A. W. Sleight, Adv. Mater. **18**, 1737(2006).
- [55] A. B. Harris and T. Yildirim, Phys. Rev. B **81**, 134417(2010).
- [56] M. Angst, Phys. Status Solidi RRL **7**, 383(2013).

第二章 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ について

$\text{R}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ は RFe_2O_4 と似た構造をもち、同じような物性を示すことが知られているが、 RFe_2O_4 に比べると物性研究の報告数は少ない。この章では、 $\text{R}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ について、これまでの報告を述べる。

2.1 結晶構造

$\text{R}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の結晶構造はVレイヤーと呼ばれる一枚の鉄と酸素からなる三角格子が RFe_2O_4 に追加されてできている。また、Wレイヤーは鉄と酸素が作る三角格子が二枚重なったものであり、Uレイヤーは希土類と酸素が作る一枚の三角格子である。 RFe_2O_4 はWレイヤーとUレイヤーが交互に積み重なった構造であるが、 $\text{R}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ はUレイヤー、Wレイヤー、Uレイヤー、Vレイヤーが順に積み重なった構造である[1]–[6]。結晶構造を図2-1に示す。

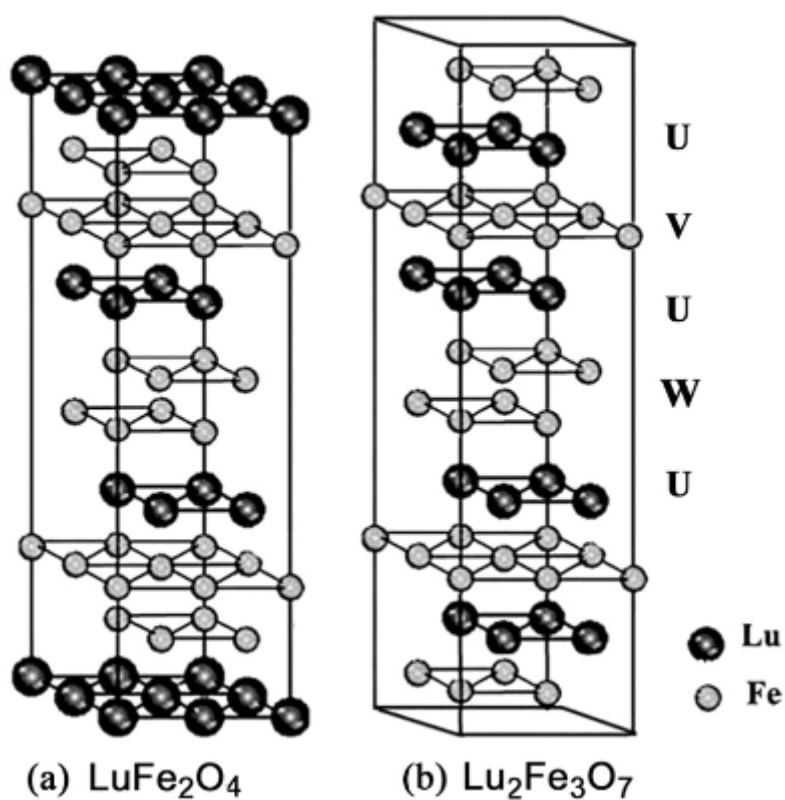


図2-1 LuFe_2O_4 と $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の結晶構造[3]。

2.2 誘電性

$R_2Fe_3O_7$ は RFe_2O_4 と同様に Fe^{2+} と Fe^{3+} が同数存在するWレイヤーを持つと考えられている[1][2]。そのため $LuFe_2O_4$ と同様な誘電特性を示すと考えられており、誘電特性に関する報告もある[3][7]。図2-2には $Yb_2Fe_3O_7$ の誘電特性を示す[3]。しかしながら、電極効果を考慮した誘電率の測定の報告はなく、サンプル本来の誘電率は分かっていないと考えられる。

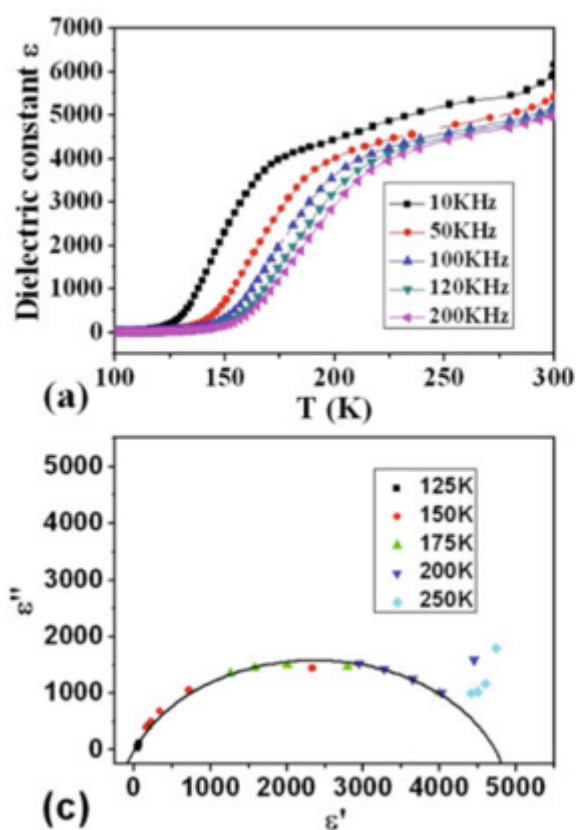


図2-2 $Yb_2Fe_3O_7$ の誘電特性[3]。

2.3 磁性

$R_2Fe_3O_7$ は RFe_2O_4 と似た磁性を持つことが知られている[1][3][7]–[9]。Wレイヤーが磁性を決定づけているためである。多結晶 $Lu_2Fe_3O_7$ の磁化の温度依存性を図2-3に示す[9]。TRMは熱残留磁化と呼び、この値から磁気転移温度を求めると、ネール温度は約270 K程度である。赤いプロットは磁場中冷却(FC)、四角はゼロ磁場冷却(ZFC)を示している。

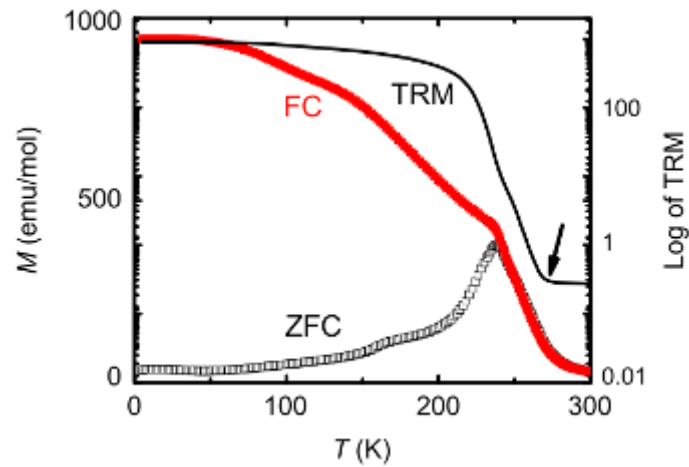


図2-3 多結晶 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の磁化特性。赤いプロットはFC、四角のプロットはZFC、黒い実線はTRMを示している[9]。

2.4 グラス特性

RFe_2O_4 や $\text{R}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ はスピン相互作用が競合しながらWレイヤー内の三角格子に並ぶので、最安定状態が一意に決まらない可能性がある。そのため、スピングラスとしての性質に興味をもたれ研究が行われてきた[9][10]。

図2-5には80 Kにおいて、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ において調べられた磁化のヒステリシスループを示す[9]。ヒステリシスループを複数測定すると磁化の値が小さくなることが分かる。これは、磁場の値に対して磁化の状態が一意に決まらないことを示している。

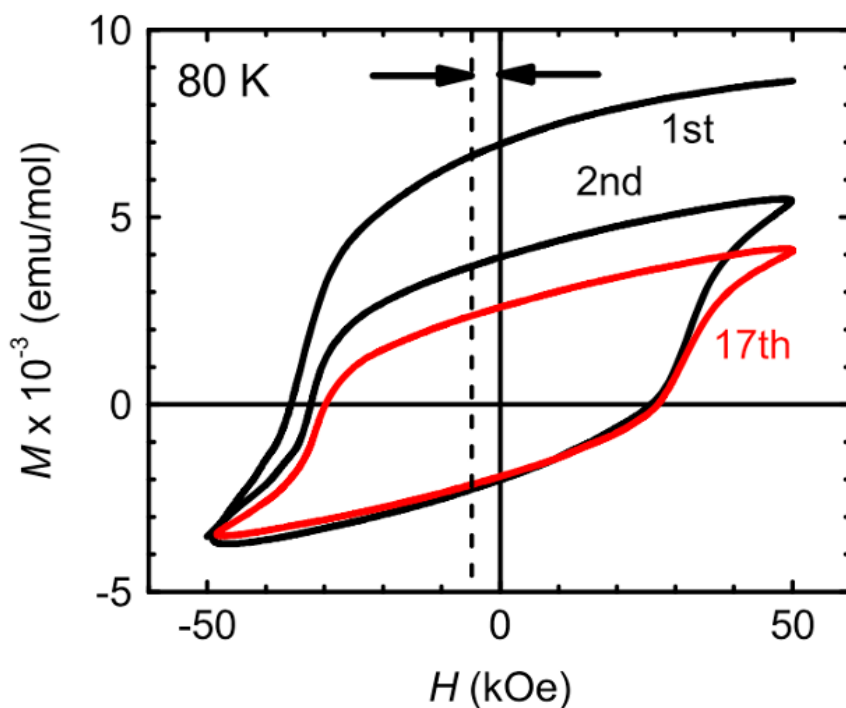


図2-3 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の磁気履歴曲線を連続で複数回測定したもの[9]。

2.5 本研究の目的

ここまで説明したことを踏まえ、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ に関する本研究の目的を二つ述べる。一つ目は、現段階では報告されていない $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 本来の電気的特性を調べることである。二つ目は電気的性質の緩和特性や温度に対する履歴効果を調べることである。理由は、構造と物性が $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ に似ている YbFe_2O_4 において、スピンと電荷がガラスの振る舞いを示すことが報告されているからである[11]。この報告では、80~150 K付近で交流磁化率の虚部がピークを持ち、ゆっくりとしたスピンの緩和過程を示しており、また、80 K付近でスピンと電荷の並びが凍結することを示している。このように、複数のガラス特性をもつ性質はマルチガラスと呼ばれる。

参考文献

- [1] T. Sugihara, K. Siratori, N. Kimizuka, J. Iida, H. Hiroyoshi, and Y. Nakagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1139(1985).
- [2] M. Tanaka, N. Kimizuka, J. Akimitsu, S. Funahashi, and K. Siratori, *J. Magn. Magn. Mater.* **31**, 769(1983)
- [3] Y. B. Qin, H. X. Yang, Y. Zhang, H. F. Tian, C. Ma, Y. G. Zhao, R. I. Walton, and J.Q. Li, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 015401(2009)
- [4] P. B. Malaman, O. Evrard, and N. Tannierés, *Acta Cryst.* **B32**, 749(1976)
- [5] N. Kimizuka, A. Takenaka, Y. Sasada, and T. Katsura, *Solid State Commun.* **15**, 1199(1974).
- [6] S.S. Hammouda, M. Angst, *J. Cryst. Growth* **521**, 50(2019)
- [7] Y.B. Qin, H.X. Yanga, L. Wang, H.F. Tian, C. Ma, Y. Li, H.L. Shi, and J.Q. Li. *Eur. Phys. J. B* **75**, 231(2010).
- [8] Y. B. Qin, H. X. Yang, Y. Zhang, H. F. Tian, C. Ma, L. J. Zeng, and J. Q. Li, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 072901(2009).
- [9] K. Yoshii, N. Ikeda, R. Fukuyama, T. Nagata, T. Kambe, Y. Yoneda, T. Fukuda, S. Mori, *Solid State Commun.* **173**, 34(2013).
- [10] W. Wu, V. Kiryukhin, H.-J. Noh, K.-T. Ko, J.-H. Park, W. Ratcliff II, P. A. Sharma, N. Harrison, Y. J. Choi, Y. Horibe, S. Lee, S. Park, H. T. Yi, C. L. Zhang, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 137203(2008).
- [11] Y. Sun, Y. Liu, F. Ye, S. Chi, Y. Ren, T.Zou, F. Wang, and L. Yan, *J. Appl. Phys.* **111**, 07D902(2012).

第三章 交流電気測定

本研究では $\text{LuFe}_2\text{O}_4(\text{LuFeO}_3)_n$ の電気的な性質を正確に評価することを目的とした。本論文では、電気抵抗率、誘電率、緩和周波数、それらの分布をまとめて電気的性質と呼ぶことにする。しかしながらこの物質の電気抵抗は小さく、電極の効果を無視することはできない。また、緩和時間の分布が存在するため、電気抵抗率や誘電率の正確な評価が困難である。この問題を回避するため緩和時間の分布を考慮した複素逆容量解析を考案した。本節ではインピーダンス分光法、電極の効果、複素逆容量解析、緩和時間の分布、について述べる。

3.1 インピーダンス

インピーダンス分光法は幅広い分野で用いられ、太陽電池[1]-[3]、燃料電池[4]-[6]、有機EL[7]-[9]などの劣化機構や作動原理の解析、セラミック[10]や多孔質物質[11]の物性評価に使用されている。この節ではインピーダンス分光法についての基本的な事柄について述べる。

電気抵抗を記述する方法として、オームの法則が知られている。この法則は電気抵抗 R 、電圧 V 、電流 I を用いて次の式で表記される。

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.1)$$

この式は、直流応答のときに用いられる。この応答係数を交流応答に拡張し、応答係数を複素数で取り扱うものを複素インピーダンスと呼ぶ。また、本論文では複素を省略してインピーダンスと呼ぶ。インピーダンスの周波数特性を解析することによって、測定対象の直流抵抗成分やリアクタンス成分（コンデンサーと抵抗ならば電気抵抗や電気容量）を求めることができる。さらに、測定対象の大きさがわかれば、電気抵抗率や誘電率が求まる。周波数 f に依存するインピーダンス $Z(f)$ は複素数であり、交流電圧 $V(f)$ と交流電流 $I(f)$ の比を用いて、次の式で表記される[12]。

$$Z(f) = \frac{V(f)}{I(f)} \quad (3.2)$$

インピーダンスは複素数であり、さらに周波数に依存する量である。また、本論文では直流抵抗 R とキャパシタンス C が並列に繋がったRC並列回路を基にしてサンプルを表現する。そのため、この項ではRC並列回路のインピーダンスの一般的な性質について説明する。RC並列回路の回路図を図3-1(a)に示す。

RC並列回路にさまざまな周波数の交流電圧を加えた時の電流の振る舞いを図3-1(b)–(d)に示す。周波数が高くなるほど、電圧 $V_o(f)$ と電流 $I_o(f)$ の振幅比と位相のずれ θ が大きくなることがわかり、次の式を用いてインピーダンスの絶対値と実部と虚部を求めることができる。

$$|Z| = \frac{|V_o(f)|}{|I_o(f)|} \quad (3.3)$$

$$Re(Z) = |Z|\cos\theta \quad (3.4)$$

$$Im(Z) = |Z|\sin\theta \quad (3.5)$$

また、RC並列回路のインピーダンスは式(3.6)で表記され、実部と虚部は式(3.7)、(3.8)で表記される。

$$Z = \frac{R}{1+i2\pi fRC} \quad (3.6)$$

$$Re(Z) = \frac{R}{1+(2\pi fRC)^2} \quad (3.7)$$

$$Im(Z) = -\frac{2\pi fR^2C}{1+(2\pi fRC)^2} \quad (3.8)$$

ここで、 i は虚数である。また、緩和周波数 f_o は次の式で表記される。

$$f_o = \frac{1}{2\pi RC} \quad (3.9)$$

また、緩和時間 τ は緩和周波数の逆数に比例し、次の式で表記される。

$$\tau = RC \quad (3.10)$$

また、横軸をインピーダンスの実部、縦軸を虚部で表したものをナイキスト線図[12]と呼ぶ。RC並列回路のナイキスト線図、実部と虚部の周波数依存性を図3-1(e)–(g)に示す。図3-1(e)の原点は高周波極限、円の左側と横軸の交点は低周波極限、円の頂点における周波数は緩和周波数である。また、低周波極限における実部の値は直流の電気抵抗と一致する。すなわち、円の大きさと頂点での周波数が分かればRC等価回路の電気抵抗とキャパシタンスが分かる。

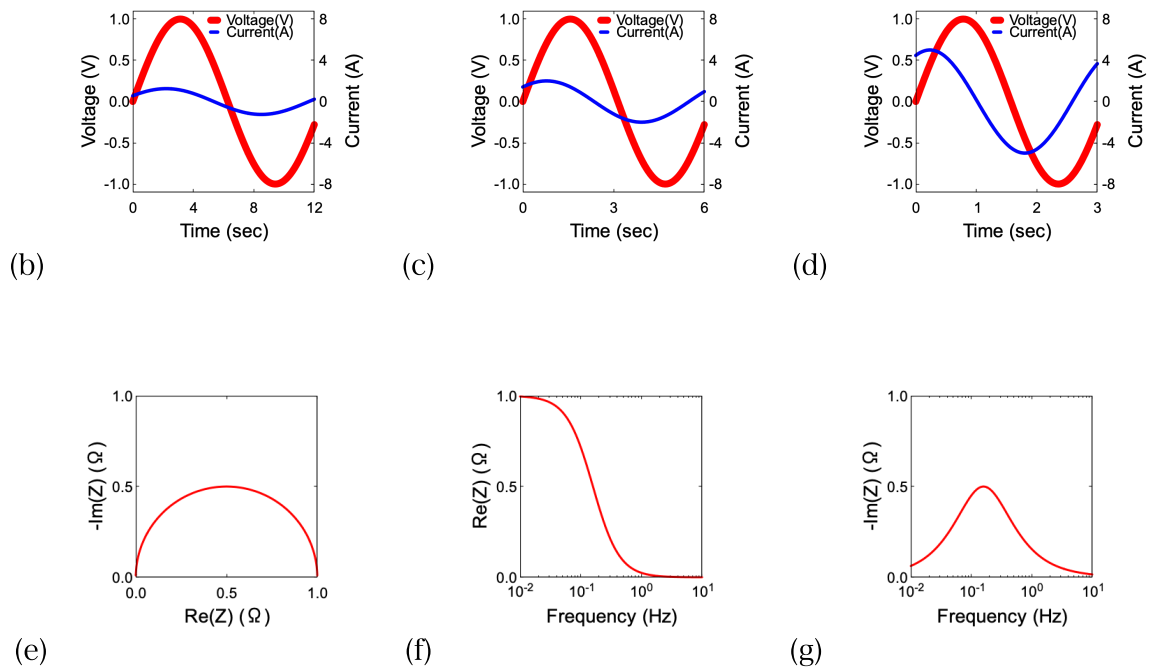
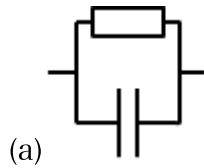


図3-1 (a)はRC並列回路の回路図。(b)、(c)、(d)はRC並列回路から得られるナイキスト線図、インピーダンス実部の周波数依存性、インピーダンス虚部の周波数依存性である。抵抗は1 Ω、キャパシタンスは1 Fとして計算した。

3.2 電極効果

実際に固体材料の電気抵抗や誘電率をインピーダンス分光法を用いて評価する際、バルクと電極の界面由来の外因的効果（電極効果）、または、多結晶の場合は粒界由来の外因的効果（粒界効果）を無視することはできない場合がある[13]–[15]。このとき、図3-2(a)、(b)に

示すように、RC並列回路が直列につながった等価回路を用いて、緩和周波数の違いからそれぞれの効果を評価する場合がある。例として電極、粒界、バルクのキャパシタンスをそれぞれ 10^{-8} 、 10^{-10} 、 10^{-12} Fとし、電気抵抗は全て 1Ω とした場合のインピーダンスを図3-2(c)–(f)に示す。この例では、全てのピークが判別できるので、それぞれの効果の電気抵抗やキャパシタンスを見積もることができる。一例として、実際の測定例を図3-3に示す[16]。多くのセラミックでは界面効果、粒界効果、バルク効果の順に緩和周波数が高い傾向がある。

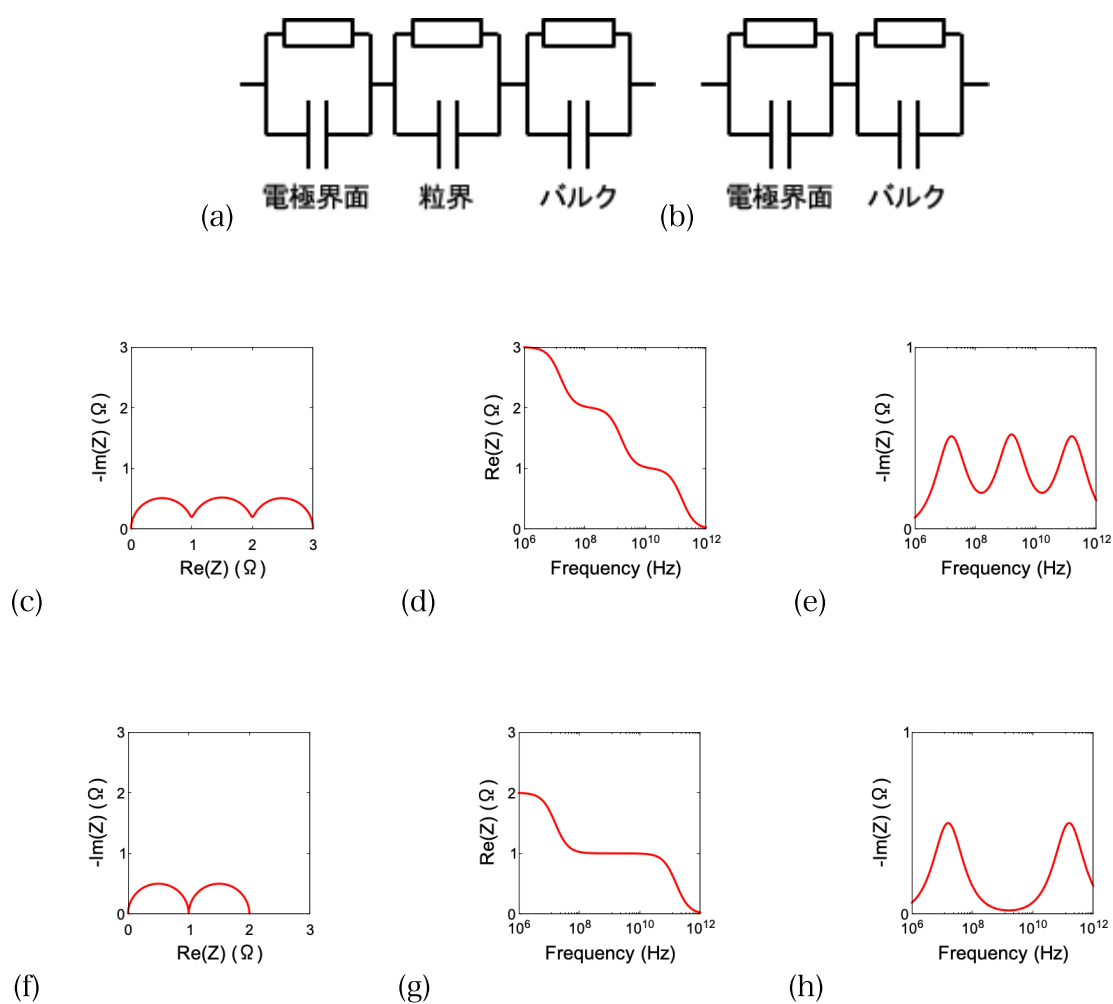


図3-2 (a)電極界面と粒界とバルクの効果を表現した等価回路。(b)電極界面とバルクの効果を考慮した等価回路。(c)–(e) (a)の回路から計算されたナイキスト線図、インピーダンス実部と虚部の周波数特性。(e)–(h) (b)の回路から計算されたナイキスト線図、インピーダンス実部と虚部の周波数特性。電極界面、粒界、バルクの電気抵抗は全て 1Ω とし、キャパシタンスはそれぞれ、 10^{-8} 、 10^{-10} 、 10^{-12} Fと仮定している。

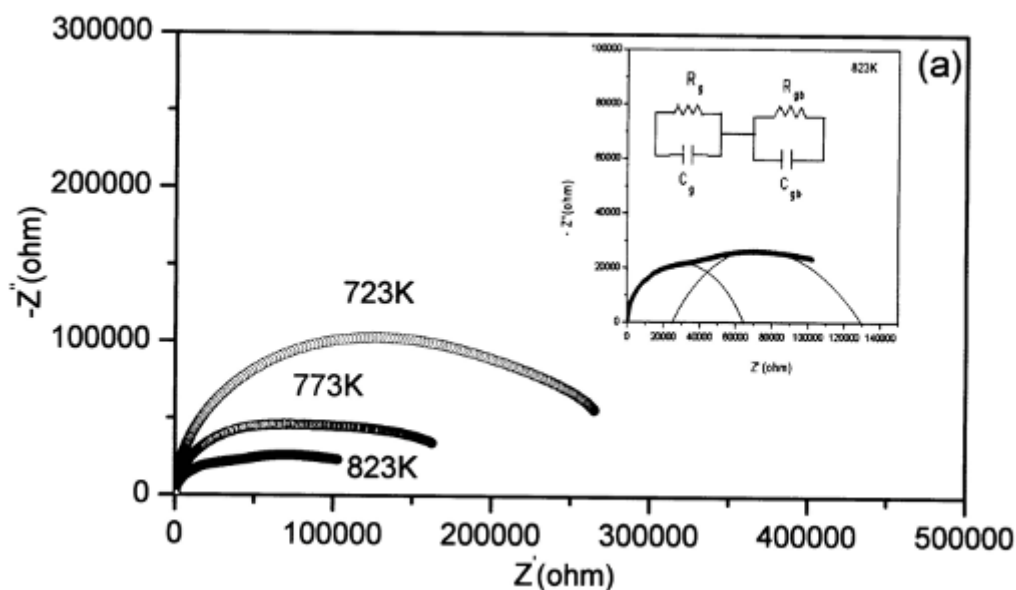


図3-3 SrBi₂Nb₂O₉の多結晶のインピーダンス特性。緩和周波数が近いので二つの半円が重なって見える。高周波側の半円はバルク、低周波側の半円は粒界由来の信号である[16]。原点に近づくほど周波数が高くなる。

3.3 複素逆容量

前の項では緩和周波数の違いによってバルクの信号と外因的な信号を区別できる場合を述べた。しかしながら、外因的な信号が小さい、もしくは外因的な信号と重なり、正確な評価が難しい場合がある。この原因は、バルクの電気抵抗が外因的効果由来の電気抵抗よりも小さい、または、バルクの緩和時間が他の信号の緩和時間に近いためである。これらの場合、インピーダンス解析による正確なバルクの信号の評価は難しいが、他の解析方法を用いると解析が容易になることがある。

交流電気測定の解析方法として、電気抵抗の次元をもつインピーダンス、電気伝導の次元をもつアドミッタンス、電気容量の次元をもつ複素キャパシタンス、電気容量の逆数の次元をもつ複素逆容量を用いる場合がある。これらは、図3-4に示すような関係性をもつ。本研究では複素逆容量を解析に用いた。

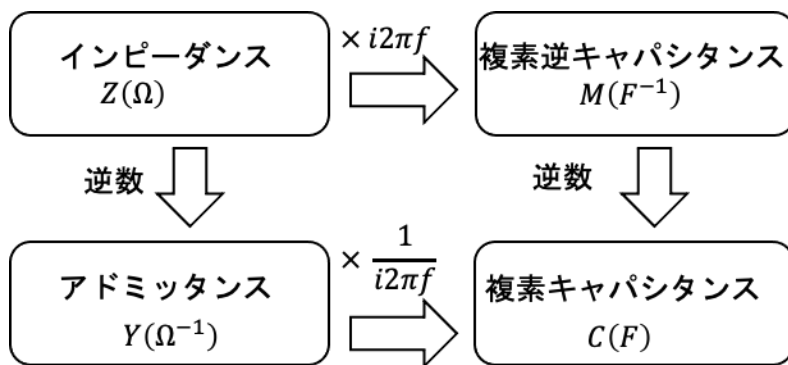


図3-4 インピーダンス、アドミッタンス、複素逆容量、複素キャパシタンスの関係。下の行は単位を示す。

複素逆容量に比例定数をかけ、複素誘電率の逆数にしたものはモジュラスと呼ばれる。モジュラスと複素誘電率の関係は付録Bに示す。モジュラスの解析に関する報告はたくさんあるが[16]-[23]、複素逆容量に関する報告は少ない。モジュラスと複素逆容量スペクトルは比例定数の違いだけでなので、本研究では複素逆容量を解析した。複素逆容量 M はインピーダンスに $i2\pi f$ をかけた量であり次の式で表現できる。

$$M = i2\pi fZ \quad (3.11)$$

求めたい情報に応じてインピーダンスや複素逆容量を使い分ける必要がある。例えば、大きな電気抵抗をもつ信号を評価する場合はインピーダンス解析が便利であり、小さなキャパシタンスをもつ信号を評価するためには、複素逆容量解析が便利である。セラミックのインピーダンス測定においては、粒界とバルクの信号がどちらも観測されることが多く、複素逆容量解析も行われる場合がある。例として、バルクと粒界からなる等価回路のインピーダンス虚部と複素逆容量虚部の計算例を図3-5に示し、実際の測定例を図3-6に示す[18][23]。

図3-5(b)には、界面電極の電気抵抗はバルクより大きく、電極界面とバルクのキャパシタンスが同程度の場合を示す。インピーダンスの大きさは電気抵抗の大きさを反映するため、インピーダンススペクトルでは小さな電気抵抗であるバルクの信号はほとんど見えず、評価することは難しい。一方、複素逆容量虚部に変換すると、バルクの信号の評価がしやすい。図3-5(c)には界面効果のキャパシタンスはバルクより大きく、電極界面とバルクの電気抵抗が同程度の場合を示す。インピーダンス虚部では電極界面とバルクの効果重なっている。

一方、複素逆容量虚部ではインピーダンス虚部に比べ、電極界面の信号が抑制されるため、より正確にバルクの特性的評価ができる。

図3-6(a)に示すように、多結晶BaTiO₃のインピーダンス虚部からバルクの信号を判別することは難しい。しかしながら、複素逆容量虚部では、バルクのピークを観測できる。図3-6(b)では、多結晶βアルミナのインピーダンス虚部を示すが、粒界とバルクの信号が重なり、それぞれを正確に評価することは難しい。しかしながら、複素逆容量に変換すると粒界の信号が抑制され、バルクの特性が評価しやすくなる。ここで示した例の様に、電気容量の小さな信号や電気抵抗の小さな信号を調べる際には、インピーダンススペクトルよりも複素逆容量スペクトルを解析した方が良い場合がある。

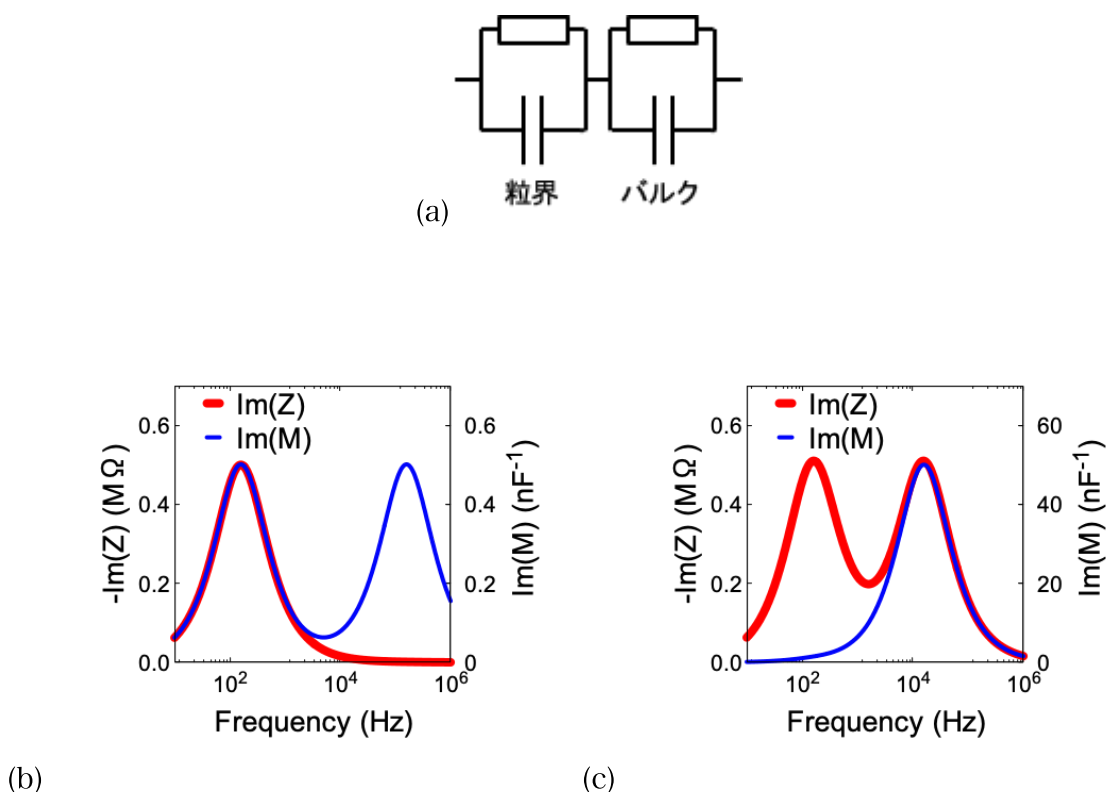


図3-5 シミュレーションから得られたインピーダンス虚部と複素逆容量虚部の関係。(a)シミュレーションに用いた等価回路。(b)電極界面を1 MΩ、1 nF、バルクを1 kΩ、1 nFとし

た場合の計算例。(c)電極界面を1 MΩ、1 nF、バルクを1 MΩ、0.01 nFとした場合の計算例。

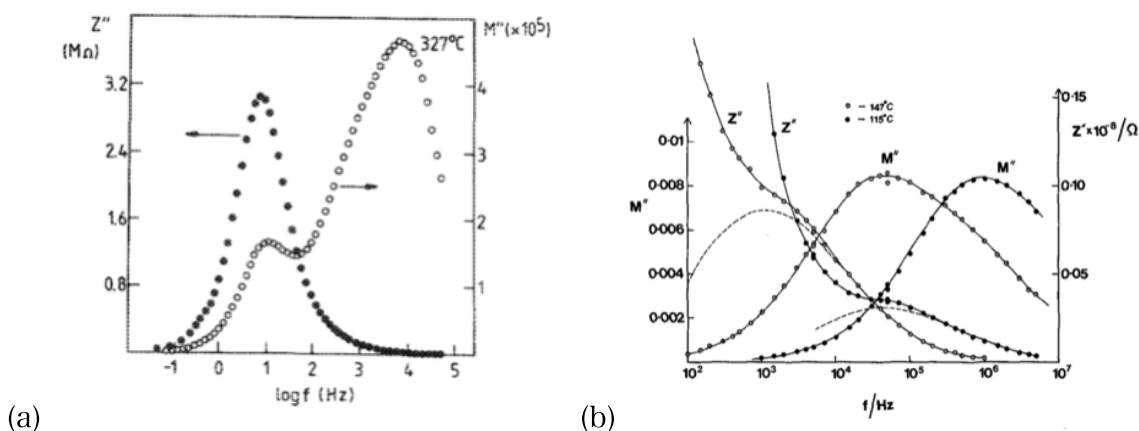


図3-6 (a)多結晶BaTiO₃と(b)多結晶βアルミナのインピーダンス虚部と複素逆容量虚部 [18][23]。

3.4 緩和時間の分布

緩和時間に分布のないRC並列回路のインピーダンスや複素逆容量のナイキスト線図は半円を示す。しかしながら、実際の測定では虚部の方向に歪んだ半円が得られることがある。これは、緩和時間に分布があるためである。この場合のインピーダンススペクトルを表現するために、図3-7(a)に示すCPE (constant phase element)を用いた回路を用いる場合がある。このとき、次の式でインピーダンススペクトルを表現できる。

$$Z = \frac{R}{1+(i 2\pi f RC)^p} \quad (3.12)$$

$$Re(Z) = \frac{R(1+\cos(\frac{\pi}{2}p))(2\pi f RC)^p}{1+2\cos(\frac{\pi}{2}p)(2\pi f RC)^p+(2\pi f RC)^{2p}} \quad (3.13)$$

$$Im(Z) = \frac{-R\sin(\frac{\pi}{2}p)(2\pi f RC)^p}{1+2\cos(\frac{\pi}{2}p)(2\pi f RC)^p+(2\pi f RC)^{2p}} \quad (3.14)$$

この式で使用される p が緩和時間分布の度合いであり、 $0 < p \leq 1$ である。この式で表現される潰れた半円はコールコールプロットと呼ばれる。緩和時間分布のないRC並列回路では $p = 1$ となる。この式を用いた場合のインピーダンススペクトルの計算例を図3-7に示す。 p の値が0に近づけば近づくほど半円が潰れていくのがわかる。実際にこの方法を用いて解析

した例を図3-8に示す[20]。これは、円の潰れ具合を表現するために経験的に用いられている方法であり、物理的な意味を考察することは難しい。しかしながら、緩和時間の分布が存在するスペクトルは簡単な関数で表現できないことが多く[24]、多くの文献ではCPEを用いた経験式が使われている。

もし、正確に緩和時間の分布を考慮するなら、図3-9に示すような多くのRC並列回路が直列に繋がった等価回路を想定し、それぞれのRC並列回路ごとに、固有の電気抵抗 R_j とキャパシタンス C_j を持つと考える。このとき、インピーダンスは次の式で表現できる。

$$Z = \sum_j \frac{R_j}{1+i2\pi f R_j C_j} \quad (3.15)$$

$$Re(Z) = \sum_j \frac{R_j}{1+(2\pi f R_j C_j)^2} \quad (3.16)$$

$$Im(Z) = \sum_j \frac{-2\pi f R_j^2 C_j}{1+(2\pi f R_j C_j)^2} \quad (3.17)$$

同様に、複素逆容量 M は次の式で表現できる。

$$M = \sum_j \frac{i2\pi f R_j}{1+i2\pi f R_j C_j} \quad (3.18)$$

$$Re(M) = \sum_j \frac{2^2 \pi^2 f^2 R_j^2 C_j}{1+(2\pi f R_j C_j)^2} \quad (3.19)$$

$$Im(M) = \sum_j \frac{i2\pi f R_j}{1+(2\pi f R_j C_j)^2} \quad (3.20)$$

緩和時間 τ がある分布関数 $g(\tau)$ に従い、任意のRC並列回路のインピーダンスを $z(\tau)$ とする。話を簡単にするために、 $z(\tau)$ は τ に対して一意に値が決まる関数であるとする。このとき、系全体のインピーダンスは次の式で表現できる。

$$Z = \int g(\tau) z(\tau) d\tau \quad (3.21)$$

分布関数は次の式の関係を満たすこととする。

$$\int g(\tau) d\tau = 1 \quad (3.22)$$

同様に複素逆容量は次の式で表現できる。

$$M = \int i2\pi f g(\tau) z(\tau) d\tau \quad (3.23)$$

次に緩和時間が対数正規分布に従う場合を考える。ここでも、話を簡単にするために、 $z(\tau)$ は τ に対して一価の関数であるとする。このとき、 R_j のみ、または、 C_j のみ、または R_j と C_j の両方が対数正規分布に従うさまざまな場合が考えられる。例として3つの場合を表1-1に記載する。 $g(\tau)$ が対数正規分布となるとき

$$g(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\tau}} \exp\left(-\frac{(\log \tau - \log \tau_M)^2}{2\sigma_\tau^2}\right) \quad (3.24)$$

または、 $\log \tau$ を変数として

$$g(\log \tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\tau}} \exp\left(-\frac{(\log \tau - \log \tau_M)^2}{2\sigma_\tau^2}\right) \quad (3.25)$$

と表現できる。このとき、 σ_τ 、 τ_M は τ を対数スケールで表現したときの半値幅、ピークにおける τ の値である。本論文では、特に記載がない限り、対数は底が10である常用対数を用いている。図3-10に、緩和時間の分布をグラフで表現したものを示す。

このとき、巨視的な電気抵抗 R_{Macro} とキャパシタンス C_{Macro} は次の式

$$R_{Macro} = \int R g(\tau) d\tau \quad (3.26)$$

$$C_{Macro} = 1/\int \frac{1}{C} g(\tau) d\tau \quad (3.27)$$

または $\log \tau$ を積分変数として、

$$R_{Macro} = \int R g(\log \tau) d\log \tau \quad (3.28)$$

$$C_{Macro} = 1/\int \frac{1}{C} g(\log \tau) d\log \tau \quad (3.29)$$

で表現できる。前に述べたように、緩和時間に分布を持たせるために回路定数に分布をもたせる方法は複数あるが、いずれの方法でも、巨視的な電気抵抗とキャパシタンスの値は同じ値となる。ここでは、緩和時間分布の考え方を簡単に述べたが、詳細は付録に記載している。

緩和時間が対数正規分布に従う例	対数正規分布の有無		その他の条件
	R_j	C_j	
①	有	無	
②	無	有	
③	有	有	$R_j \propto C_j$

表1-1 緩和時間が対数正規分布となる例

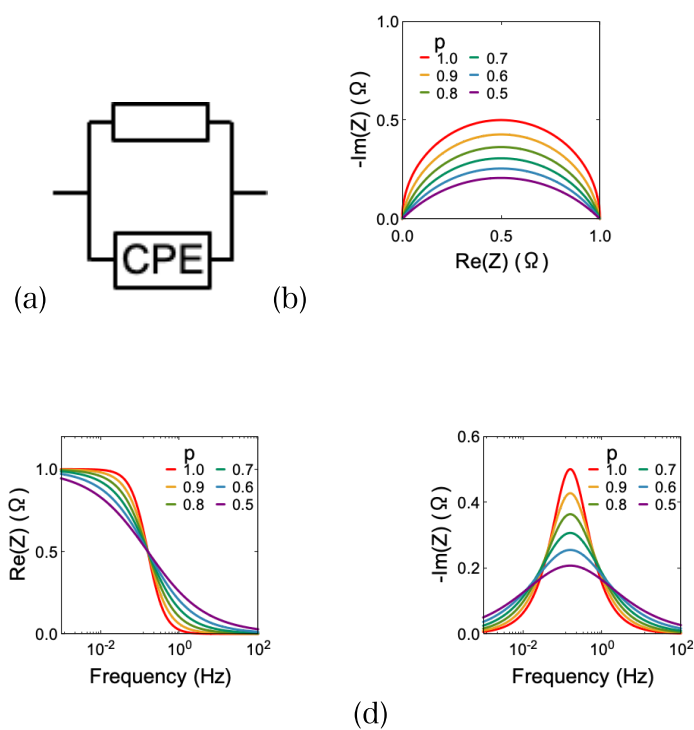


図3-7 (a)歪んだインピーダンススペクトルを表現するためにCPEを用いた等価回路。

(b)-(d)様々な歪みの度合いを表現したインピーダンススペクトル。抵抗、キャパシタンスは 1Ω 、 $1 F$ とした。

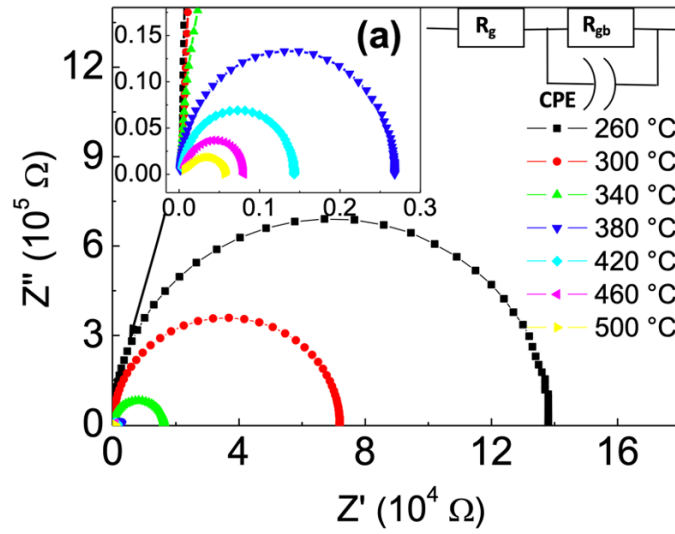


図 3-8 経験式をもちいた解析例[20]

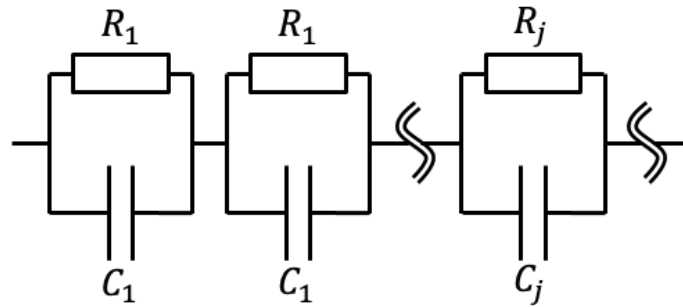


図3-9 RC並列回路が直列にたくさん繋がった回路図

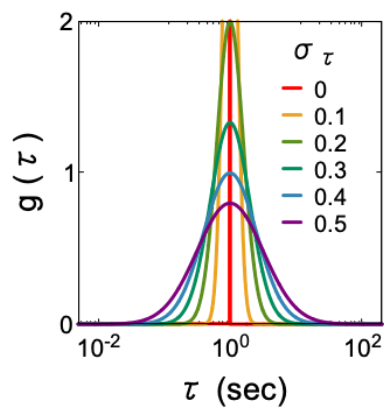


図3-10 対数正規分布の例。

3.5 スペクトルの解析

バルクの電気抵抗、キャパシタンスを求める場合を考える。バルク以外の効果がなければ、巨視的な抵抗はインピーダンス実部の低周波数極限、巨視的なキャパシタンスの逆数は複素逆容量実部の高周波極限に一致することから、それぞれの値がわかる。これは式(3.16)の低周波極限と式(3.19)の高周波極限ととってやれば式(3.26)と式(3.27)になることから明らかである。

しかしながら、実際にはバルク以外の効果が存在する場合が多い。もし、バルクとそれ以外の効果の緩和周波数が離れているときは、インピーダンス、もしくは複素逆容量の虚部を解析すると便利である。なぜかという、スペクトル実部はバルク信号に他の効果が重畳するが、スペクトル虚部ではバルクと他の信号の分離が容易であるからである。ある信号に着目し、インピーダンス虚部を積分変数 $\log_{10} f$ で積分し、約0.682で割った値が、その信号の巨視的な電気抵抗になることが知られている。同様に、複素逆容量虚部を積分変数 $\log_{10} f$ で積分し、約0.682で割った値が巨視的なキャパシタンスの逆数になることが知られている。つまり、インピーダンス虚部の面積、もしくは複素逆容量虚部の面積を正確に見積もることができれば、電気抵抗、キャパシタンスを正確に求めることができる。面積を正確に求めるためには、スペクトルを正確に再現できる等価回路モデルを用いるとよい。

参考文献

- [1] P. Wang, Z. Shao, M. Ulfa, and T. Pauporté *J. Phys. Chem.* **121**, 9131(2017).
- [2] D. K. Sharma, K. Pareek, and A. Chowdhury, *Int. J. Energy. Res.* **44**, 8730(2020).
- [3] M. Itagaki, Y. Nakano, I. Shitanda, and K. Watanabe, *Electrochim. Acta* **56**, 7975(2011).
- [4] V. A. Paganin, C. L. F. Oliveira, E. A. Ticianelli, T. E. Springer, and E. R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* **43**, 3761(1998).
- [5] S. M. R. Niya, and M. Hoorfar, *Electrochim. Acta* **120**, 193(2014).
- [6] E. B. Easton, and P. G. Pickup, *Electrochim. Acta* **50**, 2469(2005).
- [7] C. Jonda, and A. B. R. Mayer, *Chem. Mater.* **11**, 2429(1999).
- [8] M.G. Harrison, J. Griiner, and G.C.W. Spencer, *Synth. Met.* **76**, 71(1996).
- [9] S. Nowy, W. Ren, A. Elschner, W. Lövenich, and Wolfgang Brütting, *J. Appl. Phys.* **107**, 054501(2010).
- [10] S. Rodewald, J. Fleig, and J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 521(2001).
- [11] H. -K. Song, Y.-H. Jung, K. -H. Lee, and L. H. Dao, *Electrochim Acta* **44**, 3513(1999).
- [12] 板垣昌幸著「電気化学インピーダンス法」丸善出版(2011).
- [13] J. Fleig, and J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2081(1998).
- [14] M. A. L. Nobre, S. Lanfredi, *Mater. Lett.* **50**, 322(2001).
- [15] X. Guo, and Y. Ding, *J. Electrochem. Soc.* **151**, J1(2004).
- [16] B. H. Venkataraman, and K. B. R. Varma, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **16**, 335(2005).
- [17] R. Tang, C. Jiang, W. Qian, J. Jian, X. Zhang, H. Wang, and H. Yang, *Sci. Rep.* **5**, 13645(2015).
- [18] D. C. Sinclair, and A. R. West, *J. Appl. Phys.* **66**, 3850(1989)
- [19] F. S. Howell, R. A. Bose, P. B. Macedo, and C. T. Moynihan, *J. Phys. Chem.* **78**, 639(1974).

- [20] L. H. Omari, R. Moubah, A. Boutahar, L. Hajji, and R. El Ouatib, *J. Electroceram*, **44**, 23(2020).
- [21] W. Shen, T. Ou, J. Wang, T. Qin, G. Zhang, X. Zhang, Y. Han, Y. Ma, and C. Gao, *Sci.Rep.* **8**, 5086(2018).
- [22] R. S. Yadav, I. Kuřitka, J. Vilcakova, J. Havlica, J. Masilko, L. Kalina, J. Tkacz, J. Švec, V. Enev, and M. Hajdúchová, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 045002(2017).
- [23] I. M. Hodge, M. D. Ingram, and A. R. West *J. Electroanal. Chem.*, **74**, 125 (1976).
- [24] 岡小天、中田修著「固体誘電体論」岩波書店(1960)

第四章 サンプルの準備と測定方法

本論文では、インピーダンス測定を行い、 LuFe_2O_4 の電気的特性と磁場の関係をしらべた。この章ではサンプルの準備と測定の準備、構成について述べる。

4.1 単結晶サンプルの準備

本研究で用いられた LuFe_2O_4 の作成方法について説明する。まず、原料の前処理を行う。電気炉を用いて、酸化鉄は 600°C で12時間、酸化ルテチウムは 1000°C で12時間、大気雰囲気下で焼く。これはサンプルに付着している水分と二酸化炭素成分を飛ばし、より正確な原料の秤量をするためである。電気炉から取り出したサンプルは1時間、室温で冷やし、酸化鉄と酸化ルテチウムの比が2:1となるように秤量した後、乳鉢と乳棒をもちいて混ぜる。これをラテックススリーブに詰め込み、20 MPaの静水圧で固める。静水圧を印加するのは、均質な圧力を原料に加えるためである。このとき、サンプルが曲がらないように薬包紙で原料の入ったラテックススリーブを包み、セロハンテープで止める。5分後にサンプルを大気圧に戻し、これを浮遊帯域溶融装置(FZ装置)に取り付ける。本研究で用いたFZ装置はクリスタルシステム社製のFZ-T-800-H-CP型である。楕円ミラーが4つあり、300Wのハロゲンランプを4個用いている。そして、5mm/hrの成長速度で単結晶サンプルを育成した。本研究で用いた LuFe_2O_4 はCOと CO_2 の流量が30 sccmと300 sccmの比率のガスフロー下に置かれる。また $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ はCOと CO_2 が12 sccmと288 sccmのガスフロー下に置かれた。この項で説明したサンプルの作成方法の概略を図4-1に示す。

次にインピーダンス分光測定をするためのサンプルの加工方法について説明する。FZ法で作成された単結晶棒をダイヤモンドカッター(メイワフォーシス、TDP650)で輪切りにした。 LuFe_2O_4 と $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ は、層状物質であり、輪切りにした部分をニッパーで劈開して c_h 面をだすことができる。面積や厚みの測定がしやすいコンデンサー型となるように、ダイヤモンドカッターや紙やすり、研磨フィルムをもちいてサンプルの形状を整えた。電場の向きは c_h 軸方向となるようにサンプルを加工した。本研究で用いた LuFe_2O_4 の電極面積は 8.4 mm^2 、電極間の間隔は0.47mmである。また $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の電極面積は 7.7 mm^2 、電極間の間隔は0.33mmである。

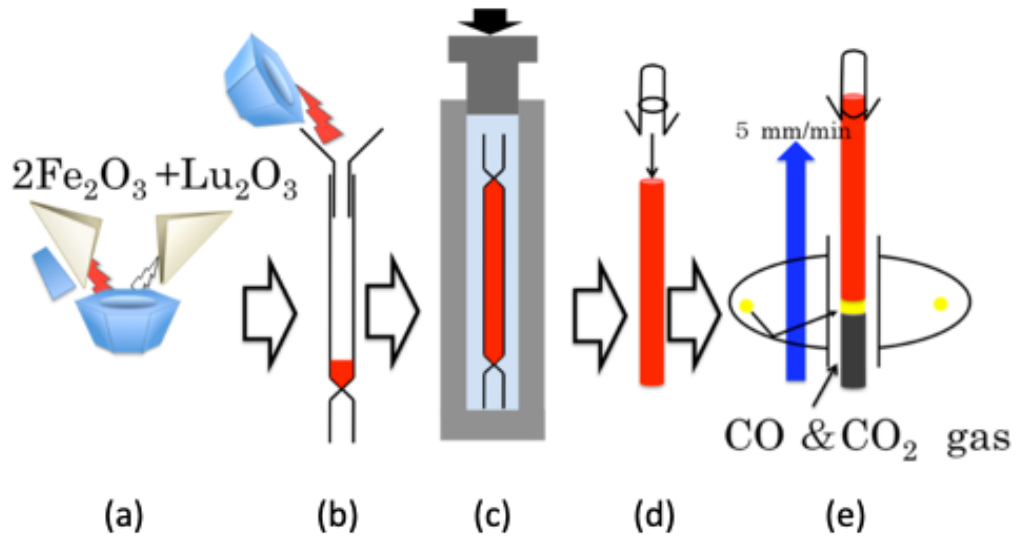


図4-1 LuFe_2O_4 の作成方法の概略(a)前処理後の Lu_2O_3 と Fe_2O_3 を秤量して混ぜ合わせている様子。(b)混ぜ合わされた原料をラテックススリーブに詰め込む様子。(c)静水圧でラテックススリーブを固めている様子。(d)原料を吊り下げる様子。(e)単結晶を育成している様子。

4.2 装置の構成

サンプルのインピーダンスを測定するために、LCRメーター(Keysight E4980A)を用いた。この装置は20~2 MHz の範囲でインピーダンスの測定ができる。サンプル温度を冷やすために、冷凍機(アルバック SW115)を用いた。これはヘリウムの圧縮と膨張を繰り返すことによって温度を下げる装置である。この装置に、温度制御機(Cryogenic Control Systems Model 32)を組み合わせ、サンプルの温度を制御した。サンプルは真空中に置かれた。磁場を加えるために超伝導マグネット(JMT)を用いた。測定の概略を図4-2に示す

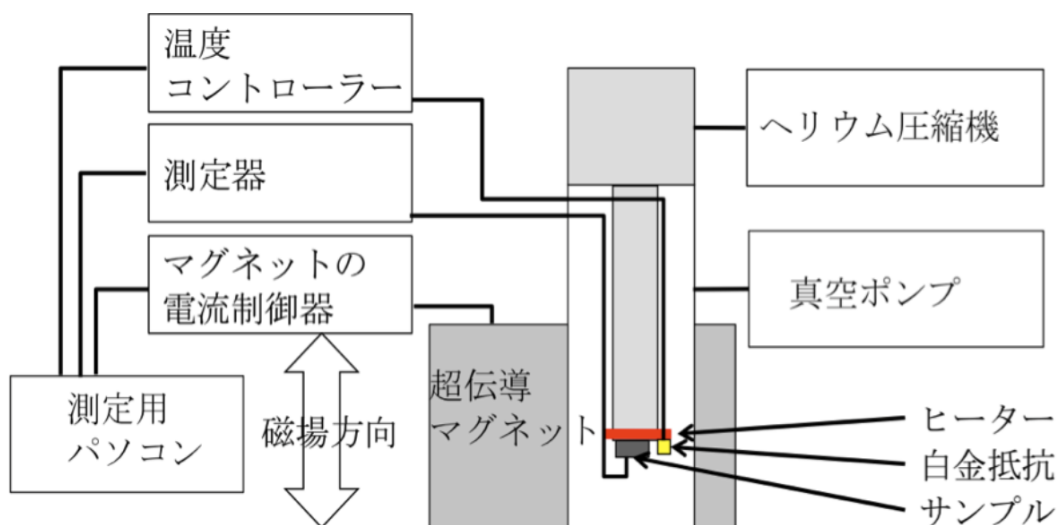


図4-2 測定の概略図

4.3 サンプルの設置

サンプルの両面に銀ペーストを塗り、それを基板にとりつける。サンプルの下側と基板は銀ペーストで接着し、サンプルの上側と基板端子は直径0.03 mmの銅線をもちいて接続させる。基板はMSOPパッケージ用DIP変換基板を用いた。そして、基板を冷凍機に接着させる。この様子を図4-3に示す。基板の固定が不十分な場合、磁場によるサンプルへ加わるトルクによって、基板と冷凍機の熱伝導が不安定になり、サンプル温度が不安定になる。これを防ぐため、基板と装置の接着にワニスを用いた。このとき、磁場を加えない場合と加えた場合の温度のばらつきはほとんど変わらない。この様子を図4-4に示す。(a)は縦軸が温度、横軸が時間を示している。(b)は温度が出現する頻度を示している。この図から、磁場が温度計に及ぼす効果はほぼないと言える。また、磁場が c_h 軸方向に加わるようにサンプルを設置した。

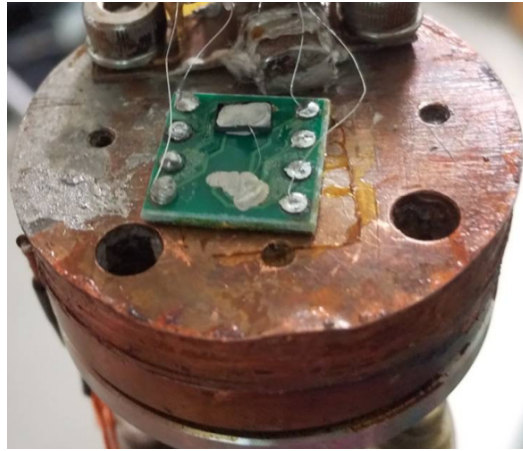
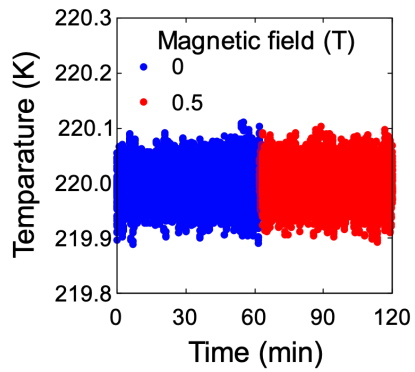
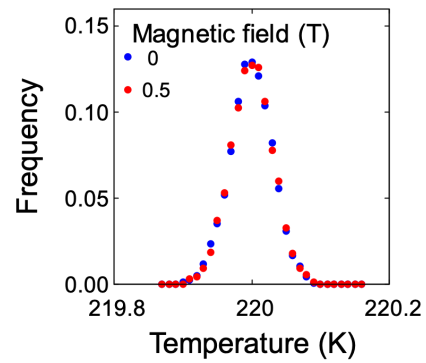


図4-3 冷凍機にサンプルを取り付けている様子。



(a)



(b)

図4-4 温度のばらつきの様子。(a)時間経過と温度の関係を調べた様子。温度を室温から220Kに設定し、220Kに温度が到達してから1時間後に温度を測定した。(b) 温度の時間経過のようすから読み取った温度の頻度分布図。青いプロットと赤いプロットは磁場がない場合とある場合を示している。

第五章 LuFe₂O₄の測定内容、結果、考察

本論文では、単結晶LuFe₂O₄の電気磁気効果を調べることを目的とした。この章では、LuFe₂O₄の誘電率と電気抵抗率の磁場依存性をインピーダンス分光測定を用いて調べ、その結果について述べる。

5.1 インピーダンス測定

この節では、LuFe₂O₄のインピーダンス分光測定の詳細を述べる。

5.1.1 電極の選択

この材料のインピーダンスを測定する際、電極効果を考慮しなければならない。第一章でも述べたように、銀ペースト電極を用いた場合は界面効果が大きく、金スパッタ電極を用いた場合は界面効果が小さい[1]。本研究では複素逆容量スペクトルを解析するため、銀ペースト電極を用いた場合に、電極とバルクの緩和周波数が大きく離れ、信号の分離が容易となる。一方、金電極を用いた場合は、電極とバルクの緩和周波数が近く、電極効果が取り除けない可能性がある。精確な電氣的性質を調べるために、本研究では銀ペースト電極を用いてインピーダンス分光測定を行った。

5.1.2 印加電圧

LuFe₂O₄は非線形伝導が報告されている[2]-[5]。インピーダンス分光測定は電流と電圧が線形領域で行う必要がある。このためなるべく小さな交流電場振幅で測定を行う必要があるため、本研究ではサンプルに印加する交流電場を0.1 V_{rms}とした。また、電場振幅の小さい範囲では、交流電場の大きさは電極のインピーダンスに影響するがバルクには影響しないことが報告されている[1]。カーボンペーストを電極として用いた場合の交流電圧の大きさとインピーダンススペクトルの関係を図5-1に示す。低周波側が電極の効果であり、印加交流電圧を大きくすると電極の効果のみ小さくなる様子を示している。

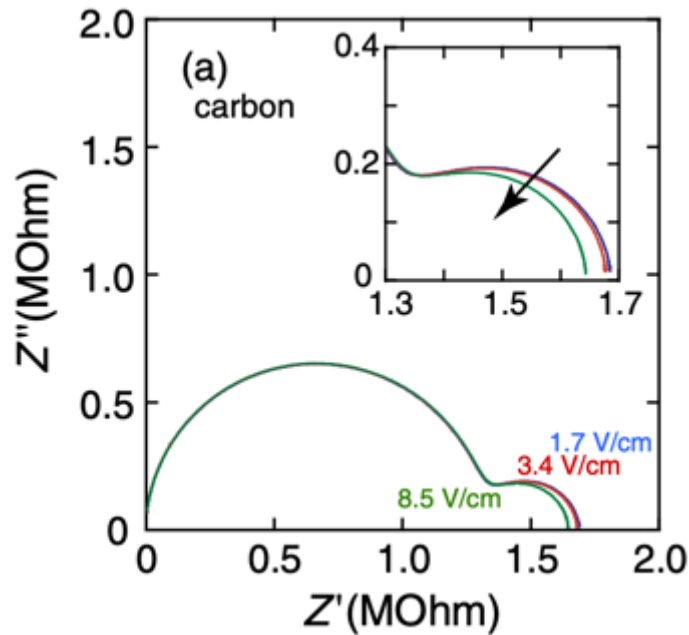


図5-1 カーボンペーストを用いた場合のインピーダンスと印加交流電圧の大きさの関係。青、赤、緑の線はそれぞれ1.7、3.4、8.5 V_{rms}/cm の電圧を加えた場合である。インピーダンススペクトルは220 Kで測定された[1]。

5.1.3 測定の内容

この研究で行った測定の手順について説明する。磁気転移温度以下の220 Kにおいてインピーダンスの磁場依存性を調べた。これはサンプルの磁化と電気的性質の関係を調べるためである。

また、2 K刻みで180 Kから260 Kの間のインピーダンスを調べた。このとき、磁場は0、0.1、0.5、1.0 Tの4通り行った。これは240 Kにある磁気転移点前後での電気的性質と磁場の関係を調べるためである。インピーダンスを測定するために用いた交流電場の周波数領域は装置の都合上20~2 MHzとした。この周波数領域の場合、180~260 Kの範囲でバルクの情報を得ることができる。これは磁気転移温度を跨いでおり、転移前後の電気的性質を調べるのに好都合である。

5.2 解析

この節では、実験で得られたインピーダンススペクトルの解析について述べる。

5.2.1 複素逆容量

本研究では LuFe_2O_4 のインピーダンススペクトルを測定した。電極として銀ペーストを用いており、電極由来の信号の裾がバルク由来の信号に重なっている。第一章でも述べたように、バルクの緩和周波数は電極効果よりも大きいため、インピーダンススペクトルから複素逆容量スペクトルに変換すると電極の信号はバルクの信号に比べ小さくなる。つまり、電極の信号ができるだけバルクの評価に影響しないようにするためには複素逆容量スペクトルを用いると都合がよい。

まず、インピーダンスを複素逆容量に変換するメリットがどの程度あるのかを、260 Kにおけるそれぞれのスペクトルを見比べて説明する。この項での説明では、簡単のため、バルクも電極も緩和時間の分布がないものとして考え、図5-2に示すような等価回路を仮定する。まずインピーダンススペクトルからそれぞれの効果の電気抵抗、キャパシタンス、緩和周波数を概算する。すると電極の電気抵抗 R_e は89 k Ω 、キャパシタンス C_e は280 pF、緩和周波数 f_e は6.5 kHz であり、バルクの電気抵抗 R_b は41 k Ω 、キャパシタンス C_b は5.4 pF、緩和周波数 f_b は730 kHz、であることが分かった。電極由来のインピーダンス虚部は

$$\text{Im}(Z_e(f)) = \frac{2\pi f R_e^2 C_e}{1+(2\pi f R_e C_e)^2} \quad (5.1)$$

である、また、バルク由来のインピーダンス虚部は

$$\text{Im}(Z_b(f)) = \frac{2\pi f R_b^2 C_b}{1+(2\pi f R_b C_b)^2} \quad (5.2)$$

である。バルクの緩和周波数において、バルクのインピーダンス虚部 $\text{Im}(Z_b)(f_b) = 20 \text{ k}\Omega$ に対する電極効果 $\text{Im}(Z_e)(f_b) = 0.79 \text{ k}\Omega$ の大きさは、3.9%程度であることがわかった。すなわち、インピーダンススペクトルからバルクの成分のみを評価することは難しいことがわかる。

一方、複素逆容量スペクトルについて考える。電極由来の複素逆容量虚部は

$$Im(M_e(f)) = \frac{2\pi f R_e}{1+(2\pi f R_e C_e)^2} \quad (5.3)$$

であり、バルク由来のインピーダンス虚部は

$$Im(M_b(f)) = \frac{2\pi f R_b}{1+(2\pi f R_b C_b)^2} \quad (5.4)$$

である。バルクの緩和周波数における、バルクの信号 $Im(M_b(f)) = 93000 \mu F^{-1}$ に対する電極の信号 $Im(M_e(f)) = 32 \mu F^{-1}$ は約0.03%であることがわかる。インピーダンスから複素逆容量に変換すると電極の効果をバルクに比べかなり小さくできることが分かった。

ここで説明したインピーダンス虚部のスペクトルと複素逆容量虚部のスペクトルの様子を図5-3(a)、(b)に示す。(a)はインピーダンス虚部、(b)は複素逆容量極のスペクトルを示しており、赤いプロットは測定値であり、青い線は電極の効果のみのスペクトルである。この図からわかるようにインピーダンススペクトルから逆容量スペクトルに変換すると低周波側にみられる電極効果はかなり小さくなることがわかる。この理由から、本研究では複素逆容量を用いてバルクの電氣的性質を調べた。

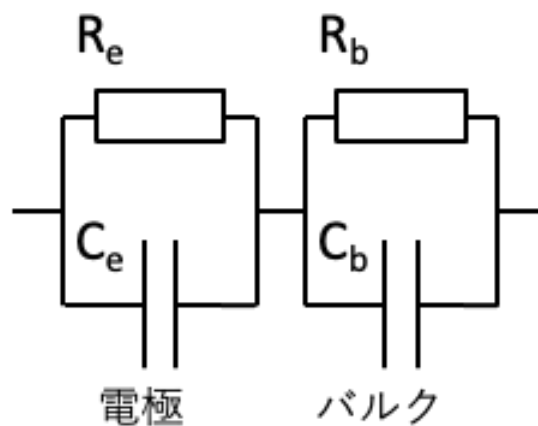
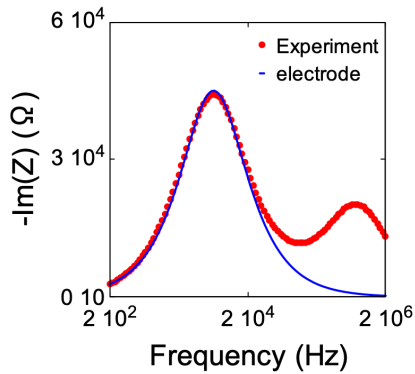
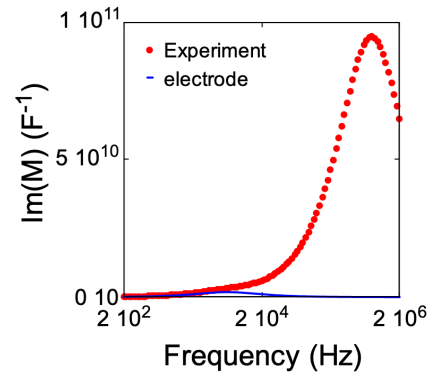


図5-2 電極効果とバルク効果を二つのRC並列回路で表現した等価回路。



(a)



(b)

図5-3 (a)インピーダンス虚部のスペクトル(b)複素逆容量虚部のスペクトル。(a)と(b)はどちらも260 Kでのデータである。赤いプロットは測定で得られたもので、青い線は電極効果のみをRC並列回路をもちいて表現したもの。

5.2.2 緩和時間の分布

第1章で述べたように、この材料の誘電率の磁場依存性を評価する場合、キャパシタンスと電気抵抗を切り分けて評価することが必要である[6]。これは磁場に対するキャパシタンスの変化率は電気抵抗の変化率に比べかなり小さいからである。

誘電率はキャパシタンスに比例する。すなわち、複素逆容量虚部のスペクトルにおいて、バルクの信号の面積は巨視的なキャパシタンスの逆数に比例し、電気抵抗の値とは無関係なため、誘電率の値を精確に求めるためには面積を精確に求めると良い。そのためには複素逆容量スペクトルを精度高く再現するモデルを用いることが重要である。以前の報告では、磁場中の電気抵抗率と誘電率を求めるために緩和時間に分布のない等価回路を用いた解析を行っている[1]。本論文ではこのモデルをND-モデルと呼ぶことにする。このモデルを用いて解析した様子を図5-4(a)(b)に示す。赤丸は実験から得られた値で三角はND-モデルから計算されたスペクトルである。図5-4(b)をみると、実験値の方がND-モデルよりもブロードな形をしていることがわかる。つまり、緩和時間に分布があることがわかる。次に、緩和時間に対数正規分布を持たせた等価回路モデルを用いる。このためには図3-10に示した構成の

回路を用いると良い。このモデルをD-モデルと呼ぶことにする。図5-4(b)をみると、このモデルは複素逆容量虚部のスペクトルを精度良く再現していることがわかる。すなわち、このモデルを用いることで正確にキャパシタンスや誘電率を求めることができる。

緩和時間の分布が対数正規分布に従うことはスピングラスの振る舞いを説明するために考えられたシェリントン・カークパトリックモデルから類推できる。このモデルでは磁性イオン間にはたらく交換相互作用が正規分布に従う。LuFe₂O₄における誘電率や電気抵抗率は鉄イオンの交換を反映しており、交換するときの活性化エネルギーが対数分布に従うならば、緩和時間の分布が対数正規分布に従うと考えられる。

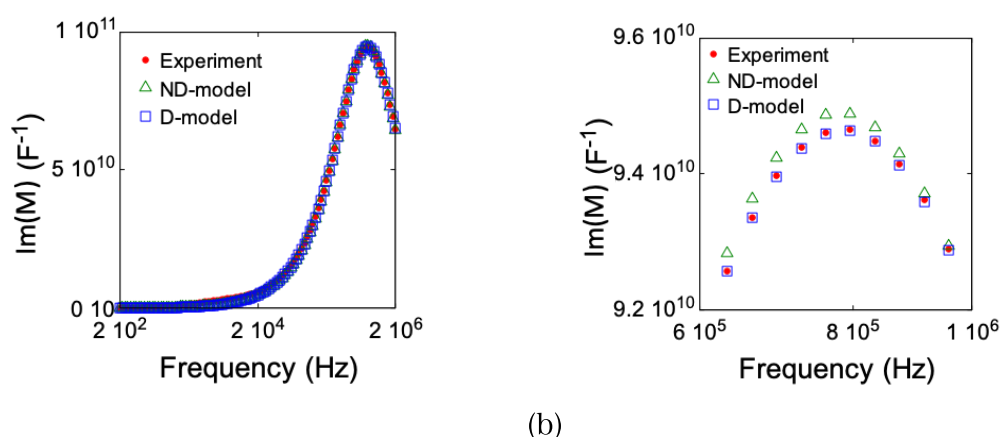


図5-4 260 Kでの複素逆容量虚部をRCモデルとDモデルでフィッティングした様子。(a)はスペクトルの全体像で(b)はピーク周辺を拡大したもの。赤いプロットは測定で得られた値。三角と四角はそれぞれRCモデルとDモデルから計算されたもの。Dモデルと測定から得られた複素逆容量はよい一致を示す。

5.3.3 解析の詳細

D-モデルを複素逆容量虚部にフィッティングし、LuFe₂O₄の巨視的な電気抵抗率 ρ と誘電率 ϵ_r を求めた。5.2.1で述べたように複素逆容量スペクトルのバルク由来のピーク周辺において電極成分はほとんど重なっていない。しかしながら、バルクの信号の低周波側の裾の部分には電極由来の信号が小さい値ではあるが重畳している。このため、D-モデルのフィッ

フィッティング範囲をピーク周辺に制限した。具体的には 60 nF^{-1} 以上の値に対してフィッティングを行った。

フィッティングには最小二乗法を用いた。緩和時間の分布幅 σ_τ に値を持たせるためにはDモデルを構成する電気抵抗やキャパシタンスに分布を持たせる必要がある。しかしながら LuFe_2O_4 の磁場効果を調べる研究では巨視的な電気抵抗率 ρ と誘電率 ϵ_r を求めることを目的としたので、 σ_τ を求めることは必要だが、Dモデルを構成する電気抵抗やキャパシタンスの分布の詳細は深く追求しない。第三章で述べたように、これらの分布の詳細は ρ や ϵ_r に影響しないからである。

5.3 結果

この節では逆容量解析から求められた LuFe_2O_4 の電氣的性質と磁場の関係を述べる。

5.3.1 磁化と電氣的性質の関係

220 Kでの ρ 、 ϵ_r 、 σ_τ 、緩和周波数 f_o の磁場依存性と、磁化と磁場の関係を図5-5に示す。

ここで、各パラメータの大きさだけではなくゼロ磁場を基準とした変化も表しており、これは、磁場 B を用いて次の式で定義する。

$$\Delta\rho = 100 \times \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \quad (5.5)$$

$$\Delta\epsilon_r = 100 \times \frac{\epsilon_r(B) - \epsilon_r(0)}{\epsilon_r(0)} \quad (5.6)$$

$$\Delta\sigma_\tau = 100 \times \frac{\sigma_\tau(B) - \sigma_\tau(0)}{\sigma_\tau(0)} \quad (5.7)$$

$$\Delta f_o = 100 \times \frac{f_o(B) - f_o(0)}{f_o(0)} \quad (5.8)$$

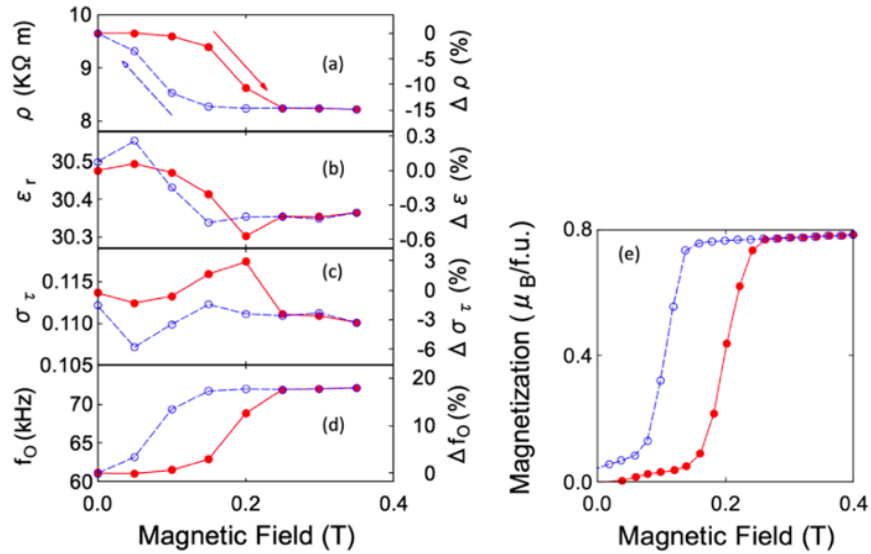


図5-5 ρ 、 ϵ_r 、 σ_τ 、 f_0 、磁化の磁場依存性。赤いプロットは磁場の増加過程、青いプロットは磁場の減少過程に対応する。

5.3.2 磁場中での温度変化

さまざまな磁場(0、0.1、0.5、1.0 T)で ρ 、 ϵ_r 、 σ_τ 、 f_0 の温度変化を調べた結果を図5-6に示す。

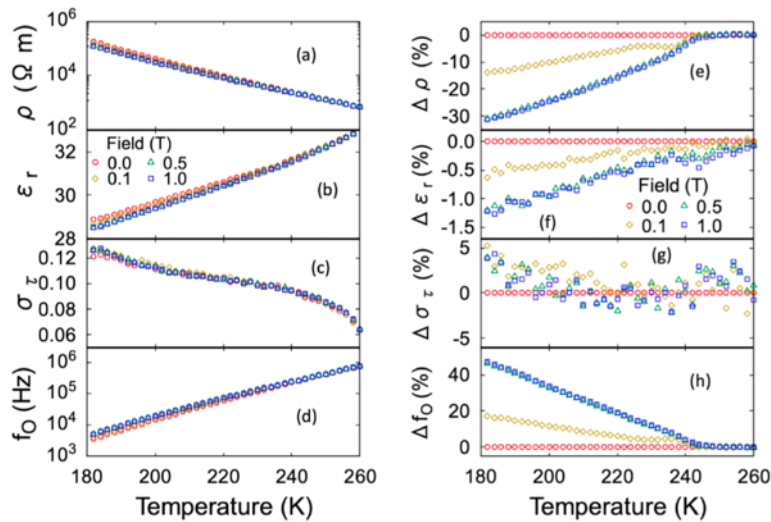


図5-6 様々な磁場下における電気抵抗率、誘電率、緩和時間分布の度合い、緩和周波数の温度依存性。丸、菱形、三角、四角のプロットはそれぞれ0、0.1、0.5、1.0 Tを加えた時の温度依存性を示す。

5.4 考察

LuFe_2O_4 の ρ と ε_r は磁気状態に依存することが分かった。また、 σ_T は温度に依存するが、磁場への影響は大きくないことが分かった。この理由について考察する。

5.4.1 磁気抵抗

磁場によって電気抵抗が減少する理由について考える。混合原子価遷移金属化合物において、スピンの配置を平行にすると、電気抵抗が減少するモデルが提案されている[7]–[9]。このモデルは二重交換相互作用が重要な役割を果たしている[7]–[9]。二重交換相互作用とは、混合原子価の磁性イオンが存在するとき、その磁性イオン間に強磁性相互作用が働く作用である。これは、磁性イオンのスピンの平行である場合、磁性イオン間の電子の飛び移りが可能となり、運動エネルギーの得をもたらすためである。別の見方をすれば、もともと平行でない磁性イオンのスピン方向を平行にそろえると、電子の飛び移りがおこりやすくなり、電気抵抗が下がることが予想される。実際に $(\text{La,Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ でこの効果は観測されており、この様子を図5-7に示す[7]。

LuFe_2O_4 で観測された磁場による ρ の減少は Fe^{2+} と Fe^{3+} 間二重交換相互作用に由来している可能性がある。この概念図を図5-8に示す。 LuFe_2O_4 に磁場を印加すると、平行なスピンをもつ Fe^{2+} と Fe^{3+} の対が増えるため、 ρ が下がると考えられる。この仮定は $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の電気抵抗率の磁場効果を調べることで確かめることができる。 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ は、Wレイヤー、Uレイヤー、 Fe^{3+} と O^{2-} からなる層（Vレイヤー）、Uレイヤーの順で層が積み重なった構造になっている[10]。このため、Wレイヤー間で直接に二重交換相互作用が作用しないので、磁場による電気抵抗率の変化は LuFe_2O_4 に比べて小さいことが予想される。この検証は付録に示している。

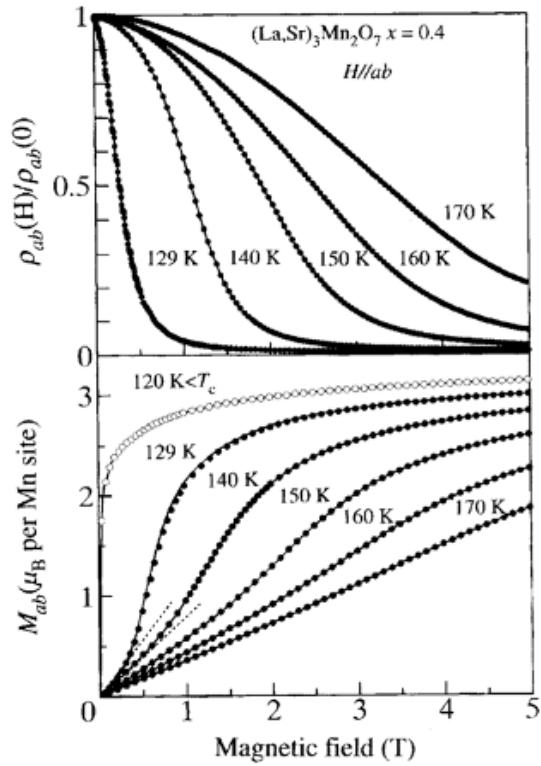


図5-7 (La,Sr)₃Mn₂O₇で見られた二重交換相互作用による巨大磁気抵抗の例[7]

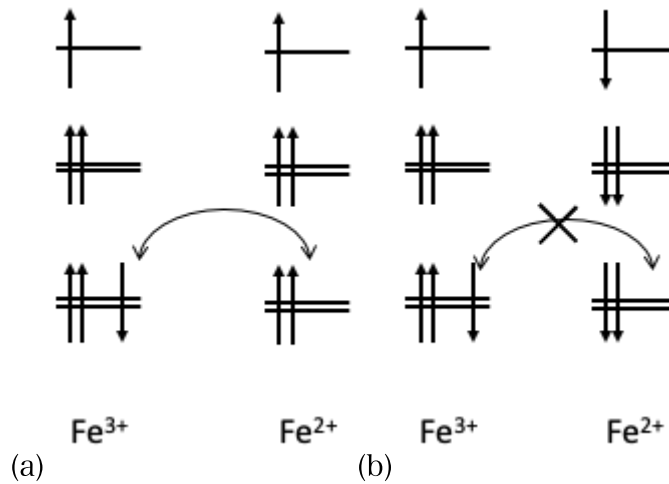


図5-8 磁場による電気抵抗の低下のメカニズム。(a)平行なスピンのFe²⁺とFe³⁺間では電子の飛び移りが可能となる。(b)反平行なスピンのFe²⁺とFe³⁺間では電子の飛び移りはできない。

5.4.2 誘電率の磁場変化と理論計算の比較

磁場によって ϵ_r が変化する理由を考える。 ϵ_r は電荷秩序ドメイン壁の動きを反映していると考えられている。つまり、単位体積あたりの分極の大きさが磁場によって変化すると考えられるので磁場と電気分極の関係について考える。この物質の電気分極と磁場の関係を探るために行われたモンテカルロ計算を説明する[11]。この計算では、Feイオンの電子間に作用するクーロン相互作用と交換相互作用がとり入れられた。

計算から、電荷の配列が2倍周期、3倍周期、4倍周期となる超格子構造が存在すること示された。これを図5-9に示す。この中で分極をもつ可能性があるのは3倍周期をもつ超格子構造である。3倍周期の構造はさらに3つの種類に分類できる。それは、 $CO_{1/3}$ と呼ばれる分極をもつ構造、 CO_A と呼ばれる分極を部分的にもつ構造、 CO_B と呼ばれる分極を持たない構造である。これらの構造は縮退している。これらの構造を図5-10(a)–(c)に示す。白丸と黒丸はそれぞれ Fe^{3+} と Fe^{2+} を示している。鉄イオンの数を N とすると、 CO_A と CO_B は電荷の並びの自由度があり状態数が $2^{\sqrt{N}}$ のオーダーとなる。一方、 $CO_{1/3}$ は電荷の並びの自由度がないため、状態数は CO_A と CO_B よりも小さい。なので、スピンを考慮しなければ、電荷秩序点以下でも電気分極は小さい値となる。

次に、スピンの自由度を考慮する。ネール温度以下での、 $CO_{1/3}$ の電荷とスピンの配置を図5-11に示す。矢印はスピンの向きを表しており、点線はスピンの向きが決まっていない箇所を示しており、部分秩序状態であることがわかる。向きの決まっていない Fe^{2+} の周囲に着目すると、同一平面には6つの Fe^{3+} が存在し、半分は上向きで、残り半分下向きである。向きが決まっていない Fe^{2+} が存在するのは、 Fe^{3+} と Fe^{2+} の交換相互作用が打ち消しあうサイトが存在するためである。向きの決まっていない Fe^{3+} が存在するのも同様の理由である。このように、 $CO_{1/3}$ はスピンの状態数が $2^{\frac{N}{3}}$ 個あり、これは CO_A や CO_B の電荷の状態数よりも大きい。このため、エントロピーの得のため、 $CO_{1/3}$ が支配的となる。これらの理由により、スピンを考慮しない場合にくらべ、考慮した場合のほうが単位体積あたりの分極の大きさが大きい。この状態で磁場を加えると部分秩序状態がこわれ、 $CO_{1/3}$ でのスピンの状態数が少なくなる。このとき、 CO_A や CO_B に対し $CO_{1/3}$ の存在比が小さくなり、単位体積あたりの電気

分極の大きさの減少が予想される。この様子を図5-12に示す。上の図の $N(q_{1/3})$ は電荷の相関関数であり、3倍周期構造に対応している。 $N(q_{1/3})$ が大きいほど、3倍周期構造が多く存在するという意味である。電荷の相関関数は次の式で表現される。

$$N(q) = \frac{1}{(2N)^2} \sum_{ij} \langle Q_i Q_j \rangle \exp(-iq(r_i - r_j)) \quad (5.9)$$

ここで Q_i は電荷、 q は電荷の周期、 r_i は位置、添字はイオンの番号を表している。図5-12の下の図は c_h 方向に対する分極の大きさを表しており、次の式で計算される。

$$p = \frac{1}{N} \left(\sum_i^u - \sum_i^l \right) Q_i \quad (5.10)$$

ここで、 u と l はWレイヤーの上側の三角格子と下側の三角格子を表している。図5-12の T_N はネール温度を示している。 T_N 以下では磁場を加えても3倍周期構造の存在量はほとんど変わらないが、分極の大きさが小さくなるのがわかる。これは $CO_{1/3}$ の存在が少なくなり、 CO_A と CO_B の存在が増えたためである。

図5-6(f)や図5-5(b)に示すように、インピーダンス分光測定から、ネール温度以下で ϵ_r は磁場による減少を示すことが分かった。実験で得られた磁場による ϵ_r の減少は、モンテカルロ計算の結果を支持することがわかった。ここまで述べたことを図5-13にまとめる。ネール温度以下で、 $LuFe_2O_4$ に磁場を加えると分極をもつ $CO_{1/3}$ の状態が少なくなるため、単位体積あたりの電気分極の大きさが小さくなる。このとき、 ϵ_r は電荷秩序ドメイン壁の動きを反映しているので磁場によって ϵ_r は小さくなる。

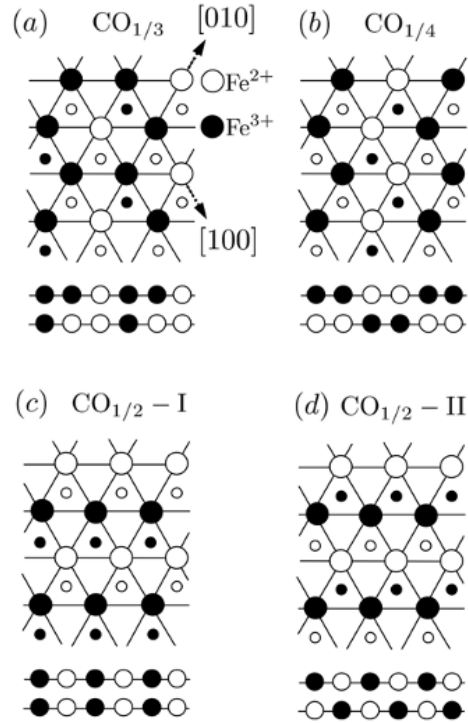


図5-9 モンテカルロ計算から計算された電荷の配置パターン[11]。

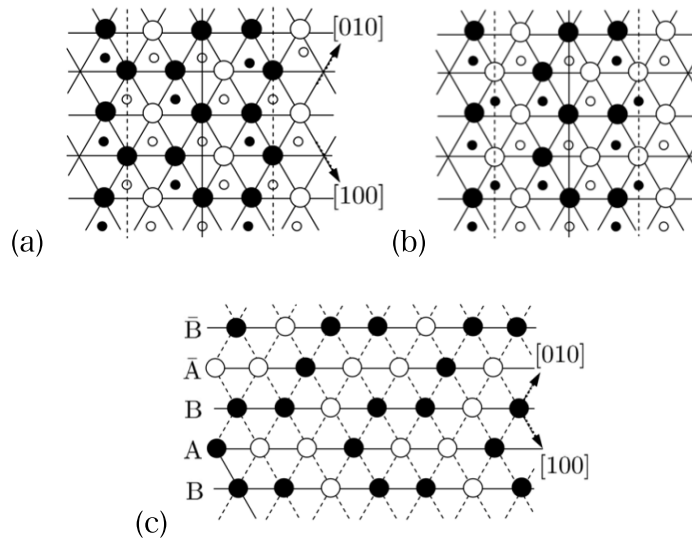


図5-10 三倍周期を満たす電荷配置のパターン[11]。(a) $CO_{1/3}$ と呼ばれる電気分極を持つ電荷配置。(b) CO_A と呼ばれる部分的に電気分極をもつ電荷配置。(c) CO_B と呼ばれる電気分極を持たない電荷配置。

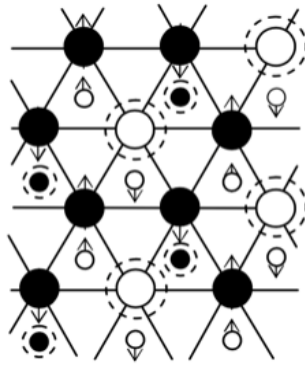


図5-11 外部磁場がないときの $\text{CO}_{1/3}$ 状態のスピンの配置を表現したもの[11]。破線でかこまれた部分はスピンの方向が一意に決まらない。

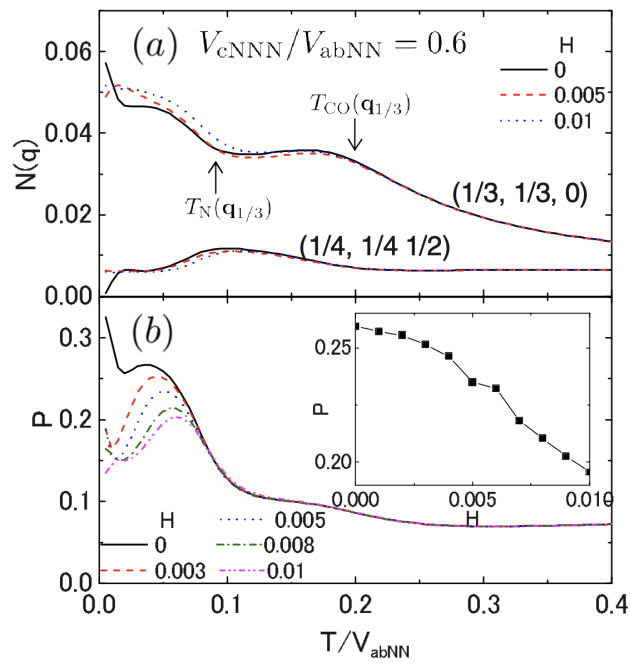


図5-12 様々な大きさの磁場を加えた時の電荷の相関関数と電気分極の大きさの温度変化[11]。





磁場	ドメインのイメージ	$\epsilon_r = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\Delta P}{\Delta E} + 1$
無	(a)  (b) 	大
有	(c)  (d) 	小

図5-13 磁場の有無と電気分極と誘電率のイメージ。

5.4.3 磁場変化速度の影響

図5-5の $\Delta\epsilon_r$ と $\Delta\sigma_\tau$ を見てみると、磁場を上げる時は0.20 Tで極値をもち、磁場を下げる時は0.05 Tのとき極値をもつ。この項では、この理由について考察する。LuFe₂O₄において、ネール温度付近では磁気的な応答が遅いことが報告されている[12]。すなわち、スピンの状態が平衡状態に向かう過程を反映している可能性が考えられる。この可能性について考察する。図5-5をみてみると、 $\Delta\epsilon_r$ が最小値(最大値)、 $\Delta\sigma_\tau$ が最大値(最小値)になるとき $\Delta\rho$ が大きく減少(増加)していることがわかる。本研究では、低周波から高周波に向けて周波数をスweepしている。ここで、測定中に ρ が徐々に減少または増加していくと仮定し、この変化量を ΔR とする。このとき、スペクトルの半値幅と面積がどのように変化するかを調べる。複素逆容量虚部のスペクトルを図5-14(a)(b)に示す。(a)のスペクトルは周波数とピーク位置で規格化されており、(b)は $\log(f)$ が-1から+1へスweepしている間に ΔR が10%と-10%の場合を示している。(b)を見てみると、 ΔR が負の場合はピークの位置が右側に移動しているように見える。見方を変えて、 ΔR を横軸、半値幅と面積を縦軸に表記したものを図5-15に示す。 ΔR が小さいほど半値幅と面積が増加することがわかる。第三章で述べたように、面積と ϵ_r は反比例の関係にある。また、半値幅と σ_τ の関係を計算したものを図5-16に表す。これらを踏まえると、 ΔR に対する $\Delta\epsilon_r$ と $\Delta\sigma_\tau$ の関係が計算できる。これを図5-17(a)に示す。

また、測定で得られた極値を目測で見積もった値を図5-17(b)に示す。これを見比べると、磁場が増加するときに $\Delta\varepsilon_r$ が最小値をもち $\Delta\sigma_\tau$ が最大値をもつ振る舞いは ΔR が6~8%減少する過程で説明できる。また磁場が減少する過程で $\Delta\varepsilon_r$ と $\Delta\sigma_\tau$ が極値をもつ振る舞いも同じように説明できる。測定時の磁場の变化速度は約0.04 T/min程度であり、これはスピンの配列が安定状態になる速度に比べ速いと考えられる。これを確かめるためには磁化の緩和過程を調べる必要がある。

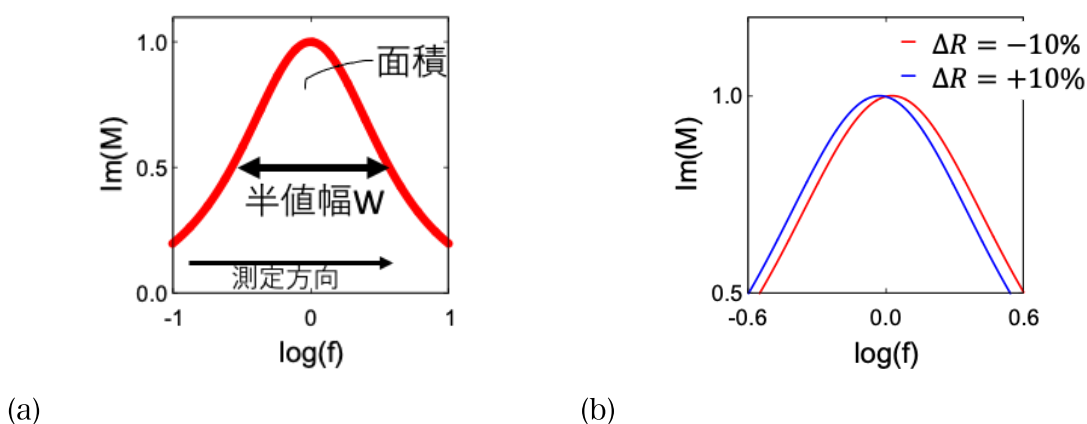


図5-14 (a)周波数とピークの高さで規格化された複素逆容量虚部のスペクトル。(b)電気抵抗が測定中に変化する際の複素逆容量虚部のスペクトル。

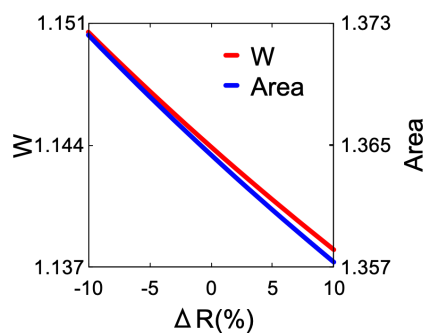


図5-15 測定中の電気抵抗の変化率に対する複素逆容量スペクトル虚部でのピークの半値幅と面積。

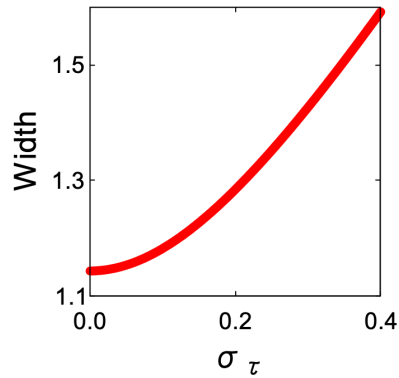


図5-16 複素逆容量スペクトル虚部の半値幅と緩和時間への分布幅の関係。

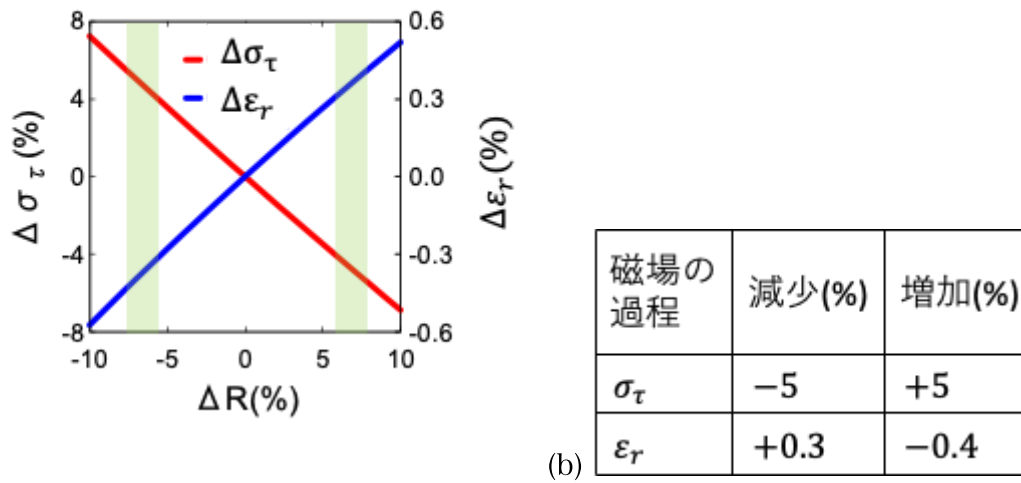


図5-17 (a)測定中の電気抵抗の変化率に対する緩和時間の分布幅と誘電率の変化率。(b)図5-5から目測で見積もった緩和時間の分布幅と誘電率のピークの高さ。

5.4.4 緩和時間分布幅の温度依存性と磁場依存性

図5-6をみると σ_τ は高温ほど値が小さくなっているのがわかる。この材料の電荷秩序点は320Kであり、温度が下がり電荷秩序が発達するにつれて電荷間の相互作用が不均質になっていることを意味する。これを確認するためには電荷秩序点付近のインピーダンススペクト

ルを調べる必要がある。また、磁場を印加しても σ_{τ} の温度依存性はあまり影響されないことがわかる。モンテカルロ計算からは $CO_{1/3}$ 、 CO_A 、 CO_B はほとんど縮退していると考えられている。磁場を加えたら $CO_{1/3}$ 、 CO_A 、 CO_B の割合は変化すると考えられるが σ_{τ} は変化していない。このことから σ_{τ} はスピンの配置には影響されない可能性があると考えられる。

5.5 まとめ

この章のまとめを述べる。磁場中において、 $LuFe_2O_4$ のインピーダンス分光測定を行った。緩和時間に対数正規分布を持たせた等価回路モデルを用いて複素逆容量スペクトルを解析し、磁場による巨視的な誘電率と電気抵抗率の変化を調べた。ネール温度以下では磁場によって誘電率が減少することが分かった。これは、以前に報告されたモンテカルロ計算と矛盾しない結果である。

参考文献

- [1] T. Kambe, Y. Fukada, J. Kano, T. Nagata, H. Okazaki, T. Yokoya, S. Wakimoto, K. Kakurai, and N. Ikeda, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 117602(2013).
- [2] S. Cao, J. Li, H. F. Tian, Y. B. Qin, L. J. Zeng, H. X. Yang, and J. Q. Lia, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 102102(2011).
- [3] T. Nagata, Y. Fukada, M. Kawai, J. Kano, T. Kambe, E. Dudzik, R. Feyerherm, P. E. Janolin, J. M. Kiat, and N. Ikeda, *Ferroelectrics*, **442**, 45(2013).
- [4] S. Cao, J. Li, Z. Wang, H. Tian, Y. Qin, L. Zeng, C. Ma, H. Yang, and J. Li, *Sci. rep.* **2**, 330(2012).
- [5] L. J. Zeng, H. X. Yang, Y. Zhang, H. F. Tian, C. Ma, Y. B. Qin, Y. G. Zhao, and J. Q. Li, *EPL*. **84**, 57011(2008).
- [6] M. Angst, *Phys. Status Solidi RRL* **7**, 383(2013).
- [7] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature* **380**, 141(1996).
- [8] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931(1994).
- [9] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, D. Kido, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103(1995).
- [10] M. Tanaka, N. Kimizuka, J. Akimitsu, S. Funahashi, and K. Siratori, *J. Magn. Mater.* **31**, 769(1983).
- [11] M. Naka, A. Nagano, and S. Ishihara, *Phys. Rev. B* **77**, 224441(2008).
- [12] F. Wang, J. Kim, Y.-J. Kim, and G. D. Gu, *Phys. Rev. B* **80**, 24419(2009).

第六章 Lu₂Fe₃O₇の測定内容、結果、考察

第二章でも述べたように、Lu₂Fe₃O₇の電気抵抗や誘電率の温度変化に関する報告はいくつかある。しかし、交流電気測定で得られる緩和周波数の分布解析や、それから求まる誘電率と電気抵抗率の分布という詳細な情報は報告されていなかった。そこで、Lu₂Fe₃O₇の単結晶のインピーダンスを測定し、緩和時間が対数正規分布した等価回路モデルを用いた解析を行った。このモデルを詳細に調べることにより、微視的な領域における電気抵抗率と誘電率の関係を提案し、電気的性質の緩和現象と履歴効果を見つけた。この章では、これらのことについて述べる。

6.1 測定内容

この節ではLu₂Fe₃O₇のインピーダンススペクトルの測定内容を述べる。

6.1.1 電極の選択

Lu₂Fe₃O₇本来の誘電率と抵抗率をインピーダンス分光測定により調べるためには、電極効果を分離する必要がある。電極効果の分離を評価するために、仕事関数の異なる二種類の金属を用いて150 Kでのインピーダンススペクトルを調べた。電極には、銀ペースト電極と金ペースト電極を用いた。図6-1に示すように、銀電極のほうが電極とバルクの緩和周波数が離れ、解析を容易にすることがわかった。このため銀電極を用いることとした。

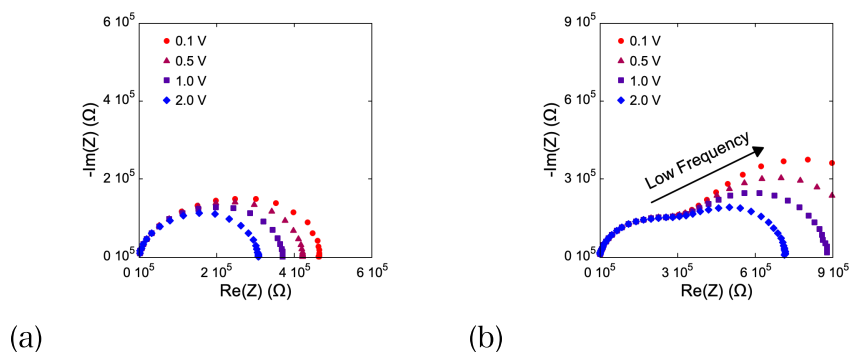


図6-1 Lu₂Fe₃O₇の(a)インピーダンススペクトルと(b)複素逆容量のナイキスト線図

6.1.2 印加電圧

インピーダンス分光測定は電流と電圧が非線形領域にあるところで測定する必要がある。 LuFe_2O_4 などでは非線形伝導が報告されており[1]–[4]、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ においても非線形伝導が観測される可能性がある。なので、この研究ではS/N比が悪くなく、かつ交流電場の振幅が低い条件で測定を行うこととした。実際に印加した交流電場は $0.1 \text{ V}_{\text{rms}}$ とした

6.1.3 測定の内容

第二章にも述べたとおり、非本質的である電極の効果のため、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 本来の電気的性質についての報告はない。この材料本来の電気的性質を調べるため、100 Kから200 Kの範囲において5 K間隔で $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ のインピーダンス分光測定を行った。

また、この材料は80 Kにおいて磁性がガラスの振る舞いをもつことが知られている。さらに、6.3節に述べるが、緩和時間分布を考慮した複素逆容量スペクトルの解析から、120 Kにおいて緩和時間分布の度合いが最も大きくなることが分かった。これは電荷間の相互作用が不均質になることを意味している。なので、この120 Kにおける電気的特性に興味を持たれる。これらの理由により、120 Kと80 Kに着目してこの材料の電気的性質を調べる実験を行った。測定の詳細は結果の項で述べる。

6.2 解析内容

この節では、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 本来の電気的な特性を評価するための解析の詳細と提案する等価回路モデルについて述べる。

6.2.1 複素逆容量解析

電極界面の影響が大きいため、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ のインピーダンススペクトルを解析することは難しい。このため、第三章に述べたように、インピーダンススペクトルを複素逆容量スペクトルに変換した。図6-2(a)に、通常のインピーダンススペクトルと、複素逆容量スペクトルを比較して示す。複素逆容量スペクトルでは100kHz付近に試料本来の信号に起因したスペ

クトルがはっきり見えるが、赤いインピーダンススペクトルでは、100Hz付近から始まる電極効果に起因した非本質由来の信号が重畳してしまうことがわかる。

さらに、電極効果という非本質由来の信号の影響を調べるためさまざまな大きさの交流印加電圧を加えた場合の、複素逆容量スペクトルを図6-2(b)に示す。交流電圧の振幅を変化させても100~10kHzの範囲はほとんど変化していないことがわかる。つまり、複素逆容量スペクトルを用いれば、試料本質の信号を捉えることができ、電極の効果をほとんど無視できることがわかる。

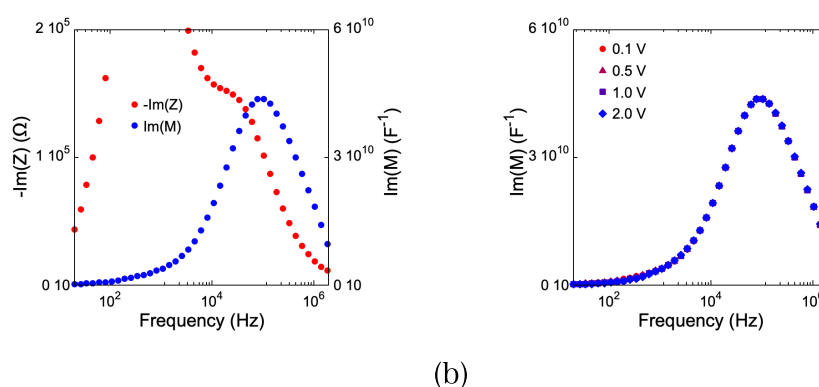


図6-2 (a)インピーダンススペクトルと複素逆容量スペクトルの比較。(b)さまざまな大きさの交流電場を加えたときの複素逆容量スペクトル

6.2.2 緩和時間の分布

図6-3には165 Kで得られた複素逆容量スペクトルを示す。バルクの信号はブロードなピークを示しており、緩和時間に分布を持たないRC並列回路では説明できない。また、式3-11で示す経験則ではピークより高周波側を説明できない。この経験則は緩和時間に分布がある場合のインピーダンススペクトルを表現するための便宜的な方法であり、多く用いられているが、物理的な意味が不明瞭であり、複素逆容量スペクトルを表現できないことがわかる。このことから、本研究では、図3-9に示す対数スケール上で正規分布の緩和時間分布を持つ等価回路を用いると複素逆容量スペクトルの周波数依存性を精確に表現できることが分かった。

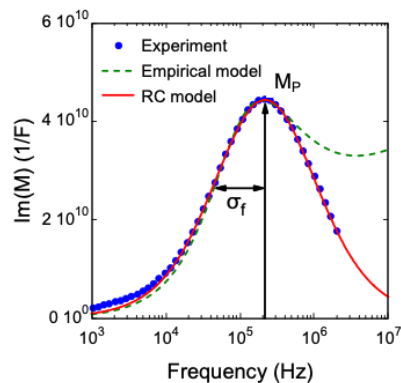


図6-3 165 Kにおける $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の複素逆容量スペクトル虚部。青丸は測定で得られたもの、緑の破線と赤い実線はそれぞれ経験的なモデルとRCモデル。

6.2.3 モデルの決定

6.2.1 では、複素逆容量解析により、試料の本質的な誘電応答を捉えられることを述べた。また6.2.2では、緩和時間分布は対数正規分布の緩和時間分布を持つ等価回路を用いると、複素逆容量スペクトルの周波数依存を精確に表現できることが分かった。

これらのことから本研究では、対数正規分布の緩和時間分布を持つ等価回路を用い、複素逆容量解析を用いて、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の誘電応答を調べた。

ここで等価回路における電気抵抗とキャパシタンスの分布について詳しく調べる。第三章で述べたように、緩和時間が対数正規分布に従う条件は抵抗とキャパシタンスの積が対数正規分布に従うことである。図3-9に示すRC並列回路が直列にたくさん繋がった等価回路を基に、この条件を満たす三つの等価回路を考える。

- ①Rモデル：電気抵抗のみが対数正規分布に従い、キャパシタンスが分布を持たないモデル。
- ②Cモデル：キャパシタンスのみが対数正規分布に従い、電気抵抗が分布を持たないモデル。

③RCモデル：電気抵抗とキャパシタンスがどちらも対数正規分布に従い、かつ j 番目のRC並列回路の抵抗とキャパシタンスが $R_j = AC_j$ の関係を満たすモデル。 A は全てのRC並列回路で同じ値をもつ。

分布の例を図6-4に示す。例えばRモデルの場合は電気抵抗とキャパシタンスの分布が(a)と(d)、Cモデルの場合は(b)と(c)、RCモデルの場合は(a)と(c)に対応する。ここで、常用対数スケールでの電気抵抗またはキャパシタンス分布においてピークに位置する電気抵抗とキャパシタンスをそれぞれ R_M 、 C_M と表記する。つまり、 R_M と C_M は、電気抵抗またはキャパシタンス分布において、最も多く存在する量を表す。以下では最頻値と表現する。また、電気抵抗またはキャパシタンスの分布関数のピークの幅を σ_R 、 σ_C とする。これらを用いると、電気抵抗とキャパシタンスの対数正規分布は次の式で表現できる。

$$g(\log R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_R} \exp\left(-\frac{(\log R - \log R_M)^2}{2\sigma_R^2}\right) \quad (6.1)$$

$$g(\log C) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_C} \exp\left(-\frac{(\log C - \log C_M)^2}{2\sigma_C^2}\right) \quad (6.2)$$

また、緩和時間の分布幅はRモデルの場合

$$\sigma_\tau = \sigma_R \quad (6.3)$$

Cモデルの場合は

$$\sigma_\tau = \sigma_C \quad (6.4)$$

RCモデルの場合は

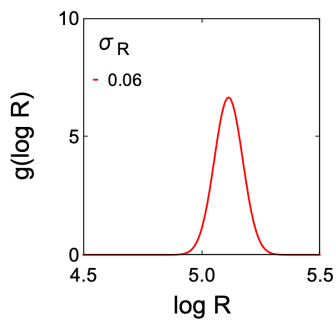
$$\sigma_\tau = \sigma_R + \sigma_C \quad (6.5)$$

となる。

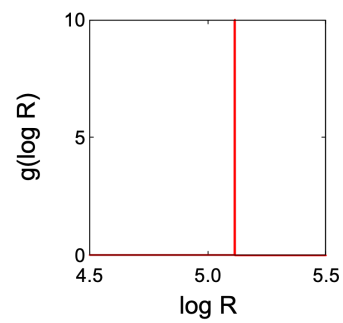
過去に報告された LuFe_2O_4 の誘電率は200 K以下でほぼ一定である[5]。このことから類推して200K以下において $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の誘電率もほぼ一定であると仮定する。なので C_M が一定であると仮定して、どのモデルが尤もらしいかを調べる。ここで注目すべきことは、常用対数スケールにおいて複素逆容量スペクトルのピークの幅 σ_f と高さ M_p は R_M に依存しないことで

ある。この詳細は付録Bに記載している。なお M_p と σ_f は、図6-3に示したようにそれぞれ、複素逆容量の虚数成分の最大値と、その分布関数の幅を周波数で表したものである。

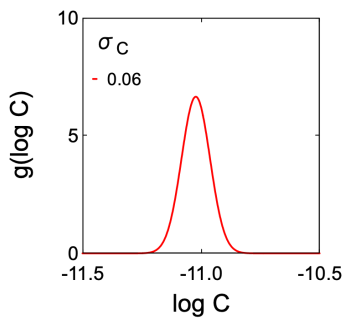
C_M が定数と仮定すると、 σ_f と M_p の関係は一意に決まる。Rモデル、Cモデル、RCモデルそれぞれの場合で計算されるさまざまな σ_τ での逆容量スペクトルを図6-5(a)–(c)に示す。各温度で得られた $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の複素逆容量スペクトル虚部を図6-5(d)に示す。また、これらの図から見積もられた σ_f と M_p の関係と各温度での測定から得られた σ_f と M_p の関係を図6-5(e)に示す。この解析では、図6-3に示すように、 σ_f の値は M_p が0.6倍となるときのピーク幅を見積もった。これは、電極の効果をなるべく小さく見積もるためである。この図からわかるように、実験から得られた σ_f と M_p の関係はRCモデルと一致することがわかる。この理由より、RCモデルを用いて $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の電気的特性を解析することとした。



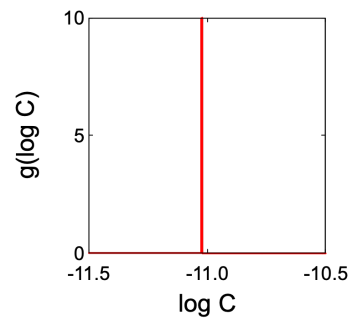
(a)



(b)



(c)



(d)

図6-4 電気抵抗とキャパシタンスの分布の例(a)電気抵抗が対数正規分布に従う場合。(b)電気抵抗が分布を持たない場合。(c)キャパシタンスが対数正規分布に従う場合。(d)キャパシタンスが分布を持たない場合。

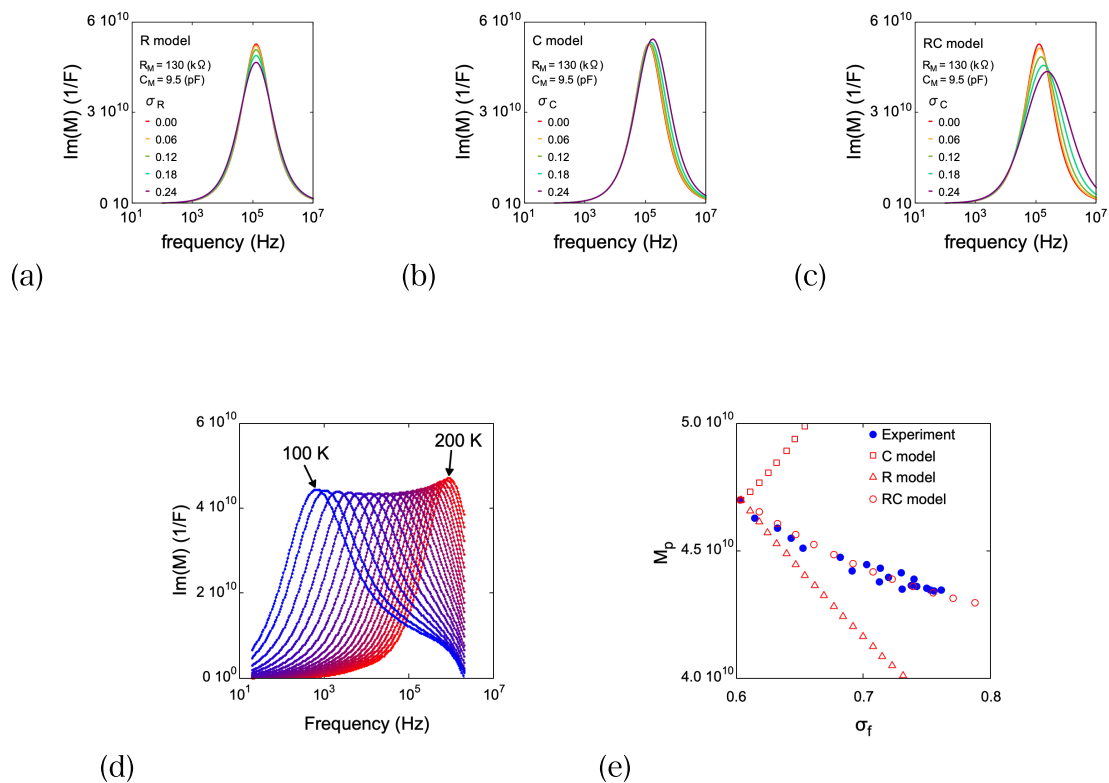


図6-5 (a)–(c)Rモデル、Cモデル、RCモデルから計算された複素逆容量スペクトル虚部。このとき C_M は一定とし、 σ_τ にさまざまな分布を持たせた例を示している。(d)各温度から得られた複素逆容量スペクトル虚部。(e)Rモデル、Cモデル、RCモデル、測定結果から見積もった σ_f と M_p の関係。

6.3 結果

この節では、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の電気抵抗率の最頻値、誘電率の最頻値、緩和時間の分布幅の温度依存性と緩和現象、温度履歴の効果について述べる。

6.3.1 温度依存性

まず、温度依存性について述べる。まず、さまざまな温度で得られた電気抵抗率の最頻値 ρ_M と誘電率の最頻値 ϵ_M と σ_T を図6-6に示す。電気抵抗率の最頻値 ρ_M と誘電率の最頻値 ϵ_M はRCモデルを用いた複素逆容量解析から得られた R_M と C_M を用いて次の式で表記される

$$\rho_M = \frac{SR_M}{d} \quad (6.6)$$

$$\epsilon_M = \frac{dC_M}{\epsilon_0 S} \quad (6.7)$$

ここで、 S と d はサンプルの面積と厚さを表し、 ϵ_0 は真空の誘電率を表す。

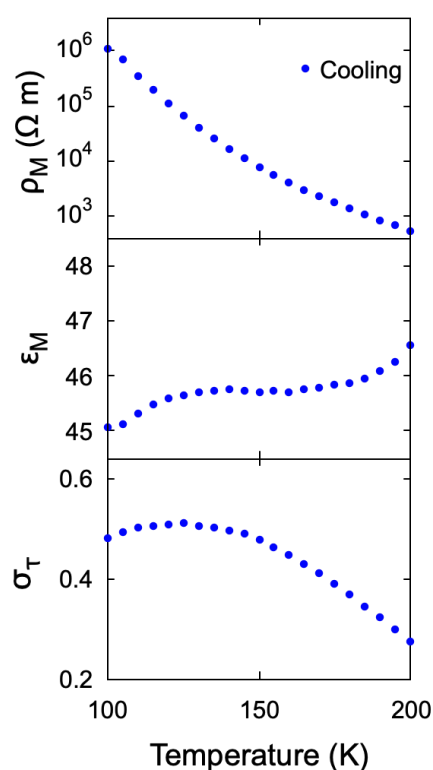


図6-6 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の ρ_M 、 ϵ_M 、 σ_T の温度依存性。

6.3.2 緩和過程と温度履歴

$\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ を室温から 120 K に変化させた直後の ρ_M 、 ϵ_M 、 σ_T の温度と時間依存性を図6-7に示す。まず、図6-7(a)の詳細を述べる。 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の温度を室温から 120 K に変化させた後に

温度を24時間維持する。さらに80 Kを経験させてから120 Kに戻す。さらに室温にしたのちに120 Kまで冷却する。この図は120 Kで得られた ρ_M 、 ϵ_M 、 σ_C である。

次に図6-7(b)について述べる。この図は室温から120 Kに温度を冷却してから12時間待ち、続いて110、100、90、80 Kの順に低温を経験させたあとに観測される120 Kでの ρ_M 、 ϵ_M 、 σ_C である。

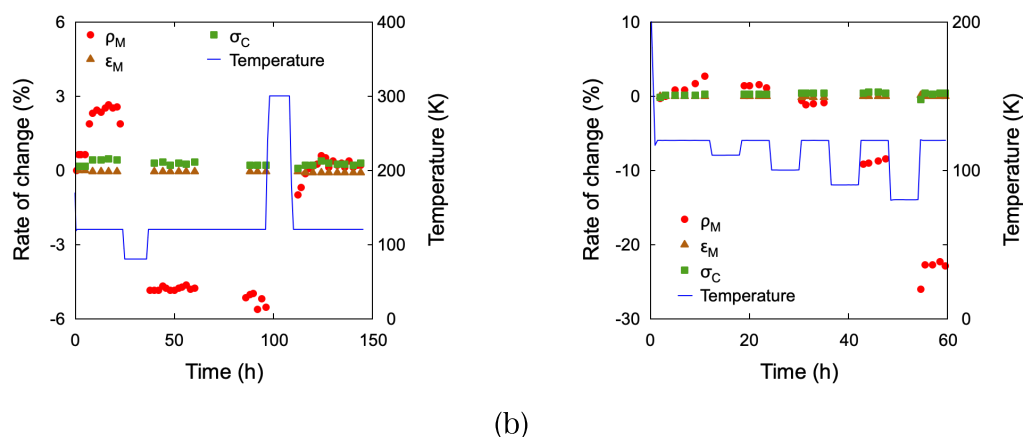


図6-7 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の ρ_M 、 ϵ_M 、 σ_C の経時変化と温度履歴。

6.4 考察

複素逆容量スペクトルを緩和時間が対数正規分布に従う等価回路で解析するにあたり、RCモデルが尤もらしいことをのべた。ここでは、RCモデルの物理的な意味を考察し、さらにこのモデルを用いて明らかとなった電気的性質の緩和過程と履歴効果について述べる。

6.4.1 電気抵抗率と誘電率の関係

$\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の複素逆容量スペクトルの温度変化はRCモデルで説明できることを前節で述べた。このことは、サンプル内において、電気抵抗率の高い領域は誘電率が高いことを意味する。以前の報告にもあるように、誘電率は電荷秩序ドメイン境界の動きを反映していると考えられる[6]。電気を流すためには、一時的に電荷秩序ドメインが壊れる必要がある。

スラストレーションの強い領域では、イオン間の有効的な相互作用が小さくなり、ドメイン境界ができるという理論計算が報告されている[7]。電気抵抗率のと誘電率の関係を説明

するために、この考えを参考にする。フラストレーションの強い領域では、電荷秩序ドメイン境界がトラップされやすいため動きが制限され、誘電率が低くなる。またこの領域では電荷秩序が壊れやすいため電気が流れやすくなる。逆に、フラストレーションの弱い領域では電荷秩序ドメインがトラップされにくく、ドメイン壁の動く範囲が大きいため誘電率が高くなる。このような領域では安定した電荷秩序が形成されるため電気が流れにくくなる。RCモデルを説明するために、このようなモデルが提案される。

このように、微視的な領域で誘電率と電気抵抗率が比例の関係にある性質は従来のイオン変位型の誘電体では知られていない。一方、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ でこの性質を示す理由は、誘電性と電気伝導はどちらも Fe^{2+} と Fe^{3+} の動きが担うからだと考えられる。

6.4.2 緩和過程

温度を下げた直後の緩和過程をみると、 ρ_M と σ_τ が増加しているが、 ϵ_M はほとんど変化していないことがわかる。 LuFe_2O_4 では磁場による電気抵抗の減少は二重交換相互作用で説明ができることを述べた。しかしながら $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ では二重交換相互作用が弱くなることが予測されるので、磁気ドメインの変化による ρ_M の変化は説明できない。このことから $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の緩和過程で見られる ρ_M の増加はWレイヤー間隔長さの変化が起きている可能性が考えられる。一方、電子の配置由来の誘電率はほとんどWレイヤー間隔長に影響されないと予想される。このため、緩和過程において ϵ_M が変化していないと考えられる。これを確かめるためには、格子定数の緩和過程を調べる必要がある。また、 σ_τ の増加はフラストレーションによる相互作用の空間的なばらつきが増加していることを示している。

6.4.3 履歴効果

$\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ を120 Kにセットし状態が安定するまで待つ。その後、80 Kを経てから120 Kに戻すと、 ρ_M がもとの状態に戻らない履歴効果を示すことが分かった。前項で述べたように、電気抵抗率の減少はWレイヤーの層間距離が短くなった可能性がある。つまり、この履

歴効果は80 Kで変化した格子の変位を120 Kでも引きずっているためだと考えられる。さらに、300 Kを12時間維持した後に120 Kに戻すと再び ρ_M と σ_T の緩和過程が見られた。これは、80 Kで変化した状態が室温でリセットされることを示している。これを確かめるためには格子定数の履歴効果を調べる必要がある。

6.5 まとめ

$\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の電気的な特性をインピーダンス分光を用いて調べた。また、この材料は緩和時間に分布があり、これはRC並列回路が直列にたくさん繋がった等価回路モデルで表現できることが分かった。

さらに、微視的な領域において、電気抵抗率と誘電率が比例の関係にあるモデルが実験結果とよく一致することが分かった。この材料では電子秩序ドメイン壁の動きの原因となる電子の動きが誘電率を反映し、電子が飛び移ることで電流が発生すると考えられる。すなわち、電子が一人二役を担うことが電気抵抗率と誘電率が比例の関係にある原因だと考察している。

また、電気抵抗率と緩和時間分布の度合いは120 Kで緩和現象を示し、120 Kにおいて、電気抵抗率は100 K以下を経験した履歴を持つことが分かった。これは、格子の変位が原因であると考察している。

本研究では、初めて $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ がもつ本質的な電気特性を解明した。微視的な電気抵抗と誘電率の関係や、緩和現象、低温を経験した履歴をもつ現象を発見したが、物理的なメカニズムに関しては多角的な検証が必要である。

参考文献

- [1] S. Cao, J. Li, H. F. Tian, Y. B. Qin, L. J. Zeng, H. X. Yang, and J. Q. Lia, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 102102(2011).
- [2] T. Nagata, Y. Fukada, M. Kawai, J. Kano, T. Kambe, E. Dudzik, R. Feyerherm, P. E. Janolin, J. M. Kiat, and N. Ikeda, *Ferroelectrics*, **442**, 45(2013).
- [3] S. Cao, J. Li, Z. Wang, H. Tian, Y. Qin, L. Zeng, C. Ma, H. Yang, and J. Li, *Sci. rep.* **2**, 330(2012).
- [4] L. J. Zeng, H. X. Yang, Y. Zhang, H. F. Tian, C. Ma, Y. B. Qin, Y. G. Zhao, and J. Q. Li, *EPL*. **84**, 57011(2008).
- [5] T. Kambe, Y. Fukada, J. Kano, T. Nagata, H. Okazaki, T. Yokoya, S. Wakimoto, K. Kakurai, and N. Ikeda, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 117602(2013).
- [6] N. Ikeda, K. Kohn, N. Myouga, E. Takahashi, H. Kitoh, and S. Takekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1526(2000).
- [7] S. Miyashita and E. Vincent, *Eur. Phys. J. B* **22**, 203(2001).

第七章 総括

インピーダンス分光測定と物理的に意味のある解析手法を用いて、これまでにはっきりと分かっていなかった $\text{LuFe}_2\text{O}_4(\text{LuFeO}_3)_n$ の電気的な性質を調べるのが本論文の目的であった。この論文の意味する電気的な性質とは、電気抵抗率、誘電率、交流電気測定で得られる緩和周波数、緩和時間、またそれらの分布のことである。

本論文は、磁性と誘電性の関連があると考えられている $\text{LuFe}_2\text{O}_4(\text{LuFeO}_3)_n$ を取り上げ、20~2MHzの周波数範囲で交流インピーダンス法を用いて、電気的性質の精密な評価を行った。この物質の交流電気測定においては複素逆容量の解析が有効であることを示し、今まで困難であった磁場による誘電率の微細な変化を初めて検出した。

インピーダンス分光測定は測定対象のキャパシタンスや電気抵抗を電極やバルクなどの成分ごとに分離して知ることができるので、電気的性質を調べるためにこの測定は有用である。そのため、さまざまな物質においてインピーダンススペクトルの解析結果について報告されている。しかしながら、緩和時間の分布を表現するため、ほとんどの研究で物理的な意味と直結しない経験的な等価回路を用いている。この経験的な等価回路は物理的な意味と直結しないため、正確な電気性質を知るためには別の解析方法を用いる必要がある。それゆえ、RC並列回路を直列にたくさん繋げ、それぞれのRC並列回路にそれぞれの緩和時間分布をもたせた物理的に意味のある等価回路を提案した。この等価回路を用いた解析によって、 $\text{LuFe}_2\text{O}_4(\text{LuFeO}_3)_n$ の電気的特性の正確な評価に成功した

$\text{LuFe}_2\text{O}_4(\text{LuFeO}_3)_n$ ではFeイオンの3d電子のスピンの配列と電荷配列が磁性と誘電性を決定づけていると考えられている。そのため、モンテカルロ計算から、磁場によるスピンの配列の変化が誘電率の減少をもたらすと考えられているが、実験的に正確な評価をすることが難しく、これまで、この現象は不明確なままであった。前段落で述べた解析を用いることで、 LuFe_2O_4 の誘電率が磁場によって減少することを明らかにした。

また、この材料の電気伝導と誘電率の起源はどちらもFeイオンの3d電子の動きであり、電気抵抗と誘電率の関係にも興味をもたれているが、これまで不明確であった。 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の複素逆容量スペクトルはRC並列回路内の電気抵抗とキャパシタンスが比例関係にある等

価回路モデルでうまく説明できることを発見した。これは、この物質を微視的にみると、電気抵抗が高い領域では誘電率が高くなることを示している。

$\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ において、電気的な性質を初めて報告した。この解析によって電気抵抗と電気的な不均質性が緩和過程を示し、電気抵抗が履歴効果を示すことを明らかにした。この理由については今のところよく分かっていない。この理由を明らかにするためには、インピーダンス分光測定だけでなく、格子定数の緩和現象や履歴効果も同時に調べるなど、さらなる多角的な検証が必要である

最後に、この研究の波及効果を述べる。一つ目は伝導性を伴う誘電体は、新しい誘電性を示す材料として近年研究が大幅に進展しているが、これらの誘電性や電気抵抗率、または不均質性の評価が可能となる。二つ目はインピーダンススペクトルの解析方法である。前にも述べたように、物理的に意味のある等価回路を用いた解析は、ほとんどの研究で用いられていない。例えば、セラミック材料の粒径分布や粒界の効果について詳細な情報を得ることができる可能性がある。また、不均質性を直感的に理解できるため、デバイスの評価においては性能や耐久性の向上のためのヒントを得られる可能性がある。本研究では、 $\text{LuFe}_2\text{O}_4(\text{LuFeO}_3)_n$ に対象を絞った研究を行ったが、ペロブスカイト型構造をもつ PbCrO_3 や幾何学的な電荷のフラストレーションを有する有機導体 $\theta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{RbZn(SCN)}_4$ 、 $\theta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{CsZn(SCN)}_4$ は電荷グラス状態となることが知られており、このような材料の電気的性質に関する新しい知見を提供すると考えられる。

謝辞

本研究はコロナ禍の時期と重なり、満足に実験ができないこともありましたが、その中でも多くの方に協力を頂きました。ここに謝意を述べます。

岡山大学の教職員である池田直氏、藤井達夫氏、狩野旬氏、船曳孝子氏、小原憲義氏には研究についての多大なる指導や援助をしていただきましたことを感謝します。また、池田研究室の先輩や後輩の皆様にも多くの協力をさせていただきましたことを感謝します。

日本物理学会において、本研究に関する議論をしていただきました誘電体分科の皆様には感謝を申し上げます。

$\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ に関する研究については原子力研究機構の吉井賢資氏よりサンプルの提供や研究の指導や援助をしていただきましたことを感謝します。また、 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ に関する研究に関してご指導と助言をいただきました東正樹氏、重松圭氏に感謝を申し上げます。

学位論文の審査をしていただき、また、助言を頂きました、安達裕人氏、野上由夫氏、横谷尚陸氏に感謝を申し上げます。

日常生活を送る上で必要なお金を稼ぐための仕事を与えてくれました、酸化鉄太陽電池技術組合の皆様、ハイドロヴィーナスの上田剛滋氏、比江島慎二氏、微分方程式の講義でTAとしてお世話になりました岡山県立大学の小椋清孝氏には多大なる感謝を申し上げます。

最後に、研究生活を応援していただいた両親に感謝します。

付録

A スペクトル解析の補足

第三章では、インピーダンススペクトルや複素逆容量スペクトルに物理的な意味をもたせつつ緩和時間に分布をもたせた等価回路を考えた。この考え方を述べる。

まず、サンプルが均質な場合を考える。実際にサンプルを測定する時のイメージを図A-1(a)に示す。このとき、電極の効果はないものとする。このときの等価回路は一つのRC並列回路で表現できる。この回路の電気抵抗とキャパシタンスは R 、 C とする。次に、図A-1(b)に示すように、仮想的にサンプルを厚さ方向に N 等分する。サンプル全体のインピーダンス Z を考えると、分割する前後でインピーダンスに変化はない。分割されたサンプルは N 個のRC並列回路が直列に繋がった等価回路で表現できる。一般的に、電気抵抗率 ρ と誘電率 ϵ_r はサンプルの厚さ d と面積 S に依存し、真空の誘電率 ϵ_0 を用いて次の式で表現される。

$$R = \frac{\rho d}{S} \quad (\text{A.1})$$

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (\text{A.2})$$

このため、分割されたサンプルの電気抵抗は $\frac{1}{N}$ になり、キャパシタンスは N 倍になることがわかる。このとき、分割された j 番目のサンプルのインピーダンスは次の式で表現される。

$$Z_j = \frac{\frac{R}{N}}{1 + i 2\pi f \left(\frac{R}{N}\right)(NC)} \quad (\text{A.3})$$

また、この式を変形すると

$$\begin{aligned} Z_j &= \frac{1}{N} \frac{R}{1 + i 2\pi f RC} \\ &= \frac{1}{N} Z \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

と表現できる。これは、 N 分割された中の一つのサンプルのインピーダンスは分割前のサンプルの $\frac{1}{N}$ 個分に相当することを示す。このように、 $\frac{1}{N}$ 個のサンプルが N 個ある様子を図A-3に示す。

ここまでは、サンプルが均質な場合を考えた。次に、サンプルが不均質で緩和時間に分布がある場合を図A-3に示す様子を用いて考える。このとき、電気抵抗やキャパシタンスはそ

それぞれのサンプルでそれぞれの値をもつので、系全体のインピーダンスは次の式で表現できる。

$$Z = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N Z_j \quad (\text{A.5})$$

電気抵抗が $r \sim r + \Delta c$ の範囲にあり、キャパシタンスが $c \sim c + \Delta c$ の範囲にあるRC並列回路の数を $W(r, c)$ し、このときのインピーダンスを $z(r, c)$ と表記すると、和の取り方は次のように表現できる

$$Z = \sum_{r,c} \frac{1}{N} w(r, c) z(r, c) \quad (\text{A.6})$$

このとき

$$z(r, c) = \frac{r}{1 + i2\pi frc} \quad (\text{A.7})$$

である。

また、話を簡単にするために、RC並列回路の緩和時間の値が決まればRC並列回路のインピーダンスの値がただ一つ定まると仮定し、緩和時間 $\tau \sim \tau + \Delta\tau$ の間にあるRC並列回路の数を $W(\tau)$ 、インピーダンスを $z(\tau)$ とすると和の取り方を次の式で表現できる。

$$Z = \sum_{\tau} \frac{1}{N} W(\tau) z(\tau) \quad (\text{A.8})$$

τ の分布関数 $g(\tau)$ を用いると

$$Z = \sum_{\tau} g(\tau) \Delta\tau z(\tau) \quad (\text{A.9})$$

となる。さらに、並列回路の電気抵抗とキャパシタンスが τ の関数 $r(\tau)$ と $c(\tau)$ として表現できるならば、等価回路全体の電気抵抗 R とキャパシタンス C は次の式で表現できる。

$$R = \sum_{\tau} g(\tau) \Delta\tau r(\tau) \quad (\text{A.10})$$

$$C = 1 / \left(\sum_{\tau} g(\tau) \Delta\tau \frac{1}{c(\tau)} \right) \quad (\text{A.11})$$

式(A.9)(A.10)(A.11)の具体的な計算をするためには τ を決定づける電気抵抗とキャパシタンスの分布の形を考慮する必要がある。式(A.9)の和の表現は次の式で示すように積分で表現できる。

$$Z = \int g(\tau)z(\tau) d\tau \quad (\text{A.12})$$

これは第三章で述べた式と同じである。

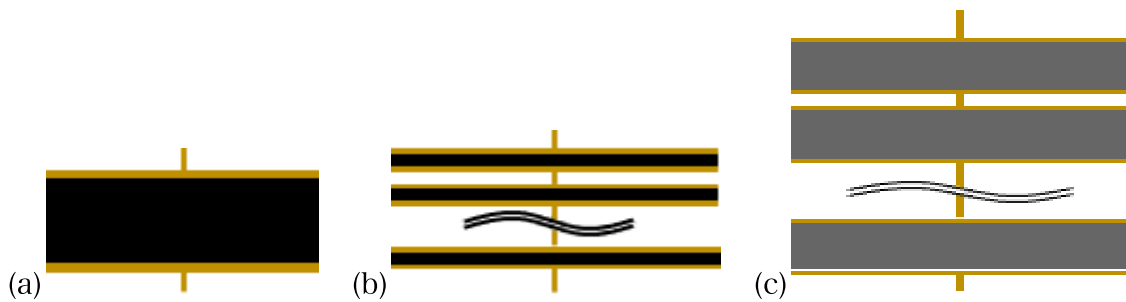
また、式(3.11)の関係式から、物理的な意味を持つ緩和時間の分布を考慮した複素逆容量は

$$M = \sum_{\tau} i2\pi f g(\tau)\Delta\tau z(\tau) \quad (\text{A.13})$$

$$\text{Re}(M) = \sum_{\tau} 2\pi f g(\tau)\Delta\tau \text{Im}(z(\tau)) \quad (\text{A.14})$$

$$\text{Im}(M) = \sum_{\tau} 2\pi f g(\tau)\Delta\tau \text{Re}(z(\tau)) \quad (\text{A.15})$$

で表現できる。本研究ではこの式を用いて等価回路の複素逆容量の数値計算を行った。



図A-1

B 複素逆容量スペクトルの特徴

本研究では、RC並列回路を基にした等価回路をもちいて複素逆容量スペクトルを解析した。複素逆容量スペクトルの特徴をインピーダンススペクトルと比較しながら説明する。複素誘電率の逆数をモジュラスとよび、これを用いた解析は多く存在するが、本質的には複素逆容量と同じである。モジュラス m と複素逆容量 M の関係は次の式で表現される

$$M = m \frac{d}{S\epsilon_0} \quad (\text{A.12})$$

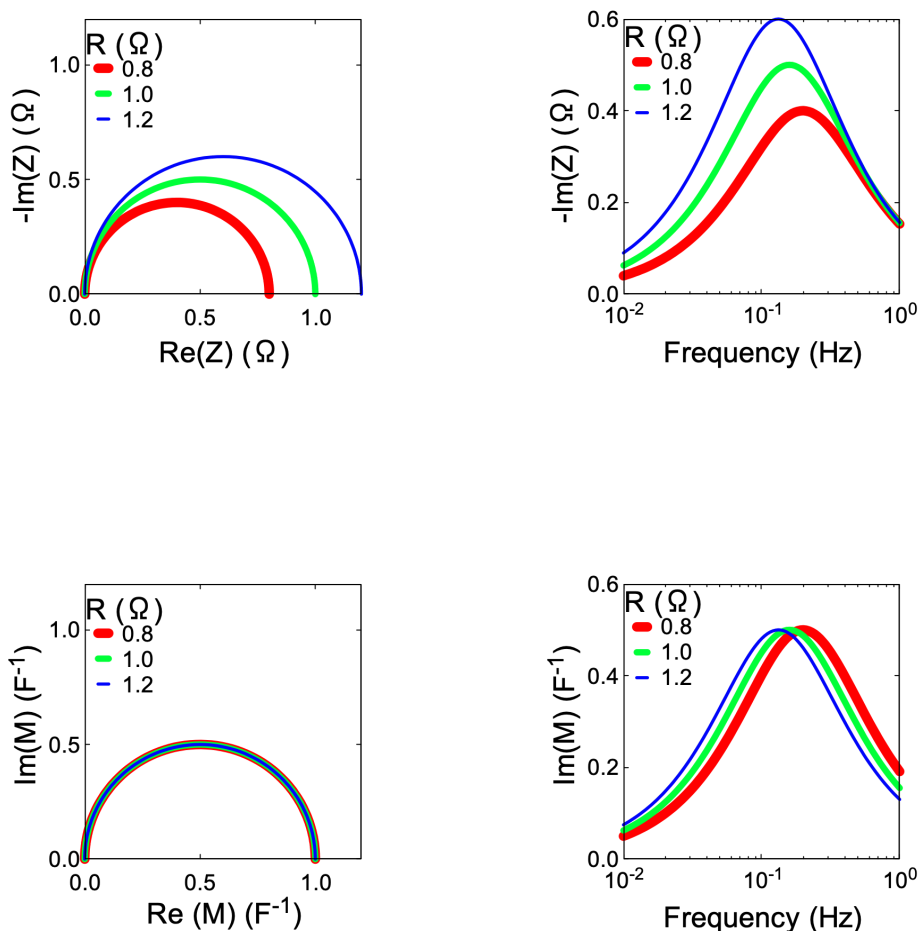
ここで、 d 、 S は測定対象の厚みと面積であり、 ϵ_0 は真空の誘電率である。本論文では複素逆容量を解析に用いたので、複素逆容量スペクトルについて説明する。

B.1 RC並列回路のインピーダンスと複素逆容量のパラメータ依存性

まず、緩和時間に分布がない場合を考える。RC並列回路を構成する電気抵抗とキャパシタンスが変化した時に、インピーダンスと複素逆容量スペクトルにどのような変化をもたらすのかを述べる。

B.1.1 RC並列回路と抵抗成分の関係

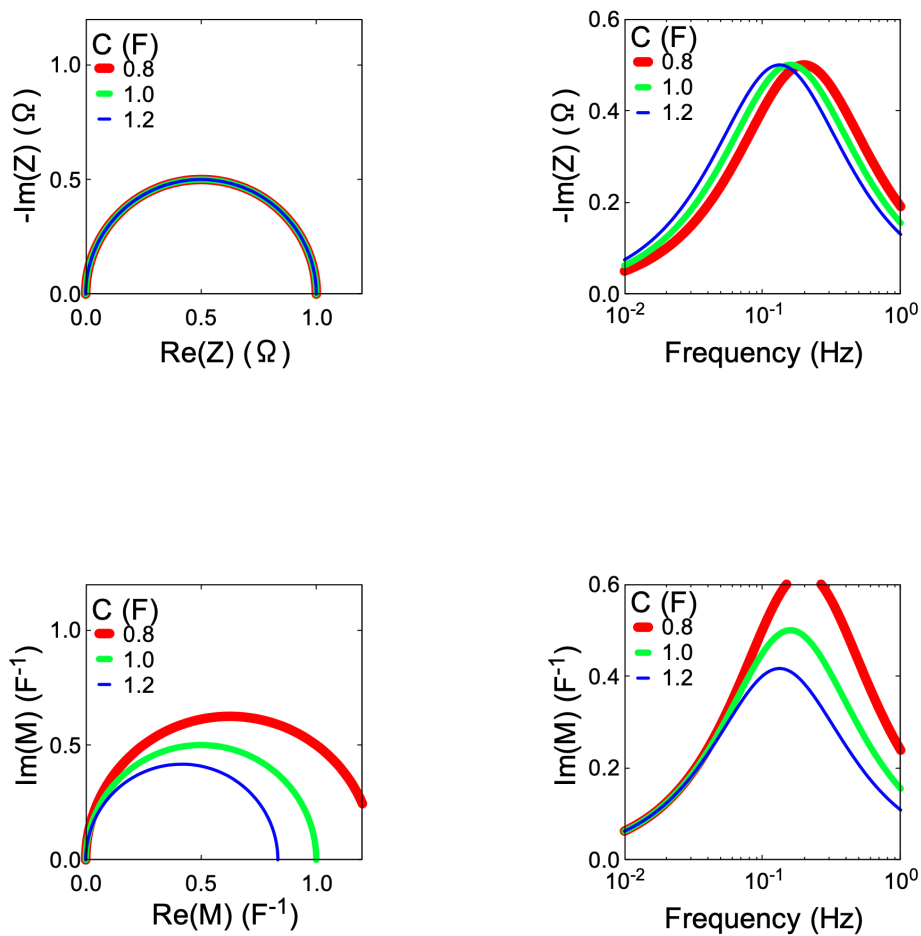
RC並列回路において抵抗成分が変化した時のインピーダンススペクトルと逆容量スペクトルを比較する。インピーダンススペクトルのナイキスト線図の直径は電気抵抗の大きさに一致する。緩和時間と抵抗の関係から電気抵抗が大きいほど緩和周波数が小さくなることがわかる。一方、複素逆容量のナイキスト線図は電気抵抗の大きさに影響されない。また、虚部と周波数の関係から電気抵抗が大きいほど緩和周波数が小さくなることがわかる。



図B-1 RC並列回路において、電気抵抗の値とインピーダンスと複素逆容量スペクトルの関係

B.1.2 RC並列回路と抵抗成分の関係

RC並列回路において、キャパシタンスが増加した場合を考える。このとき、インピーダンスのナイキスト線図に変化は見られないが緩和周波数が低くなることがわかる。一方、複素逆容量スペクトルの直径は小さくなり、緩和周波数が低くなることがわかる。



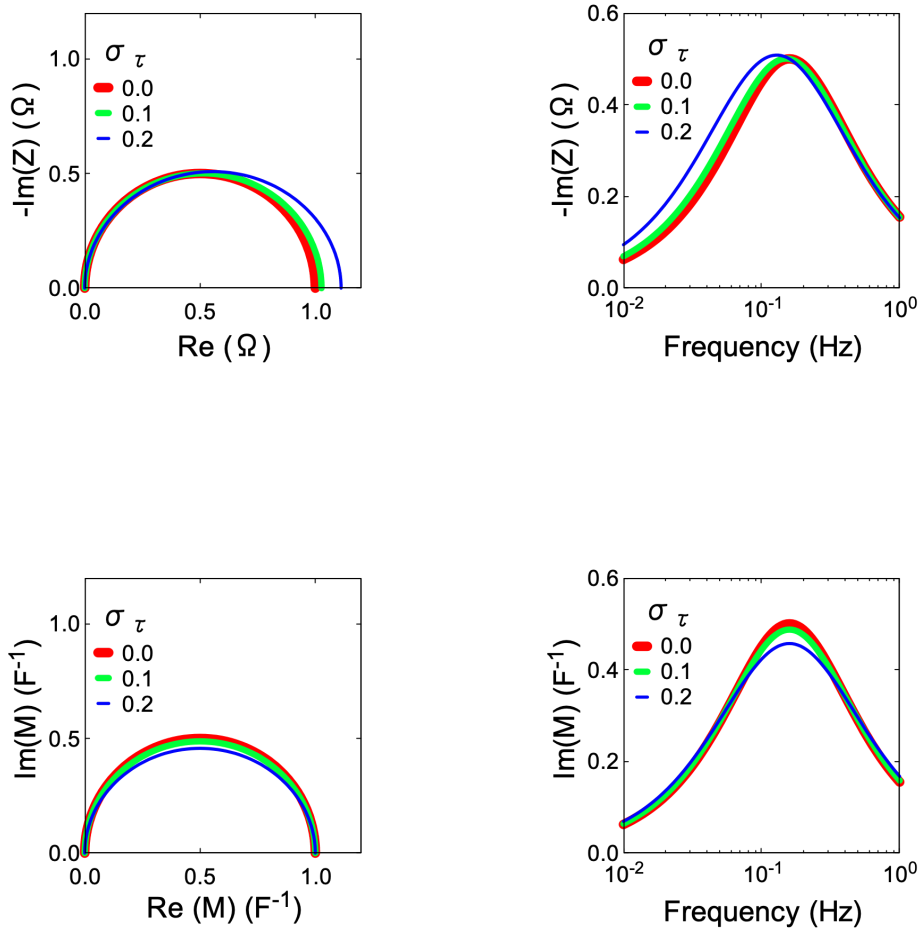
図B-2 RC並列回路において、キャパシタンスの値とインピーダンスと複素逆容量スペクトルの関係

B.2 緩和時間が対数正規分布に従う等価回路の緩和時間分布幅依存性

本研究では緩和時間が対数正規分布に従うことを表現するために、RC並列回路がたくさん繋がった等価回路を考えた。緩和時間に大数正規分布をもたせるためにはいくつかの方法があるが、ここでは例として、本編でも取り上げたRモデル、Cモデル、RCモデルについて述べる。Rモデルは、抵抗成分が対数正規分布に従い、キャパシタンスが均一であるモデルである。Cモデルは抵抗成分が均一であり、キャパシタンスが対数正規分布に従うモデルである。RCモデルは抵抗とキャパシタンスがどちらも対数正規分布に従い、かつ抵抗とキャパシタンスが比例の関係にあるモデルである。これらのモデルにおいて緩和時間の分布幅 σ_τ が変化した時のインピーダンスと複素逆容量スペクトルを比較し、それぞれの特徴を説明する。

B.2.1 Rモデルの緩和時間分布幅

Rモデルの場合、緩和時間の分布幅を変えるということは、抵抗の分布幅を変えることと同じである。図B-3には、緩和時間の分布幅を変えた時のスペクトルの変化を示す。インピーダンスのナイキスト線図をみると、緩和時間の分布幅が増えると縦方向に少し大きくなり、横方向に大きく広がるのがわかる。インピーダンス虚部のスペクトルでは、ピーク的位置が低周波数側に移動しているのがわかる。この理由は大きな抵抗成分を大きく反映しているためである。複素逆容量のナイキスト線図をみると、緩和時間の分布幅の増加とともに、縦方向のみ小さくなるのがわかる。また複素逆容量虚部のスペクトルでは、ピークの周波数は変わらないが、縦方向に潰れているのがわかる。これは、Rモデル全体としてのキャパシタンスは電気抵抗の分布幅に依存しないためである。

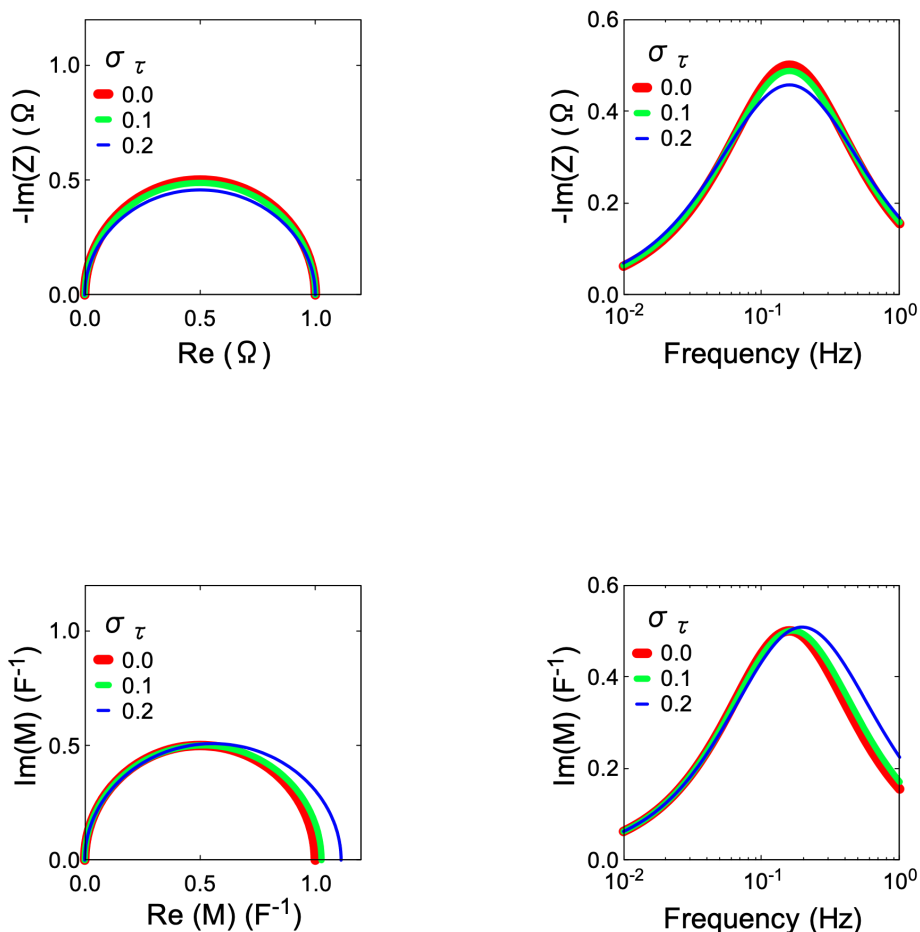


図B-3 Rモデルにおいて、緩和時間の分布幅が変わった時のインピーダンスと複素逆容量スペクトルの関係

B.2.2 Cモデルの緩和時間分布幅

Cモデルの場合、緩和時間の分布幅を変えるということは、キャパシタンスの分布幅を変えることと同じである。図B-4には、緩和時間の分布幅を変えた時のスペクトルの変化を示す。インピーダンスのナイキスト線図をみると、緩和時間の分布幅が増えると縦方向に潰れることがわかる。インピーダンス虚部のスペクトルでは、ピークの周波数は変わらないことがわかる。緩和時間の分布はCモデル全体の電気抵抗に影響を及ぼさないためである。一方、複素逆容量スペクトルのナイキスト線図は縦方向に少し、横方向に大きく変化してお

り、虚部スペクトルでは周波数が増加していることがわかる。これは小さなキャパシタンスの成分を大きく反映するためである。

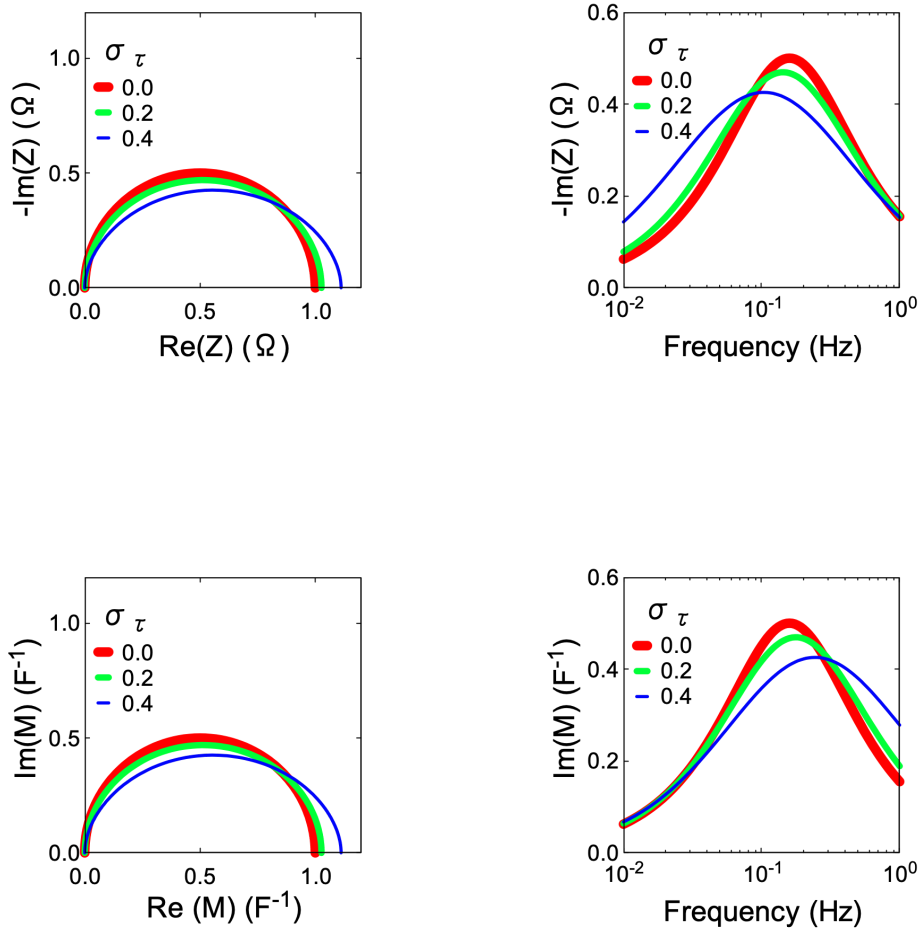


図B-4 Cモデルにおいて、緩和時間の分布幅が変わった時のインピーダンスと複素逆容量スペクトルの関係

B.2.2 RCモデルの緩和時間分布幅

RCモデルの場合、緩和時間が対数正規分布に従うということは電気抵抗とキャパシタンスの両方が対数正規分布に従うということである。図B-5には緩和時間の分布幅が変化した場合のスペクトルの様子を示す。緩和時間が増加するとインピーダンスのナイキスト線図と複素逆容量スペクトルのナイキスト線図は縦方向に潰れ、横方向に広がるのがわかる。また、インピーダンス虚部のピーク周波数は下がり、複素逆容量虚部のピーク周波数は増加してい

ることがわかる。このようなスペクトルの変化は、緩和時間の分布が増えた時、大きな抵抗成分と小さなキャパシタンス成分を大きく反映するためである。実際に緩和時間に分布のあると、複素逆容量のピーク周波数はインピーダンスのピーク周波数よりも大きくなる。



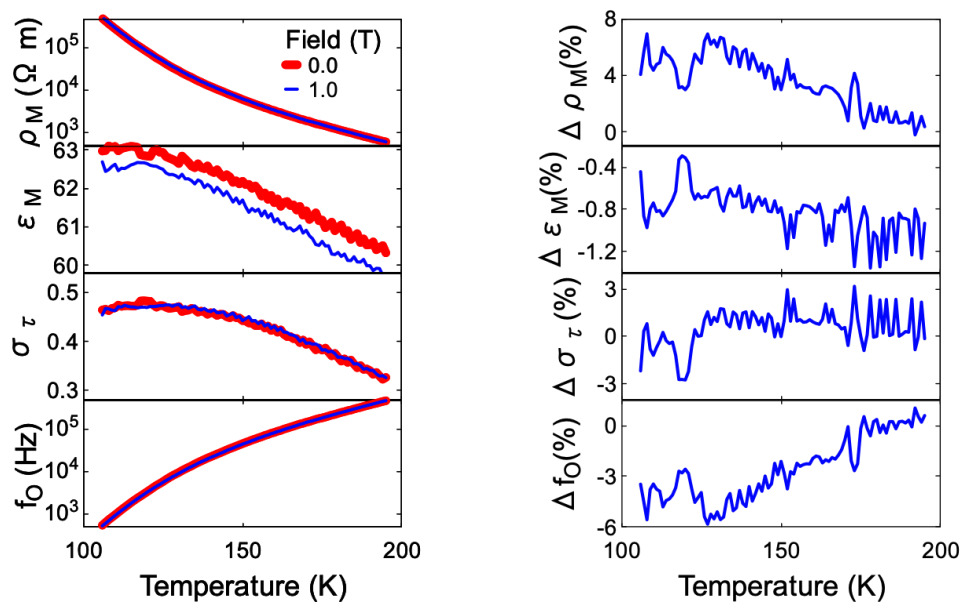
図B-5 RCモデルにおいて、緩和時間の分布幅が変わった時のインピーダンスと複素逆容量スペクトルの関係

C Lu₂Fe₃O₇の磁場効果

ここではLu₂Fe₃O₇の磁場効果について述べる。第6章と同様に、Lu₂Fe₃O₇の磁場依存性はRCモデルで解析した。つまり、求めたパラメータは、電気抵抗率の最頻値、誘電率の最頻値、緩和時間の分布幅、緩和周波数である、0 Tと1 Tのそれぞれの場合における各パラメータを図C-1(a)に示す。またC-1(b)に示すのはゼロ磁場を基準とし、1 Tの磁場を加えた時の各パラメータの変化率である。図C-1に示すように緩和時間の分布幅は磁場によってほとんど変化していない。そのため、電気抵抗率や誘電率の巨視的な値の磁場効果と最頻値の磁場効果は似た振る舞いとなる。

まずは、磁場と電気抵抗の関係について述べる。LuFe₂O₄の場合、ネール温度以下で磁場によって電気抵抗が下がる巨大磁気抵抗効果が観測され、これを説明するために二重交換相互作用に関連したモデルを提案した。二重交換相互作用とは混合原子価の材料で見られ、運動エネルギーが得をするため、価数の異なるイオンのスピンの平行になるという作用である。この考えで、LuFe₂O₄の巨大磁気抵抗が説明できると考えられる[1]。一方、Lu₂Fe₃O₇の場合では、LuFe₂O₄と異なりWレイヤー間にVレイヤーが挟まれた形である[2]。そのため、Wレイヤー間の二重交換相互作用は弱くなると考えられる。これを調べるため、Lu₂Fe₃O₇の電気抵抗の磁場依存性をLuFe₂O₄と比較する。温度によっても異なるが、LuFe₂O₄では磁場によって電気抵抗が最大30%も下がることが示された。一方、Lu₂Fe₃O₇の場合は4から6%電気抵抗が増加することが判明した。第6章でも述べたように、Lu₂Fe₃O₇の電気抵抗率はこれまでに経験した温度の影響を受けることが分かった。これを履歴効果とよぶことにする。磁場による電気抵抗の効果をより正確に調べるには履歴効果を理解する必要があるが、Lu₂Fe₃O₇の電気抵抗が磁場によって減少しないことは、LuFe₂O₄が示す巨大磁気抵抗は二重交換相互作用の考えで説明できることを支持する。

次に誘電率の磁場効果について考える。モンテカルロ計算によれば、誘電率の磁場変化はWレイヤー内の電荷とスピンの配置が重要であると述べている。つまり、LuFe₂O₄で観測された磁場による誘電率の減少はLu₂Fe₃O₇でも期待できる。実際に調べてみると誘電率は磁場によって0.4から1.2%程度減少することが分かった。これはモンテカルロ計算から予測される磁場効果を支持する[3]。



図C-1 Lu₂Fe₃O₇の磁場効果。(a)電気抵抗率の最頻値、誘電率の最頻値、緩和時間の分布幅、緩和周波数の温度変化を示す。赤い線と青い線は、それぞれ0と1 Tを加えた場合を示している。(b) 0 Tの時のパラメータを基準とし、1 Tの磁場を加えたときのパラメータの変化率。

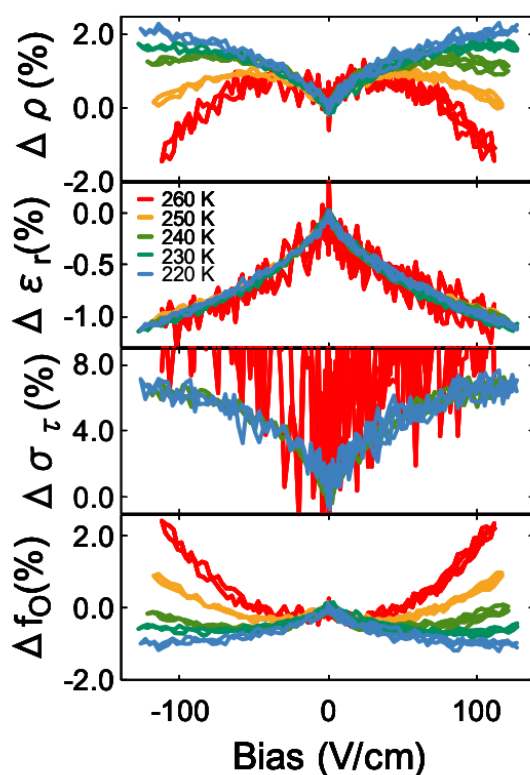
D LuFe₂O₄のバイアス効果

本研究ではLuFe₂O₄の磁場効果について調べた。磁場による誘電率の変化は電子配置の変化を反映していると考えられる。同様に、電場も電子の配置に影響を与えられ、電場による電氣的性質の変化が期待される。実際にバイアス電圧を加えたときの誘電率や電気抵抗の変化や非線形伝導が報告されている[4]。この材料は電気抵抗率が低いため電場を加えると電流が流れてしまう。なので、誘電率や電気抵抗の変化は電流の効果なのか電場の効果なのかを区別して議論することが困難である。ここでは、本研究で開発した解析手法を用いて、LuFe₂O₄のc_h軸方向に電場を印加した時の巨視的な電気抵抗、巨視的な誘電率、緩和時間の分布幅、緩和周波数の変化を述べる。インピーダンス測定のために加えた交流電場は1.7 V_{rms}/cmである。各温度でのバイアス効果を図D-1に示す。260 Kでは電場を加えると、50 V/cmあたりで電気抵抗が最大値になり、それ以上の大きさのバイアス電場を加えると電気抵抗は減少する。温度が下がると電気抵抗のピーク位置はより高電圧側にシフトす

る様子がわかる。過去の非線形伝導の報告では、電流を流すと電気抵抗が減少した[4]。本研究では電場もしくは電流が小さい領域を調べており、この範囲では電気抵抗率が大きくなる領域があることが分かった。

誘電率は電場を印加すると減少することが分かった。強誘電体において誘電率はヒステリシスループの傾きを見ていると考えられる。つまり、巨視的な電気分極が飽和値に近づくほど誘電率が減少するのは妥当な振る舞いである[5]。また、この振る舞いは温度が変化しても同じ曲線を描く。

緩和時間の分布幅はバイアス電場によって増加することが判明した。これは、 LuFe_2O_4 がバイアス電場によって不均質になることを示しているが、この理由は現段階ではわからない。また、誘電率同様に、温度が変化しても同じ曲線を描く。260 Kでは、データ点数が少なかったためにばらつきが大きくなっていることに注意する。

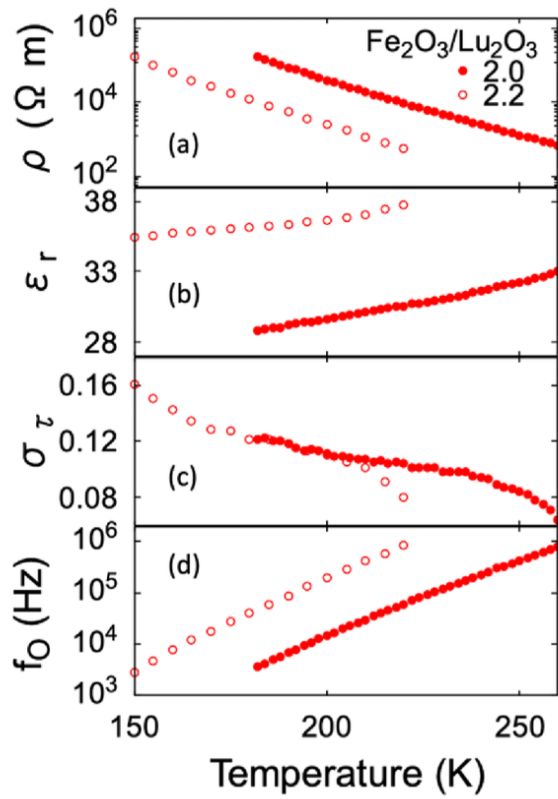


図D-1 LuFe_2O_4 の c_h 軸方向にバイアス電場を加えた時の c_h 軸方向の電気抵抗率、誘電率、緩和時間の分布幅、緩和周波数の変化率。

E 作成条件によるサンプルの違い

サンプルの作成条件と電気的性質の関係について述べる。今回の研究ではFZ法でサンプルを作成した。この方法では原料を一時的に溶かすが、この溶融領域が広いとイオンの欠損量が多くなる。例えば、 NiAl_2O_4 と NdFeO_3 それぞれの育成においてNiとFeが蒸発し欠損することが報告されている[6][7]。また、溶融領域を狭くするためにネオンランプや赤外線レーザーを用いたFZ法が確立されている。

今回の研究では、溶融領域の広いハロゲンランプを用いたためイオンの欠損が起こることが予想される。原料には Lu_2O_3 と Fe_2O_3 を用いるが、結晶作成時にFeがLuよりも多く蒸発し、Fe欠損が起こることが予想される。 YbFe_2O_4 においては単結晶サンプルを化学量論比に近づけるために原料に仕込む Fe_2O_3 の量を10%増やす方法が報告されている[8]。しかしながら、この方法で作成されたサンプルの電気抵抗率は、化学量論比で混ぜ合わされた原料から作成されたサンプルよりも10倍程度低くなることが分かった。その一方で誘電率の大きさは電気抵抗率に比べ大きな違いはない。そのため、 Fe_2O_3 を多めに仕込んだサンプルの緩和周波数は高くなり、本研究の測定環境ではネール温度付近の電気的性質の評価が困難となる。この様子を図D-1に示す。そのため本研究では Lu_2O_3 と Fe_2O_3 を1:2の化学量論比で混ぜ合わせた原料から育成された単結晶を用いた。電子の配置由来の電気磁気効果を、より正確に理解するためには、イオン欠損がより少ないサンプルの評価が有用である。



図E-1 原料比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Lu}_2\text{O}_3$ が2.0と2.2のときの LuFe_2O_4 の電気抵抗率、誘電率、緩和時間分布の幅、緩和周波数。

参考文献

- [1] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature*, **380**, 141(1996).
- [2] M. Tanaka, N. Kimizuka, J. Akimitsu, S. Funahashi, and K. Siratori, *J. Magn. Magn. Mater.* **31**, 769(1983).
- [3] M. Naka, A. Nagano, and S. Ishihara, *Phys. Rev. B* **77**, 224441(2008).
- [4] T. Nagata, Y. Fukada, M. Kawai, J. Kano, T. Kambe, E. Dudzik, R. Feyerherm, P. E. Janolin, J. M. Kiat, and N. Ikeda, *Ferroelectrics*, **442**, 45(2013).
- [5] X. Y. Wei, *Phys. Rev. B* **72**, 134104(2005).
- [6] R. Subramanian, M. Higuchi, and R. Dieckman, *J. Cryst. Growth* **143**, 311(1994).
- [7] Y. Wang, S. Cao, M. Shao, S. Yuan, B. Kang, J. Zhang, A. Wu, and J. Xu, *J. Cryst. Growth* **318**, 927(2011).
- [8] K. Fujiwara, M. Miyajima, M. Fukunaga, J. Kano, H. Kobayashi, and N. Ikeda, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **41**, 139 (2016).