

京都大学	博士 (工学)	氏名	金 裕珍
論文題目	Preparation and magnetic properties of layered rare-earth ferrites (層状希土類フェライトの作製と磁氣的性質)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、マルチフェロイクスの一種として注目されている層状希土類フェライトを取り上げ、特に Fe^{3+} と Fe^{2+} が三角格子を組むため電荷とスピンのいずれにおいても幾何学的フラストレーションが生じ、また、酸素の化学量論が磁性に大きな影響を及ぼすことが知られている RFe_2O_4 (R は希土類元素) と、準安定相であるため合成が容易ではなく物性も未知な点が多い六方晶 RFeO_3 を対象として、これらの化合物の薄膜、単結晶、ナノ粒子を作製し、界面構造や欠陥の存在と磁性との関係を明らかにすることを目的としたもので、5章と終章で構成されている。</p> <p>第1章は序章であり、研究の背景としてマルチフェロイクスを直接型と間接型強誘電性に基づいて分類し、応用の観点からも重要な電気磁気効果に関する基礎的な事項を概観している。特に、本研究で扱う間接型強誘電体に関わる様々な起源について説明するとともに、研究対象とした層状希土類フェライトの RFe_2O_4 ならびに RFeO_3 の構造、磁性、誘電性に関するこれまでの研究の結果を整理し、未だ明らかにされていない事項に言及している。さらに、これまで研究されている単相マルチフェロイクスは室温以上では電気磁気効果が弱い、あるいは観察されない場合が多い点に注目し、薄膜構造を用いた複合型マルチフェロイクスを開拓することの意義を説明している。</p> <p>第2章では、Fe^{2+} と Fe^{3+} の共存によって生じるスピン秩序および電荷秩序を起源とする新規機構のマルチフェロイクスとして注目されている LuFe_2O_4 を取り上げ、パルスレーザー堆積法 (PLD 法) を用いてイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 基板上に LuFe_2O_4 薄膜を蒸着し、界面構造を明らかにするとともに磁性および電気伝導性を調べている。面外 X 線回折測定と逆格子マッピングの結果から、YSZ 基板上の LuFe_2O_4 薄膜は c 軸 (六方晶での表記) 配向を伴ってエピタキシャル成長していることを見いだすと同時に、高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡法 (HAADF-STEM 法) により、LuFe_2O_4 薄膜と YSZ 基板の界面に数原子層程度の厚さを持つ六方晶 LuFeO_3 相と $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 相が生成することを明らかにし、この界面構造に起因して、100 K で交換バイアス効果が現れることを見いだしている。また、LuFe_2O_4 薄膜の本質的な磁性に関して、零磁場冷却と磁場冷却の磁化に差が現れ始める温度の直流磁場依存性が de Almeida-Thouless 線 (AT 線) に従うこと、磁気転移温度以下でエージングメモリー効果 (非常に遅い非平衡緩和現象) が観察されることから、LuFe_2O_4 薄膜がスピングラスあるいはクラスターガラス転移を示すことを実証している。さらに、3次元電荷秩序が現れる温度付近において、アレニウス型の電気伝導率の温度依存性が可変領域ホッピング型に変わることを見いだし、低温では Fe^{2+} と Fe^{3+} の間での電子のホッピングが電気伝導の起源となることを明らかにしている。</p> <p>第3章では、イオン半径が Lu^{3+} より大きいため酸素八配位構造を実現することがそれほど容易ではない Tm^{3+} を対象として、TmFe_2O_4 薄膜の合成を試み、PLD 法における製膜条件を最適化することで、YSZ 基板上にエピタキシャル成長した TmFe_2O_4 薄膜を蒸着することに成功している。HAADF-STEM 法を用いた薄膜と基板の界面の直接観察</p>			

に基づいて、YSZ 基板の表面近傍には高濃度の Tm^{3+} が存在する領域があり、また、 TmFe_2O_4 相と基板の間には非常に薄い六方晶 TmFeO_3 相が生成していることを見いだすとともに、電子エネルギー損失分光法 (EELS) により、各相に僅かな酸素欠損が存在することを明らかにしている。この TmFe_2O_4 相と六方晶 TmFeO_3 相の界面に起因して薄膜が 100 K で交換バイアス効果を発現することを、磁場中冷却で得られるヒステリシスループのシフトとトレーニング効果の測定によって実証している。さらに、薄膜として得られた TmFe_2O_4 相は酸素欠損によりスピングラスあるいはクラスターガラス転移を示すことを、AT 線に基づく解析とエージングメモリー効果の観察を通して明らかにしている。

第 4 章では、第 3 章で対象とした酸素欠損を持つ TmFe_2O_4 で見られたガラス的な磁気転移の詳細を解明することを目的として、フローティングゾーン法を用いて TmFe_2O_4 ($\text{TmFe}_2\text{O}_{4-\delta}$) 単結晶を合成し、磁性に関する様々な測定を行っている。その結果、温度の低下に伴い約 240 K で長距離的な磁気秩序 (フェリ磁性) が発達し、零磁場冷却では 186.2 K で磁化が最大となることを明らかにするとともに、交流磁化率が最大となる温度の交流周波数依存性が動的スケーリング則に従い、解析から得られる臨界指数ならびに個々の磁気モーメント (あるいはクラスターの磁化) が反転する時間が一般的なスピングラスで観察される値とよく一致することを見いだしている。さらに、零磁場冷却と磁場冷却での磁化に差が生じる温度の磁場依存性が AT 線に従うこと、スピン凍結温度以下ではエージングメモリー効果と若返り効果が観察されることを明らかにし、 $\text{TmFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ はリエントラントスピングラスの一種であると結論している。酸素欠損により TmFe_2O_4 の Fe^{2+} と Fe^{3+} の比率が不均等になり、これがスピンのフラストレーションを高め、スピングラス転移が観察されたものと解釈している。

第 5 章では、第 3 章で述べた TmFe_2O_4 薄膜の界面で観測された六方晶 TmFeO_3 を対象とし、ナノ粒子を作製して、その本質的な磁性を評価している。 RFeO_3 は、室温では直方晶 (空間群は $Pbnm$) が安定相であるため、準安定相である六方晶 (空間群は $P6_3cm$) を安定化するためにクエン酸塩を原料とするゾルーゲル法を用いてナノ粒子を得ることを試み、単相の六方晶 TmFeO_3 を合成することに成功している。得られたナノ粒子に対して ^{57}Fe メスバウアー分光を用いた構造解析を行い、化合物中の鉄イオンはすべて Fe^{3+} の酸化状態で存在すること、 Fe^{3+} が五配位であることを反映した四極子分裂が観察されることを確認している。磁化率の温度依存性が約 110 K 以下でキュリー-ワイス則から逸脱することから、この温度以下で短距離の磁気秩序が発達し始めること、ワイス温度が負になることから、類似の構造を有する RMnO_3 のように、低温では三角格子上の Fe^{3+} の磁気モーメントが面内で互いに 120° の角度をなして反強磁性的に整列し、第 3 章で対象とした薄膜では、六方晶 TmFeO_3 のこのような磁気構造と TmFe_2O_4 のスピングラス相が相互作用することで交換バイアス効果をもたらすと推測している。また、低温での磁化の磁場依存性から、磁気秩序の形成には Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用が主な役割を担うことを提唱している。

終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

氏名	金裕珍
----	-----

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、マルチフェロイクスの一種である層状希土類フェライトを対象として、電荷とスピンのいずれもがフラストレーションと秩序 - 無秩序転移を示す $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ (R は希土類元素) のエピタキシャル薄膜を作製し、薄膜と基板の界面構造を明らかにして、巨視的な磁性との相関を見いだすこと、ならびに、 TmFe_2O_4 単結晶および六方晶 TmFeO_3 ナノ粒子を合成して、その本質的な磁性を解明することを目的として研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. LuFe_2O_4 および TmFe_2O_4 のエピタキシャル薄膜をイットリア安定化ジルコニア基板上に蒸着し、X線回折、逆格子マッピング、高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡観察、電子エネルギー損失分光などを用いて結晶構造ならびに格子欠陥に関する情報を得て、いずれの薄膜も界面において Fe-O 層が数原子層にわたって欠如した構造が生じていることを見いだした。この構造は LuFe_2O_4 では六方晶 LuFeO_3 相と $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 相、また、 TmFe_2O_4 では六方晶 TmFeO_3 とみなすことができ、このような異種の磁性相が接する界面構造に起因して、 LuFe_2O_4 および TmFe_2O_4 薄膜のいずれにおいても交換バイアス効果が現れることを見いだした。さらに、 LuFe_2O_4 および TmFe_2O_4 薄膜の本質的な磁性は、スピングラスあるいはクラスターガラスとして記述できることを明らかにした。

2. フローティングゾーン法によって育成した酸素欠損型の TmFe_2O_4 単結晶を対象に、零磁場冷却および磁場冷却下での直流磁化の温度依存性、交流磁化率の温度ならびに周波数依存性、零磁場冷却と磁場冷却で磁化に差が生じる温度の直流磁場依存性、零磁場下および磁場中でのエージングメモリー効果と若返り効果などを実験的に調べ、得られたデータを de Almeida-Thouless 線や動的スケーリング則など理論的なモデルで解析することにより、この化合物が温度低下に伴いフェリ磁性転移を起こしたあとスピングラス相へ転移するリエントラントスピングラス的挙動を示すことを明らかにした。

3. 準安定相である六方晶 TmFeO_3 の合成に成功し、この化合物の磁化率の温度依存性が 110 K 付近でキュリー-ワイス則から外れるものの、低温でも明確な磁気転移を示さないことから、大きな磁氣的フラストレーションのため磁気転移が抑えられる可能性を示唆するとともに、この磁気構造が TmFe_2O_4 薄膜との界面において交換バイアス効果をもたらす機構を提案した。

以上、本論文はマルチフェロイクスとして興味深い LuFe_2O_4 および TmFe_2O_4 薄膜を合成し、特異な界面構造に起因した交換バイアス効果を見いだすとともに、酸素欠損型 TmFe_2O_4 および六方晶 TmFeO_3 の本質的な磁性を解明しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年8月6日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。