

称号及び氏名 博士（理学） 松尾 祥史

学位授与の日付 平成 22 年 3 月 31 日

論文名 「層状鉄酸化物誘電体における磁気・誘電特性と電荷秩序現象  
(Magnetic/dielectric properties and charge ordering phenomena in  
iron-based dielectric materials)」

論文審査委員 主査 森 茂生  
副査 細越 裕子  
副査 溝口 幸司  
副査 池田 直

## 論文要旨

強誘電体は、強誘電性のみならず圧電性・焦電性・電気光学効果など様々な興味深い性質を有することから、物理現象の探究といった基礎学問的な観点のみならず応用の観点からも広く研究されている。従来の強誘電体は、 $\text{BaTiO}_3$ に代表される変位型強誘電体、 $\text{NaNO}_2$ に代表される秩序無秩序型強誘電体の2種類に分類することができる。いずれの場合においても、一对の陽イオンと陰イオン原子の変位により電気双極子が形成され、この変位に伴って強誘電性が発現する。

しかしながら最近、従来の強誘電体とは異なり電子の自由度に由来した新しいタイプの強誘電体が、マンガ氧化物や鉄酸化物、さらには有機物質において発見されており注目を集めている。このような電子自由度を駆動力とする強誘電体は、電子が持つ「電荷」「スピン」「軌道」の3つの自由度の存在から、従来の強誘電体では実現不可能な全く新しい物性の発現が期待される。

本研究で取り上げる三角格子系鉄酸化物 $\text{RFe}_2\text{O}_4$ は、これらの電子の自由度に由来する強誘電体の一つであり、「電荷」の規則配列、つまり電荷秩序の形成に伴って電気双極子が発生し強誘電性を発現する。電荷秩序構造は、三角格子上に同数の $\text{Fe}^{3+}$ イオンと $\text{Fe}^{2+}$ イオンが共存することによる電荷フラストレーションと深く関わっていると考えられている。電荷秩序現象は本物質に関わらず、マンガ氧化物やニッケル酸化物など遷移金属酸化物に広く見出されている。しかしながら、一般に電荷秩序現象と強誘電性とは独立の事象であり、電荷秩序現象を起因とした強誘電体は $\text{RFe}_2\text{O}_4$ が初めてである。一方、電子の自由度が物理的性質を特徴づける系においては、電子の「電場」「磁場」「光」による応答が考えられる。 $\text{RFe}_2\text{O}_4$ においては強誘電体のみならず、「電場」に対する応答を利用したトランジスター、「磁場」に対する応答を利用した電導電子スピン制御素子、「光」による応答を利用した太陽電池への応用が模索されており、基礎学問的観点のみならず電子素子への応用の観点からも注目を集めている。

$\text{RFe}_2\text{O}_4$ における電荷秩序構造に関する研究は、1990年代からX線や電子線そして中性子線による実験が数多く存在する。しかしながら、これらの解析は全て平均構造である菱面体構造に基づいて解析が行われていたため、電荷秩序構造に由来する超格子反射の消滅則を満たす空間群の特定が未だなされていない。このことから、強誘電性と電荷秩序構造との関連の詳細

細は十分とは言えない。また、本物質系における電荷秩序現象が電荷フラストレーションに起因していると考えられていることから、酸素欠損量を制御することにより電荷フラストレーションの変調が起こり電荷秩序構造に変化が生じることが期待される。しかしながら、電荷フラストレーションの変調に伴う電荷秩序構造の変化について明らかにされていない。一方、同じフラストレーションの変調であっても、異種イオンの置換に伴う電荷秩序構造および誘電特性の変化は明らかにされていない。さらに、 $RFe_2O_4$ での誘電性に類縁する誘電体の存在について研究されていない。このように、三角格子状での電荷競合による誘電性に関する報告例は未だない。

そこで、本論文では三角格子系鉄酸化物 $RFe_2O_4$ における電荷秩序構造の解析を、従来の菱面体ではなく単斜晶構造に基づいて行い、電荷秩序構造と誘電性との相関について述べた。さらに、様々な酸素欠損量を含む $LuFe_2O_{4-\delta}$ を作製し、電荷秩序構造の酸素欠損依存性について調べ、電荷フラストレーションの変調による電荷秩序構造の変化について述べた。また、 $RFe_2O_4$ における $Fe^{2+}$ イオンを $M^{2+}$  ( $M$ :遷移金属)イオンで置換した置換系物質 $RFeMO_4$ を取り上げ、局所構造と磁気・誘電特性について調べ、異種イオンの置換による電荷フラストレーションの変調による電荷秩序構造および誘電特性の変化について述べた。さらに、 $RFe_2O_4$ での誘電性に類縁する新規層状鉄酸化物の探索を行うとともに、得られた新規物質の結晶構造および磁気・誘電特性について調べ、三角格子状での電荷の競合に由来した誘電性の発現について検討を行った。

これらの結果をまとめた本博士論文は、以下の6章から構成されている。

第1章「緒言」では、従来型の原子変位に由来する誘電体と電子の自由度に由来する誘電体について説明を行い、本研究で取り上げる三角格子系鉄酸化物 $RFe_2O_4$ における従来の研究について述べた。さらに、従来の研究における電荷秩序構造と強誘電性との相関についての問題を提起し、本研究の目的を述べる。

第2章「 $RFe_2O_4$ における電荷秩序構造の再考察」では、 $RFe_2O_4$ における電子自由度に基づいた強誘電性の起源の解明を目的として、室温においてc軸方向に十分に相関が発達した電荷秩序構造を有する $YFe_2O_4$ における電荷秩序構造の解析を行い、電荷秩序構造と強誘電性との相関について述べた。電荷秩序構造の結晶構造解析を行うために、様々な方向からの電子回折パターンを得ることにより逆格子空間を作成した。得られた逆格子空間中の電荷秩序に由来する超格子点が菱面体構造により指数付けできないことを示した後、単斜晶構造に基づいて解析を行った。逆格子空間の消滅則から、 $YFe_2O_4$ における室温での電荷秩序構造が中心対称性を持たない空間群 $Cc$ に属することを明らかにした。さらに、空間群 $Cc$ に基づいて電荷秩序パターンを提案し、電荷秩序パターンから考えられる自発分極の検討を行ったところ、各W層内で電気双極子が $[001]_m$ 方向に発生し、それらが強誘電的に配列することにより、マクロとして $[001]_m$ 方向に自発分極が生じることを明らかにした。

第3章「 $LuFe_2O_{4-\delta}$ における電荷秩序構造の酸素欠損依存性」では、電荷フラストレーションの変調による電荷秩序構造の変化を調べるために $LuFe_2O_{4-\delta}$ における電荷秩序構造の酸素欠損依存性について調べた。本章では、CO-CO<sub>2</sub>混合ガスを用いて焼成時の酸素分圧を系統的に変化させることにより様々な酸素欠損量の試料を作製した。電子回折実験により、酸素欠損量の多い試料においては、電荷秩序構造はc軸方向に相関のない三角格子面内のみの2次元電荷秩序構造が形成され、酸素欠損量の減少に伴ってc軸方向の相関が発達し、酸素欠損をほとんど含まない試料においては3次元電荷秩序構造が形成されることを見出した。このことから、 $Fe^{3+}$ と $Fe^{2+}$ の存在比が1:1である場合(またはその比に近い場合)にのみ2次元電荷秩序構造からc軸方向へも相関を持つ3次元電荷秩序構造が形成されることを明らかにした。

第4章「 $RFeMO_4$ の局所構造と磁気・誘電特性」では、 $RFe_2O_4$ における $Fe^{2+}$ イオンを他の2価の遷移金属イオン $M^{2+}$ に置換した $RFeMO_4$ を取り上げ、置換することによる電荷秩序構造および磁気・誘電特性の変化について述べた。 $RFe_2O_4$ における $Fe^{2+}$ イオンを他の2価の遷移金

属イオン $M^{2+}$ に置換すると、 $RFe_2O_4$ で形成されていた 3 次元的な電荷秩序構造は消滅すると同時に、格子歪みを伴った $Fe^{3+}$ イオンと $M^{2+}$ イオンとの短範囲秩序が形成されることを明らかにした。 $LuFeCoO_4$ においては、W層内で $Fe^{3+}$ イオンと $Co^{2+}$ イオンによる四面体の4点クラスターで特徴付けられる短範囲秩序が形成され、これに伴って局所的な電気双極子が発現することを見出した。 $LuFeCuO_4$ においては、電気双極子を有する $Fe^{3+}$ イオンと $Cu^{2+}$ イオンとの短範囲秩序によるナノドメインが形成されことを見出し、このナノドメインがリラクサー誘電体的な室温以上での誘電分散を特徴付けることを明らかにした。

第5章「新規層状鉄酸化物誘電体の探索とその結晶構造および磁気/誘電特性」では、第4章で明らかにした三角格子上での異種の遷移金属イオンの規則配列現象を新規誘電体の探索の基本原理とし、新規誘電体の探索とそれらの結晶構造および磁気・誘電特性について述べた。その結果、X相とよぶ $YbFe_{0.28}Ti_{0.72}O_{3.36}$ およびY相と呼ぶ $RFe_{0.56}Ti_{0.44}O_3$  ( $R=Lu, Yb$ )の新規化合物を発見した。X相では、三角格子上で $Fe^{3+}$ と $Ti^{4+}$ が三角格子面内で変位を伴って $5d_{300}$ の周期性を持って規則配列した層状三角格子系物質であることを見出した。また、誘電率測定により約560Kにおいて誘電率のピークが観測され、X相が誘電性を有することを明らかにした。一方、Y相においては、平均構造が磁性強誘電体として知られている六方晶 $RMnO_3$ と同じ結晶構造を有することを見出した。さらに、電気双極子を持つドメインがナノサイズで存在し、リラクサー誘電体的な誘電緩和を特徴づけることを明らかにした。

第6章「まとめ」では、本研究で得られた結果および成果についてまとめた。

## 審査結果の要旨

本論文は、三角格子系物質 $RFe_2O_4$ における電荷秩序構造について回折結晶学的手法により調べるとともに、誘電性と電荷秩序構造との関連性に明らかにした。また、 $RFe_2O_4$ で得られた知見をもとに新規誘電性新規な誘電性発現の指導原理の提案し、この原理に基づいた三角格子系鉄酸化物における新規誘電体創製に関する結果についてまとめたものであり、その内容は以下の通りである。

三角格子系物質 $RFe_2O_4$  ( $R=Ho-Lu, Y$ )は、電荷秩序（電荷の規則的な配列）に物理的起因をもつ新しい誘電体であり、高速度・大容量の記憶能力を有する電子デバイスへの応用のみならず、可視光域にも応答可能なエネルギーデバイスへの応用が期待されている。本物質の誘電性は、三角格子上での $Fe^{3+}$ と $Fe^{2+}$ の規則配列で特徴付けられる電荷秩序構造の形成により出現することから、 $RFe_2O_4$ における電荷秩序現象を明らかし、電荷秩序現象と誘電性や磁性などの物理的特性との相関を明らかにすることは、新しい誘電体を創製していく上で必要不可欠であるといえる。本博士論文では、良質な酸素欠損を含まない $RFe_2O_4$  ( $R=Ho-Lu, Y$ )物質の作製方法を確立するとともに、 $RFe_2O_4$ の電荷秩序構造の構造解析をX線回折法及び透過型電子顕微鏡法を用いて行い、電荷秩序構造の構造解析に成功している。また、 $RFe_2O_4$ の $Fe^{2+}$ を他の遷移金属で置換した $RFeMO_4$  ( $M=Co, Zn, Mn, Cu$ )を作製し、三角格子上での異なる遷移金属イオンの短範囲秩序に起因する誘電体の存在を見出している。さらに、 $RFe_2O_4$ で得られた研究成果をもとに、イオン秩序に起因する新しい誘電性発現の指導原理を提案し、三角格子系鉄酸化物における新規誘電体の創製に成功している。

本博士論文では、 $RFe_2O_4$ の電荷秩序構造の構造解析による電荷秩序構造の秩序パターンの決定、 $RFeMO_4$  ( $M=Co, Zn, Mn, Cu$ )系の局所構造と磁気・誘電特性の相関の解明やイオン秩序に起因する新規な誘電体の創製に成功しており、電子の自由度に基づく新しい誘電体材料開発という新しい指針を与えたといえる。

審査委員会は、2010年1月15日に委員全員出席のもとに申請者に論文内容の説明を行わせ、関連する諸問題について試問を行った結果、合格と判定した。また、本委員会は本博士論文を学位論文として十分な内容を有しているものと判断した。