

審査の結果の要旨

氏名 近江 毅志

本論文の研究対象は、大きな電気磁気効果を示すことが報告されている $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ という磁性体である。この物質は直方晶に属し、c 軸方向に極性を有する焦電体である。磁性を担うコバルトイオンがカゴメネットワークを形成した層と三角格子状に配列した層が極性軸方向に交互に積み重なっている。コバルトイオンは4つの酸素が形成する四面体で囲まれているため、6配位の場合と比べると配位子場は弱く、電子軌道やスピンの自由度が低温まで残りやすい。およそ 60K 以下で磁化が急激に立ち上がり、中性子でも低波数のブラッグ反射の強度が上昇することから、フェリ磁性相への相転移とともに、大きな電気磁気効果が生じることが判明している。コバルトイオンの平均価数は+2.25 であるが、電気伝導度は絶縁体的であり、 Co^{2+} と Co^{3+} の配列の自由度がフェリ磁性転移と何らかの関係を有する可能性もある。このように、電子軌道やスピンの自由度が電気磁気効果に主要な役割を果たしている可能性もあるが、詳細については調べられていない。

本論文は全5章から構成されている。第1章では、交差相関応答の典型例の一つである電気磁気効果とともに、力学的な性質が関与する交差相関応答が紹介されている。さらに、これらの組み合わせさせたピエゾ電気磁気効果という研究の歴史の比較的浅い物質機能への興味が示されるとともに、大きなピエゾ電気磁気効果を探索するための戦略が述べられている。そのうえで、本研究において、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における大きな電気磁気効果の起源の解明と、その知見に基づくピエゾ電気磁気効果の開拓を目的とすることが述べられている。

第2章では、本研究で用いた実験手法が紹介されている。浮遊帯域溶融法による単結晶の育成、X線回折による試料の評価、磁化の測定、電気分極と誘電率の測定方法、ひずみ測定の方法、双晶の観測と無双晶化の試み、単結晶中性子散乱の測定法、一軸応力下での磁化および電気磁気効果の測定を行うための装置開発について説明されている。

第3章では、磁化、電気分極、誘電率、歪みのそれぞれについて温度・磁場変化が測定されるとともに、単結晶中性子散乱の測定結果が示されている。外部磁場が印加されていない場合は、誘電率や磁化が 69K と 60~62K で異常を示すことが観測されている。加えて、高温相、中間温度相、低温相における単結晶中性子回折パターンの比較から、温度低下に伴って常磁性状態から反強磁性相へと転移し、さらにフェリ磁性相へと転移することが明瞭に示されるとともに、本研究で初めて見いだされた反強磁性相における磁気構造が解析されている。また、外部磁場を変化させたときの転移温度が詳細に調べられている。本章で得られた結果は磁場温度相図にまとめられている。また、大きな電気磁気効果がフェリ磁性相と反強磁性相の磁場誘起相転移に伴う現象であることが示されている。

第4章の主題はピエゾ電気磁気効果となっている。最初に一軸圧縮応力下の磁化の測定結果から、c 軸方向と垂直に圧縮するとフェリ磁性転移温度を低下させるが、c 軸方向に圧縮するとフェリ磁性相を安定化させることが見いだされている。これらの実験結果を温度と一軸応力の相図にまとめられている。さらに、一定温度のもとで一軸応力を増加させて磁気相転移を生じさせることに成功している。得られたピエゾ電気効果やピエゾ磁気効果の係数を既知の物質

と比較することで、従来のマルチフェロイクスよりも1桁以上大きな piezo 電気効果、piezo 磁気効果が発現できたことが結論されている。

第5章では、以上の研究成果が総括されるとともに、今後の piezo 電気磁気効果の研究の方向性についても議論されている。

本論文の主要な成果としては、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における大きな電気磁気効果の起源が、外部磁場による反強磁性からフェリ磁性への一次転移であることを解明したことと、一軸応力による反強磁性とフェリ磁性の間の相転移を利用した piezo 電気磁気効果の増大に成功したことが挙げられる。これらは明確な研究戦略のもとに多彩な手法を用いることで初めて可能になったものであると評価できる。また、21世紀にはいって多くの研究者が集中的に研究を行ったマルチフェロイクスの分野においても十分な独創性を持っている。

なお、第3章は中尾朗子、宗像孝司、佐賀山基、渡辺義人、阿部伸行、徳永祐介、有馬孝尚各氏との、第4章は中島多朗、阿部伸行、徳永祐介、有馬孝尚各氏との共同研究であるが、いずれも、論文提出者が主体となって、研究の計画、単結晶の育成と評価、一軸応力プローブの作製、磁化測定、誘電率測定、電気分極測定、中性子回折測定、および磁気構造解析を行っており、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士（科学）の学位請求論文として合格と認められる。

以上1946字