

称号及び氏名 博士(理学) 呉 剛志

学位授与の日付 平成 28 年 3 月 31 日

論 文 名 **Optical Study on electric ferroelectric material LuFe_2O_4**
(電子強誘電体 LuFe_2O_4 の光学特性)

論文審査委員 主査 溝口 幸司
副査 久保田 佳基
副査 河相 武利
副査 森 茂生

論文要旨

Optical study on electronic ferroelectric material LuFe_2O_4

(電子強誘電体 LuFe_2O_4 の光学特性)

理学系研究科 物理科学専攻
呉 剛志

マグネタイトに代表される電荷秩序物質は、これまで金属-絶縁体相転移や超電導など様々な物性を示してきた。電荷秩序物質における電荷移動は、その物性を明らかにする上で重要な役割を果たしてきた。本研究で対象とする電子強誘電体 LuFe_2O_4 は、従来の変位型強誘電体 (BaTiO_3 など) や秩序無秩序強誘電体 (NaNO_2 など) と異なり、電荷の秩序化により強誘電性を示す電子強誘電体である。この物質における電荷移動の特性を知ることは、電子強誘電性物質の電気的特性や強誘電性を議論する上でとても有用である。さらに、この物質において、電荷移動遷移によって、電荷の空間構造を変化させることができれば、従来の強誘電体では実現が難しい、強誘電性の光学制御を容易に実現することが出来ると考えられる。しかしながら、 LuFe_2O_4 における電荷移動遷移に関する報告は少なく、その存在や特性に関する議論はほとんどされてこなかった。そこで本論文では、様々な温度における広域反射スペクトルの測定し、 LuFe_2O_4 における電荷移動遷移の存在を明らかにした。さらに、ラマンスペクトルを測定することにより、電荷移動遷移が面内で生じる電子遷移であることを明らかにした。また、強誘電体は一般に絶縁体であるが、電子強誘電体 LuFe_2O_4 は半導体的挙動を示すことが報告されていた。得られた実験結果から電荷移動電子の密度を計算し、その温度依存性から、半導体的挙動の起源が、電荷移動遷移にあることを明らかにした。

また、電子強誘電体は、電荷の空間配置によって強誘電性が生じているため、 LuFe_2O_4 に圧力を印加し、原子間距離を変化させた時の物性を測定することは非常に興味深い。本論文では高圧条件下における反射スペクトルを測定し、観測されたフォノンモード及び電荷移動遷移モードの圧力特性について議論した。

本論文は、全 4 章で構成され、電子強誘電体 LuFe_2O_4 の光学特性に関する研究について報告する。Chapter 1 では、本研究における対象物質である電荷秩序型電子強誘電体 LuFe_2O_4 に関する先行研究を紹介し、研究の動機や独自性を述べる。Chapter 2 では、 LuFe_2O_4 における光学特性の温度依存性についての研究結果を述べる。様々な温度において、0.01 から 5 eV に渡る広域反射スペクトルを測定し、観測されたフォノンモードと電子遷移モードの特性について議論する。Chapter 3 は圧力印加条件下における LuFe_2O_4 の光学特性についての研究結果を報告する。高圧条件下におけるフォノンモードの特性と電子遷移モードの特性を議論する。Chapter 4 では、以上の内容について総括する。

Chapter 1

まず電荷秩序物質の物性を考える上で、電荷移動が非常に重要な役割を果たしてきたことを述べ、従来の強誘電体と本研究の対象物質である電子強誘電体 LuFe_2O_4 の比較を行った。そして、 LuFe_2O_4 についての先行研究を挙げ、 LuFe_2O_4 の物性を述べた。そして、 LuFe_2O_4 における電荷移動に関する報告は少なく、その存在と特性に関する議論はほとんどされてこなかったことを挙げ、本研究の目的を述べた。

Chapter 2

単結晶 LuFe_2O_4 について、様々な温度における 0.01 から 5 eV に渡る広域偏光反射スペクトルを測定した。入射光の偏光方向により大きな異方性が観測された。様々なフォノンモードや電子遷移モードが観測され、それらの温度特性を議論した。観測された 2 つの電子遷移モードについて、ピークエネルギーの温度依存性及びブロードニング因子の温度依存性から、それぞれのモードが Fe^{2+} から Fe^{3+} への電荷移動遷移及び Fe^{2+} の **on-site** 励起に対応することを明らかにした。また、電荷移動遷移について、電荷移動電子とフォノンが結合したポーラロンを形成することを明らかにした。それに加えて、室温におけるラマンスペクトルの測定から、電荷移動電子と結合するフォノンモードを実験的に観測した。観測されたフォノンモードの特性から、電荷移動遷移が **Fe** 層面内で生じる電子遷移であることを明らかにした。また、各温度における電荷移動電子のキャリア密度を計算し、その温度依存性から、 LuFe_2O_4 において報告されていた半導体的挙動の起源は、**Fe** 層面内で生じる電荷移動であることを明らかにした。さらに、フォノンモードの温度依存性から **Lu-O₂ zone folding mode** が LuFe_2O_4 の有する電荷秩序相転移に敏感に反応することを明らかにした。

Chapter 3

単結晶 LuFe_2O_4 について、様々な圧力における反射スペクトルを測定した。フォノンモードの圧力特性から、**6 GPa** 以下では、圧力の増加に伴い、ピークエネルギーが高エネルギー側に線形にシフトした。**6 GPa** 付近でフォノンモードの顕著な分裂がみられ、構造相転移が生じることを明らかにした。また、電荷移動遷移モードの圧力依存性から、相転移する圧力以下では、電荷移動遷移モードは圧力の増加に伴い低エネルギー側にシフトし、相転移に伴いスペクトル形状が変化することを見出した。さらに、**on-site** 励起に関与する電子遷移モードの圧力依存性から、圧力印加に伴う軌道分裂が観測された。

Chapter 4 は本研究の成果を総括している。

List of publications

Peer Review Papers

- [1] T. Go, H. Okamura, G. Oohata, T. Nagata, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, S. Mori, N. Ikeda, and K. Mizoguchi, “Pressure dependence of far-infrared reflectance spectra in layered iron oxide LuFe_2O_4 ”, Transactions of the Materials Research Society of Japan (accepted, Sep/8th/2015).
- [2] T. Go, K. Mizoguchi, H. Okamura, S. Mori, T. Nagata, and N. Ikeda, “Phonon-assisted charge transfer transition in electronic ferroelectric material LuFe_2O_4 ”, (submitted to Physical Review Letters).

International Conferences

- [1] T. Go, H. Okamura, G. Oohata, T. Nagata, S. Mori, N. Ikeda, and K. Mizoguchi. “Temperature dependence of infrared reflection spectrum in layered iron oxide LuFe_2O_4 ”, The International Conference on STRONGLY CORRELATED ELECTRON SYSTEMS 2013, August, 2013, Tokyo, 8P-125.
- [2] T. Go, H. Okamura, G. Oohata, T. Nagata, S. Mori, N. Ikeda, and K. Mizoguchi, “Pressure dependence of far-infrared reflectance spectra in layered iron oxide LuFe_2O_4 ”, Advanced Materials Researches Breakthrough to the Innovations for Ecology and Energy, December, 2014, Yokohama, I-P10-013.

Awards

- [1] “Award for Encouragement of Research in Materials Science”, 24th Annual Meeting of Materials Research Society of Japan, 2014.
- [2] “Prize for encouragement” the 25th Symposium of Association for Condensed Matter Photophysics, Japan (2014).

学位論文審査結果の要旨

電子強誘電体である層状鉄酸化物 LuFe_2O_4 は、電荷の空間的秩序構造を有する電荷秩序物質であり、物理的に興味深い物質である。また、この電荷の秩序構造によって、 LuFe_2O_4 は強誘電特性や磁性特性を有し、電子デバイス応用の観点からも着目されている。本研究で着目している LuFe_2O_4 の光学特性に関する研究は、現在、世界的に黎明期の時期にあり、その光学特性が殆ど理解されていない状況である。そこで、本研究では、層状鉄酸化物 LuFe_2O_4 の光学特性、および、この物質中の電荷移動を明らかにすることを目的に、研究を行っている。特に、 LuFe_2O_4 中の電荷移動に関する電子遷移（電荷移動遷移）の存在、および、電荷移動遷移の温度特性や圧力特性を世界で初めて明らかにしている。

本論文では、層状鉄酸化物 LuFe_2O_4 の光学特性、および、 LuFe_2O_4 中の電荷移動遷移の特徴を明らかにすることを主目的とし、以下の2つの内容について報告している。

本研究では、始めに、遠赤外領域から近紫外領域に渡る非常に広範囲の波長領域で、層状鉄酸化物 LuFe_2O_4 の光学スペクトルを様々な温度で測定することによって、フォノン振動および電子遷移に起因する光学特性を明らかにしている。特に、電子遷移のエネルギー領域における偏光反射測定から、近赤外領域に電荷移動遷移が存在することを発見している。また、偏光反射スペクトルの温度依存性から、電荷移動遷移は、 Fe^{2+} イオンから Fe^{3+} イオンへの2次元的に電荷移動する電子遷移であること、および、電荷の移動はフォノンとの結合を介して生じていることを初めて明らかにしている。さらに、電荷移動電子と結合したフォノンモードの存在をラマン散乱測定から確認している。

Fe^{2+} イオンから Fe^{3+} イオンへ移動する電子による電荷移動遷移は、Fe イオン間の距離を変えることで、その特性が変化すると考えられる。そこで、本研究では、 LuFe_2O_4 に静水圧を印加することで、Fe イオン間の距離を変え、 LuFe_2O_4 の光学特性の変化を調べている。フォノン領域のスペクトルの圧力依存性から、 LuFe_2O_4 は約 6 GPa 付近の圧力で構造相転移が生じることを発見している。電荷移動遷移の圧力依存性からは、構造相転移が生じる圧力以下では、電荷移動遷移によるピークエネルギーが低エネルギー側にシフトし、構造相転移が生じる圧力付近で、電荷移動遷移のモードが大きく変化することを見出している。フォノンモードおよび電荷移動遷移の圧力依存性の結果は、本研究によって世界で初めて見出されており、新規性に富む研究成果である。

以上のように本研究において、電子強誘電体 LuFe_2O_4 中の電荷移動遷移の発見、および、電荷移動遷移の特性の解明は卓越した成果であり、高く評価できる。また、この成果は、物理分野のみならず、電子デバイスなどの応用分野にも多大なる影響を与えるものと期待される。

本委員会は、本論文は学位論文として十分な内容を有しており、また、本学位論文提出者である呉剛志は学位を授与するのに十分な学力および見識を有しているものと判断した。

委員長 溝口 幸司 久保田 佳基
 河相 武利 森 茂生