

学位論文

マルチフェロイック物質 BiFeO_3 の 磁場誘起相の研究と電気磁気効果の応用

(Study of magnetic-field-induced phases and application of the
magnetoelectric effects in multiferroic BiFeO_3)

平成 29 年 7 月博士（理学）申請

東京大学大学院理学系研究科

物理学専攻

河智 史朗

Abstract

モノのインターネット化 (IoT) の進行により、半導体メモリーを越える高密度記録・低消費電力のメモリー開発に対する社会的要請が高まっている。その候補として磁気メモリー、強誘電体メモリー、相変化メモリー、抵抗変化メモリーなど様々な種類のメモリーの研究が行われており、それぞれに長所と短所が存在する。そのような中、物質中で磁気秩序と強誘電性が共存するマルチフェロイック物質は磁気メモリーと強誘電体メモリーの特性を併せ持つ新しいメモリー材料として期待されている。一方で基礎物理学では磁氣的、電氣的性質の間の結合から生まれる新しい物性を期待して研究が行われている。室温でマルチフェロイック状態にある BiFeO_3 はメモリーデバイスや太陽光発電等実用上も興味深い性質を示すため特に多くの注目を集めてきたが、マルチフェロイック物質として期待されるこれらの特性の磁場制御に関する研究は限定的である。

BiFeO_3 における最近の研究では、三方晶の c 軸方向を向いた巨大な電気分極の他に、これと垂直方向の電気分極の存在が示された。この c 軸に垂直な電気分極は、外部磁場の印加によるサイクロイド磁気秩序の磁気ドメインの制御を通してその方向を非可逆的に制御できる。この磁場による磁気および強誘電ドメインの制御は外場を取り除いた後も状態を保持する不揮発性メモリー効果を示す。本研究では同様のメモリー効果が電場印加で誘起できるか、またその状態変化を簡便な方法で検出できないかを調べるため、 c 軸と垂直な電場印加による BiFeO_3 の磁化および電気抵抗変化を測定した。その結果、 BiFeO_3 の磁化は電場印加に対して非可逆的な変化をしており、それに伴って電気抵抗も変化した。この電気抵抗の変化は抵抗メモリーとしての特性を室温においても示している。

メモリー効果の起源となる c 軸と垂直な電気分極の存在は、この物質の対称性が三方晶より低下していることを意味している。微小な格子歪みを検出するため、パルス磁場下における精密磁歪測定系を構築し、 BiFeO_3 の磁場印加に伴う格子変形を調べた。磁歪測定の結果は、この物質が無磁場下において三重回転対称性を破る歪みを有していること、そしてその歪みが外部磁場で制御可能であることを示した。この観測した歪みと同時に変化する c 軸に垂直な電気分極の大きさと単斜晶歪みの存在を支持した先行研究の比較は、三方晶の c 軸と垂直な電気分極は単斜晶歪みによって c 軸に沿った自発分極が面内に傾くことに由来していることを示唆した。

また強磁場下で行った磁歪測定の結果は、サイクロイド相から傾角反強磁性相への磁場誘起相転移の途中で非単調な振る舞いを示した。併せて行った磁化測定および電気分極測定の結果も、中間的な磁場領域における新たな相の存在を示唆した。この中間磁気相の起源として幾つかの理論研究は横型のコニカルな磁気相の存在を示唆している。このコニカルな磁気相では磁気変調ベクトルの方向がサイクロイド磁気相のものから変化することが期待される。そこで依頼した中性子線回折実験の結果は、強磁場下において磁気変調ベ

クトルが変化した状態への1次相転移を実際に捕えている。また中間磁気相では c 軸に垂直な電気分極に大きな電気磁気効果が観測された。理論的な計算から、観測されたサイクロイド相及び中間磁気相での電気磁気効果は三回回転対称性を維持した範囲内で逆Dzyaloshinskii-Moriya または交換歪機構として説明することができる。BiFeO₃ のバルク試料で見出されたサイクロイド相、傾角反強磁性相に次ぐ第三の相は、この物質の電気磁気効果の活用に新たな可能性を提供する。一方、系の三回回転対称性を維持した同様の計算を傾角反強磁性相に適応すると、これら2つの微視的機構では c 軸に垂直な電気分極成分はゼロである。しかし、今回行った磁場中の電気分極の変化を捉えた実験は、傾角反強磁性相においても c 軸方向に垂直な電気分極が有限に存在すること初めて明らかにしている。このことから観測した有限の電気分極成分はこの物質の三回回転対称性の破れに起因していることを示唆している。

Abstract

The progress of the "Internet of Things" requires development of memory devices with high-density recording and low power consumption. Various types of random access memories, e.g. magnetic (MRAM), ferroelectric (FeRAM), resistive and phase-change RAM have been investigated. Each type of them has its merits and demerits. Multiferroic materials that which have magnetic order and ferroelectricity are expected to be new memory devices that combine the characteristics of MRAM and FeRAM. In addition, this class of materials have been extensively investigated as a playground for the novel physical properties caused by the coupling between magnetic and dielectric properties. Among them, BiFeO₃ is the most extensively studied multiferroic material because of its unique prominent multiferroicity even at room temperature and its various attracting properties, such as optical diode, memory effects, and photo-voltaic effects. Some of these properties, however, are not related with the multiferroicity, it is not clear whether they can be controlled by application of external magnetic fields.

The recent study on this material revealed emergence of electric polarization perpendicular to the *c*-axis of the trigonal cel. This novel component was found to be controlled by magnetic fields in a non-volatile way, and was ascribed to the field-induced reorientation of the magnetic domains. In this study, magnetization and electric resistivity of BiFeO₃ was measured as a function of applied electric field perpendicular to the *c*-axis to detect possible change in the magnetic domains properties. The results actually show hysteretic changes in the both properties. The samples are repetitively switched between high- and low- resistance states by changing the polarity of the applied electric fields over 20000 cycles at room temperature. These results demonstrate the potential of BiFeO₃ for application to the non-volatile memory devices.

The existence of the electric polarization perpendicular to the *c*-axis indicates that three-fold-rotational symmetry was broken in the cycloidal state. To detect this small displacement, precise measurements of magnetostriction were carried out by using newly developed capacitance dilatometry. The results clearly show the lattice deformation caused by applied magnetic fields. The observed irreversible changes in the sample length during the reorientation process of the magnetic domains indicate that the three-fold rotational symmetry in crystals of BiFeO₃ is broken in the cycloidal state. A comparison of the change of electric polarization with the observed magnetostriction and a previous study supporting the existence of monoclinic distortion suggested that the electric polarization perpendicular to the *c* axis of the trigonal cell is the projection component of the spontaneous polarization due to the

monoclinic strain.

Furthermore, the results of magnetostriction exhibit non-monotonic changes between cycloidal and canted-antiferromagnetic phases. Results of the magnetization and electric polarization measurements also suggest corresponding anomalies in the intermediate region. Several theoretical studies suggest the existence of a conical phase in this intermediate region. Here, the direction of the magnetic propagation vector in the conical phase is expected to change from that in the cycloidal one. The results of neutron diffraction measurements in steady magnetic fields up to 14 T support this expected change in the modulation vector. The observed linear magnetoelectric effect in this intermediate phase is larger than those in the cycloidal or canted-antiferromagnetic phases. The observed magnetoelectric effects in the cycloid and intermediate phases can be explained by inverse Dzyaloshinskii-Moriya or exchange striction mechanism with holding three-fold rotational symmetry. The observed linear magnetoelectric effect in this intermediate phase provides novel possibility for application of the magnetoelectric effects in this material. In the same calculation of the canted-antiferromagnetic phase, the electrical polarization component perpendicular to the c axis is zero in these two microscopic mechanisms. However, the experimental result in the change of electric polarization in magnetic field revealed the existence of the finite electric polarization perpendicular to the c axis in the canted-antiferromagnetic phase. The finite electric polarization component may be caused by breaking of the three-fold rotational symmetry.

目次

第 1 章	序論	1
1.1	背景	1
1.2	マルチフェロイック物質について	2
1.3	BiFeO ₃ について	4
1.3.1	結晶構造と磁性	4
1.3.2	磁場誘起相転移	11
1.3.3	磁場応答の異方性	16
1.3.4	三回回転対称性の破れ	20
1.3.5	電場効果の研究	24
1.4	本研究の目的と意義	32
第 2 章	実験	35
2.1	試料とパルスマグネットについて	35
2.2	試料の整形	36
2.3	パルス強磁場中の電気分極測定	42
2.3.1	電気分極の測定手法	42
2.3.2	磁場による結晶の評価	45
2.4	パルス強磁場中の磁化測定	46
2.5	電場中の電気分極測定	48
2.6	電場中の磁化と電気抵抗測定	49
2.7	電気抵抗の温度依存性	51
2.8	パルス強磁場中の磁歪測定	51
2.8.1	キャパシタンス法の測定原理	52
2.8.2	キャパシタンスセルの作製方法	55
2.8.3	測定回路と性能評価	56
2.8.4	BiFeO ₃ のセットアップ	59

第 3 章	実験結果	61
3.1	サイクロイド磁気秩序相における電気磁気効果	61
3.1.1	非可逆的な磁場応答	61
3.1.2	電場中の電気分極測定	64
3.1.3	電場中の磁化と電気抵抗測定	65
3.1.4	室温ゼロ磁場環境下における抵抗メモリの評価	72
3.2	サイクロイド相における三回回転対称性の破れ	74
3.3	中間磁気相について	78
第 4 章	考察	81
4.1	不揮発性抵抗メモリ効果	81
4.2	磁場に対する非可逆的な歪み	85
4.3	磁場誘起相転移	89
第 5 章	結論と展望	107
5.1	結論	107
5.2	今後の展望	108
	参考文献	111
	謝辞	117

第 1 章

序論

1.1 背景

モノのインターネット化 (IoT) の進行に伴って我々が扱う情報量が飛躍的に増加している中、記憶媒体の更なる高密度化や省エネ化が要求されている。中でも低エネルギー化が期待できる不揮発性メモリーは有力な候補であり、磁気メモリー (MRAM) や強誘電体メモリー (FeRAM)、抵抗変化型メモリー (RRAM)、相変化メモリーなど様々な不揮発性の Random Access Memory の方式が研究されている。しかし、これらの方式にはそれぞれの利点や欠点が存在する [1]。例えば、MRAM は磁場で情報を書き込み、磁気抵抗素子で読み出す不揮発性メモリーで、読み書きは速いが、磁場発生に伴う消費電力が大きくて、外部からの磁場に弱いといった特徴がある。また FeRAM では強誘電体セルの強誘電ドメインを電場によって揃えることで情報を書き込み、電場印加による電気分極反転で生じる電流の有無で元の電気分極方向の情報を読み出す方式である。電気分極反転が 100 ns 程の速度で行えることから高速で読み書きが可能である一方、読み出しで一度電気分極の情報を破壊することから再書き込みが必要となるため回路が複雑化し高密度化が困難である。そのような中、磁性と強誘電性が共存しているマルチフェロイック物質は MRAM や FeRAM の特性を相補した新しい RAM の候補として注目されている [2]。ところが、これらの物質のほとんどは室温よりも低い温度でしかマルチフェロイック特性が発現しない、もしくは室温での電気磁気効果が小さすぎて検出が困難である。しかし、ビスマスフェライト (BiFeO_3) は例外的に顕著なマルチフェロイック特性が室温で発現する物質として大きな注目を集めている。

基礎物理学ではマルチフェロイック物質は磁気秩序と強誘電秩序の間の結合について広く研究されている。磁気秩序と強誘電秩序が同時に現れるためには、物質の時間反転対称性と空間反転対称性が同時に破れている必要がある。このような観点から Dzyaloshinskii が Cr_2O_3 の反強磁性相で電気磁気効果が起こりうることを提唱し [3]、それを受けた実験

から電気磁気効果が実証された [4, 5]。しかしその応答は非常に小さく検出が困難だったため、実用化されることはなかった。しかし、2003年に TbMnO_3 に代表されるペロフスカイト型のマンガン酸化物 $R\text{MnO}_3$ において磁場によって電気分極の方向を制御した報告 [6] を契機に、マルチフェロイック物質としての研究が盛んに行われるようになった。この TbMnO_3 の強誘電相の磁気構造は不整合な長周期構造を有しており、これは磁気変調方向とスピン回転面が平行なサイクロイド型の磁気秩序であると知られている [7]。強誘電体である BiFeO_3 の磁気構造も同様にサイクロイド型の長周期磁気構造を有しているが [8]、このようなサイクロイド型の磁気秩序と強誘電性との関係性は液晶の理論で広く用いられている Lifshitz 不変式として表すことができる [9]。液晶ではフレキシソ電気効果として知られている。これは曲げ歪みによってできる歪みの勾配に極性が生じ、対称性によって電気的な分極が発現する現象である。液晶の配向子の分布と電気分極との関係性が Lifshitz 不変式として現象論的に表されるが [10]、この配向子をスピンの置き換えたフレキシソ電気磁気効果として磁気秩序と電気分極の関係性に適応して説明することができる。この液晶の現象論はサイクロイド型の磁気秩序だけでなく、磁気ドメイン壁やスキルミオンの物理とも関連性が有るため、基礎物理学的に注目されている [11]。一方、 BiFeO_3 は 1100 K 以下の温度で巨大な自発分極が発現し、640 K 以下でサイクロイド型の長周期磁気構造を伴った G-type の反強磁性磁気秩序が生じる。このため発現した磁気構造と自発分極の結合は完全ではないが、自発分極が 1 C/m^2 と非常に大きいため顕著な電気磁気効果が期待される。この物質の電気分極と磁気構造の詳細を探ることは、これまで明らかにされてきた電気磁気結合の微視的な機構との整合性やそれらの理解を深める上で重要である。歪んだペロフスカイト型構造である BiFeO_3 の電気磁気効果の実験的研究は、1980年代から擬立方晶の主軸に沿った研究が主に行われていた。実際の BiFeO_3 は菱面体に歪んでおり、サイクロイド磁気構造の変調方向はその三方晶表記の主軸方向に沿っているため、擬立方晶の主軸に沿った測定を行うことはこの物質の本質的な電気磁気効果の理解を困難にしている。本研究では単結晶 BiFeO_3 を用いて三方晶の主軸に沿った磁場および電場による応答を調べ電気磁気効果の詳細を探求するだけでなく、この電気磁気効果の応用に向けた研究も展開する。

1.2 マルチフェロイック物質について

マルチフェロイック物質は強磁性・強誘電性・強弾性などの強的な性質が共存している物質として定義される。狭義では磁気秩序と強誘電性が共存している物質を指す。特徴的な点は図 1.1 のように磁場、電場、応力の外場がそれぞれ磁化、電気分極、歪みと独立に結合しているだけでなく、磁場と電気分極、電場と磁化等のように他の自由度との交差相関が存在していることである。本研究で対象としている BiFeO_3 では反強磁性と強誘電性

が共存している。しかし、後述するがネール温度よりもずっと高い温度まで強誘電性が失われないため、磁性と強誘電性が完全に結合しているわけではない。

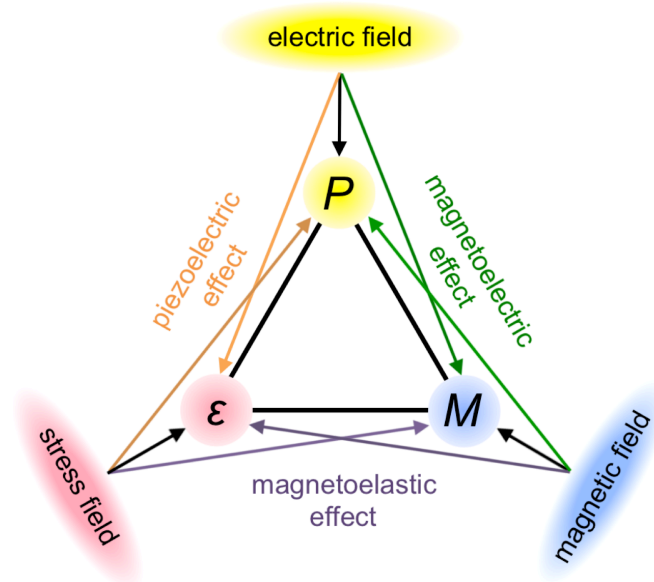


図 1.1 マルチフェロイック物質の交差相関を表した概念図。P、 ϵ 、M はそれぞれ電気分極、歪み、磁化を表している。

磁性と強誘電性の結合として現在まで考えられている代表的な微視的機構はスピン (S) と電気分極 (P) の関係を以下のような式で表すことができる [12]。

$$P = A_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) + A_2 \sum_{\langle i,j \rangle} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \mathbf{e}_{ij} + A_3 \sum_{\langle i,j \rangle} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{e}_k)^2 \mathbf{e}_k. \quad (1.1)$$

i, j は隣り合った磁性イオンを示しており、 \mathbf{e}_{ij} は i から j のボンド間の単位ベクトルを、 $\mathbf{S}_{i,j}$ はこれらのサイトのスピンを表している。 A_α ($\alpha = 1, 2, 3$) はそれぞれの電気磁気結合定数を表している。第 1 項はスピントラップ機構であり、逆 Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用として知られている [13–15]。これは 2 つのスピンが傾角を持つと、2 つの磁性イオンの間にあるアニオンがずれて反転対称性を破ることによって電気分極が出現すると説明される。第 2 項は Goodenough-Kanamori 則の逆効果であり、交換歪として知られている。2 つの磁性イオンのアニオンを介した超交換相互作用の符号 (強磁性的または反強磁性的) は、 d 電子の数や軌道の対称性に加えてボンドの結合角に付随する。与えられた磁気秩序の下で相互作用エネルギーの利得を増大するため、アニオンが変位して電気分極を生じる機構が、この第 2 項によって表されている [16, 17]。第 3 項は $d-p$ 混成機構と

して知られている [18–20]。スピン軌道相互作用によって磁性イオンとアニオンの軌道縮退が解け、両者の軌道混成がスピンの方向に依存する。このためスピンの傾くと軌道混成の比率が変化し電気分極が出現する機構である。

1.3 BiFeO₃ について

1.3.1 結晶構造と磁性

BiFeO₃ の基本となるペロフスカイト型構造では Bi イオンが作る単純立方格子の中心に Fe イオンが配置し、その周りに 6 つの O イオンが正八面体配位する。約 1100 K 以下の温度ではそこから変形した構造を持っており、変形した空間群 $R3c$ の菱面体構造における単位胞内の原子配置は図 1.2(a) のようになる。ペロフスカイト型構造からの変形では図 1.2(a) のように FeO₆ が擬立方晶の $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ の軸を中心にそれぞれ時計周りと反時計周りに 13.8° 回転する [21]。この変形と同時に Fe イオンが $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 方向に変位し、それに伴い Fe イオンが近づいた（遠ざかった）O イオンの三角形が拡大（縮小）する [図 1.2(b)] [22]。この $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 方向へのイオンの変位によって、同方向に自発分極 P_S を持った極性結晶になる。

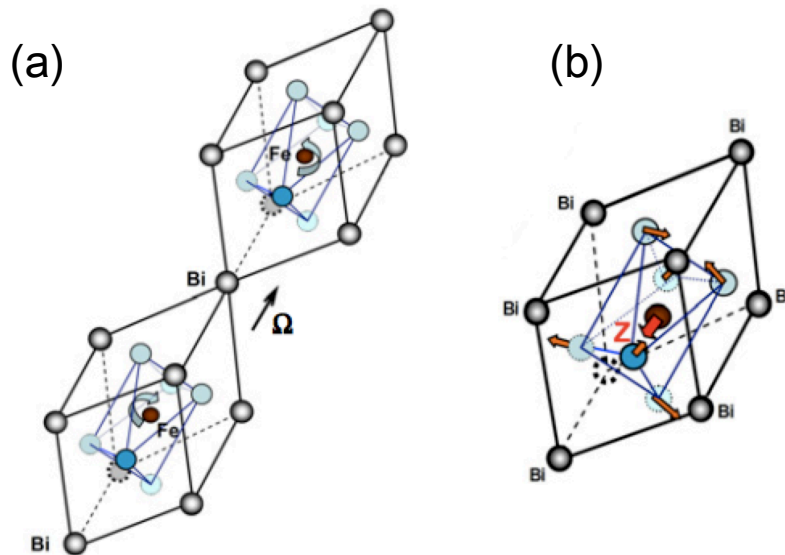


図 1.2 (a) FeO₆ 八面体の回転によって周期が 2 倍になった BiFeO₃ の菱面体構造。(b) Fe イオンと O イオンが $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 方向に移動し、さらに O イオンがそれに垂直に移動している様子を示した模式図。[22]

この約 1 C/m^2 の巨大な自発分極の方向は三方晶に置き換えると c 軸に位置する [23–25]。三方晶の格子定数は室温で $a = 5.58 \text{ \AA}$ 、 $c = 13.87 \text{ \AA}$ である。ここで擬立方晶の $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 方向の取り方は図 1.3(a) のように 8 通りあるため、通常では BiFeO₃ の単結晶は自発分極 P_S が三方晶の c 軸から相対的に 0° 、 71° 、 109° 、 180° 傾いた 8 重縮退の強誘電ドメインを含んでいる。

一方、単一強誘電ドメインの単結晶中にも室温では別の種類のドメインが存在する。約 640 K 以下では G 型の反強磁性に変調がかかった長周期のサイクロイド型の磁気秩序相に相転移する。サイクロイド磁気秩序の磁気伝播ベクトル \mathbf{Q} は三方晶 ab 面内では $\langle 110 \rangle_{\text{tri}}$ を向いている [8]。図 1.3(b) のように c 軸方向を Z 、 a 軸方向を X 、それらに垂直な方向を Y と定義すると、 Z 軸周りの 3 重回転対称性から等価な 3 つの \mathbf{Q}_i ($i = 1, 2, 3$) が存在する。

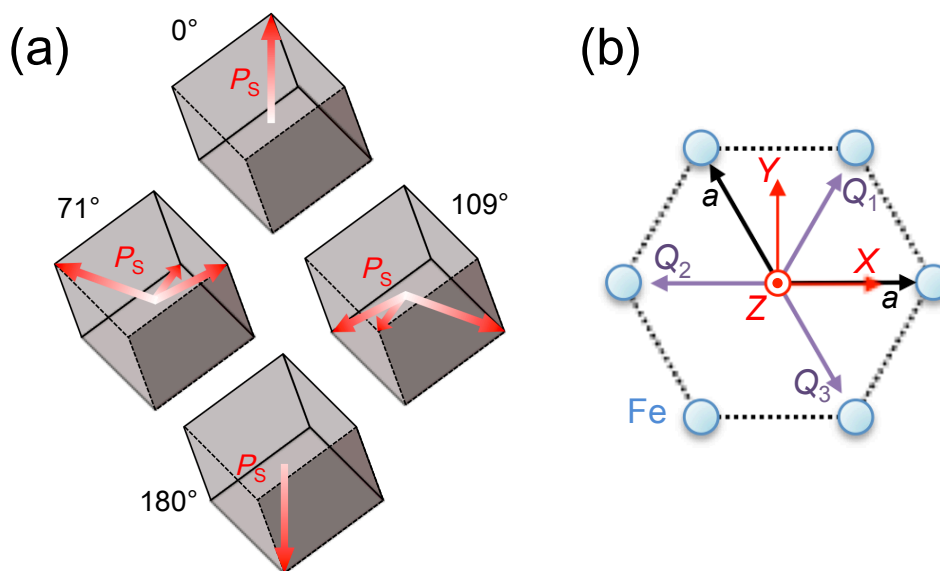


図 1.3 (a) BiFeO₃ における 8 通りの自発分極方向を持った強誘電ドメインの描画。三方晶の c 軸から相対角で 0° 、 71° 、 109° 、 180° のドメインで分類される。(b) 単一の 0° の強誘電ドメインにおける三方晶 c 軸に垂直な 3 つの磁気変調ベクトル \mathbf{Q}_i ($i = 1, 2, 3$) を表す模式図。三方晶の c 軸を Z 、 a 軸を X 、それらに垂直な軸を Y としている。

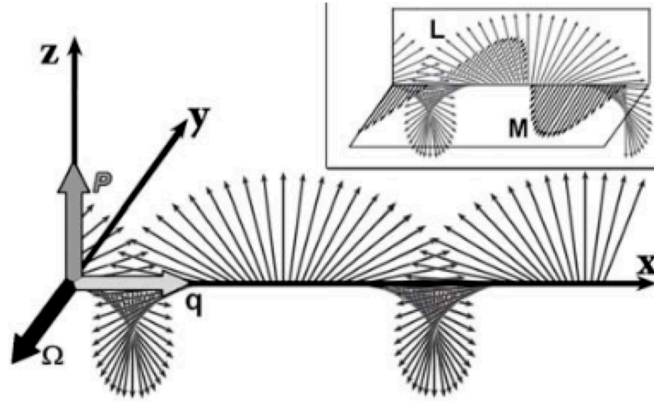


図 1.4 サイクロイド磁気秩序が Q - Z 面内で回転している様子を示す模式図。矢印は反強磁性ベクトルを示す。一方、挿入図の XY 面内の矢印は弱強磁性を表すスピンの向きを表している [26]。

この螺旋型の磁気秩序は波長にして 620 \AA と長周期であり、ある XY 面内におけるスピンは図 1.4 に模式的に示したように Q - Z 面内で回転している。三方晶の配置では Z 方向に $c/6$ 移動した面内ではスピンは逆方向を向いている。この 2 つの副格子磁化のベクトルの和で定義される強磁性ベクトル M と差で定義される反強磁性ベクトル L の XY 面内における空間変調は、図 1.4 の挿入図のようになる。この磁気変調の傾角は Z 方向の反転対称性の破れによる DM 相互作用によって引き起こされていると考えられており、自発分極 P_S と結合している [27]。このため磁気変調ベクトル Q のヘリシティの縮退は解け、ただ一つに定まる。実際に偏極中性子回折の実験で自発分極の向きに対してサイクロイドのヘリシティは 1 通りであることが報告されている [28]。サイクロイド磁気秩序は現象論的には自発分極 P_S との結合として考えられている [29]。現象論におけるサイクロイド磁気秩序と電気分極の結合は、Lifshitz 不変式を用いて表した単位体積あたりのエネルギーとして以下のように与えられる [26]。

$$F_{ME} = \gamma P_S (L_Z (\nabla \cdot L) - (L \cdot \nabla) L_Z) \quad (1.2)$$

ここで L は反強磁性ベクトルで、 γ は電気磁気結合定数、 P_S は Z 方向の自発分極を表している。また A と K_U をそれぞれ交換スティフネスと一軸磁気異方性とする、交換エネルギー密度と異方性エネルギー密度は

$$F_{exch} = A \sum_{i=X,Y,Z} (\nabla n_i)^2 = A \left((\nabla \theta)^2 + \sin^2 \theta (\nabla \phi)^2 \right) \quad (1.3)$$

$$F_{an} = -K_U \cos^2 \theta \quad (1.4)$$

で表される。ただし、十分低温で秩序変数の振幅が飽和しているとする。 \mathbf{n} を \mathbf{L} 方向の単位ベクトル \mathbf{n} とすると、極座標表現における \mathbf{L} の極角 θ 、方位角 ϕ を用いて

$$\frac{\mathbf{L}}{|\mathbf{L}|} = \mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta) \quad (1.5)$$

と表される。磁気異方性はサイクロイドの形に影響しないと近似し極角 θ が空間的に $\theta = qX$ と変化する解を考えると、系のエネルギーが最小になる変調波数 q_0 は

$$\frac{\partial (F_{exch} + F_{ME})}{\partial q} = \frac{\partial (Aq^2 - \gamma P_Z q)}{\partial q} = 0 \quad (1.6)$$

この式を解くと

$$q_0 = \frac{\gamma P_Z}{2A} \quad (1.7)$$

となる。ほとんどのマルチフェロイック物質において電気分極がスピン系に与える影響は無視できるほど小さいが、Z 方向に巨大な自発分極を有する BiFeO₃ では、電気磁気結合を通じて電気分極がスピンを傾けることで長周期螺旋構造を実現していると理解されてきた。ここで Zeeman エネルギーと異方性エネルギーを導入すると、サイクロイド相の自由エネルギーは以下ようになる。

$$F_{cycloid} = Aq_0^2 - \gamma P_Z q_0 - K_U \cos^2 \theta - \frac{\chi_{\perp} H_Z^2}{2} \sin^2 \theta - \frac{\chi_{\perp} H_Y^2}{2} \quad (1.8)$$

χ_{\perp} は反強磁性ベクトル \mathbf{L} に垂直な方向の磁化率である。式 1.7 を用いて、式 1.8 を周期 λ より大きい系として自由エネルギー密度を平均化すると、

$$\langle F_{cycloid} \rangle_{\lambda} = -Aq_0^2 - \frac{K_U}{2} - \frac{\chi_{\perp} H_Z^2}{4} - \frac{\chi_{\perp} H_Y^2}{2} \quad (1.9)$$

と表される。

図 1.4 の M で示されたように Q - Z 面に垂直に傾いた弱強磁性成分を含んでいることが知られている。この弱強磁性はサイクロイド相においてサイクロイドの 1 周期で打ち消されている。この弱強磁性はサイクロイド磁気秩序を磁場で壊したときに巨視的に現れる。弱強磁性の自発磁化を m_S で与えると磁場に垂直な反強磁性ベクトルを持った傾角反強磁性

相 (CAFM) の自由エネルギー密度は、

$$F_{\text{CAFM}} = -m_S H_Y - \frac{\chi_{\perp} H_Z^2}{2} - \frac{\chi_{\perp} H_Y^2}{2} \quad (1.10)$$

として表現される。これらの相が等エネルギーとなる臨界磁場 H_C は、式 1.9 と式 1.10 を用いると、

$$H_C = \frac{-2m_S \sin \psi + 2 \sqrt{m_S^2 \sin^2 \psi + \chi_{\perp} \cos^2 \psi (Aq_0^2 + K_U/2)}}{\chi_{\perp} \cos^2 \psi} \quad (1.11)$$

となる。ここで ψ は c 軸と印加磁場の角度で、 $H_C = (0, H_C \sin \psi, H_C \cos \psi)$ として与えられる。

上記の現象論は微視的には以下のスピンハミルトニアンによっても記述することができる [30]。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - J_2 \sum_{\langle ij' \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \\ & - D_1 \sum_{\langle ij \rangle} (\mathbf{z}' \times \mathbf{e}_{i,j}/a) \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \\ & - D_2 \sum_{\langle ij \rangle} (-1)^{n_i} \mathbf{z} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \\ & - K \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{z}')^2 - 2\mu_B H \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{m} \end{aligned} \quad (1.12)$$

ここで、 i, j は i, j 番目のスピンを表している。第 1 項と第 2 項は交換相互作用を表しており、 J_1, J_2 は図 1.5(a) のように最近接および次近接の交換相互作用定数を表している。また、 \mathbf{z}' は擬立方晶の座標系で $\mathbf{z}' = (1, 1, 1)$ の単位ベクトルを表しており、三方晶の $[001]_{\text{tri}}$ 方向の単位ベクトルに相当する。第 3 項と第 4 項は DM 相互作用を表しており、 D_1, D_2 はそれぞれ三方晶面内、 $[001]_{\text{tri}}$ 方向の Dzyaloshinskii ベクトルの定数を表している。 $\mathbf{e}_{i,j}$ は格子定数 a の擬立方晶の主軸に位置した最近接サイト間を結ぶベクトルである。また第 5 項と第 6 項はそれぞれ磁気異方性エネルギーと Zeeman エネルギーを表している。実際にこの表式は光学スペクトルや中性子線非弾性散乱の実験結果 [30–34] を良く再現している。第 3 項は XZ 面内のサイクロイド構造を、第 4 項は三方晶面内の弱強磁性を表現している。BiFeO₃ の特徴的な磁気構造を表すこれらの DM 相互作用に着目して、次に先述した現象論との関係性を比較してみる。

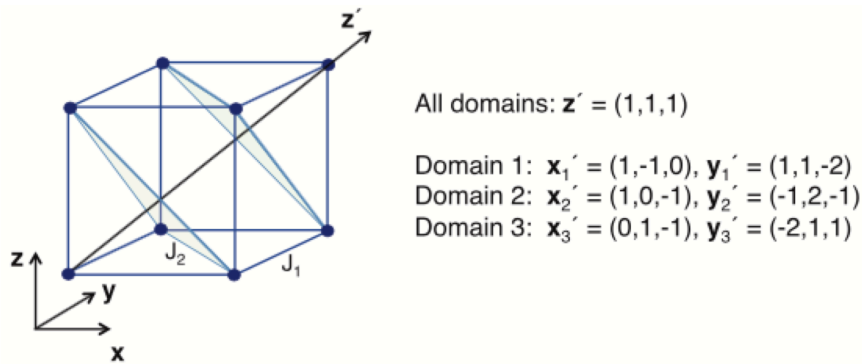


図 1.5 Fe イオンの擬立方格子におけるスピン交換相互作用 J_1 、 J_2 と z' に垂直な 3 つの磁気ドメインを表した模式図 [34]。

ここまで紹介した現象論とスピンハミルトニアンとの関係性を、Zvezdin らは非中心対称な結晶構造から微視的な議論で展開している。擬立方晶の主軸方向に隣あった反強磁性副格子間における磁性イオンの DM 相互作用のエネルギーは、図 1.6 のように隣合った Fe イオンの磁気モーメントの単位ベクトルをそれぞれ s_0 、 s_n とすると

$$V_{\text{DM}} = \frac{1}{2} \sum_n^6 (\mathbf{D}_n \cdot [s_0 \times s_n]) \quad (1.13)$$

として表される。 \mathbf{D} は Dzyaloshinskii ベクトルであり、これは O イオンから両端の隣合った Fe イオンへの相対距離をそれぞれ \mathbf{r}_{n-0} 、 \mathbf{r}_{n-n} とすると

$$\mathbf{D}_n = V_0 (\mathbf{r}_{n-0} \times \mathbf{r}_{n-n}) \quad (1.14)$$

である。理想的なペロフスカイト型立方晶においてその主軸方向の単位ベクトルを \mathbf{n} 、格子定数を a として $\mathbf{r}_{n-0} = -(a/2)\mathbf{n}$ 、 $\mathbf{r}_{n-n} = (a/2)\mathbf{n}$ として表すとすると、ここから実際の O イオンの変位を $\delta\mathbf{r}_O$ とすると、

$$\delta\mathbf{r}_O = \mathbf{Z}_O + (\mathbf{\Omega} \times \mathbf{r}_{n-0}) + \boldsymbol{\pi}_n \quad (1.15)$$

として表す。第 1 項は図 1.2(b) で示すように擬立方晶の $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ に沿った Fe イオンの変位 \mathbf{Z}_{Fe} に伴ったこの方向への O イオンの変位 \mathbf{Z}_O を表している。第 2 項は図 1.2(a) で示すように八面体 FeO_6 の回転に伴う O イオンの回転方向を表しており、 $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 軸に沿ったベクトル $\mathbf{\Omega}$ を用いると、それぞれの O イオンは図 1.6(b) の青矢印で示すように回転す

る。第 3 項は図 1.2(b) のように \mathbf{Z}_{Fe} に伴った $(111)_{\text{cub}}$ 面上の O イオンの変位 $\boldsymbol{\pi}$ を表している。八面体の各 O イオンは図 1.6(b) の赤矢印で示しているような $\boldsymbol{\pi}_n$ の変位をする。これより式 1.14 は

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_n &= V_0 [(\mathbf{r}_{n-0} - \delta\mathbf{r}_O) \times (\mathbf{r}_{n-n} - \delta\mathbf{r}_O)] \\ &= -aV_0 [\mathbf{n} \times (\mathbf{Z}_{\text{Fe}} - \mathbf{Z}_O)] - \frac{a^2V_0}{2} [\mathbf{n} \times (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{n})] + aV_0 (\mathbf{n} \times \boldsymbol{\pi}_n) \end{aligned} \quad (1.16)$$

と表される。ここで、第 1 項と第 3 項は n の総和でゼロになることから、式 1.16 の八面体の互いに逆向きの回転による第 2 項がスピン \mathbf{s}_n を傾ける。このときの DM 相互作用は

$$V_{\text{DM}} = \frac{1}{2} \sum_n^6 [\mathbf{D}_n \cdot (\mathbf{s}_0 \times \mathbf{s}_n)] = V_0 a^2 [\boldsymbol{\Omega} \cdot (\mathbf{s}_0 \times \mathbf{s}_n)] \quad (1.17)$$

と表される。つまり FeO_6 の互いに逆向きの回転による Z 方向の D ベクトルが、サイクロイドの伝播ベクトルに垂直な面内の弱強磁性成分の起源となっている。

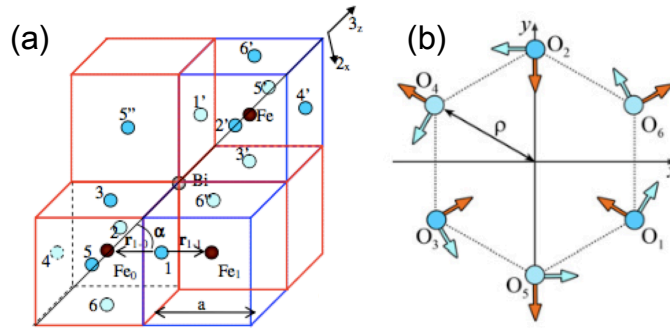


図 1.6 (a) 濃い茶色で示した Fe イオンと明るい青色で示した O イオンの相対的な位置関係。(b) $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 方向からみた $\boldsymbol{\Omega}$ と $\boldsymbol{\pi}$ のモード。[22]

しかしサイクロイドを考慮するとき、スピンは一様でないため \mathbf{Z} と $\boldsymbol{\pi}$ のモードは無視できない。サイクロイドにおける相互作用は

$$\begin{aligned} V_{\text{ME}} &= -\frac{1}{2} V_0 \sum_n^6 [(\mathbf{r}_{i-0} \times \mathbf{r}_{i-i})_{\Omega=0} \cdot (\mathbf{s}_0 \times \mathbf{s}_i)] \\ &= -\frac{V_0 a}{2} \sum_n^6 [(\mathbf{n} \times [\mathbf{Z} - \boldsymbol{\pi}_n]) \cdot (\mathbf{s}_0 \times \delta\mathbf{s}_n)] \end{aligned} \quad (1.18)$$

ここで \mathbf{n} の逆サイドでは $\delta \mathbf{s}_n$ の符号が異なるが、絶対値が等しいため $\mathbf{n} = [1, 0, 0], [0, 1, 0], [0, 0, 1]$ の3つの和で考えると、

$$V_{\text{ME}} = -V_0 a^2 \sum_n^3 \left[(\mathbf{n} \times [\mathbf{Z} - \boldsymbol{\pi}_n]) \cdot \left(\mathbf{s}_0 \times \frac{\delta \mathbf{s}}{\delta x_n} \right) \right] \quad (1.19)$$

ここで $\delta \mathbf{s} / \delta x_n$ は $[100]_{\text{cub}}, [010]_{\text{cub}}, [001]_{\text{cub}}$ に沿った微分である。 Z 方向の電気分極の単位ベクトルを $\mathbf{p} = \mathbf{Z} / |\mathbf{Z}|$ と表すと、 $[\mathbf{n} \times \boldsymbol{\pi}_n]$ の項をこの表現を用いて $V_f = V_0 a^2 (\Delta Z - \Delta \rho / \tan \alpha)$ で表すと以下のようなになる。

$$\begin{aligned} V_{\text{ME}} &= -V_f \sum_n^3 (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \cdot \left(\mathbf{s}_n \times \frac{\delta \mathbf{s}}{\delta x_n} \right) \\ &= -V_f \sum_n^3 \mathbf{p} \cdot \left[\left(\mathbf{s}_n \times \frac{\delta \mathbf{s}}{\delta x_n} \right) \times \mathbf{n} \right] \\ &= V_f \sum_n^3 \mathbf{p} \cdot \left[\left(\mathbf{s}_n \cdot \frac{\delta \mathbf{s}}{\delta x_n} \right) \mathbf{s}_n - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{s}_n) \frac{\delta \mathbf{s}}{\delta x_n} \right] \\ &= V_f [(\mathbf{p} \cdot \mathbf{s})(\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{s}) - \mathbf{p} \cdot (\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\nabla}) \mathbf{s}] \end{aligned} \quad (1.20)$$

この表式は、現象論で導入されている Lifshitz 不変式 (式 1.2) と等しい。つまり、DM 相互作用を用いて Fe イオンと O イオンの相対的な変形から、 Z 軸に沿った \mathbf{D} ベクトルで磁場誘起相でみられる弱強磁性を、 Z 軸に垂直な \mathbf{D} ベクトルでサイクロイド磁気秩序を表している。 Z 軸に垂直な \mathbf{D} ベクトルの表現は現象論における電気分極とスピンの結合を表す Lifshitz 不変式を再現している。

1.3.2 磁場誘起相転移

磁場の印加に伴って一様な CAFM 相が実現している。ここでは磁場誘起相の実験的な研究を紹介する。

Popov らはフラックス法で作製された BiFeO₃ 結晶に対して 28 T までのパルス磁場中の電気分極測定を行い、サイクロイド磁気秩序の崩壊に由来すると考えられる急峻な変化を観測した [35]。彼らは直方体状の結晶の直交した 3 方向に磁場 (H) を印加したときの電気分極の磁場変化を示している。20~25 T 付近でおよそ $20 \mu\text{C}/\text{m}^2$ の電気分極の変化が観測されている。彼らはこの変化を現象論で提案されるサイクロイド磁気秩序相から一様な反強磁性相への磁場誘起相転移であると考えた。この実験では擬立方晶の主軸に沿って

行われたため、三方晶の主軸に対して現れる式 1.11 のような異方性が再現されることはなかった。

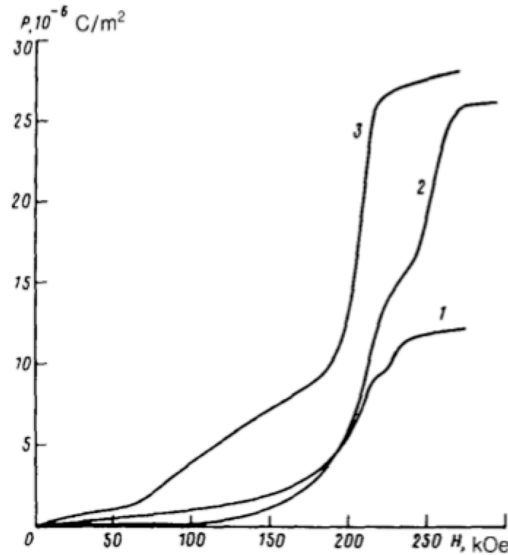


図 1.7 $T = 18 \text{ K}$ における分極の磁場依存性。直方体状の結晶の直交した 3 つの方向について 1 ~ 3 の番号で表している [35]。

また、彼らのグループは 10 K において 25 T までの $[001]_{\text{cub}}$ 方向に沿った磁化を測定している [36,37]。図 1.8 で示されているように、 20 T 付近に磁化の小さな跳びが存在しており、これはこの磁場で磁場誘起相転移が起きていることを示している。図 1.8 の点線で示されている高磁場側の磁気相での直線的な磁化曲線をゼロ磁場へと線形外挿したものは、有限のオフセットが存在している。これは高磁場相では有限の強磁性成分が存在していることを意味している。この結果から、高磁場側で実現している磁場誘起相は GL 理論で提唱されている CAFM 相として説明することができる。

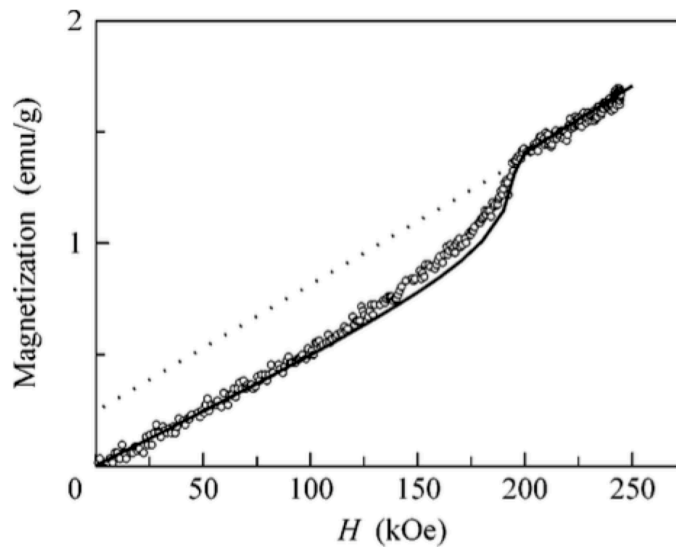


図 1.8 10 K における 25 T までの $[001]_{\text{cub}}$ 方向に沿った磁化曲線。シンボルは測定データ、実線は理論的な曲線、点線は線形関数を表している [36,37]。

Ruette らはこの磁場誘起相が一様な反強磁性秩序相であることを裏付けた。彼らは $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaCl}$ 溶液からフラックス法で結晶成長させた単結晶を用いて、4.2 K で擬立方晶の主軸方向に 25 T までの定常磁場を印加し、磁場中の電子スピン共鳴 (ESR) の実験を行なった [38]。図 1.9 で示されているように共鳴周波数はそれぞれ 10 T 以下の低磁場領域と 10 T から 18 T の中間磁場領域、高磁場領域に分けてプロットされているが、そのうち低磁場側でみられる共鳴周波数は線形的にフィッティングできることからゼーマン効果によるギャップであると説明されている。中間磁場領域に存在する履歴は、 CuGeO_3 で知られている現象との類推からサイクロイドが磁場の上昇につれて非調和になっていく様子を表していると説明されている。さらに高磁場相では別の種類の共鳴周波数が観測されている。高磁場相を一様な傾角反強磁性秩序相であると仮定して、得られた共鳴周波数の磁場に対するフィッティングは図 1.9 の点線のように実験結果と良く一致している。このことから、高磁場では一様な反強磁性秩序相が実現していると考えられている。

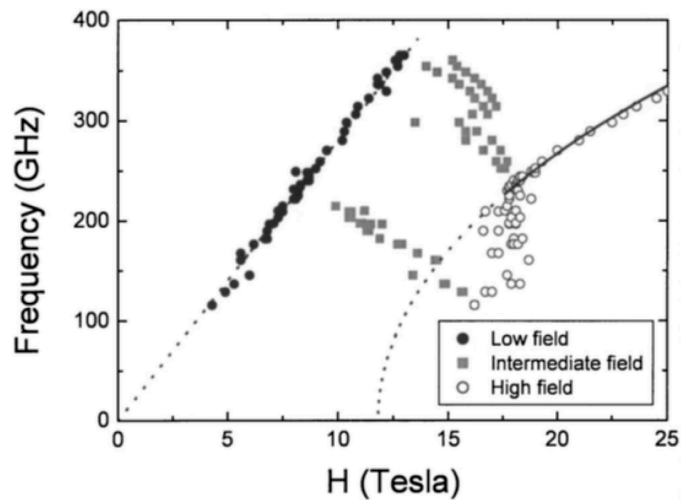


図 1.9 $T = 4.2 \text{ K}$ における電子スピン共鳴周波数の磁場依存性 [38]。

現象論では式 1.11 のように、三方晶の c 軸と印加する磁場の角度によって転移磁場の大きさが変化している。そこで徳永らは $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のフラックスから成長させた BiFeO_3 の単一強誘電ドメインの単結晶試料を用いてこの詳細を明らかにした [39]。

彼らは 4.2 K でパルス強磁場下におけるカンチレバーを用いた磁気トルク測定を行い、転移磁場の角度依存性を調べた。図 1.10 のようにそれぞれ set 1, set 2 の角度変化で調べたところ、擬立方晶の $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 方向つまり Z 方向の印加磁場に向かって転移磁場がカスプ的に上昇していることがわかった。式 1.11 で示した現象論による転移磁場の角度依存性は P_z に平行な相転移磁場に向かってその大きさがカスプ的に上昇していることから、この実験結果は現象論の範囲で説明できる。

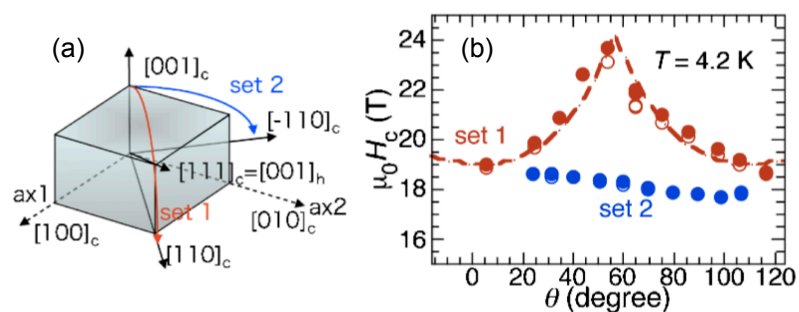


図 1.10 (a) 磁気トルク測定における磁場傾斜方向を表す模式図。(b) 両方の回転のセットにおける磁場誘起相転移 H_c の角度依存性。[39]

また彼らはパルス強磁場下で磁化と電気分極測定を行なった。この B₂O₃ のフラックス法で作られた試料は自発分極が現れる温度 ~ 1100 K よりも低い温度で結晶成長が始まるため単一強誘電ドメインの結晶を得ることができる [40]。しかし、成長方向が擬立方晶の主軸方向であり研磨に対して脆く三方晶の主軸に沿った試料整形が困難だったため、電気分極測定では as-grown の結晶表面に電極を付けて行っている。

図 1.11(a) の各温度の磁化曲線のうち、4.2 K では 18 T で磁化の跳びが見えている。これは Ruetter らの ESR 測定の報告と一致しており、CAFM 相への相転移であると考えられる。強磁場相の磁化曲線を直線でフィッティングしゼロ磁場まで外挿して、弱強磁性成分 $0.03 \mu_B/\text{Fe}$ と見積もっている。

一方、電気分極測定でも図 1.11(b) に示すように磁場誘起相転移に対応した電気分極変化がみられている。サイクロイド型磁気秩序に誘起された電気分極 P_m をスピнкаレント機構 (逆 DM 機構) [13] によって説明すると、式 1.1 の第 1 項のベクトルスピнкаイラリティを用いて表される。ここで P_m は磁気秩序由来の電気分極ベクトル、 e_{ij} は近接格子の方向を表した単位ベクトルと $S_{i,j}$ はこれらのサイトのスピンを表している。このモデルによるとサイクロイド相では Z 方向に電気分極が発生し、CAFM 相ではそれがトータルで打ち消される。実験で観測された相転移に伴う電気分極の変化は、サイクロイド相で磁気秩序に付随して発生した Z 方向の電気分極が磁場の印加によって消失する変化のうち、擬立方晶の主軸方向に射影した成分を観測したものとして解釈された。

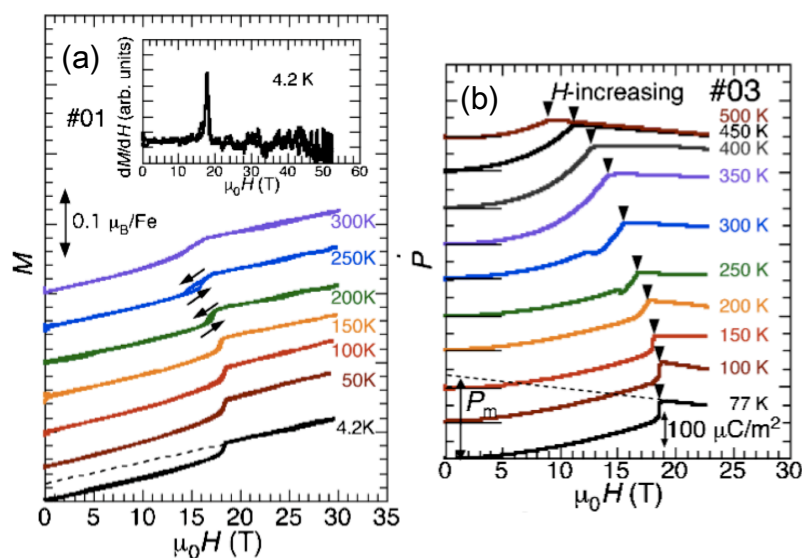


図 1.11 (a) 各温度における磁化曲線。破線は強磁場相の線形外挿である。(b) 各温度における分極の磁場依存性。破線は強磁場相の線形外挿である。[39]

1.3.3 磁場応答の異方性

BiFeO_3 は 1980 年代から現在まで多くの研究が行われていたにも関わらず、単結晶にて本質的な電気磁気効果の評価を行なった報告は数少ない。その原因として、酸素欠損が多いことや、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ や $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ などの不純物相や複数の強誘電ドメインが混ざりやすいことが挙げられる。これらの問題はリーク電流を大きくし、特に室温付近の電場印加や電気分極測定を困難にする。しかし近年レーザーダイオードを用いたフローティングゾーン (LD-FZ) 法の開発によって、酸素欠損や不純物が少なく直径数 mm、ほぼ三方晶の c 軸に沿った長さ数 cm サイズの大きな高品質の BiFeO_3 単結晶ができるようになった [41]。部分的に存在する別の自発分極ドメインを除けば、バルク測定に十分な大きさの単一強誘電ドメインを得ることができるので、三方晶の主軸に沿った本質的な電気磁気効果の評価が可能になった。そこで徳永らは LD-FZ 法によって作られた BiFeO_3 の純良単結晶を用いて、強磁場下における三方晶の主軸に沿った電気磁気効果の研究を行なった [42]。

LD-FZ 法によって作られた試料は脆くないため研磨で試料を整形することができる。これによって単一ドメイン結晶に対して三方晶の主軸に沿った配置 (X, Y, Z 座標) での巨視的な電気磁気効果の実験が可能となった。図 1.12(a) では 4.2 K で X, Y, Z 方向に磁場を印加したときのそれぞれの方向の磁化曲線を示している。 X および Y 方向の磁場によるサイクロイド相から CAFM 相への転移磁場が 18 T 付近であるのに対して、 Z 方向では 22~26 T 付近で相転移している。これは文献 [39] のトルク測定で見られた転移磁場の異方性を反映している。また、CAFM 相の磁化曲線をゼロ磁場まで線形外挿したときの有限の磁化の値は、 X および Y 方向では $0.048 \mu_B$ であるのに対して、 Z 方向は $0.009 \mu_B$ であった。このことから CAFM 相の強磁性モーメントはほとんど三方晶の面内に倒れていることがわかった。

図 1.12(b)-(d) では電気分極 P_X, P_Y, P_Z の変化をそれぞれ磁場 H_X, H_Y, H_Z に対して行なった結果を示している。磁場誘起相転移点では図 1.12(b) に示すように ΔP_Z ではどの磁場方向に対しても $\sim 300 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 変化している。また、図 1.12(c) では ΔP_Y は面内の磁場 H_X 及び H_Y に対して相転移点で $\sim 300 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 変化しているが、 H_Z に対しては $\sim 600 \mu\text{C}/\text{m}^2$ とより大きく変化している。一方、図 1.12(d) で示すように ΔP_X は面内方向の磁場印加に対してあまり変化していないが、 H_Z 方向に対しては顕著に変化しており、場合によっては相転移点で $\sim 900 \mu\text{C}/\text{m}^2$ と大きな変化を示している。

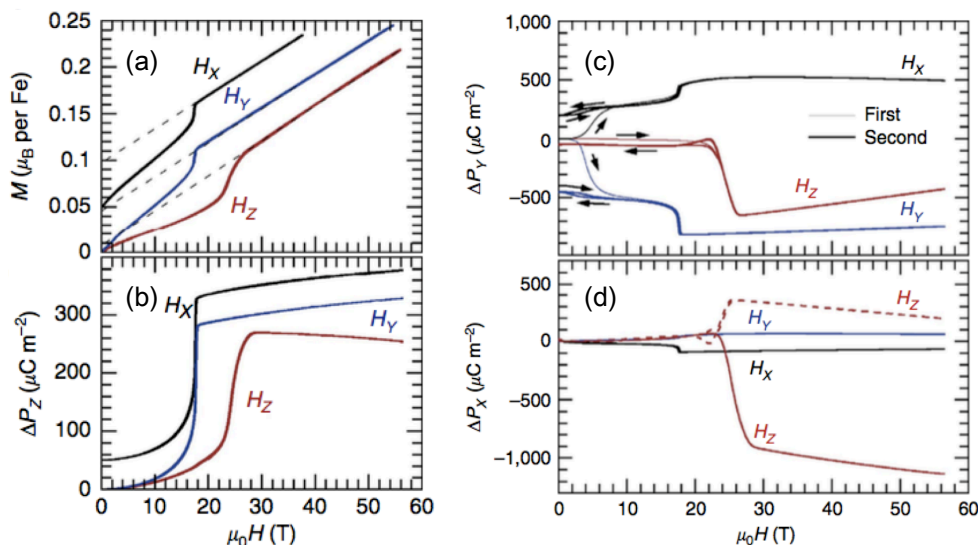


図 1.12 (a) 4.2 K で磁場を X、Y、Z 方向に印加したときのそれぞれの方向の磁化曲線。 H_x の磁化曲線は $0.05 \mu_B/\text{Fe}$ のオフセットを与えている。(b) 磁場を X、Y、Z 方向に印加したときの Z 方向の電気分極の変化 ΔP_z を表している。 H_x の結果は縦軸に $50 \mu\text{C}/\text{m}^2$ のオフセットを与えている。(c) 磁場を X、Y、Z 方向に印加したときの Y 方向の電気分極の変化 ΔP_y を表している。(d) 磁場を X、Y、Z 方向に印加したときの X 方向の電気分極の変化 ΔP_x を表している。 H_z の点線の結果は別の試料で測定した結果である。[42]

一方、磁場誘起相転移点とは別に図 1.12(c) の 10 T 以下で特徴的な履歴が存在している。図 1.13(a) は 300 K で測定された初期磁場印加過程と 2 回目の磁場印加過程における Y 方向の電気分極の磁場変化 ΔP_y を表している。初期磁場印加過程では 10 T 以下で非可逆的な変化がみられるのに対して、2 回目の磁場印加過程はほぼ可逆的である。この ΔP_y の履歴は 2 回の磁場印加過程の差分として図 1.13(a) の黒の実線で表される。またこの初期磁場印加過程のみでみられる非可逆的なふるまいは、図 1.13(b) で示すように 7 T までの磁化曲線でも観測される。図 1.13(b) の細い実線で示した H_y 方向に磁場を印加したときの初期磁場印加過程は履歴を伴った変化を示すのに対して、シンボルで示した 2 回目の磁場印加過程は磁場の増減で可逆的なふるまいをする。これは三方晶面内に 3 重縮退した Q ベクトルを持った磁気ドメインが、磁場によって再配列したことに起因していると考えられている。

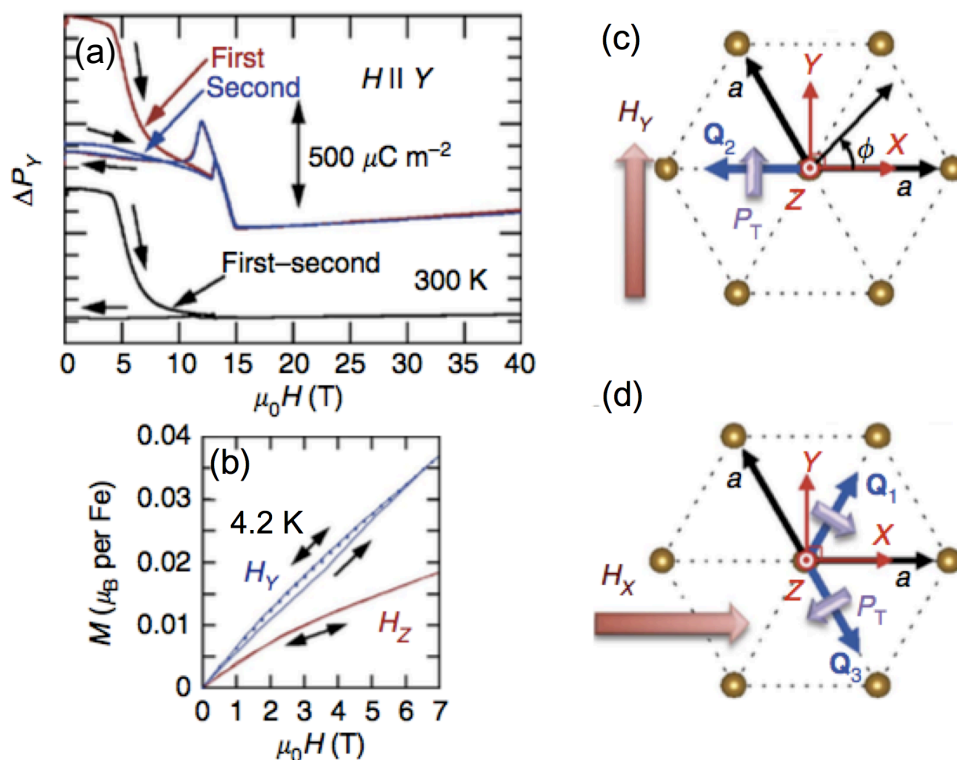


図 1.13 (a) 300 K での $P_Y - H_Y$ 曲線。赤と青の線はそれぞれ初期磁場印加過程と 2 回目の磁場印加過程を表している。また黒の線はこれらの 2 つのデータを差し引いたものである。(b) 4.2 K で 7 T までの磁化曲線。実線と点線はそれぞれ初期磁場印加過程と 2 回目の磁場印加過程を表している。(c) $H \parallel Y$ と (d) $H \parallel X$ における磁気ドメインの磁場依存性の描画。短い紫の矢印は磁気変調ベクトル Q_1 、 Q_2 、 Q_3 を持った磁気ドメインにおける横電気分極ベクトル (P_T) を表している。[42]

ここで観測された面内の電気分極成分 P_T については以下のように説明されている。これまでの説明ではスピнкаレント機構として式 1.1 の第 1 項で表してきた。これは \mathbf{P} と $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ はボンド方向のベクトルとの外積で結ばれており、ボンド間に反転中心がある場合でも現れる電気分極の成分を示している。しかし、反転中心がない場合に一般化すると \mathbf{P} と $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ の間を 2 階のテンソルで結び、全ての成分を考慮する必要がある。X 方向のボンドを考えると、スピнкаレント機構では $P_\alpha = \sum_\beta d^{\alpha\beta} (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)_\beta$ において d^{YZ} 、 d^{ZY} の結合のみであり、面内の電気分極の変化 (ΔP_Y) を説明することができない。しかし、より低対称な系に一般化された逆 DM 相互作用を考えると d_{YY} の結合として P_T の起源を説明することができる [43]。詳しくは 4.3 節で述べるが、図 1.14 に示したような実質の BiFeO_3 の原子配置を考えて一般化された逆 DM 相互作用による全ボンドからの寄与の和

をとると、

$$P_X = 0, \quad (1.21)$$

$$P_Y = \sum d^{YY} \left[(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+y})_Y - (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+x})_Y \right], \quad (1.22)$$

$$P_Z = \sum d^{ZY} \left[(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+y})_Y - (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+x})_Y \right], \quad (1.23)$$

となる。これにより Z 方向だけでなく Q に垂直な成分に面内の分極 P_T を持つことがわかった。

この Q に垂直な P_T を考慮すると電気分極測定の結果 [図 1.13(a)] から、磁場を Y 方向に印加すると図 1.13(c) のように磁場に垂直な Q_2 ドメインが安定化すると考えられる。また、 X 方向に磁場を印加したとき、図 1.13(d) のように Q_1 または Q_3 ドメインが安定化すると考えられる。

しかし、このように一般化した逆 DM 相互作用による図 1.13(c) と 1.13(d) のモデルを仮定すると、図 1.13(a) で示している 10 T 以下の磁場に対して非可逆的な電気分極の変化は説明できるが、15 T で起こる CAFM 相への電気分極の変化は説明できない。サイクロイド相では、 $H \parallel Y$ の磁場印加によって磁気ドメインが Q_2 ドメインに変化すると Y 方向の電気分極の大きさは最大に出現する。この変化と CAFM 相への相転移での変化は同符号なので CAFM 相では Y 方向に少なくとも有限の電気分極成分が存在することになる。しかし同様に、CAFM 相でも一般化した逆 DM 機構を考慮すると Y 方向の電気分極成分はゼロとなるためこれらの仮定が不完全である可能性がある。従って、この問題を解決するためには図 1.13(c) と 1.13(d) のようなモデルの仮定を排除して、実験的に CAFM 相が有限であるか否かを調べる必要がある。

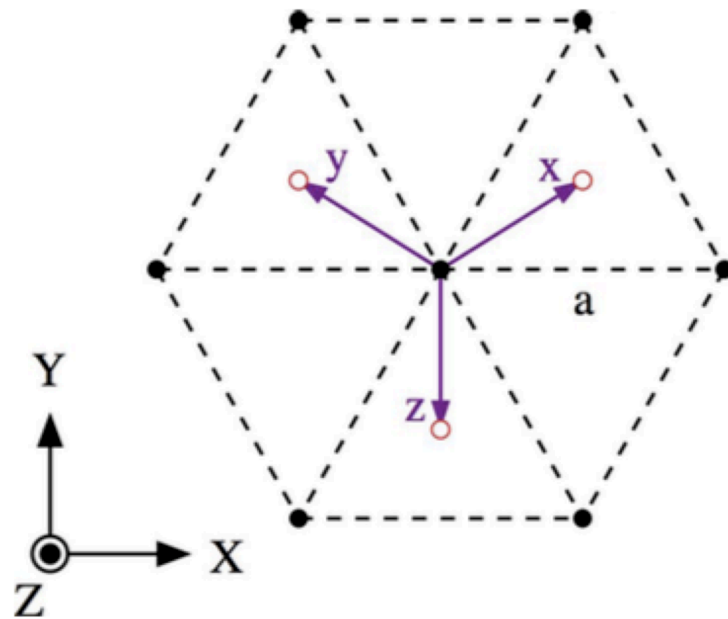


図 1.14 最近接格子を含んだ座標の定義。黒塗りと白塗りのシンボルはそれぞれ $Z = 0$ と $Z = c/6$ レイヤーの Fe サイトを表している。また x や y 、 z は擬立方晶の主軸に沿った最近接格子の位置を示している。[42]

1.3.4 三回回転対称性の破れ

P_T の存在はサイクロイド相における面内の対称性の破れを意味している、つまり三回回転対称性の破れにより三方晶よりも低対称である必要がある。Sosnowska らは放射光 X 線を用いた粉末試料に対する回折実験結果の Rietvelt 解析により、 BiFeO_3 の結晶構造が単斜晶の Cc であると報告している [44]。彼女らによると回折パターンの各ピークの線幅は装置の分解能由来の線幅よりも有意に大きく、単斜晶歪みを導入することでデータを再現できるようになると述べている。単斜晶の単位格子ベクトル $(\vec{a}_m^0, \vec{b}_m^0, \vec{c}_m^0)$ は三方晶の単位格子ベクトル $(\vec{a}_t^0, \vec{b}_t^0, \vec{c}_t^0)$ を用いて

$$\vec{a}_m^0 = -\frac{1}{3}\vec{a}_t^0 + \frac{1}{3}\vec{b}_t^0 - \frac{2}{3}\vec{c}_t^0, \quad (1.24)$$

$$\vec{b}_m^0 = -\vec{a}_t^0 - \vec{b}_t^0, \quad (1.25)$$

$$\vec{c}_m^0 = \vec{c}_t^0, \quad (1.26)$$

と表している。ここから、三方晶の解析で得られた格子定数から、単斜晶の格子定数 $(a_m^0,$

b_m^0 、 c_m^0) と角度 (β^0) が求まる。一方、単斜晶の解析で得られた格子定数を a_m 、 b_m 、 c_m 、角度を β で表すと、単斜晶による変位を

$$\Delta a_m = \frac{a_m - a_m^0}{a_m^0}, \quad (1.27)$$

$$\Delta b_m = \frac{b_m - b_m^0}{b_m^0}, \quad (1.28)$$

$$\Delta c_m = \frac{c_m - c_m^0}{c_m^0}, \quad (1.29)$$

$$\Delta \beta_m = \frac{\beta_m - \beta_m^0}{\beta_m^0} \quad (1.30)$$

として表現する。300 K におけるこれらの結果をまとめたものを表 1.1 に示す。

表 1.1 三方晶の解析で得られた単斜晶の格子定数 (a_m^0 、 b_m^0 、 c_m^0) と角度 (β^0) と、単斜晶の解析で得られた格子定数 a_m 、 b_m 、 c_m 、と角度 β 。また ΔX_m は式 1.27 で定義された単斜晶の変位を表している。[44]

Parameter	Sample number 1	Sample number 2	Sample number 3	Sample number 4
a_m (Å)	9.79608(7)	9.79394(6)	9.79789(22)	9.78903(16)
a_m^0 (Å)	9.79532(7)	9.79332(6)	9.79671(22)	9.78758(16)
Δa_m	$+78 \times 10^{-6}$	$+63 \times 10^{-6}$	$+121 \times 10^{-6}$	$+148 \times 10^{-6}$
b_m (Å)	5.58006(3)	5.57943(3)	5.58116(10)	5.57790(7)
b_m^0 (Å)	5.58080(3)	5.57980(3)	5.58162(10)	5.57946(7)
Δb_m	-133×10^{-6}	-66×10^{-6}	-82×10^{-6}	-280×10^{-6}
c_m (Å)	13.87468(10)	13.87241(7)	13.87774(30)	13.86169(24)
c_m^0 (Å)	13.87532(10)	13.87245(7)	13.87728(30)	13.86344(24)
Δc_m	-46×10^{-6}	-3×10^{-6}	$+33 \times 10^{-6}$	-126×10^{-6}
β_m (°)	160.7951(10)	160.7951(7)	160.7965(30)	160.7825(24)
β_m^0 (°)	160.7956(10)	160.7950(7)	160.7954(30)	160.7845(24)
$\Delta \beta_m$	-2×10^{-6}	0×10^{-6}	$+7 \times 10^{-6}$	-13×10^{-6}

彼女らによると線幅の増大は $765\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($= 1038\text{ K}$) まで観測されており、 1100 K 付近まで単斜晶歪みが存在していると主張している。

このような微小な格子歪みは放射光施設を用いても回折実験で正確に求めることは難しい。サイクロイド相における三回回転対称性の破れを示唆する別の実験結果として、1軸圧によって磁気ドメインを制御したという報告がある [45]。彼らはフラックス法で作製した Nd 置換系 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.022$) に、図 1.15(a) のように 1 軸圧 \mathbf{P} を擬立方晶の $\langle 001 \rangle_{\text{cub}}$ 軸に印加したときのサイクロイド磁気変調波数の変化を中性子線磁気散乱によって調べた。図 1.15(b) のように 3 つの磁気ドメインを表す磁気変調ベクトルを τ_1 、 τ_2 、 τ_3 とする。散乱面を τ_1 と $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ が作る面としたときの $\mathbf{q} = (0.5, 0.5, 0.5)$ 近傍における磁気散乱を図 1.16 に示す。図 1.16(a) は 1 軸圧を印加しない状態における散乱パターンを示している。in-plane の τ_1 のピークが $\mathbf{q} \pm \tau_1$ として見えている。ここで磁気 Bragg ピークが $\mathbf{q} \pm \tau_1/2$ の位置に見えているのは、 τ_2 と τ_3 の散乱面に垂直な out-of-plane 成分の影響である。図 1.16(b) は 1 軸圧を印加しない状態における τ_1 方向の散乱プロファイルを示している。実線は青の破線で示す $\mathbf{q} \pm \tau_1$ と赤の破線で示す $\mathbf{q} \pm \tau_1/2$ の Gaussian フィットングの和である。 τ_1 、 τ_2 、 τ_3 ドメインの存在比率を f_1 、 f_2 、 f_3 とすると、この $P = 0$ のときは $f_1 = 30\%$ 、 $f_2 = 10\%$ 、 $f_3 = 60\%$ である。1 軸圧を印加すると図 1.16(c) のように徐々に $\mathbf{q} \pm \tau_1$ のダブルピークが消失していく。さらに 1 軸圧を印加していったとき、サンプルが割れた 15 MPa まで 7.2 MPa でみられたピークは変化していなかった。また、彼らは 4 ヶ月後にこの試料の片割れを 1 軸圧を印加しない状態において同様の実験を行い磁気ピークを観測している。このときの結果を図 1.17 に示している。図 1.17(a) は τ_1 方向の磁気散乱ピークを示しているが、これは図 1.16(d) で示した 1 軸圧を 7.2 MPa 印加した時のものと等しく状態が保存されている。また図 1.17(b) は τ_3 方向の磁気散乱ピークを示している。図 1.17(a) と (b) から印加後のそれぞれの磁気ドメインの存在比率は $f_1 = 0\%$ 、 $f_2 = 50\%$ 、 $f_3 = 50\%$ であるとわかった。この結果は、サイクロイド磁気ドメインを一時的な 1 軸圧力によって再配列させることが可能で、圧力がなくなっても状態が保持することを意味している。

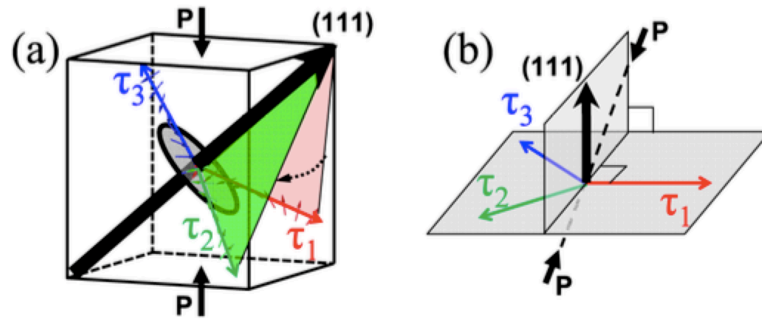


図 1.15 (a) 擬立方晶における磁気変調ベクトル τ_i ($i = 1, 2, 3$) と $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ と 1 軸圧力 P の関係を表している。(b) $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 面からみた配置。[45]

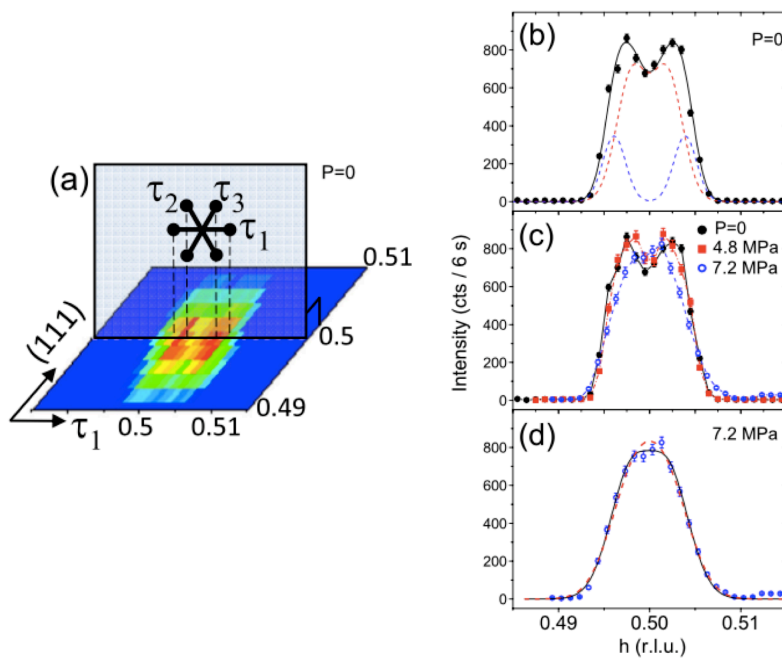


図 1.16 (a) τ_1 と $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 方向の初期状態の散乱パターン。(b) $P = 0$ における τ_1 方向の磁気散乱ピーク。(c) $P = 4.8$ MPa と $P = 7.2$ MPa 時の波形。(d) $P = 7.2$ MPa 時の波形。[45]

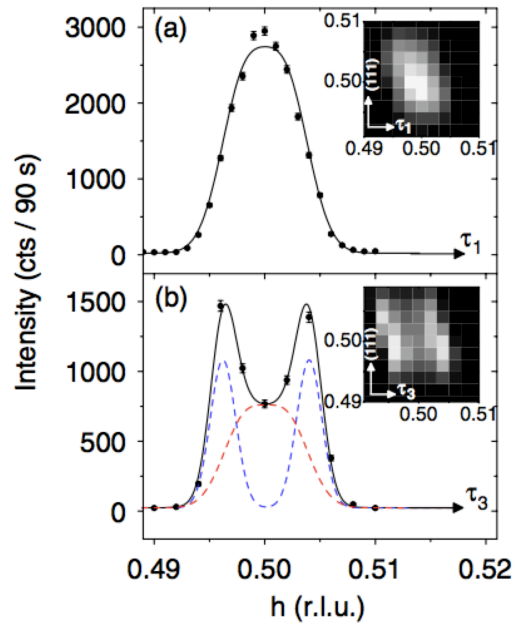


図 1.17 圧力を印加した 4 ヶ月後の (a) τ_1 と (b) τ_3 方向の磁気散乱ピークの波形。[45]

1.3.5 電場効果の研究

本研究では三回回転対称性の破れに伴う三方晶の c 軸と垂直な電気分極の電場制御を一つの目標にしている。この成分の電場制御を考える前に、 c 軸方向の電気分極の電場制御を意図して行われてきた主要な先行研究について紹介する。

図 1.18 のように擬立方晶の $\langle 010 \rangle_{\text{cub}}$ 方向に電場を印加することで自発分極 P_S を $\langle 1\bar{1}1 \rangle_{\text{cub}}$ から $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 方向に 71° 傾けたとき、それに伴ってサイクロイド回転面も 71° 傾いていることを中性子線回折の実験から明らかにしている [27]。図 1.19(a) は電場を印加する前の単一強誘電ドメインの $\mathbf{q} = (0.5, -0.5, 0.5)$ 付近の Bragg 反射における中性子の強度を表している。およそ 640 \AA のサイクロイド周期に対応する $\delta = 0.00437$ を持った $\mathbf{k}_1 = [\delta, 0, -\delta]$ の磁気変調ベクトルがみえている。また彼らはいくつかの Bragg 位置での磁気反射をみることで、 \mathbf{k}_1 と $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 方向の電気分極の面で Fe のモーメントが回転していることを明らかにした。また、この $\langle 010 \rangle_{\text{cub}}$ 方向に沿った印加電場によって 71° の強誘電ドメインが混ざり、図 1.19(b) のように上半分と下半分にスポットが分裂している。図 1.19(b) の下半分にある電場で変化しなかった 0° の強誘電ドメインの \mathbf{k}_1 の散乱強度は、上半分にある 71° の強誘電ドメインでも見えている。いくつかの Bragg 位置での磁気反射の積分強度を比較することで、図 1.18 のように 2 つの強誘電ドメインのスピ

はそれぞれの自発分極方向と k_1 ベクトルの作る面内で回転していることが明らかにされた。これは自発分極 P_S とサイクロイド磁気秩序の結合が存在することを意味している。

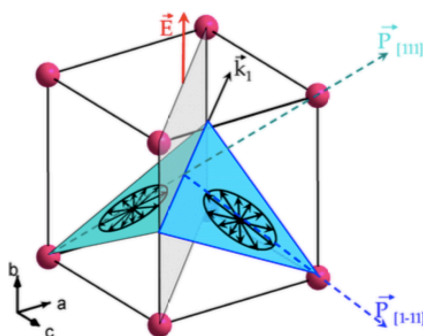


図 1.18 擬立方晶の主軸に電場をかけたときの自発分極のスイッチングに対するサイクロイド回転面の描画。黒の矢印と円はサイクロイド回転面を表している [27]。

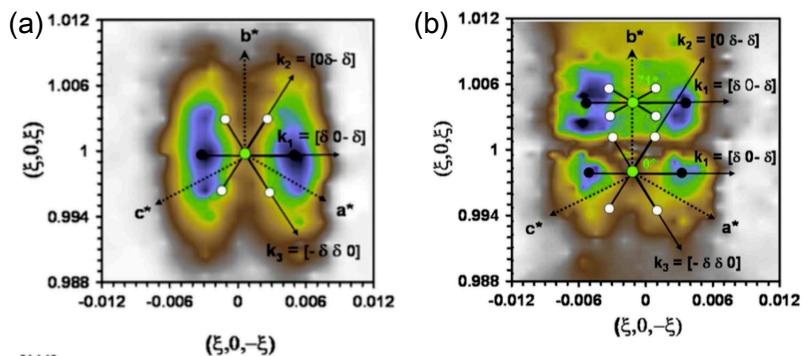


図 1.19 (a) 電場印加前および (b) 電場印加後における $q = (0.5, -0.5, 0.5)$ 付近の中性子の強度のマッピング [27]。

同時期に Lee らも単結晶試料に $E = \pm 1.3$ MV/m の電場を $\langle 010 \rangle_{\text{cub}}$ に沿って印加し、これらの強誘電ドメインのスイッチングを中性子線回折で観測している。彼らはこの電場印加によって3つの磁気変調ベクトル τ で特徴付けられる磁気ドメインの存在比率が僅かに変化していることを報告している [46]。図 1.20(a) は $q = (0.5, 0.5, 0.5)$ 付近の $\langle h\bar{h}0 \rangle_{\text{cub}}$ 方向のスキンの電場変化を示している。 $+E$ は擬立方晶の $\langle 010 \rangle_{\text{cub}}$ 方向を指しており、図 1.20(a) の P_A, P_B は図 1.20(a) のようにそれぞれ $+E, -E$ を印加したときに安定化する強

誘電ドメインの種類を表している。彼らの準備した試料の初期状態はほぼ単一のドメイン A であり、その散乱波形を黒のシンボルで示している。この状態から図 1.20(b) の挿入の矢印のように $E = -1.3 \text{ MV/m}$ 、 $E = 0 \text{ MV/m}$ 、 $E = +1.3 \text{ MV/m}$ の順に印加すると、ドメイン A の存在比率は電場によって履歴を伴って変化している。

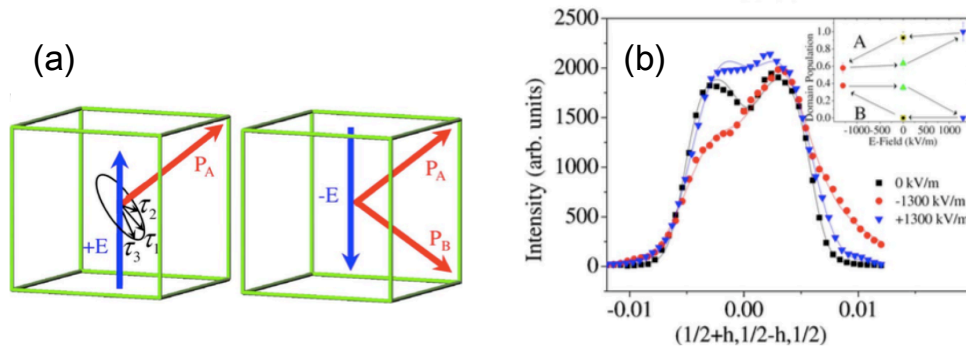


図 1.20 (a) 擬立方晶の主軸に電場をかけたときに安定化する強誘電ドメイン A と B の自発分極方向を表している。(b) ドメイン A の配置からみた $\mathbf{q} = (0.5, 0.5, 0.5) \pm \tau$ の磁気ピーク。挿入は強誘電ドメイン A および B の存在比率の電場変化を示している。[46]

また彼らは電場の印加によってこの強誘電ドメインを変化させるだけでなく、磁気ドメインをスイッチングすることができると報告している [28]。彼らは図 1.21 で定義する強誘電ドメイン A のシグナルを検出する配置での中性子散乱の実験を電場方向 $\langle 001 \rangle_{\text{cub}}$ で行い、 $E = +1.3 \text{ MV/m}$ 、 $E = 0 \text{ MV/m}$ 、 $E = -1.3 \text{ MV/m}$ の順に電場を印加したときの磁気ドメインの存在比率の変化を調べた。図 1.22 はこのときの $(h\bar{h}l)_{\text{cub}}$ 面での $\mathbf{q} = (0.5, -0.5, 0.5)$ 付近の散乱パターンを示している。図 1.22(d) によると元々 τ_1 と τ_2 ドメインのみの初期状態から $E = +1.3 \text{ MV/m}$ の印加によって図 1.21 の τ_2 に代わって τ_1 が生成されている。反対に $E = -1.3 \text{ MV/m}$ の印加によって τ_1 に代わって τ_2 が生成されている。しかし、この電場操作では磁気ドメインの変化だけでなく図 1.21(a) の強誘電ドメインも変化しており、 $E < 0$ の印加によって図 1.21 のドメイン B が同時に生成されている。

このように、電場によって磁気ドメインを再配列させた報告は過去にいくつか存在するが、そのどれもが擬立方晶の $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 方向の巨大な自発分極 P_S を持った強誘電ドメインを電場で制御しているため、三方晶の c 軸に垂直な面内に存在している 3 つの磁気ドメインに対してどの電場成分がこれらの再配列に結合しているかの詳細は不明である。

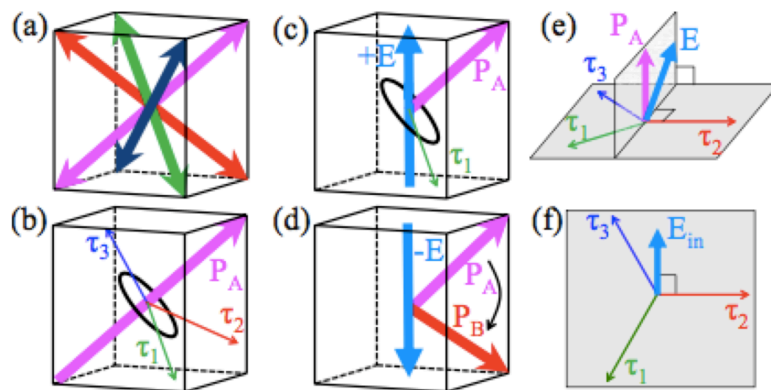


図 1.21 擬立方晶の主軸に電場をかけたときに安定化する強誘電ドメイン A と B の自発分極方向と磁気ドメイン τ 。[28]

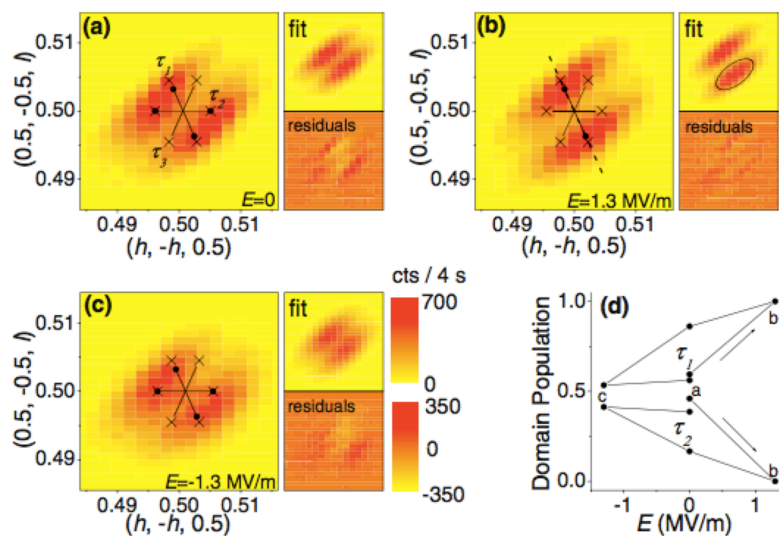


図 1.22 (a)-(c) $q = (0.5, -0.5, 0.5)$ 近傍の $(h\bar{h}l)_{\text{cub}}$ 面の各電場における磁気ピーク。(d) 磁気ドメイン τ の存在比率の電場変化。[28]

BiFeO₃ では電場の印加によって c 軸の電気分極を倒し強誘電ドメインの状態を制御することができる。BiFeO₃ ではこの電場効果が室温環境で実現しているため、それを応用したメモリー効果に関する研究が報告されている。その中のいくつかのメモリー効果に関する研究を紹介する。

Wang らは BiFeO₃ 薄膜において強誘電分極の方向を制御することによって電流の流

れやすい向きをスイッチングすることができる」と報告している [47]。BiFeO₃ 薄膜は図 1.23(a) の模式図のように SrRuO₃ が堆積した SrTiO₃ の単結晶の (001)_{cub} 面にレーザーパルス堆積法によって作られている。図 1.23(a) は厚さ 240 nm の薄膜における電流-電圧特性を示している。数字は電圧掃引の順番を指しており、8 V から -7.5 V の間の掃引で履歴が見られている。また、図 1.23(b) で示す 50 kHz の印加電圧に対する電気分極変化の結果から電場によって分極が制御されていることがわかる。これらのことから彼らは電流-電圧測定でみえた履歴とダイオードのような振る舞いは、電場によって強誘電ドメインのスイッチングを行ったことによるものだと考えた。

その原理として彼らは電気分極の方向に依存した電極界面のショットキー障壁によるものだと解釈した。酸素欠損によって n 型半導体となっている BiFeO₃ において電子 1 つを導体内部から真空に吐き出す仕事関数を考える。時間が経過した平衡状態では、図 1.24 のように電極に用いている SrRuO₃ と Pt の仕事関数と BiFeO₃ の仕事関数のエネルギー差は、分極した BiFeO₃ の正極または負極の界面でそれぞれ小さく、または大きくなる。この電気分極方向に依存したショットキー障壁によって整流効果が得られ、電場で分極方向を変えることで高抵抗および低抵抗な状態にスイッチングしていると説明している。このような効果は Bi の欠陥を与えた p 型半導体的な BiFeO₃ の薄膜でも実現している [48]。

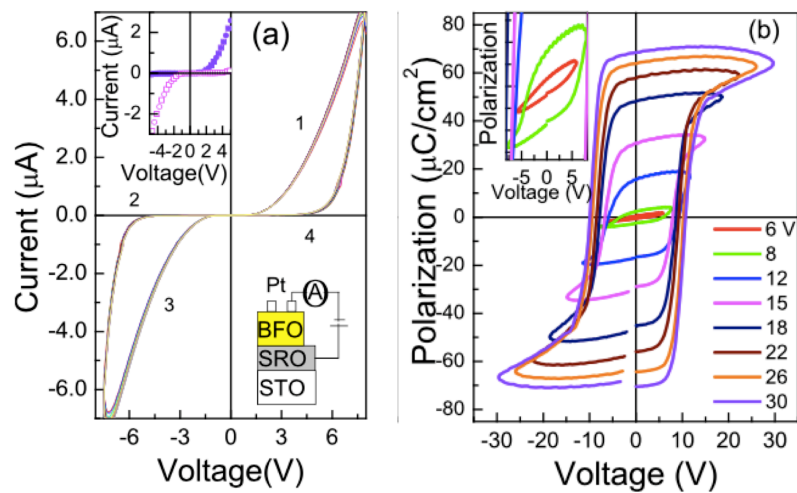


図 1.23 (a) 240 nm の BiFeO₃ 薄膜で測定した $I-V$ 曲線。(b) 50 kHz での各最大電圧における電気分極の電圧依存性 [47]。

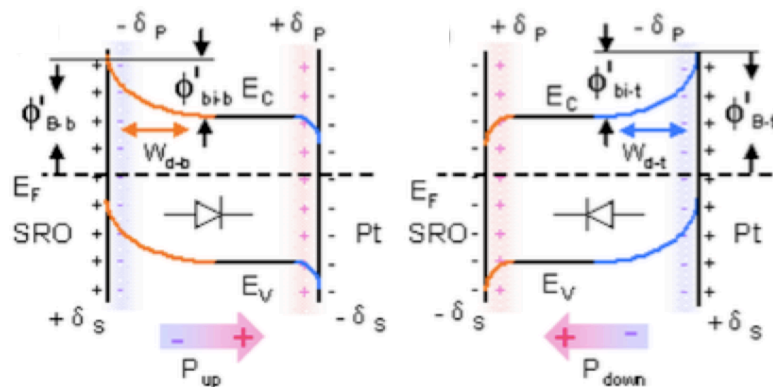


図 1.24 電気分極方向によって形成するショットキー障壁の様子を表す模式図 [47]。

上述したメモリー効果は金属の電極と強誘電体界面の電荷の遮蔽効果と、強誘電体内部の電気伝導を担う O や Bi の欠陥によるキャリアによって実現している。一方この界面の遮蔽効果は強誘電体内部でも強誘電ドメイン壁で起こりうる。このことからイオン欠陥によるキャリアを考慮しなくても、一般的に強誘電ドメイン壁では電気伝導しやすいことが知られている [49]。図 1.25 のように、反対向きの自発分極 P_s で挟まれた $X-X$ のドメイン境界では電荷の遮蔽効果によって図 1.25(a) では電子濃度が、図 1.25(b) ではホール濃度が上昇する。この反対向きの強誘電ドメイン境界での電荷が与えたポテンシャルによって、系の電子のポテンシャルは $\Delta U = -e\phi$ だけ変化する。強誘電ドメイン境界ではこの変化だけ系のエネルギーギャップ E_g が小さくなる。半導体的なキャリア伝導を考えると、キャリア密度を n 、移動度を μ とすると電気伝導度 $\sigma = ne\mu$ であるから、キャリア密度 n がボルツマン分布 $n = n_0 \exp(-E_g/k_B T)$ に従うとすると、強誘電ドメイン壁では

$$n \propto \exp\left(\frac{-(E_g - \Delta U)}{k_B T}\right) \quad (1.31)$$

となり、ポテンシャルの変化だけ伝導的になる。

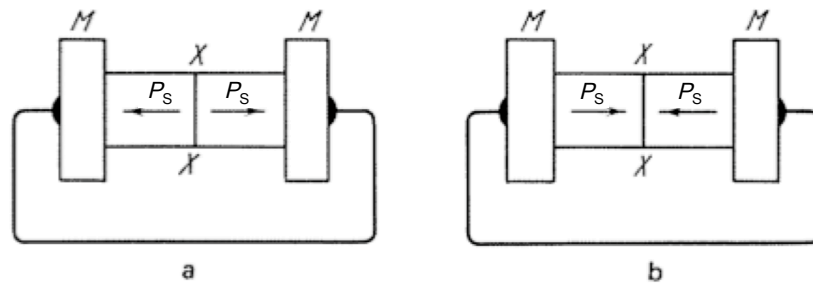


図 1.25 反対向きの強誘電ドメインの (a) 電子と (b) ホール濃度が大きい境界。[49]

実際に BiFeO_3 では互いに異なった自発分極 P_s の方向を持った強誘電ドメインの境界で伝導的になるという報告がある [50]。導電性原子間力顕微鏡を用いて $(110)_{\text{cub}}$ に配向した BiFeO_3 の薄膜上で測定しているセットアップを図 1.26(a) で示している。Pt をコートした先端の半径が 20 nm ほどなので空間分解能はこの大きさに相当している。また薄膜はレーザー分子線エピタキシー法によって SrTiO_3 の基板上に厚さ 50 nm ほどの SrRuO_3 の下部電極を成長させた上に、厚さ 100 nm ほどの BiFeO_3 を成長させている。図 1.26(b) の上は 180° のドメイン壁によって分けられた圧電応答顕微鏡による強誘電ドメインの写真である。また図 1.26(b) の下は各電圧における導電性原子間力顕微鏡を用いて撮ったドメイン壁の伝導を表す写真である。印加電圧を -2 V に近づけていくほど、ドメイン壁での伝導は大きくなっている。また、図 1.26(b) の上の写真の黒丸で印したドメイン壁上の部分と赤丸で印したドメイン内の部分の電流の印加電圧依存性を図 1.26(c) で示している。図 1.26(c) の黒色のドメイン壁での電流は印加電圧に対して非線形なふるまいをし、また電圧の符号に対して非対称なショットキー障壁のようなふるまいをしている。一方赤色のドメイン内の電流はドメイン壁のものよりも抵抗が大きい。これらの電流値をそれぞれ一定の印加電圧 -2 V 下で約 3 分間測定したところ、図 1.26(d) のように電流値は安定している。このことから、この電流の起源は電圧の印加時にドメイン壁が変位したことによるものではないことがわかる。

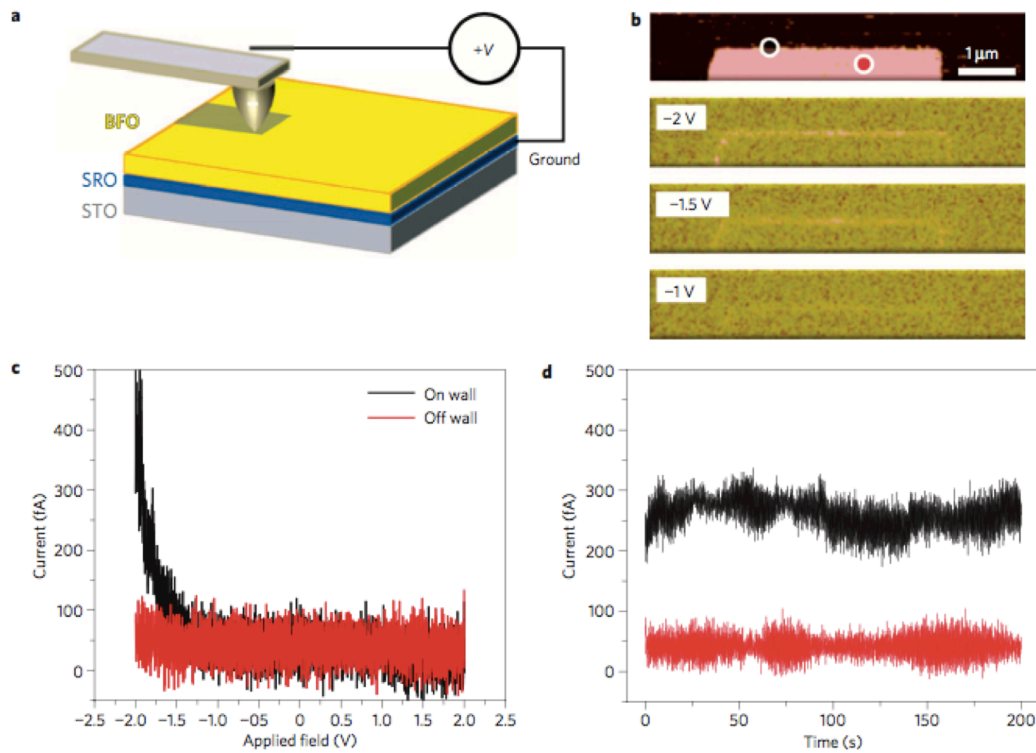


図 1.26 (a) 伝導性原子間力顕微鏡のセットアップの描画。(b) (上) 180° のドメイン壁で分けられた強誘電ドメインの圧電応答顕微鏡で測定したマッピング写真。(下) 各電圧における伝導性原子間力顕微鏡を用いてこのドメイン壁における伝導を表した画像。(c) ドメイン壁とドメイン内での電流と電圧の特性。(d) -2 V の一定電圧下での両方の電流の時間依存性。[50]

1.4 本研究の目的と意義

強磁場の実験によって、面内の電気分極成分 P_T が磁場で制御できることが分かっている [42]。これは磁場による磁化と分極の不揮発性メモリー効果を意味している。しかし、この制御には 5 T ほどの磁場が必要であるため、磁場による状態の書き込みは非実用的である。反対にこの分極成分を電場で不揮発的に制御できれば実用的な価値は大きい。従って、単結晶 BiFeO_3 の三方晶面内に電場を印加したとき、 P_T 成分を伴った磁気ドメインの電場による制御の可否を調べることを第一の目的とした。 BiFeO_3 のサイクロイド磁気秩序相における不揮発性メモリー効果の研究はすでにいくつか報告されているが、これらは三方晶の c 軸方向の自発分極 P_S を制御している [47, 48, 51–55]。本研究ではこれらと似たメモリー効果ではあるが、この物質の c 軸方向の自発分極の電場制御とは異なった制御方法に焦点を当てている。

磁場によって制御された面内の分極成分 (P_T) の存在は面内の三重回転対称性が破れていることを示唆している。一軸圧の印加によって磁気ドメインの再配列が起きているという報告は磁気秩序と格子の結合が存在することを意味している。一方 Sosnowska らの放射光の X 線回折実験で得られたブロードな回折ピークは単斜晶歪みを考慮すると説明できると報告されている [44]。しかし明確なピークの分裂が見えていたわけではなく、ピークの大きな線幅は T_N より高い温度でも観測されているため、磁気秩序と単斜晶歪みの関係性は不明である。よってこの微小な格子歪みを検出するため、パルス磁場下における精密磁歪測定系を構築し、 BiFeO_3 の磁場印加に伴う格子変形の有無の追究を第二の目的とした。

さらにこの物質における電気磁気効果の特性に注目すると、 BiFeO_3 の長周期のサイクロイド磁気秩序は外部磁場に対して強靱な反強磁性状態であり、弱い二次の電気磁気効果を示すとされている [56]。磁場を印加するとサイクロイド磁気秩序状態に代わって、長周期構造が失われた CAFM が安定化することが知られている。この磁気秩序相では弱強磁性が存在することから、もしゼロ磁場あるいはより低い磁場で CAFM 状態が実現するならば、小さな磁場で磁氣的、電氣的な性質の制御が可能となることが期待される。実際に Nd 又は Co を置換した BiFeO_3 [57–59] や基板からの一定の歪みが加わっている BiFeO_3 薄膜 [60–62] においてゼロ磁場下で CAFM 相が安定化していることが確認されているが、この磁気相における電気磁気効果はまだ明らかにされていない。また、三方晶の BiFeO_3 の結晶構造を考慮して一般化した逆 DM 相互作用の機構はサイクロイド相において磁気変調ベクトルに垂直な P_T の存在を説明することができる。この仮定から導きだされる CAFM 相における面内の電気分極成分はゼロであるが、観測された Y 方向の電気分極の磁場変化はサイクロイド相におけるモデルを仮定したとき CAFM 相でも Y 方向に有限の

電気分極成分が存在することを示唆している。この問題を解決するためには、サイクロイド相におけるモデルを排除して実験的に CAFM 相の電気分極の面内成分が有限であるか否かを調べる必要がある。本研究では BiFeO_3 が磁場中で示す様々な磁場誘起相を調べ、その電気磁気効果を調べることを第三の目的とした。

第 2 章

実験

2.1 試料とパルスマグネットについて

BiFeO₃ の試料は産業技術総合研究所で LD-FZ 法によって作られた単結晶を用いた。図 2.1(a) に示すような円筒状で直径約 2.3 mm、長さ約 20 mm の大きい試料を頂いた。またパルス磁場は東京大学物性研究所の国際超強磁場科学研究施設の金道研究室で作られた 60 T 級のパルスマグネットを用いて発生した。この 60 T 級のパルスマグネットは掃引速度の違いによって 2 種類に分類される。図 2.1(b) は約 36 ms のパルス幅を持つミッドパルスマグネットと約 8 ms のショートパルスマグネットの磁場波形を時間の関数で示している。磁化測定や電気分極測定では後述するように磁場の掃引速度に比例した大きさの電気信号を得ることができるため、掃引速度の速いショートパルスマグネットを使う方が有利である。一方、金属試料や金属製のクライオスタット等を磁場中に持ち込むときには渦電流による発熱や振動を抑えるために掃引速度の遅いミッドパルスマグネットを用いる。電気抵抗測定や磁歪測定では誘導起電力を抑えられ、データ点数を多く得ることができるミッドパルスマグネットが良く用いられる。

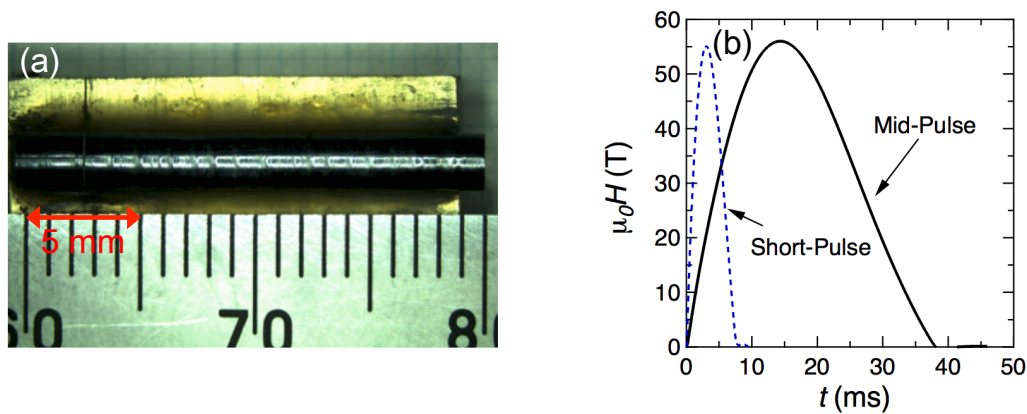


図2.1 (a) LD-FZ法で作られた BiFeO₃ の単結晶。(b) ミッドパルスマグネット、ショートパルスマグネットの磁場波形。

2.2 試料の整形

提供された試料の結晶方位は東京大学物性研究所の X 線測定室にあるラウエ装置を用いた背面反射法によって決定した。BiFeO₃ の c 軸にはその垂直な分極よりも約 1000 倍の巨大分極が存在しているため、電場が三方晶の主軸を基準とした方向からできるだけ傾かないように試料を整形する必要がある。そのことに注意してラウエ法による試料の軸立てを行なった。ラウエ装置は W 管球を用いて管電圧 30 kV、管電流 15 mA の環境で、X 線照射時間はおよそ 1 分で行なった。ゴニオメーターの試料台に試料をアピエゾン Q で固定し、まずは Z 方向の軸立てを行なった。図 2.2(a) はそのときのラウエ画像結果を示している。その際、QLaue というソフト [63] を用いて図 2.2(b) のように X 線を Z 面に照射したときの反射ラウエ画像を計算し、その結果をイメージングプレートのラウエ画像と比較した。図 2.2 で示すように、撮ったラウエ画像と計算結果はよく一致している。Z 面からの反射像の中心を三回回転軸に合わせた後、図 2.3 のように X 線の光軸上をスライドできるコリメーターホルダーの中心に真鍮製治具を差し込んだ。この治具表面にゼリー状の瞬間接着剤を塗り、試料表面までスライドさせて接着することで、結晶方位をずらすことなくゴニオメーターから研磨装置に試料を移し替えた。試料が接着した研磨用治具を専用の研磨器と合わせて研磨し、十分な大きさの面を出した。このとき試料に撃力を与えないように注意した。研磨後、ここまでの行程で試料が動いて光軸から傾いていないかを確認するために、研磨された試料の付いた研磨用治具をコリメーターに再び接続して研磨前とラウエ画像が変わっていないかを反射ラウエ法で確かめた。このとき撮ったラウエ写真

で試料の形状に対する Y 軸方向のおおよその位置を把握した。最後に研磨用治具と試料の接着を剥がすためアセトンに浸け、接着剤を溶かして試料を回収した。これと同様の作業を Y 面の軸出しでも行なった。三方晶の実空間の $\langle 100 \rangle_{\text{tri}}$ 方向と逆格子空間の $[100]_{\text{tri}}$ 方向は図 2.4 のように 30° 異なることに注意する。図 2.5 は撮ったラウエ写真とその計算結果を示している。図 2.5 のように、ラウエ画像は計算結果とよく一致している。

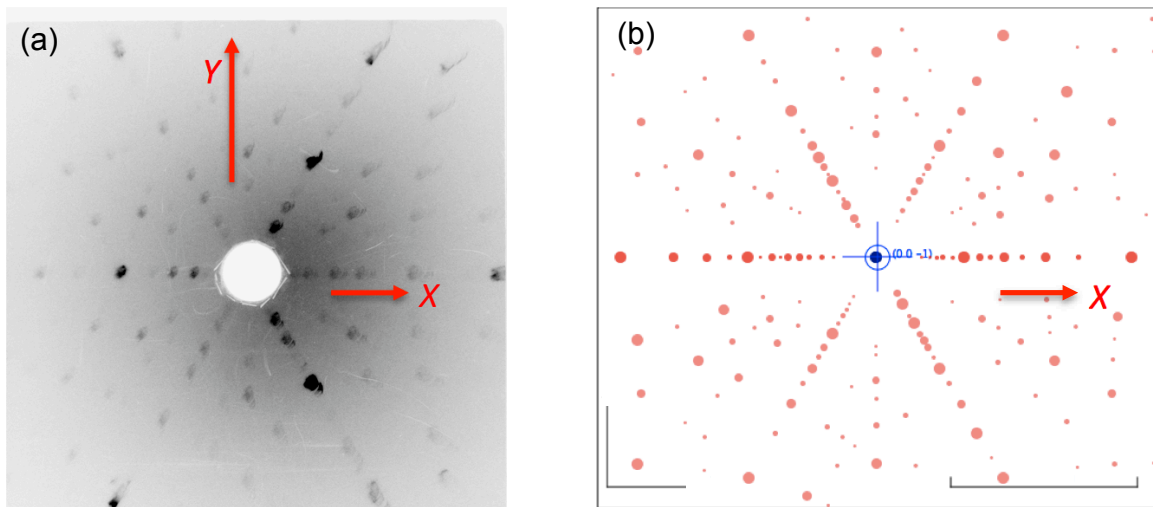


図 2.2 Z 面の (a) Laue 写真と (b) QLaue での計算結果。

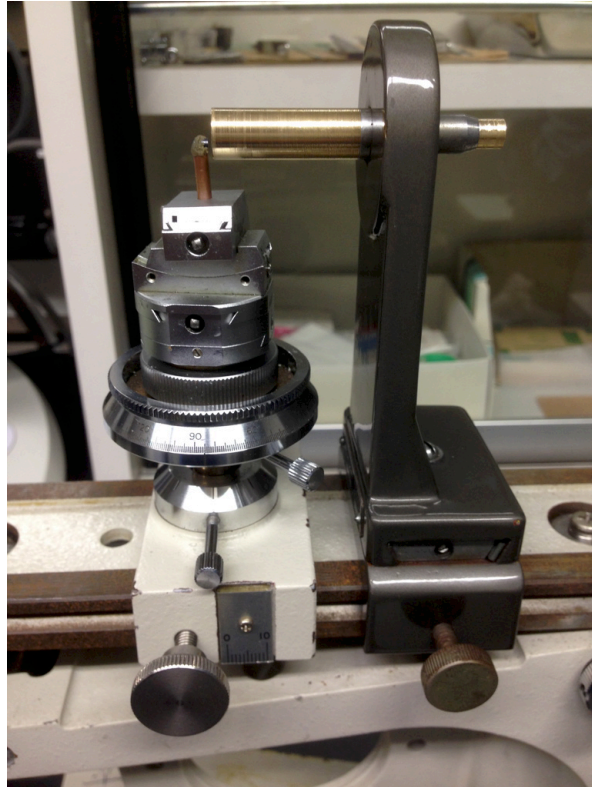


図 2.3 軸出し後の試料を光学用レールの上で左のゴニオメーターから右のコリメーターに接続された研磨治具へ接着している写真。

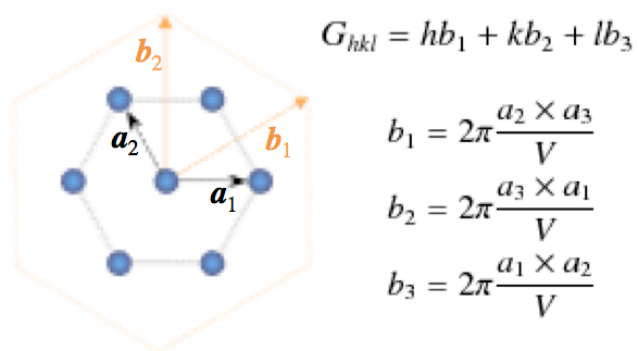


図 2.4 三方晶の a_1, a_2 の実空間面内と逆格子ベクトル b_1, b_2 との関係性。

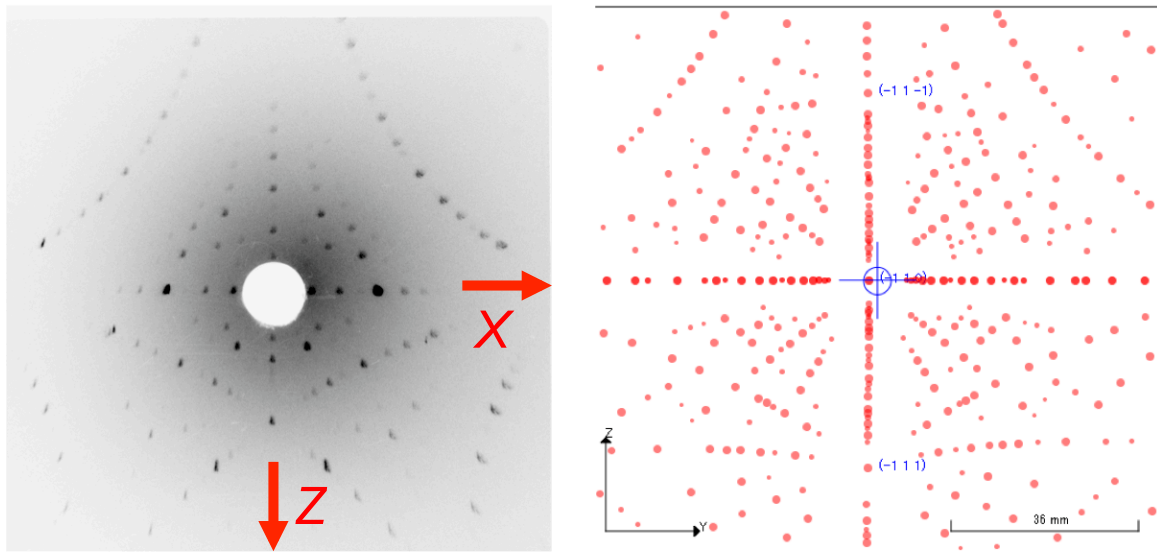


図 2.5 Y 面の (a) Laue 写真と (b) QLaue での計算結果。

念のため粉末 X 線回折装置を用いて、ラウエ画像から整形した試料面からの $\theta-2\theta$ scan を行った。X 線は $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) を用いており、その結果を図 2.6 に示している。この scan で明瞭なピークが確認できているので、結晶面は研磨面から大きくは傾いていないことがわかる。しかし実際の光線は完全な平行光でなく一定の立体角を持って広がっているため、その広がり角度分のずれは許容される。そこで更に正確な試料の研磨面と実際の結晶面のずれを確認するため、粉末 X 線回折装置でロックングカーブ測定をし、試料面と結晶軸のずれ角を求めた。図 2.7 は X 面に沿って切り出した試料のロックングカーブ測定の概要を示している。まず整形した面に対する回折を見るため入射角と反射角が等しい条件 ($\omega = \theta$) で測定した ($\theta-2\theta$ scan)。この条件で捉えた $(110)_{\text{tri}}$ のピーク位置に検出器の角度 θ を固定し、 ω だけを変化させて結晶面からの反射ピーク位置を探した (ω scan)。整形面と実際の結晶面とのずれ角を α とすると、 ω scan では図 2.7 の結晶面に対して入射角と反射角が等しくなるはずなので、 $\omega - \alpha = \theta + \alpha$ の関係が成り立つ。従って ω scan と $\theta-2\theta$ scan 時のそれぞれのピークの角度 ω 、 θ の値から、整形面と実際の結晶面のずれ角 α は

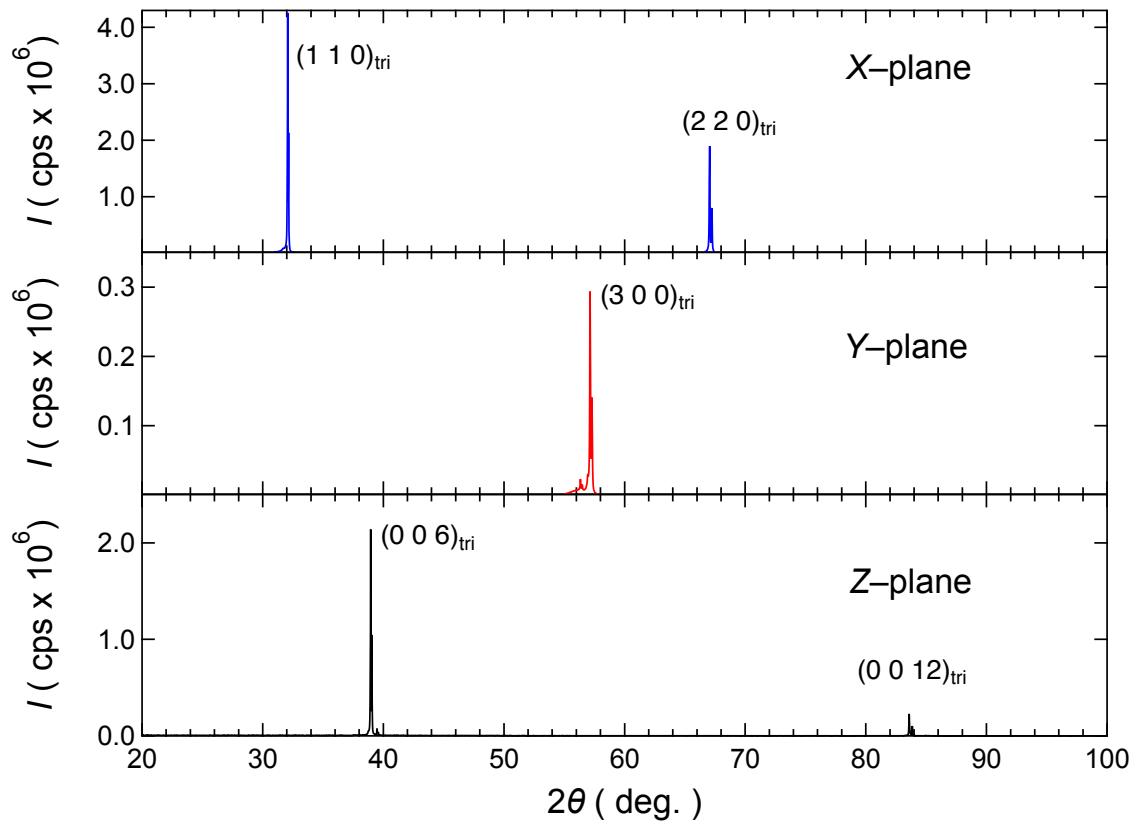


図 2.6 それぞれ X, Y, Z 面に切り出した試料で測定した $\theta - 2\theta$ scan。

$$\alpha = \frac{\omega - \theta}{2} \quad (2.1)$$

の関係から求めることができる。図 2.8 は上記のラウエ法で Y 面を出した試料のロックンングカーブを示している。点線は $\theta = \omega$ の条件で行なった $\theta - 2\theta$ scan、実線は θ を $\theta - 2\theta$ scan のピークの角度で固定したときの ω scan のデータである。 $\theta - 2\theta$ scan、 ω scan 時の半価幅中点法で求めたピーク位置はそれぞれ $\theta = 16.03^\circ$ 、 $\omega = 16.18^\circ$ であるから、式 2.1 より、ずれ角は $\alpha = 0.075^\circ$ と求められる。上述したラウエ法で軸立てしたいくつかの試料でこのロックンングカーブ法を試みたところ、その試料のほとんどはずれ角が 0.1° 度以内に収まっていた。

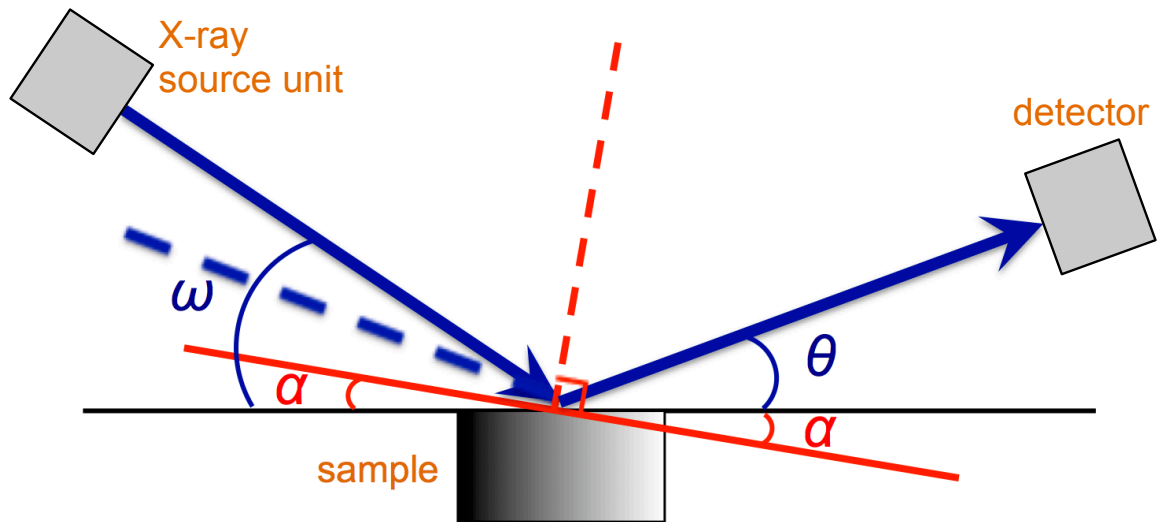


図 2.7 試料の整形面と結晶面のずれを考慮したときの X 線回折の配置の模式図。紺色の矢印で示した入射 X 線が赤色の実線で示した結晶面で反射されて、検出器が反射 X 線を捉える ω scan の様子を表している。このとき入射 X 線は水平面すなわち整形面から入射角 ω であるのに対して、反射 X 線は水平面から θ の角度を持っている。また紺色の点線は θ - 2θ scan 時 ($\omega = \theta$) の入射光を示している。

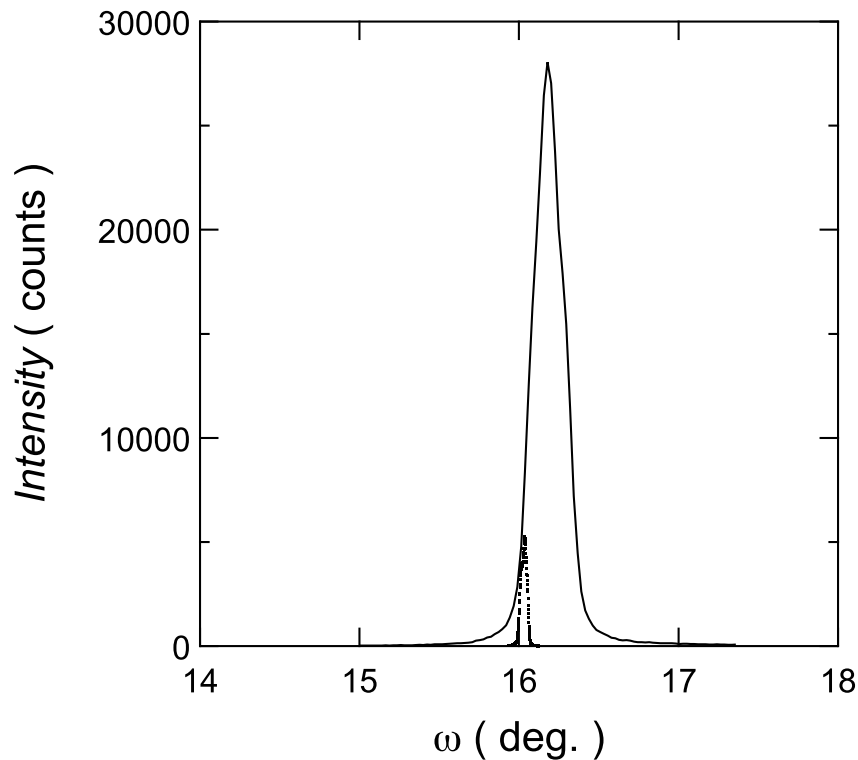


図 2.8 点線は $\theta = \omega$ の条件 (θ - 2θ scan) での測定強度を示している。実線は点線の曲線のピーク位置 θ を固定した状態で ω だけを変化させたとき (ω scan) の強度変化を示している。

2.3 パルス強磁場中の電気分極測定

2.3.1 電気分極の測定手法

磁場 H の大きさに伴って電気分極 P が変化する試料では、磁場変化中の試料の両端の電極間を結んだ閉回路では以下のように電気分極の時間変化に比例して電流 I が流れる。

$$\frac{dP}{dt} = \frac{I}{S} \quad (2.2)$$

ただし S は試料の両端についた電極の面積である。すなわちこの電流 I を測定すれば、電気分極 P の変化量がわかる。また dP/dt は

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dP}{dH} \frac{dH}{dt} \quad (2.3)$$

と表すことができる。 dP/dH は試料の電気磁気効果を表している。このように分極の時

間変化または測定電流 I は磁場の掃引速度に比例しているため、掃引が速いパルス強磁場は分極測定との相性がよい [64]。

図 2.9(a) は測定のブロック図を表している。BiFeO₃ の分極測定では、研磨した試料の両面に Ag-paste で電極を付け [図 2.9(b)], 両方の電極をプローブの測定線と金線でコンタクトした。またコンタクトした測定線はプローブの外で図 2.9(a) で示すようにシャント抵抗 $R = 10 \text{ k}\Omega$ と直列に接続し、その両端の電圧 V をプリアンプ (SR560) で 100 倍にした信号を瞬間波形記憶装置 (Nicolet) で読み込んだ。測定電圧 V_P から分極の変化量 ΔP は瞬間波形記憶装置のサンプリング数を n とすると、

$$\Delta P = \int \frac{dP}{dt} dt = \frac{1}{SRG} \int V_P dt = \frac{1}{SRG} \int V_P \frac{dt}{dn} dn \quad (2.4)$$

と求められる。 G はプリアンプで増幅した係数である。すなわち、瞬間波形記憶装置に取り込んだ測定電圧の積分値から瞬間波形記憶装置のサンプリングレートや電極面積などのパラメーターを用いて電気分極の初期値からの変化量 ΔP を求められる。しかし、実際の測定電圧 V には金線や測定線に誘導起電力が働くため、本質的な分極変化の成分 V_P の他に本質でないバックグラウンド成分 (V_B) が含まれる ($V = V_P + V_B$)。電気分極の磁場変化が磁場の極性に依らない場合、磁場の反転によって V_B を除去できる。誘導起電力は磁場反転で符号を変えるので、磁場反転した二回の測定電圧の平均をとることで試料由来の電圧を得られる。

また前章で述べたように、BiFeO₃ では初期磁化過程と 2 回目以降の磁化過程では分極のふるまいが異なる [42] ため V_B の差し引きにも注意を要する。初期磁化過程における分極変化の電圧 V_{P1} と 2 回目以降の試料由来の電圧 V_{P2} を捕らえるため、順方向の磁場下で 2 回電気分極測定を行った後、逆方向の磁場下で 3 回目の測定を行った。1 回目から 3 回目までの測定電圧をそれぞれ V_1 、 V_2 、 V_3 とすると、

$$\begin{aligned} V_1 &= V_{P1} + V_B \\ V_2 &= V_{P2} + V_B \\ V_3 &= V_{P2} - V_B \end{aligned} \quad (2.5)$$

と考えられる。このとき V_{P1} と V_{P2} は以下の式を使って求められる。

$$V_{P1} = V_1 - \frac{V_2 - V_3}{2} \quad (2.6)$$

$$V_{P2} = \frac{V_2 + V_3}{2} \quad (2.7)$$

ここでの仮定は2回目以降の本質的な分極変化は常に等しいこと及び磁場反転によって分極の向きが変わらないことである。実際に分極測定で得られた V_1 、 V_2 、 V_3 の生データを比較したものを図 2.10 に示している。測定電圧の2回目以降は等しく、磁場反転で分極の向きは変わっていない。それに対してバックグラウンド V_B 成分は1、2回目ではほぼ等しいが、3回目では磁場印加時間の全体で僅かに反対称な傾斜が存在する。

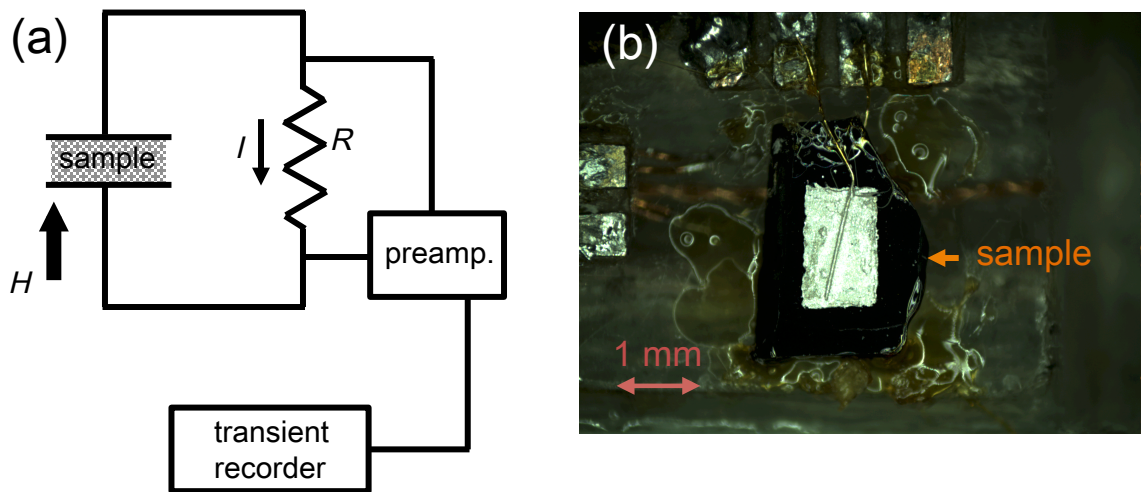


図 2.9 (a) $P-H$ 測定のブロック図。(b) 試料のセットアップ。

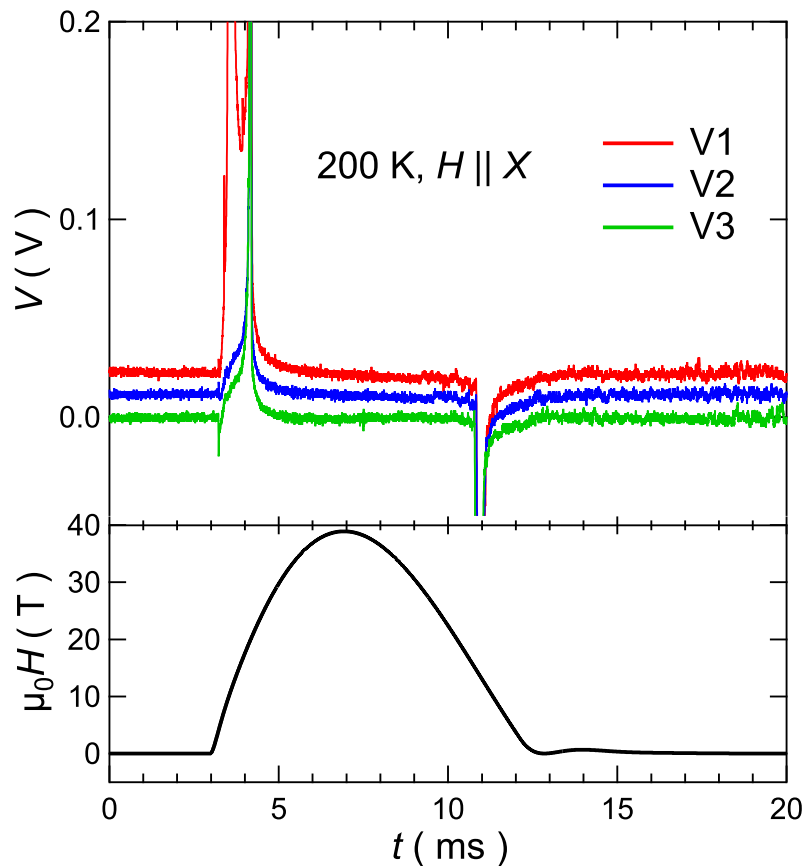


図 2.10 測定電圧 V_1 、 V_2 、 V_3 の生データ。

2.3.2 磁場による結晶の評価

BiFeO_3 の電気磁気効果を調べる際、前述したように BiFeO_3 が持つ 8 つの強誘電ドメインが混ざっている状態は巨視的測定結果の本質的な理解を難しくする。従ってはじめに、測定に用いる結晶を電気分極測定で評価した。

図 2.11 は 2 つの結晶 #A、#B について 150 K での Z 方向に磁場を印加したときの Z 方向の電気分極の変化を示している。単一強誘電ドメインの Z 方向に磁場を印加したとき、図 2.11(b) の実線のように $\mu_0 H = 25$ T 付近で大きな電気分極の変化を示す。この異常はサイクロイド磁気秩序相から傾角反強磁性相への磁場誘起相転移で説明することができる [35, 38, 39, 65, 66]。一方、図 2.11(b) の破線で示した結晶では $\mu_0 H = 18$ T 付近に別の異常が存在している。

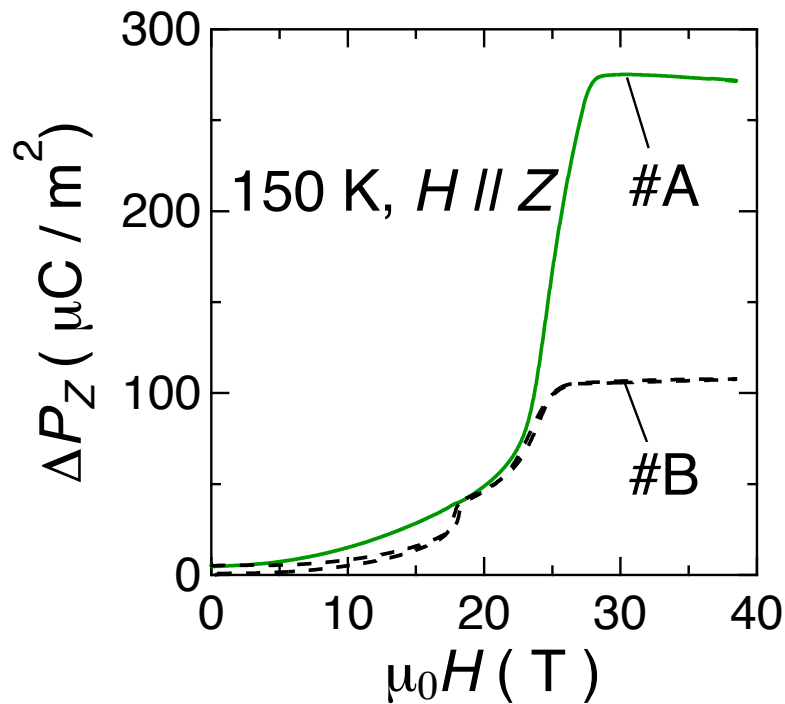


図 2.11 $H \parallel Z$ における 150 K での Z 方向の分極の変化 (ΔP_z)。実線および破線はそれぞれ単一ドメインおよびマルチドメイン結晶の結果を表している。

サイクロイド磁気秩序相から傾角反強磁性相への転移磁場の角度依存性を示した図 1.10 によると、磁場が Z 軸方向を向いたとき転移磁場がカスプ的に 25 T 付近まで上昇しており、それ以外の磁場印加角度では 18 T 程度の転移磁場である [39]。よって、図 2.11(b) の破線で示した #B の結晶には c 軸が他の $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 方向を向いた強誘電ドメインが混在していることがわかる。従って以降の測定では、#A 結晶から切り出したいくつかの試料を用いて実験を行なった。

2.4 パルス強磁場中の磁化測定

磁化測定はピックアップコイルを用いた誘導法で行った。これは磁場の時間変化によってピックアップコイル内の試料の磁化 M の変化で生じる誘導起電力を測定するものである。しかし強磁場下では磁束密度 $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ において磁化 M よりも圧倒的に磁場 H による効果が大きいため、ピックアップコイルは磁場による誘導起電力を打ち消すため、同心円状に逆向きに巻かれた内コイル (A) と外コイル (B) を直列に繋げたものを用

いる。真空中のピックアップコイルの条件 ($\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$) における誘導起電力 V_H は

$$V_H = -\mu_0 \frac{dH}{dt} (N_A S_A - N_B S_B) \quad (2.8)$$

である。このときコイル A, B の巻数と面積をそれぞれ N_A 、 N_B 、 S_A 、 S_B とする。このように誘導起電力を相殺するために $N_A S_A = N_B S_B$ となるようにピックアップコイルを作製している。しかし通常これだけでは磁化のシグナル強度に対して磁場成分が十分に消しきれないので、これらのコイルに図 2.12 のように 1 巻程度の補償コイル (C) と可変抵抗を繋ぎ、可変抵抗を微調整することで磁場成分をさらに落とす。温度変化によってコイルやプローブが変形すると完全には相殺しきれない磁場成分が変化するので、磁化曲線の温度依存性を測定する場合は温度を変える毎にこの調整を行う必要がある。

これらの注意を払っても磁場成分を完全にはゼロにできないため、試料がコイル内にある時とない時の実験を行い、その差分をとることで、磁化の信号だけを抽出するようにしている。この内コイルの中に、面積 S_M で長さがコイル長に対して十分大きい試料を入れたときの誘導起電力 V_M は

$$V_M = -\mu_0 \frac{dM}{dt} (N_A - N_B) S_M + V_H \quad (2.9)$$

として与えられる。コイルに試料を入れた状態の信号 V_M と試料をコイルから外した状態の信号 V_H の差を取ること

$$V_M = -\mu_0 \frac{dM}{dt} (N_A - N_B) S_M \quad (2.10)$$

となり dM/dH に比例した信号を得る。実際の試料の長さはコイル長に対して同程度あるいはそれよりも短い場合が多いので、磁化の大きさが分かっている異なる長さの標準試料に対して測定された較正值から見積もった係数を磁化 M の計算に用いる。しかしこの補正は試料形状が円柱状の理想型を仮定して行っているため、実際の形状での値とは少し異なる。一方、上述したように測定温度領域によっては、少しの温度変化に対して磁場に比例した成分を相殺しきれない信号 V_H が変化するので、試料を入れた状態と外した状態で引き切れない磁場に比例した成分が残ることがある。これらは真の磁化を M_{real} 、測定された生データの磁化を M_{raw} とすると係数 α 、 β を用いて

$$M_{\text{real}} = \alpha M_{\text{raw}} + \beta H \quad (2.11)$$

として表現できる。試料形状に起因する α は同一試料に対して一定値であるのに対し、磁場に比例した β は測定毎に変動する。

本実験では BiFeO_3 の室温付近での磁化測定を行ったが、この温度領域では β のばらつきが大きかったため、磁化の定量性に再現性がなかった。そこで温度安定性の良い 4.2 K でばらつきがほとんどないデータを取得してこの温度で $\beta = 0$ とした。この結果を MPMS で測定した 4.2 K における 7 T までの磁化曲線と比較して α を決定している。この α は測定温度に依らないため、室温付近の各温度の MPMS の磁化測定データから各温度における β の値を決定して、全データを較正した。

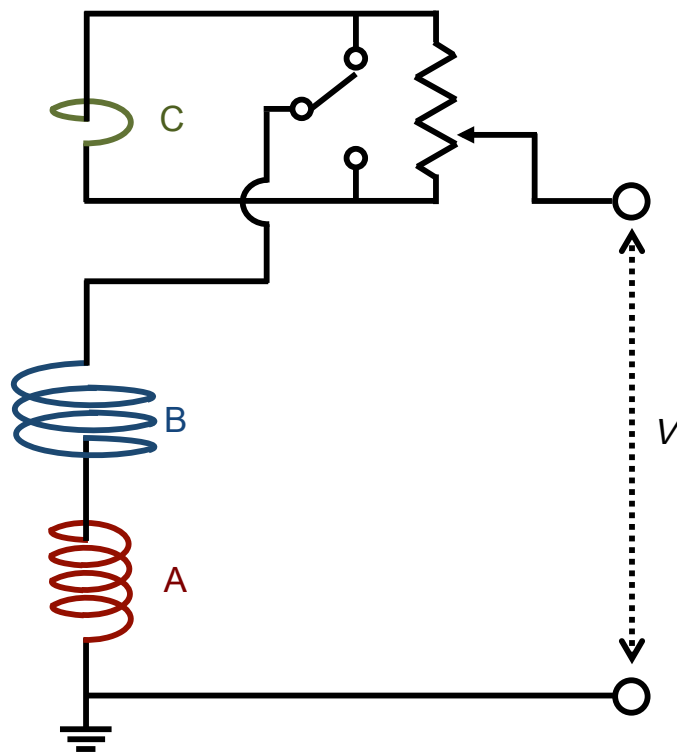


図 2.12 $M-H$ 測定の回路図。コイル A、B、C はそれぞれ本文中の内コイル、外コイル、補償コイルに対応している。スイッチは内コイルと外コイルの差の符号によって切り替えるためである。

2.5 電場中の電気分極測定

三方晶面内の電気分極成分 P_T を制御するために必要な電界 (E) の大きさを知るために、産業技術総合研究所で X 方向に電場を印加したときの X 方向の電気分極の $P-E$ ヒステリシス曲線を測定した。図 2.13(a) のように $2.6 \times 1.3 \times 0.083$ mm の X 面が出たプレート状の試料の両面に Ag-paste (Dupond 4922N) を塗って電極を作った。測定は図 2.13(b) のよ

うに任意波形を出力した信号を高電圧用増幅器 (F20A) で増幅した電圧を直列に繋がっている試料とシャント抵抗に印加している。試料の両端の電場変化に対する電気分極変化に伴った電流を測定するため、出力波形は周波数 1 kHz の三角波で行った。ただし得られる電流には試料の電気分極の変化だけでなく、リーク電流の成分が含まれる。よって、図 2.13(c) のようにそれぞれ正の方向に 2 回、負の方向に 2 回の半周期の三角波を与え、それぞれの方向の差を強誘電性による電気分極変化のみの信号とした (ダブルパルス法)。

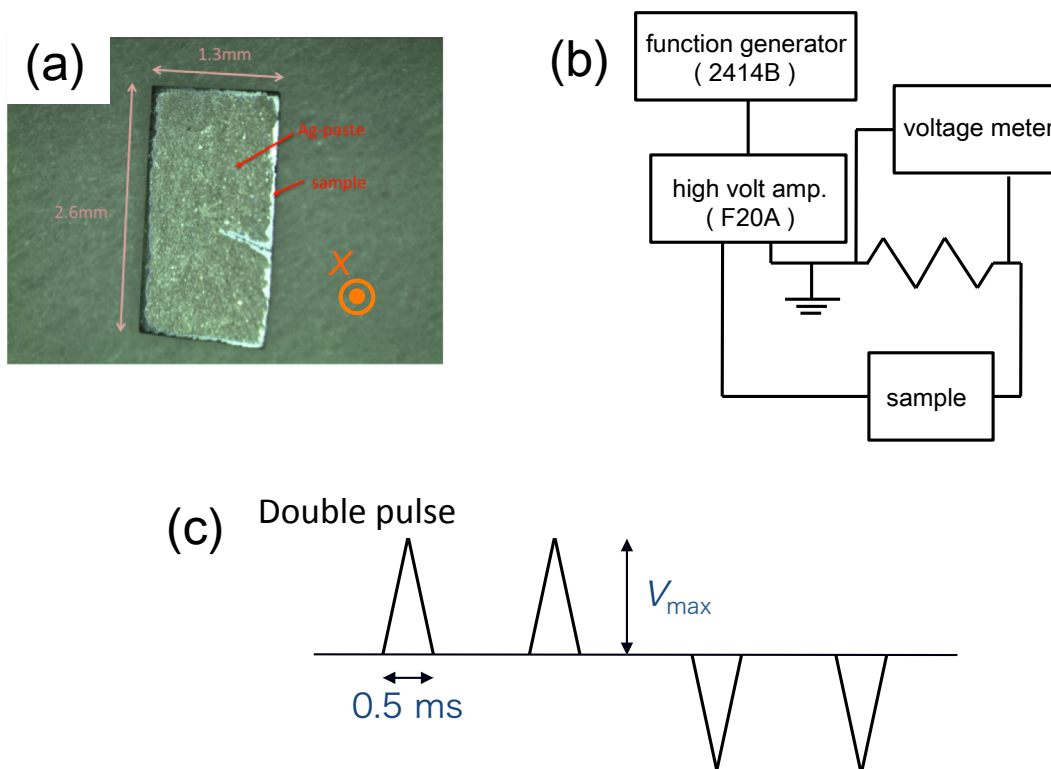


図 2.13 (a) 試料の形状。(b) ブロック図。(c) ダブルパルス測定の様式図。

2.6 電場中の磁化と電気抵抗測定

電場中の磁化測定および電気抵抗測定は Y 面が出るようにプレート状に整形した単結晶 BiFeO_3 を用いている。磁化測定では $2 \times 3 \times 0.53 \text{ mm}$ の大きさの試料の両面に図 2.14(a) のように Ag-paste (Dupond 4922N)[もしくは Au 蒸着 (1000\AA)] の電極を作った。磁化測定は Quantum Design 社の MPMS を用いて行っている。試料の周辺は図 2.14(b) のように直径 0.04 mm の銅線を這わせたストローの中央部分に試料を傾いたり動いたりしないように別のサイズのストローで上下から抑えつけるようにしてセットした。試料の電極は

ストローに這わせた銅線に Ag-paste で結線し、ストローの端と自作の MPMS 用の電気抵抗プローブの接合部分をはんだで結線した。

電場の印加は Keithley 6487 のピコアンメーターによって行った。磁化は定常磁場 2 T、温度 260 K の環境下で MPMS に組み込まれている SQUIS 磁束計によって測定した。電場印加時の電流は電流アンプ (Stanford Research Systems 社の SR 570) によって電圧に変換された信号をデジタルマルチメーター Keithley 2002 で測定した。印加電場が一定になるまで 20 秒以上待機した後に磁化および電気抵抗測定を行った。

またこれとは別に、室温ゼロ磁場環境で電気抵抗測定を行っている。このときの試料は電場中の磁化測定を行った同じ試料であり、電極は図 2.14(c) のように 0.55×0.28 mm の大きさで両面に Ag-paste を付けている。電極面積が小さいのは室温では 260 K のときよりも電気抵抗率が小さいので、Keithley 6487 の出力限界を超えてしまうほどの電流が流れないようにできるだけ電気抵抗を大きくするためである。

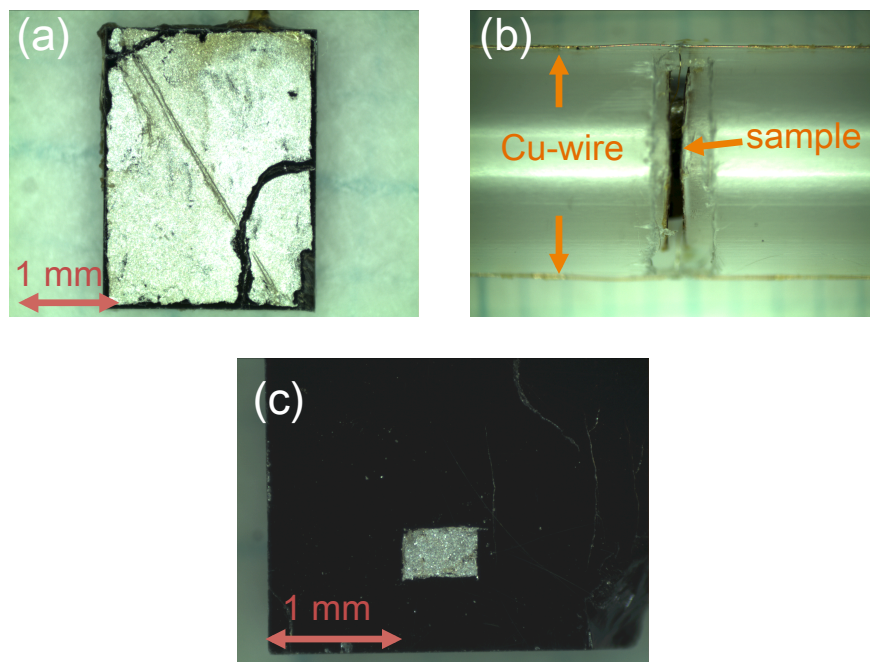


図 2.14 MPMS 内の 2 T、200 K の環境下で Y 方向の電場を印加し磁化と電気抵抗測定を行った (a) 試料の写真と (b) そのセットアップの写真。(c) 室温、ゼロ磁場の環境下で Y 方向の電場を印加し電気抵抗測定を行った試料の写真。

2.7 電気抵抗の温度依存性

電場中の電気抵抗測定を終えた試料に対してゼロ磁場下での電気抵抗の温度依存性を行った。測定は試料を取り付けた自作の電気抵抗測定用プローブを専用の温調用二重管と組み合わせ、それを二槽式ガラスデュワー内に挿入して行った。二重管は SUS304 製で、プローブの入っている内管内は He ガスで充填させ、内外管の間の断熱空間は油回転式ポンプで良く引いた。ガラスデュワーの断熱真空槽を油拡散ポンプで真空引きした後、ガラスデュワーの内側槽の空間には 1 気圧ほどのヘリウムガスを充填させ、外側槽には冷却用の液体窒素を導入した。温度制御は Lake Shore 製の温度コントローラー 335 型を用いており、試料付近に置かれた cernox 温度計の表示温度を入力として二重管に巻いたヒーター線を加熱することで制御している。

2.8 パルス強磁場中の磁歪測定

これまでパルス強磁場中で主に行われていた磁歪測定方法には、歪みゲージ法、FBG 法 [67]、キャパシタンス法 [68] がある。歪みゲージ法は市販の抵抗変化型歪みゲージフィルムを試料に接着剤で貼り付けて行う手法で、試料の歪みに追従した抵抗の変化を測定して歪み量を求める手法である。FBG (Fiber Bragg Grating) 法では微小等間隔で光ファイバーのコアに屈折率の違うグレーティングを施したゲージ素子を試料に接着する。試料の磁歪に追従して素子のグレーティング間隔が変化するため、グレーティングから反射される Bragg 波長の変化によって歪みを検知する。歪み検知に光ファイバーを用いたこの手法だと瞬間的なパルス強磁場で発生するプローブ内の電氣的なノイズを断ち切ることができる。しかしこれらの手法では貼り付けたゲージが試料の観測したい方向の歪みを抑制する恐れがあるため、柔らかい試料や劈開性の強い試料の測定は困難である。一方、キャパシタンス法は試料とセルの間の 2 枚の電極のキャパシタンスの変化で歪みを検出する手法である。試料の歪みによって電極を押し上げてキャパシタンスが変化する仕組みなので、キャパシタンスの変化は接着面に依らないことから FBG 法や歪みゲージ法よりも試料の柔らかさや劈開性には鈍感である。また試料の歪みの大きさに合わせてセットアップの段階で電極間距離を変えることで容易に感度を調節することができる。パルス強磁場中のキャパシタンス法による磁歪測定は以前に開発されているが [68]、現行のマグネットのボアが小さくなっているため、それにあった大きさのセルを作る必要があった。

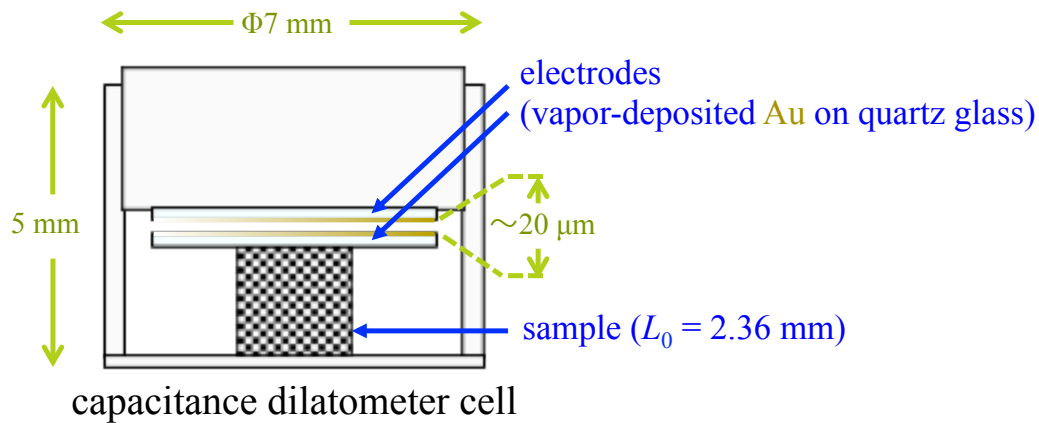


図 2.15 キャパシタンスセルの模式図。

また以前までは磁場方向によって縦磁歪用セルおよび横磁歪用セルを作る必要があったが [68]、ひとつのセルを磁場方向に合わせてセットできる方が取り回しが良く、磁歪の磁場方位の依存性を比較する際に便利である。FBG 法では測定方向を変えるには光ファイバーを曲げる必要があるため限られたスペースでは困難なので、コンパクトなキャパシタンスセルを用いる利点は大きい。従って、現行の 60 T 級マグネットに対応した高精度な磁歪測定を実現するために磁歪測定装置の開発を行なった。

2.8.1 キャパシタンス法の測定原理

キャパシタンスセルでは図 2.15 のように 2 枚の電極が互いに平行かつ面の中心が重なるように置かれている。片方の電極はセルに固定されており、もう片方の電極は試料と固定されている。電極間のキャパシタンス C は、電極の面積を S 、電極間の距離を d とすると、真空の誘電率 ϵ_0 を用いて

$$C = \frac{\epsilon_0 S}{d} \quad (2.12)$$

となるため、試料が磁場によって伸び縮みすると、試料に固定された電極が上下し電極間の距離が変化することによってキャパシタンス C が変化する。このとき、電極間距離が d_0 から d まで変化したときの試料の伸び ΔL は

$$\Delta L = -(d - d_0) = \epsilon_0 S \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right) \quad (2.13)$$

と表される。これにより、初期長から歪んだ割合である磁歪 $\Delta L/L$ は

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\varepsilon_0 S}{L} \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right) \quad (2.14)$$

のようにキャパシタンス C の変化から求めることができる。

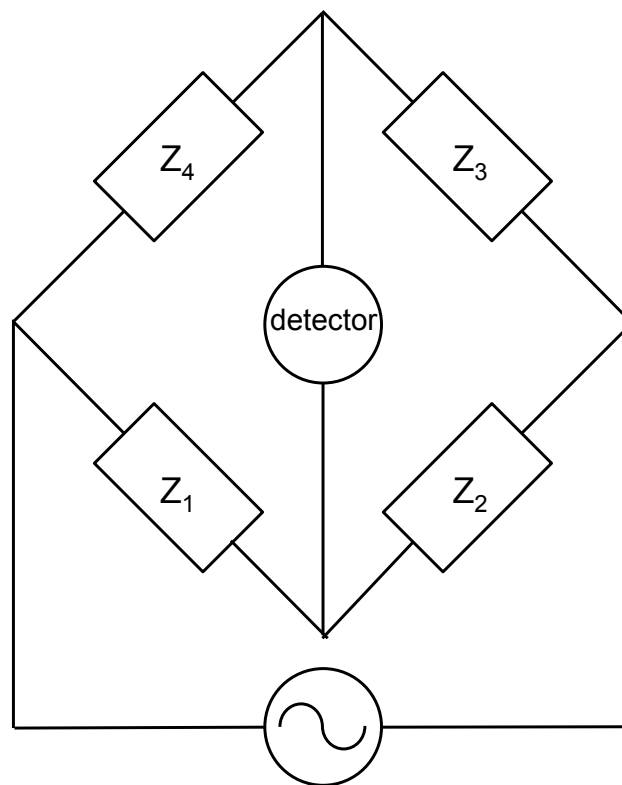


図 2.16 ブリッジ回路の模式図。 Z_i ($i = 1, 2, 3, 4$) はインピーダンスの大きさを表している。

キャパシタンスはブリッジ回路を用いて決めることができる。図 2.16 は一般的なブリッジ回路の概要を示している。回路中のインピーダンスを Z_n ($n = 1, 2, 3, 4$) とすると、検出器のインピーダンス Z_d が回路中のインピーダンス Z_n よりもずっと大きいとき ($Z_d \gg Z_n$)、検出される電位 V は

$$V = \frac{Z_1 Z_3 - Z_2 Z_4}{(Z_1 + Z_2)(Z_3 + Z_4)} E \quad (2.15)$$

として表される。従って、検出器の電位差が 0 のとき以下のような関係式が成り立つ。

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{Z_4}{Z_3} \quad (2.16)$$

キャパシタンスブリッジでは可変標準コンデンサーのキャパシタンスを C_N 、未知のキャパシタンスを C_x とすると、角周波数 ω 、虚数単位 i を用いると $Z_1 = 1/i\omega C_N$ 、 $Z_2 = 1/i\omega C_x$ であり、また $Z_3 = Z_4$ であるので、式 2.16 より

$$C_N = C_x \quad (2.17)$$

が成り立つ。キャパシタンスブリッジの平衡点を標準コンデンサーで合わせることにより、標準コンデンサーの大きさを読むことで試料セルのキャパシタンスを測定することができる*1。

しかしながら、平衡点をあわせる手作業を数十ミリ秒間のパルス強磁場中で何点も行うことは不可能である。そのため、磁場中でのキャパシタンスの変化は平衡点からのずれを電圧 V として観測する。検出器の電圧 V は式 2.15 から

$$V = \frac{1}{2} \frac{C_N - C_x}{C_N + C_x} E \quad (2.18)$$

と表される。ここで、磁場によるキャパシタンスの微小変化 ΔC を仮定し、 $C_N = C_x + \Delta C$ とすると

$$V = \frac{1}{2} \frac{\Delta C}{2C_N + \Delta C} E \sim \frac{1}{4} \frac{\Delta C}{C_N} E \quad (2.19)$$

となり、キャパシタンスの微小変化は電圧と比例関係であることがわかる。

未知のキャパシタンスを求めるため、IET LABS 社のキャパシタンスブリッジ 1615-A を使用している。現実のコンデンサーにはコンデンサーと並列した伝導成分や配線の抵抗等によるインダクタンスがある。このブリッジにはこれらによるエネルギーの損失分を含めてバランスを取って真のキャパシタンスを求めるための誘電正接 (dissipation factor) を調整する機構がある。そのため実験に用いたキャパシタンスブリッジは上述したシンプル

*1 実際には実験で使用したキャパシタンスブリッジ 1615-A では、式 2.16 を満たすように Z_3 と Z_4 の比を調節することで平衡点を合わせ、未知のキャパシタンスの大きさを求める機構になっている [69]。

な回路ではないが、基本的にはキャパシタンスの微小変化は検出電圧に対して比例する ($V \propto \Delta C$) として良いだろう。図 2.17 は検出箇所に $C_x = 11.78 \text{ pF}$ を持った実際のキャパシタンスセルを繋ぎ、標準コンデンサーを調節し平衡に合わせた点から標準コンデンサー C_N を 0.1 pF ずつ微小にずらしていったときの出力電圧の変化を表しており、実際に C_N に対して線形であることがわかる。この原理を用いて、ブリッジの平衡点で試料セルのキャパシタンスを求め、標準コンデンサー C_N の値を微小にずらしたときの出力電圧を計測することで、磁場中のキャパシタンスを求めることができる。ただし、この較正では C_N を微小変化させているのに対して、実際に磁場中で微小変化しているのは C_x であることに着目すると、式 2.18 の関係から較正時と出力電圧の符号が逆であることに注意しなければならない。実際に正負の符号が逆であることを C_N を固定して C_x のコンデンサーを微小変化させたとき応答から確認している。

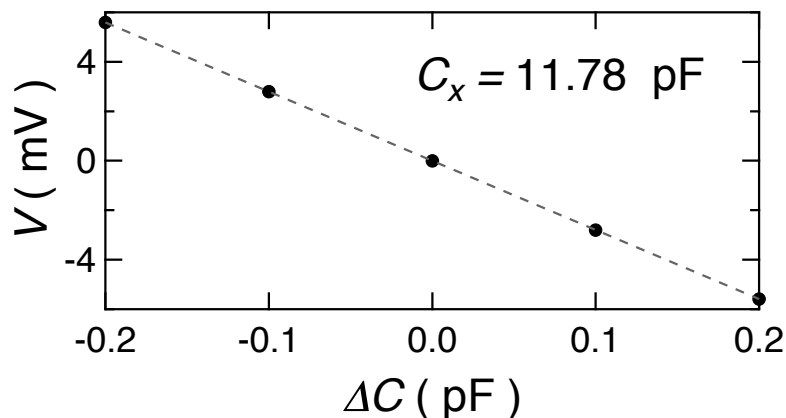


図 2.17 $C_x = 11.78 \text{ pF}$ のキャパシタンスセルの平衡点からの標準コンデンサーのずれ ΔC による出力電圧の変化。出力電圧は 100 倍の増幅をしている。

2.8.2 キャパシタンスセルの作製方法

キャパシタンスセルは図 2.15 のように筒状のセルの中に試料と電極が存在している。セルを構成する部品は試料台、試料、電極 2 枚、筒状の外壁とキャップであり、これらを接着剤で固定している。接着剤は主にスタイキャストと呼ばれる低温用のエポキシ樹脂系の透明な 2 液硬化型接着剤 (stycast 1266J A/B) もしくは低温用シアノアクリレート系の 1 液硬化型の接着剤 (CN; 東京測器) を用いる。スタイキャストは低温で安定して使えるが、一度接着してしまえば試料を回収するのが難しく最終的にカッターなどで上手に取る他ない。一方、CN はアセトンで溶けるため、測定後試料を回収する際にカッターなどで試料に余計な力をかけずに済むが、硬化速度が早くセル作製時のワーキングタイムが短いため

組み立ての難しが高まるという点がある。接着剤の違いでキャパシタンスセルの組み立て手順が少し異なるが、今回の実験ではスタイキャストを用いて作製したのでその方法の説明を行う。

準備段階として、まず機械加工が容易なマシナブルセラミックスを旋盤で加工し試料台とキャップと筒状の外壁を作製する。このとき、円筒の回転軸と断面が旋盤加工のレベルで垂直になるように注意する。円筒の内径とキャップの外径はほぼ等しくし、円筒の内側とキャップの嵌め込み具合がきつくなりすぎず、緩くなりすぎないように調整する。次に測定したい方向に垂直な面が両端に出ている試料を準備する。さらに電極になる石英ガラスの表面に金属蒸着を行う。石英ガラスは蒸着源に対して 30° ほど傾けて設置する。傾けて蒸着する理由は石英ガラスの側面の一部分を電極面と導通させることで、蒸着した側面の一部分をプローブとの電氣的な接続部分とするためである。表面の金属蒸着はゲルマニウム (Ge) を 500 \AA 程蒸着した上に金 (Au) を 1000 \AA 程蒸着する。Ge 蒸着を挟んだ理由は Au 単体だとガラス表面から剥がれ落ちやすいためである。Au 薄膜が剥がれると電極表面の面積が変わり、測定したキャパシタンスの値から正確な歪みの値が見積もれない。最後に外壁の円筒を端から試料の長さだけ離れた位置から 1 mm 程、電動工具で電極全体が見えるほどの溝をつくる。

セルの組み立てはまず試料台に試料と外壁の円筒を乗せ、接着剤で固定する。同時にキャップの内側に石英ガラスの電極を接着する。これらが乾いたら、次に試料の上に接着剤を付け、その上にもう片方の電極を乗せる。接着剤が乾く前に電極の付いたキャップを筒に入れ、電極面同士が目でみる範囲でぴったりと重なるように、接着剤の付いた試料側の電極を筒の溝から動かす。重なったら、その状態で接着剤を硬化させる。試料と電極の接着剤が硬化したら、最後に電極間に距離を開けるため、キャップを動かして短冊状に切った開けたい距離の厚みのあるカプトンシートを筒の溝から電極間に挿入する。その後キャップの電極と試料の電極の距離がちょうどカプトンの厚みのみになるようにキャップを動かし、この状態でワニスもしくはスタイキャストで固定する。ここをワニスで固定するメリットは、エタノールでワニスを溶かすことで電極間距離を後から再調整できることである。これが固まれば、最後にシートを外してセルが出来上がる。

2.8.3 測定回路と性能評価

パルス強磁場下でのキャパシタンス法の主力装置は先述した IET LABS 社のキャパシタンスブリッジ 1615-A であるが、他の装置の簡単な説明をする。図 2.18 二位相型のロックインアンプ (Signal Recovery 7270) から発振した信号をブリッジに与え、ブリッジからの検出信号をプリアンプ (SR560) で 100 倍に増幅したものをロックインアンプで検波

している。検波した信号は RMS 換算で DC 信号に置換され、それを瞬間波形記憶装置で記録する。検波の時定数を測定周波数の逆数、つまり 1 サイクル 1 点となるように設定している。キャパシタンスブリッジの応答性能が測定周波数に依存するため、計測するキャパシタンスの大きさに応じて測定周波数を調節する。図 2.19(a) は IET LABS 社のキャパシタンスブリッジのキャパシタンスに対する測定周波数の確度評価を表している。図 2.19(a) によると実際のセルのキャパシタンス値である 10 - 20 pF 程度では 50 Hz - 1 KHz 程の周波数で確かな測定値が求まる [69]。そこで実際に 10 pF 程度のセラミックコンデンサー用いてキャパシタンスの不確かさの測定周波数依存性を確認したものを図 2.19(b) に示す。50 Hz - 1 KHz のうち誘電正接の補正が少なかった最も高周波側の 1 kHz の不確かさをゼロとしている。このうち測定周波数は確度のずれが 3 パーセント程である 50 kHz を採用し、磁歪測定を行なった。パルスマグネットのパルスの時間の長さは 36 ms でありデジタイザーのサンプリングレートは 200 kHz で行っているので、この測定周波数では磁場変化の間で 1800 点のデータを採取することができる。

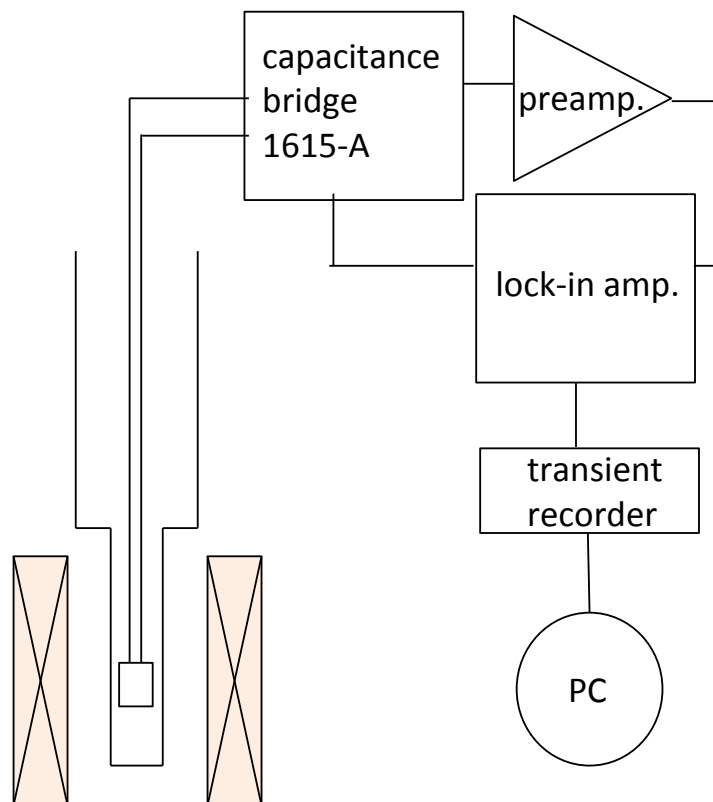


図 2.18 磁歪測定ブロック図。

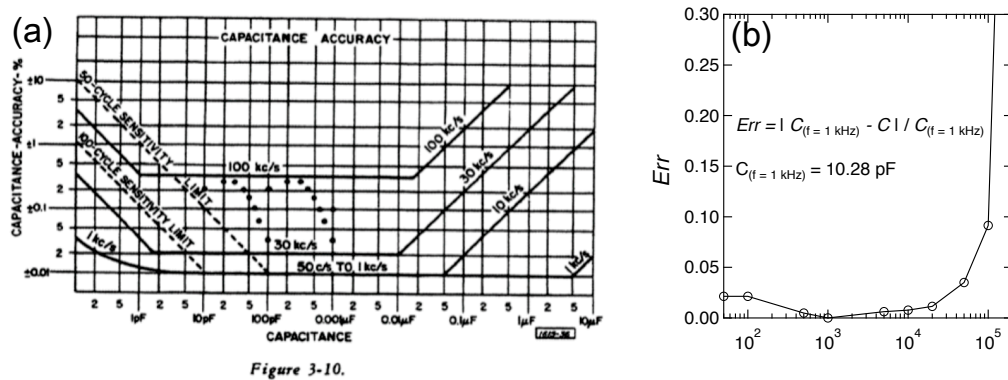


図 2.19 (a) キャパシタンスブリッジのメーカーによる精度の周波数依存性 [69]。 (b) 1 kHz の測定誤差をゼロと仮定して求めた測定誤差の周波数依存性。

周波数特性以外にも、測定キャパシタンス以外の不必要な電気回路系からの並列したキャパシタンスによる浮遊容量を小さくする必要がある。そのためには測定線をできるだけ短くすることに加えて、図 2.20(a) のような 3 端子法を用いる。これは測定するキャパシタンス以外のキャパシタンスの寄与をなくすために測定線の外回りをシールド線で覆うことである。配線の外回りの環境によらないため、小さなキャパシタンスにおいては精度良く測定することができる [69]。よって、磁歪測定で作製したプローブ内の配線は 50 Ω の同軸ケーブルを使用し、キャパシタンスブリッジと 3 端子接続をした。

このキャパシタンス法を用いて、参照物質として多結晶 Ni の磁場に平行な磁歪（縦磁歪）と磁場に垂直な磁歪（横磁歪）を図 2.20(b) のようなセットアップで測定した。図 2.21 は 7 T のパルス磁場下での Ni の磁歪 (左) と先行研究の定常磁場下での磁歪の文献 (右) [70] との比較である。図 2.21(a) は 4.2 K における縦磁歪、横磁歪を、図 2.21(b) はこれらから求めた体積磁歪を表している。磁化の飽和が約 0.5 T 程で現れ、縦磁歪では 2×10^{-5} 程大きくなり、横磁歪では同程度ほど小さくなる。この振る舞いは定常磁場中のキャパシタンス法で測定された文献 [70] と概ね良い一致を示している。

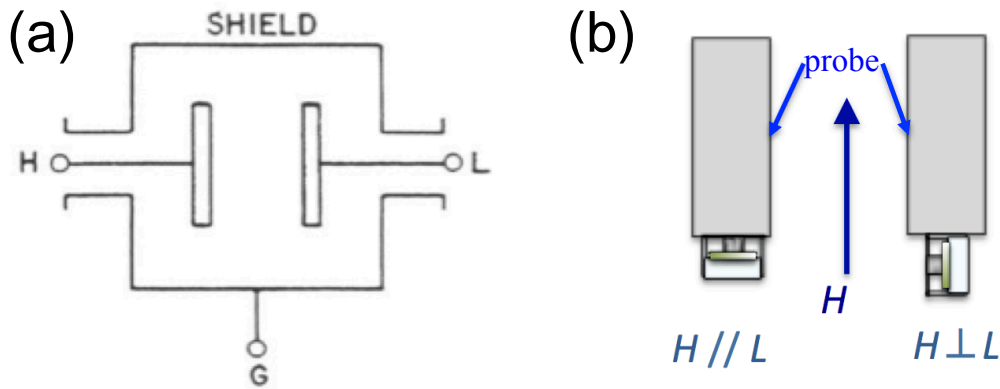


図 2.20 (a) 3 端子法の模式図。(b) 縦磁歪と横磁歪の磁場に対する配置の定義。

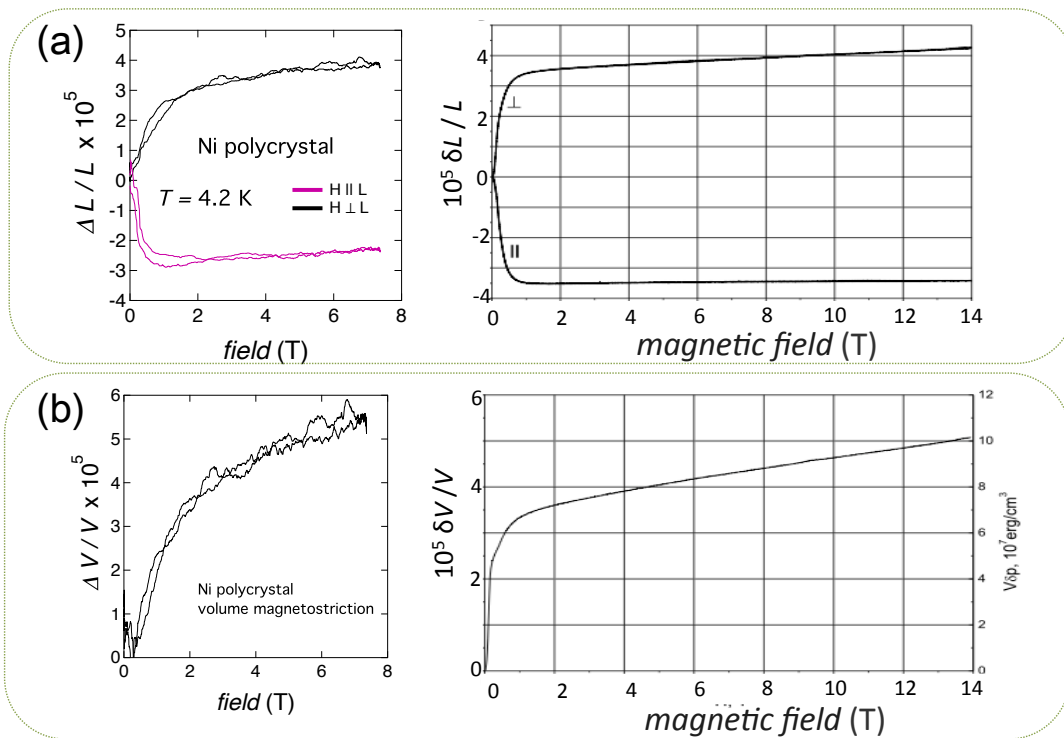


図 2.21 (a) 4.2 K における Ni の縦磁歪と横磁歪の実験結果 (左) と文献 (右) の比較。
(b) 縦磁歪と横磁歪から求めた体積磁歪の実験結果 (左) と文献 (右) の比較。[70]

2.8.4 BiFeO₃ のセットアップ

試料は両端に YZ 面が出ており、両端の長さは $L = 2.28 \text{ mm}$ である。キャパシタンスセルには直径 6 mm の石英ガラスの電極板を用いている。セルの製作段階で電極板間を

調整するため厚さ $15\ \mu\text{m}$ のカプトンシートを挟み、接着剤が固まった後シートを外した。ギャップ距離がちょうど $15\ \mu\text{m}$ であればキャパシタンスの大きさは $C = 16.7\ \text{pF}$ であるが、実際には $C = 12\ \text{pF}$ であった。これは電極間距離が約 $20\ \mu\text{m}$ であることを意味している。縦磁歪と横磁歪の測定は図 2.20(b) のようなセットアップで行なった。

第 3 章

実験結果

3.1 サイクロイド磁気秩序相における電気磁気効果

3.1.1 非可逆的な磁場応答

本節ではサイクロイド磁気ドメインの再配列に伴う電気磁気効果を調べる^{*1}。図 3.1 は $T = 200 \text{ K}$ における 7 T までの磁化曲線を示している。図 3.1(a) に示したように Y 方向の磁場 (H_Y) 下において実線で示した初期磁場印加過程では履歴が存在しているのに対して、丸いシンボルで示した二回目の磁場サイクルでは行きと帰りが重なった可逆的なふるまいを示している。この初期磁場印加過程のみにみられる履歴を伴った変化は磁気ドメインの再配列と考えられる。一般にサイクロイド相ではスピン回転面に垂直な方向の磁化率が回転面内のものよりも大きいので、磁場と垂直方向に磁気伝播ベクトル Q_i を持った磁気ドメインが磁場によって安定化する。すなわち $H \parallel Y$ のとき図 3.1(b) で示した Q_2 ドメインが安定化すると考えている。また図 3.1(c) に示すように履歴を伴ったふるまいは X 方向に磁場を印加したときも同様に観測されている。この履歴の消失後、室温で 100 日間以上経過した後再度 X 方向の磁化測定を行なったところ、図 3.1(d) に示したように履歴はほとんどみられなかった。対照的に、 $H \parallel Z$ の磁化曲線は常に可逆的なふるまいをしており、定量的には $H \parallel X, Y$ と比べて半分ほど小さい。

^{*1} 本節で示す結果のほとんどは米国物理学協会の Applied Physics Letter 誌に掲載されている。

S. Kawachi, H. Kuroe, T. Ito, A. Miyake, and M. Tokunaga, "Resistive memory effects in BiFeO₃ single crystals controlled by transverse electric fields", Appl. Phys. Lett. **108**, 162903 (2016); **110**, 239902 (2017).

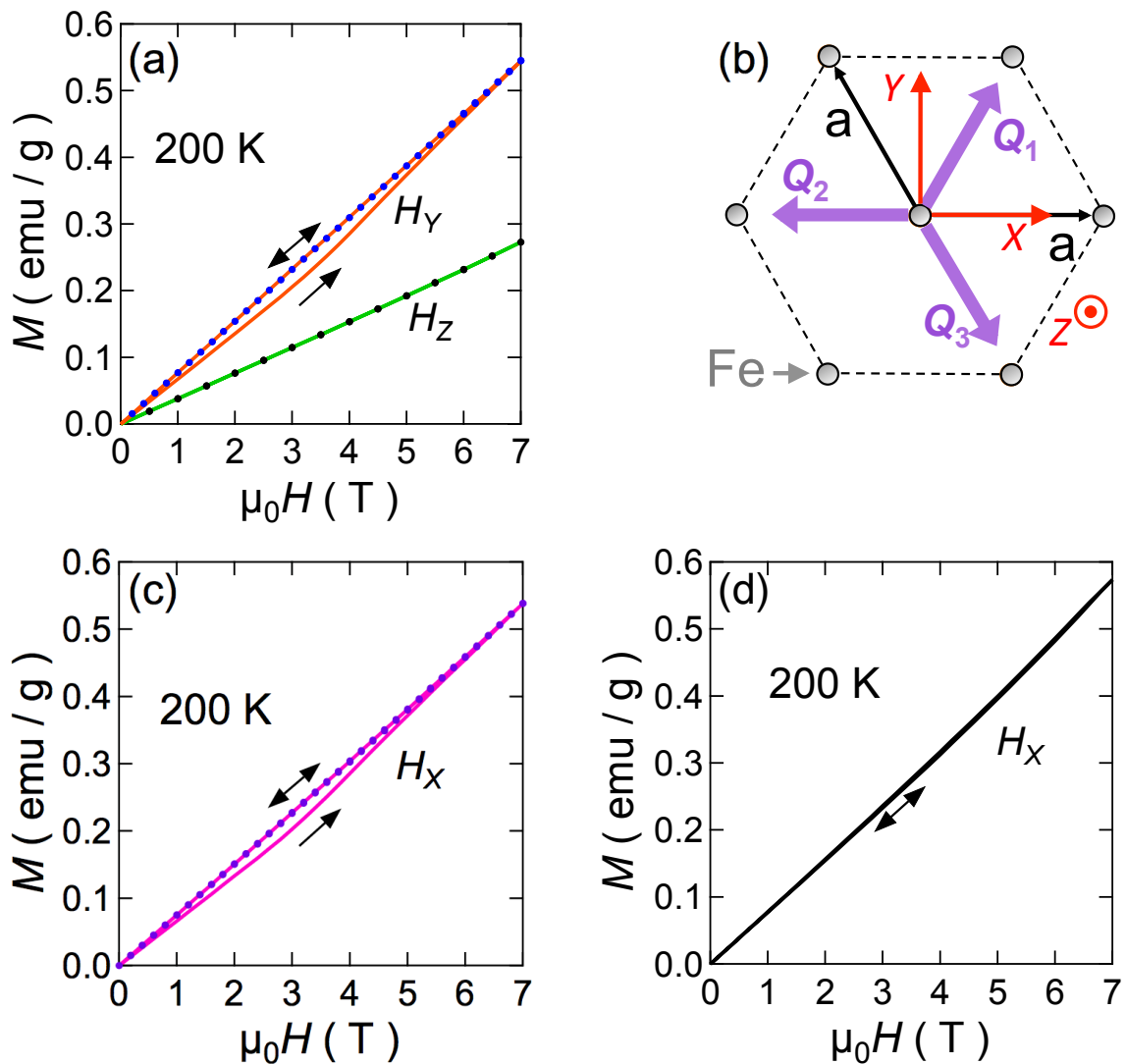


図 3.1 (a) $H \parallel Y$ 、 Z と (c) $H \parallel X$ の 200 K における磁化曲線。実線とシンボルはそれぞれ初期磁場印加過程と 2 回目の磁場印加過程を表している。(b) 三方晶の面内における Fe イオンと磁気伝搬ベクトル Q_1 、 Q_2 および Q_3 を表した模式図。(d) $M_X - H_X$ 曲線 (c) から 116 日経過した後、再度 200 K で測定した $H \parallel X$ の磁化曲線。

図 3.2 は 220 K における 40 T までの $H \parallel Y$ に対する Y 方向の電気分極の変化 (ΔP_Y) を示している。 ΔP_Y は 16 T 辺りの CAFM 相への磁場誘起相転移点 [35, 38, 42, 65, 66] で $200 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ほど大きくなっている。この可逆的な変化に加えて、初期磁場印加過程では $M-H$ 曲線と同様 10 T 以下の領域において ΔP_Y は履歴を伴っている。この履歴は 2 回目の磁場サイクルではほとんどなくなっており、ゼロ磁場の状態が強磁場の印加によって変化している。つまり M_Y と P_Y に関して外部磁場による不揮発性メモリー効果が観測され

ている。

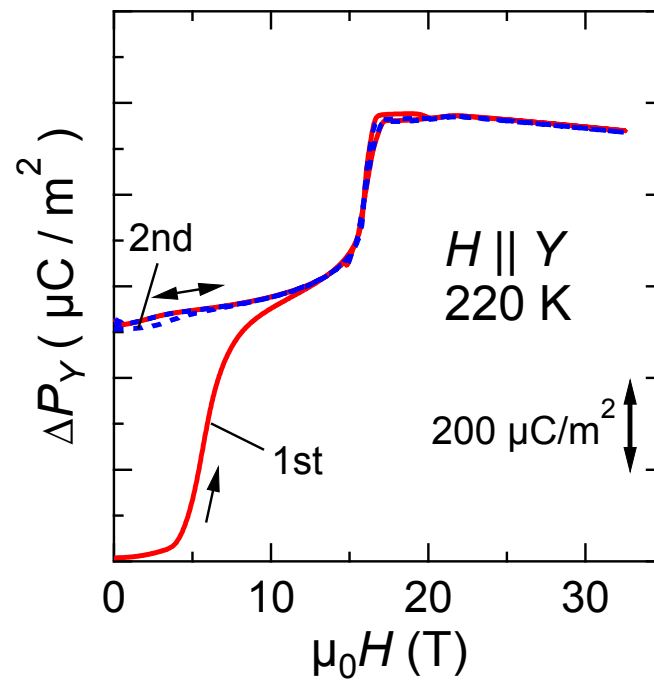


図 3.2 220 K で Y 方向に磁場を印加したときの 1 回目と 2 回目の磁場サイクルにおける Y 方向の分極の変化 (ΔP_Y)。

3.1.2 電場中の電気分極測定

測定した X 方向の電気分極の X 方向の電場依存性の測定結果を図 3.3 に示す。この測定には前章で述べたダブルパルス法を使用し、電場 (E_X) の最大値は徐々に大きくして測定を行っている。図 3.3(a) ではダブルパルス法でも完全にリーク電流の成分が引ききれしていない為、強誘電分極の変化が明確ではないが、系統的に $E_X = 0.5$ MV/m 程から緩やかな立ち上がりがあるように見える。ループが閉じていないためリーク電流の影響が大きいため具体的な P_T の評価はできないが、この変化の一部は面内の電気分極成分 P_T によるものだと考えている。さらに大きな電場領域では図 3.3(b) で示すように $E_X = 2$ MV/m から自発分極の急激な立ち上がりが存在している。この変化はおよそ 1 C/m² の大きさである。これは面内の電気分極成分 P_T を制御する過程で本来 Z 方向にある自発分極が 71° および 109° の方向に配向したためであると考えている。またこれら一連の測定中に電場の印加によって図 3.3(c) のように試料が割れていた。どの電場の印加中に割れたのかは不明であるため、最後まで回路と繋がっていた図 3.3(c) の点線で囲った部分の面積 (約 1.3 mm²) で電気分極の大きさを計算している。

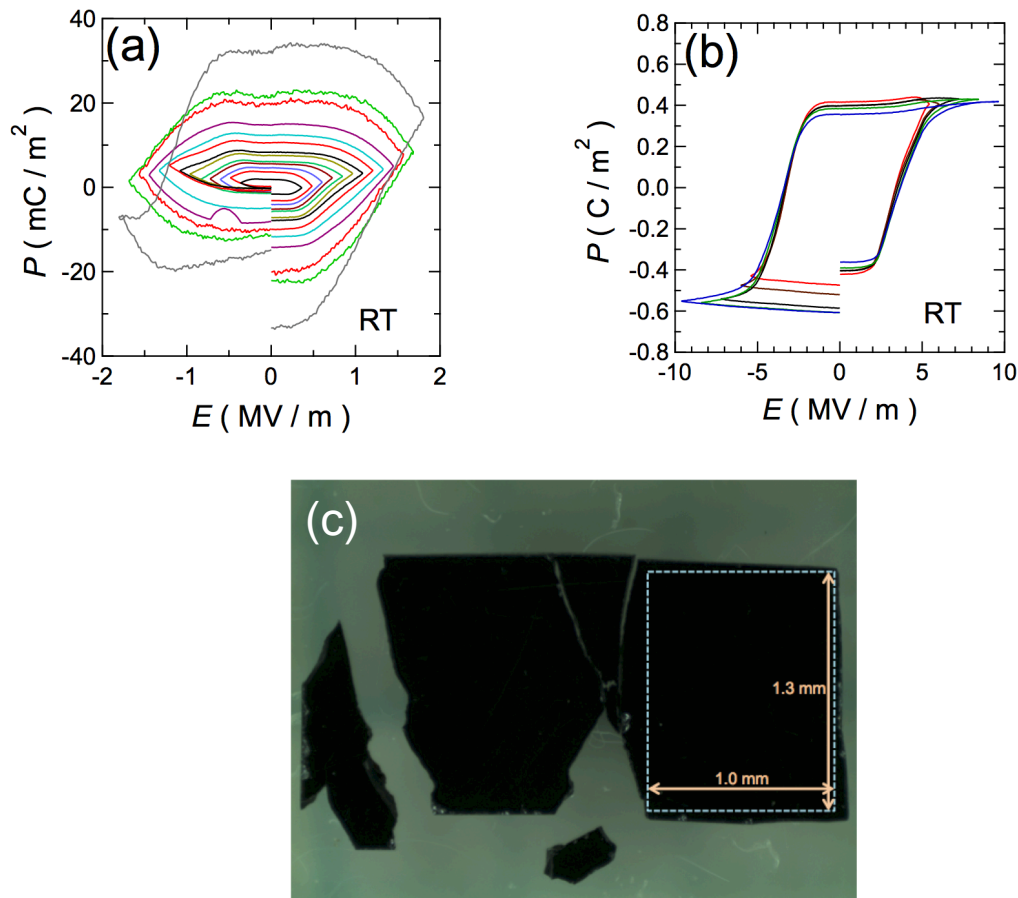


図 3.3 (a) $|E_x| < 2 \text{ MV}/\text{m}$ と (b) $5 \text{ MV}/\text{m} < |E_x| < 10 \text{ MV}/\text{m}$ の電場領域での P - E ヒステリシス曲線。(c) 電場印加後に割れた試料の写真。点線で囲った部分の電極が回路と繋がっていた。

3.1.3 電場中の磁化と電気抵抗測定

磁場によって観測された不揮発性メモリー効果が電場によっても引き起こされるかどうかを明らかにするために、 Y 方向の電場 (E_Y) を印加したときの磁化測定を行なった。両面に Ag-paste で電極付けされた試料を用いており、測定温度はリーク電流をできるだけ抑えるために室温から少し下げて 260 K で行っている。また帯磁率の変化を確認するために 2 T の定常磁場を Y 方向に印加している。この測定の前に X 方向に 40 T までの磁場を印加し磁気ドメインを配向させ、それを初期状態としている。図 3.4 は 220 K における 1 回目と 2 回目の $P_Y - H_X$ カーブを示している。2 回目で履歴が閉じていることは X 方向の磁場で磁気ドメインが配向したことを意味している。

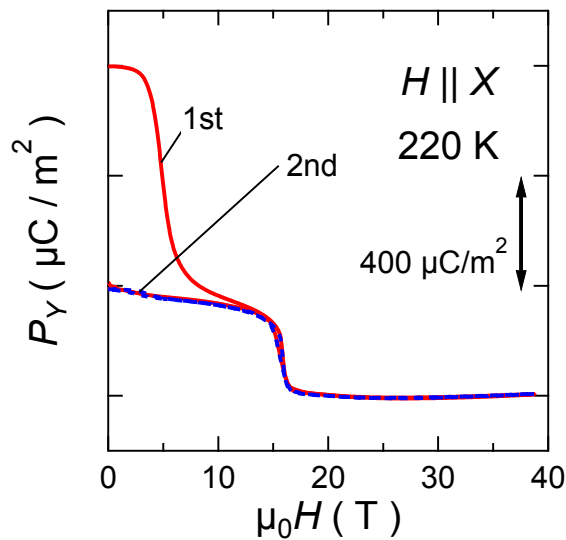


図 3.4 図 3.5 の測定前に行なった、220 K で X 方向に磁場を印加したときの 1 回目と 2 回目の磁場サイクルにおける ΔP_Y 。

図 3.5(a) は 260 K で Y 方向に 2 T の定常磁場を印加したときの磁化の ± 0.3 MV/m までの E_Y 依存性を示している。1 回目の -0.3 MV/m までの E_Y のサイクルでは磁化は行きと帰りで重なっているが、2 回目の $+0.3$ MV/m までのサイクルでは電場に対して非可逆的な磁化の変化が存在する。この大きさは約 3×10^{-4} emu/g で、これは図 3.1(a) で示した 7 T の最大磁場によって引き起こされた 2 T の磁化の変化量 (約 2×10^{-2} emu/g) のおよそ 1.5% に対応している。この実験では、 Z 軸に沿った自発分極の方向までは把握していないので、 X 、 Y および Z の符号は便宜的なものであり、印加した電場の相対的な方向だけを表している。図 3.5(b) と 3.5(c) はそれぞれ印加電場 (E_Y) と磁化 (M) を時系列で示している。特にここでは負の電場 ($E_Y = -0.3$ MV/m) 印加後の正の電場 ($E_Y = +0.3$ MV/m) 印加中の磁化 (5, 7, 9, 12, 14, 16 回目のサイクル) および正の電場印加後の負の電場印加中の磁化 (4, 6, 8, 11, 13, 15 回目のサイクル) は、電場に対して非可逆的に変化しており、それぞれ少しだけ増加および減少している。

これらの結果は BiFeO_3 の Z 軸に垂直に印加した電場による磁化の書き込みが可能であることを意味している。しかし、反強磁性磁化の記録の読み出しは特殊な装置を使わない限り容易ではないので、実用的には不向きである。そこで簡便な読み出しを期待して、図 3.5(d) で示すようにこれらの磁化測定と同時に電気抵抗測定を行なった。典型的な例として、図 3.5(e) は図 3.5(b) の 8, 9 回目の電場サイクル中の電気抵抗率 (ρ) を電場の関数で表している。ここで電気抵抗率は電極面積を S 、測定した電流を I として $\rho = E_Y S / I$ と定

義している。定性的には両方のサイクルで ρ は電場が大きくなるにつれ減少しているが、定量的には電場の極性によって電気抵抗率の大きさは非対称である。ここで、8回目の負の電場サイクルを通して電気抵抗率は大きくなっているが、9回目の正の電場サイクルを通して電気抵抗率は小さくなっている。これは印加電場の極性によって高抵抗および低抵抗の状態に変化していることを意味している。このことは E_Y の電場サイクルによって書き込まれた記録を電気抵抗率 ρ で読み出すことが可能であることを意味している。

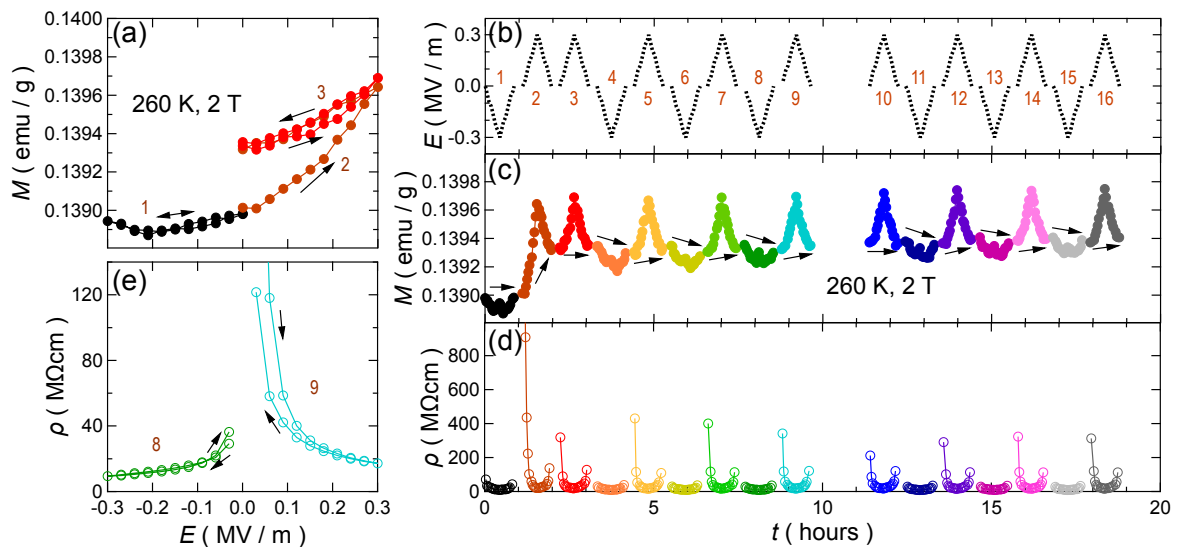


図 3.5 $H \parallel X$ でドメインを揃えた試料における磁化と電気抵抗率の電場変化。試料の両端の電極は Ag-paste を使用している。(a) $T = 260$ K、 $\mu_0 H = 2$ T の低温・定常磁場下における Y 方向の磁化 (M_Y) の電場依存性。電場は Y 方向に印加している。(b) 印加電場、(c) 磁化及び (d) 電気抵抗率の時系列表示。印加電場に添えた整数 N は N 回目のサイクルであることを示している。(e) 電気抵抗率の電場依存性。

次に $E_Y = \pm 0.3$ MV/m の電場で書き込んだ情報を、記録が上書きされない程度のより小さな電場で読み出した結果を図 3.6(b) に示す。図 3.6(a) と図 3.6(b) は $|E_Y| = 0.3$ MV/m の電場サイクル後の $E_Y = -0.04$ MV/m で測定した磁化 M と電気抵抗率 ρ を示している。緑の白抜きのシンボルは正電場 $+E_Y$ 印加後、オレンジ塗りのシンボルは負電場 $-E_Y$ 印加後の磁化 M 及び電気抵抗率 ρ を示している。磁化の僅かな変化を伴って $+E_Y$ 後の ρ は減少し、また $-E_Y$ 後の ρ は増加している。この結果は E_Y の極性によって高抵抗/低抵抗状態をスイッチングできることを意味している。

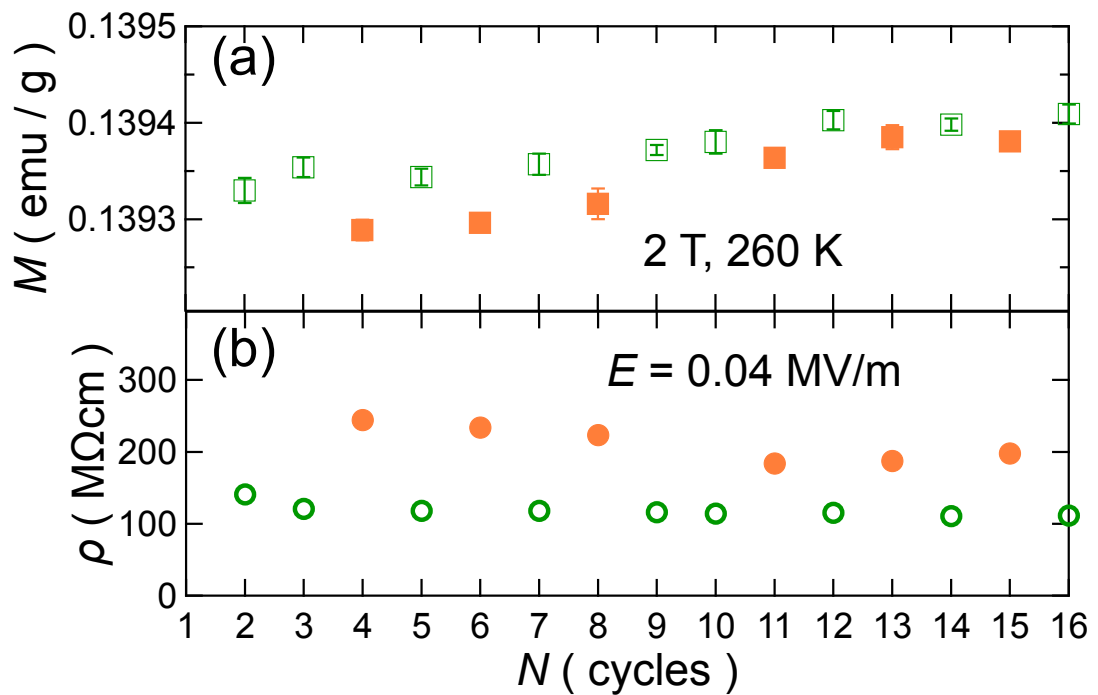


図 3.6 図 3.5 に示した N 回後の (a) 磁化及び (b) $E_Y = +0.04$ MV/m で測定した電気抵抗率を示している。緑の白塗りとオレンジ塗りのシンボルはそれぞれ正電場後と負電場後の電気抵抗率を表している。

次にこれらの測定で用いた試料の電極を Ag-paste から金蒸着で作製したものを用いて同様の測定を行った。先程と同様に初期状態として、電場中磁化測定の前に 40 T までの磁場 $H \parallel X$ を試料に印加している。図 3.7(a) では 1 回目の負の電場サイクルが電場に対して可逆的であるのに対して、2 回目の正の電場サイクルを通して 2×10^{-4} emu/g ほど磁化が上昇している。また、図 3.7(e) では印加する電場の極性によって低抵抗状態と高抵抗状態がスイッチングしている bipolar 型抵抗変化メモリー効果が見られる。これらの振る舞いや電気抵抗の大きさは Ag-paste の電極のときと一致しているため、電極の種類によって定性的な振る舞いや電気抵抗の大きさは変わっていない。

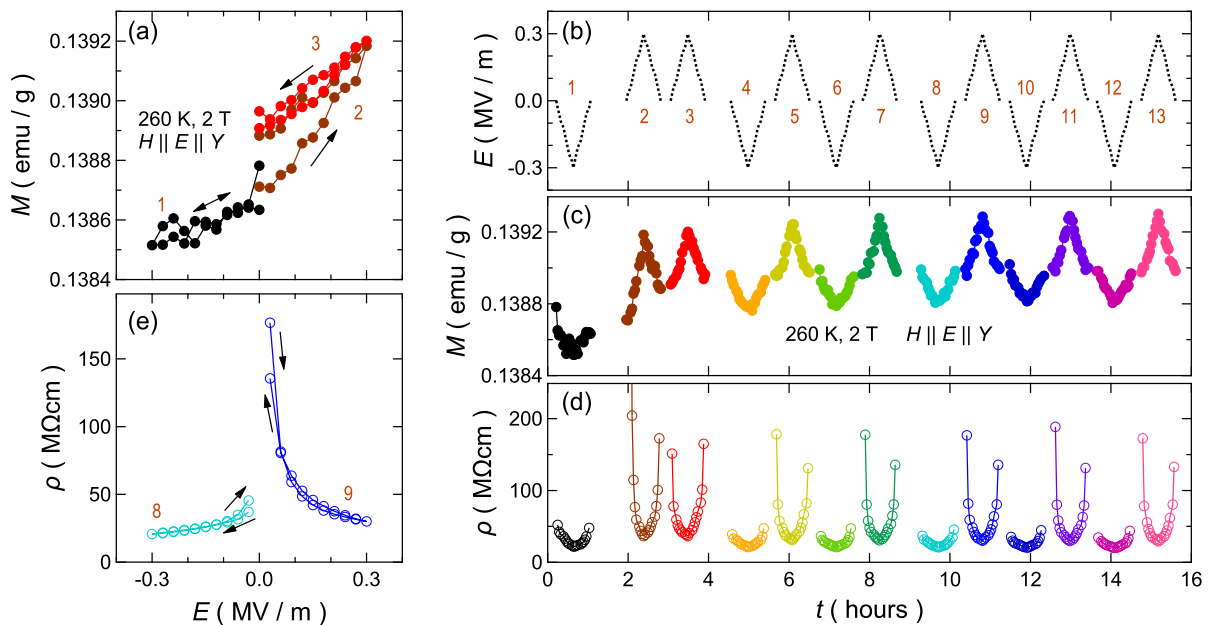


図 3.7 $H \parallel X$ でドメインを揃えた試料における磁化と電気抵抗の電場変化。電極は金蒸着で形成した。(a) $T = 260 \text{ K}$ 、 $\mu_0 H = 2 \text{ T}$ の低温・定常磁場下における Y 方向の磁化 (M_Y) の電場依存性。電場は Y 方向に印加している。(b) 印加電場、(c) 磁化及び (d) 電気抵抗率の時系列表示。印加電場に添えた整数 N は N 回目のサイクルであることを示している。(e) 抵抗率の電場依存性。

最後に、30 T までの磁場を Y 方向に印加した初期状態から電場 E_Y を印加した際の磁化と電気抵抗の変化を調べた。測定温度は 260 K で、先程までの測定と同様に Y 方向に 2 T の定常磁場を印加して磁化測定を行っている。図 3.8(a) は図 3.8(b) で示している 1 回目から 3 回目の電場サイクルにおける磁化の電場依存性を示している。1 回目の負の電場 $E_Y = -0.3 \text{ MV/m}$ は電場に対して非可逆的な変化を示しており、この電場サイクルを通して約 0.0014 emu/g ほど磁化が減少している。2 回目及び 3 回目の負電場及び正電場のサイクルではそれぞれ 1 回目のサイクルに比べ履歴は小さく、ほぼ可逆的な変化を示している。この磁化変化と同時に測定した電気抵抗の電場依存性について、典型的な例として 12 回目と 13 回目のサイクルを図 3.8(b) に示している。12 回目のサイクルでは $E_Y = +0.3 \text{ MV/m}$ のサイクルを通して電気抵抗が小さくなっているが、 $E_Y = -0.3 \text{ MV/m}$ までの負の 13 回目のサイクルを通して同様に電気抵抗が小さくなる振る舞いを示している。これは $H \parallel X$ の初期状態からスタートした測定でみられた、電場の極性によって高抵抗状態と低抵抗状態が実現している振る舞いとは異なっており、 $H \parallel Y$ の状態から初めた場合には、 0.3 MV/m の大きさの印加電場によってその方向に電流が流れやすくなっている。し

かしこのようなダイオードの方向を電場でスイッチングする振る舞いによっても、抵抗メモリー効果が実現している。図 3.8(d) は各電場サイクルの間で、抵抗の状態を変えないほどの小さな電場 $E_Y = -0.04$ MV/m で測定した電気抵抗の時間変化を示している。負の電場 ($E_Y = -0.3$ MV/m) を印加した後の値をオレンジ塗り、正の電場 ($E_Y = +0.3$ MV/m) を印加した後の値を白抜きシンボルで示しており、 -0.04 MV/m で読んだ場合には負電場後は低抵抗、正電場後には高抵抗側にスイッチングしている。もし P_T の制御によって Z 方向の巨大な自発分極 P_S が E_Y によって傾けられ、 71° や 109° の強誘電ドメインを生成したとすると、図 3.1(a) のように磁気異方性から電場の印加中に磁化が急激に減少の様子がみられるはずである。図 3.8(a) や 3.8(b) で示した 1 回目のサイクルによる磁化の減少が自発分極を伴った強誘電ドメインの生成に由来するものだと仮定すると、磁気ドメインを再配列させる大きさの磁場を Y 方向に印加しても強誘電ドメインは変化しないため、磁化の大きさは初期状態には戻らないはずである。そこで、図 3.8(b)-(d) の網掛け領域で示すように、20 回目の電場サイクルを終えた後に Y 方向に 7 T までの磁場を印加した。その後測定した磁化と電気抵抗の値はそれぞれ図 3.8(c) と 3.8(d) のひし形のシンボルで示している。7 T 印加後の磁化の値は初期状態に戻っていることことから、図 3.8(a) の 1 回目の電場サイクルでみられた磁化の減少は自発分極を伴った強誘電ドメインが生成されたものではなく、磁気ドメインの再配列に由来していると考えられる。一方、初期の電気抵抗率の大きさは負の電場で 100 M Ω cm を超える大きさであったにも関わらず、7 T までの磁場印加後の抵抗率の大きさはおよそ 30 M Ω cm と小さく元の大きさには戻っていない。

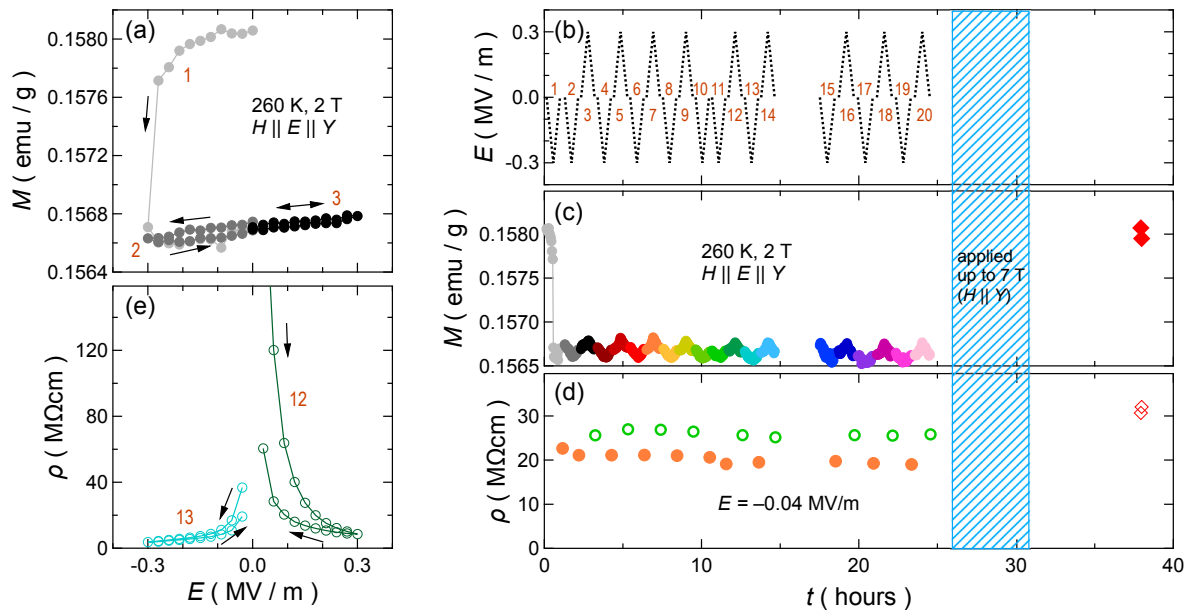


図 3.8 $H \parallel Y$ でドメインを揃えた試料における磁化と電気抵抗の電場変化。電極は Ag-paste で形成した。(a) $T = 260$ K、 $\mu_0 H = 2$ T の低温・定常磁場下における Y 方向の磁化 (M_Y) の電場依存性。電場は Y 方向に印加している。(b) 印加電場、(c) 磁化及び (d) 電気抵抗率の時系列表示。印加電場に添えた整数 N は N 回目のサイクルであることを示している。また電気抵抗率は電場サイクルの間に比較的低い電場 $E_Y = -0.04$ MV/m で測定している。白抜きシンボルは正の電場後、オレンジ塗りのシンボルは負の電場後を示している。(e) 抵抗率の電場依存性。

3.1.4 室温ゼロ磁場環境下における抵抗メモリーの評価

前節で見たように BiFeO_3 におけるメモリー効果は磁化だけでなく電気抵抗測定でも識別できることがわかった。磁化測定では帯磁率の変化を見るために 2 T 程度の磁場を印加する必要があったが、電気抵抗測定は無磁場下でも可能である。また電気抵抗測定では若干リーク電流のある室温でも相対的な変化を見られる。本節では実用環境である室温・無磁場下における電気抵抗のメモリー効果を調べた。このような不揮発性メモリー効果は図 3.9 で示すように室温かつ無磁場下でも実現している。この実験の前にも X 方向に 40 T までの磁場を印加し、図 3.4 と同様な磁気ドメインの再配列を示す電気分極の非可逆的な変化を確認している。図 3.9 は $E_Y = \pm 0.3 \text{ MV/m}$ を交互に印加し、そのサイクル間の ρ を $E_Y = +0.04 \text{ MV/m}$ で読み出した変化を表している。緑の白抜きシボルは正の電場 $+E_Y$ 印加後、オレンジ塗りのシボルは負の電場 $-E_Y$ 印加後の ρ を示している。抵抗率 ρ は負の電場 $-E_Y$ 印加後に増加し、反対に正の電場 $+E_Y$ 印加後に減少しており、高抵抗/低抵抗状態のスイッチングは少なくとも 20000 回は再現している。

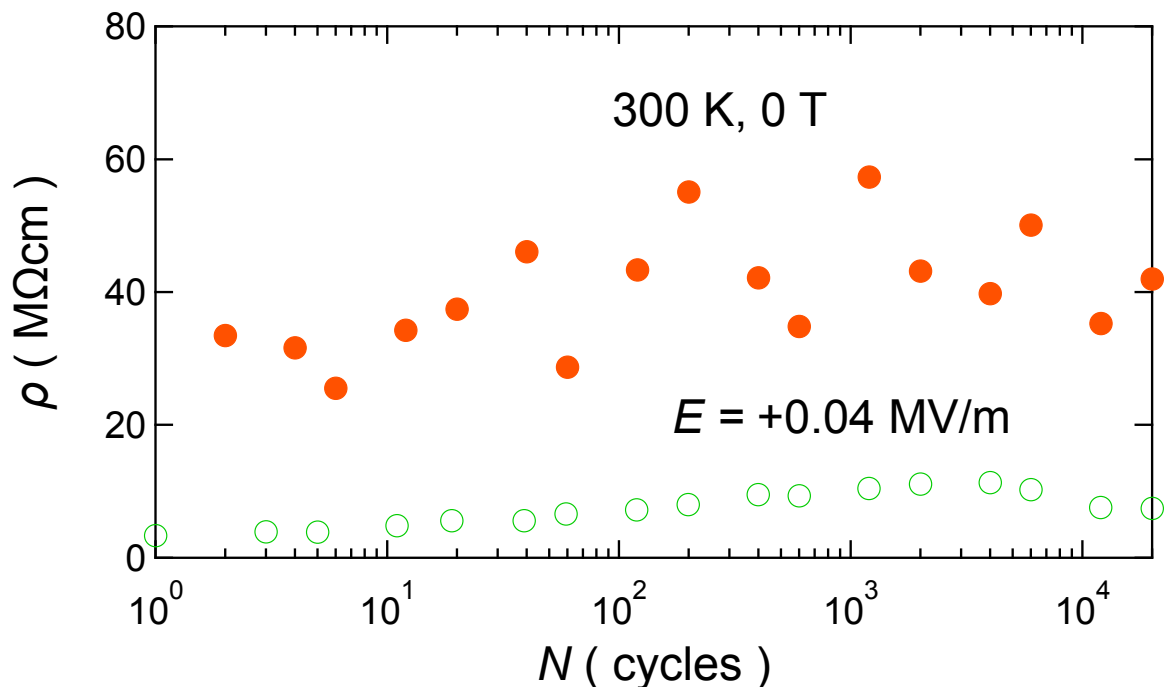


図 3.9 室温・ゼロ磁場下における読み出した抵抗率の書き込み電場サイクル依存性。(b) 正電場と負電場を交互に印加しており、緑の白抜きシボルは正電場 $+0.3 \text{ MV/m}$ 印加後の抵抗率を、オレンジ塗りのシボルは負電場 -0.3 MV/m 印加後の抵抗率を表している。電気抵抗率は $+0.04 \text{ MV/m}$ の電場で 10 秒後に読み出している。

実用的な環境下では環境温度の変化を考慮しなければならない。そこで 300 K において $E_Y = \pm 0.3$ MV/m 印加後の電気抵抗の温度依存性を測定した。それぞれの場合について 310 K から 260 K 付近にかけての降温および昇温過程を 2 回ずつ測定した (図 3.10)。抵抗測定は $E_Y = +0.04$ MV/m を印加して行っている。図中の 1 から 4 の各番号は $E_Y = -0.3$ MV/m 印加後の 1、2 回目の温度サイクルを、 $E_Y = +0.3$ MV/m 印加後の 3、4 回目の温度サイクルを表している。抵抗率は温度を下げるに従って半導体的に上昇していく。温度サイクルによる抵抗値のばらつきはあるが、温度の全領域で $+E_Y$ 印加後と $-E_Y$ 印加後の状態で系統的な差が存在している。

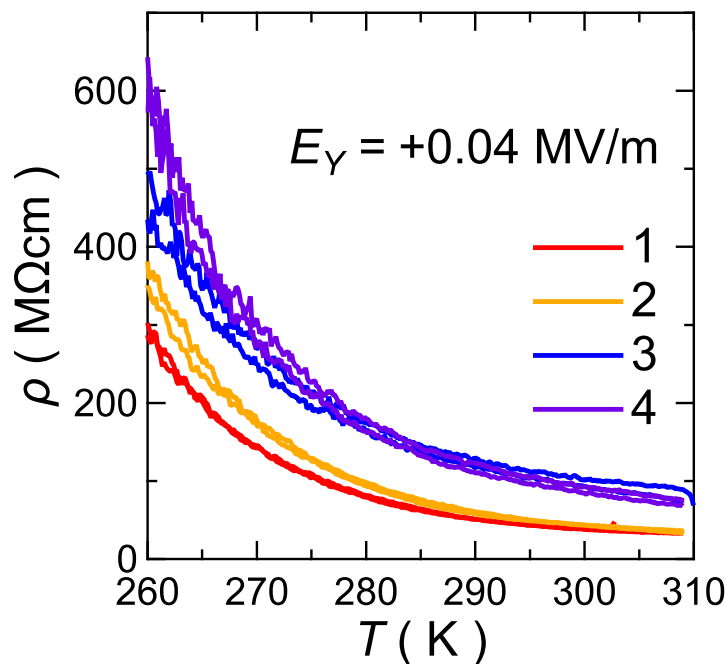


図 3.10 $E_Y = +0.3$ MV/m 後と $E_Y = -0.3$ MV/m 後の状態における $E = +0.04$ MV/m で 5 秒後に読み出した電気抵抗の温度依存性。状態は 300 K で書き込んでいる。数字は温度サイクルを表しており、1、2 回目はそれぞれ $E_Y = -0.3$ MV/m 後、3、4 回目はそれぞれ $E_Y = +0.3$ MV/m 後の温度サイクルを示している。

3.2 サイクロイド相における三回回転対称性の破れ

前節では BiFeO_3 において c 軸と垂直な方向に電気分極が存在し、それを磁場または電場で制御できることを示した。 c 軸と垂直な方向の電気分極の存在は三回回転対称性の破れを意味しているが、格子系における対称性の破れを明瞭にとらえた実験はこれまで知られていない。 c 軸に沿った自発分極の向きを把握していないので、電気分極測定では面内の電気分極の変化の符号は不明だが、磁歪測定では伸び縮みに対応した符号が定まる。そこで本研究で立ち上げた高精度磁歪測定系を用いて、 c 軸と垂直な方向の微小な格子歪みの磁場変化を調べた^{*2}。

図 3.11(a) は 300 K における横磁歪 ($L \parallel X, H \parallel Y$) を表す。ここで格子歪みの相対的変化を示すため変化分を無磁場下の値で規格化した $\Delta L/L$ として表示している。 $\Delta L/L$ は図 3.11(a) の赤の実線で示したように 10 T 以下の初期磁化過程で収縮する。この変化は磁場減小時および図 3.11(a) の青の点線で示している二回目以降の磁場印加過程では観測されない。また青の実線で囲んだ領域では 10~13 T の磁場領域に別の履歴が観測されており、13 T 以上で履歴が消失した後 15 T にキックを持つ可逆な変化が観測されている。

この磁歪の振る舞いは、図 3.11(b) に示した同方向に磁場を印加したときの Y 方向の電気分極変化 (ΔP_Y) の振る舞いと酷似している。図 3.11(b) は 300 K における $H \parallel Y$ の磁場による ΔP_Y を示している。 ΔP_Y は赤で示した初期磁化過程の 10 T 以下の範囲で急激に変化している。しかしこの変化は青の 2 回目のサイクルではほとんど抑制されている。この 10 T 以下の変化は図 3.2 で示した 200 K での $P_Y - H_Y$ 曲線とふるまいは等しく、これは電気的な性質を帯びた磁気ドメインの再配列として考えられている [42] これらの変化に対応する 300 K における Y 方向の磁化曲線を図 3.11(c) に示す。15 T 付近にみえるキック構造は CAFM 相への転移点に対応している。CAFM 相の $M-H$ 曲線をゼロ磁場まで線形に外挿すると、縦軸に有限のオフセットが存在している。これは CAFM 相の自発磁化 (M_S) に相当する。

図 3.11(a) で示したように $H \parallel Y$ の印加によって BiFeO_3 は X 方向に非可逆的な収縮を示す。この測定の前に図 3.11(d) 挿入図のようにキャパシタンスセルの向きを変えて縦磁歪 ($L \parallel X, H \parallel X$) の配置で行った磁歪の結果を図 3.11(d) に黒の実線で示している。 $H \parallel X$ のとき、試料の X 方向の長さは伸びている。ここで、 $H \parallel X$ の終状態と $H \parallel Y$ の始状態は等しいので、 $H \parallel Y$ の磁歪には 2×10^{-5} のオフセットを付けている。これらの結果はサ

^{*2} 本節及び次節の結果のほとんどは米国物理学会 Physical Review Materials 誌に掲載されている。

S. Kawachi, A. Miyake, T. Ito, S. E. Dissanayake, M. Matsuda, W. Ratcliff II, Z. Xu, Y. Zhao, S. Miyahara, N. Furukawa, and M. Tokunaga, "Successive field-induced transitions in BiFeO_3 around room temperature", Phys. Rev. Materials **1**, 024408 (2017).

イクロイド相では磁場印加によるドメインの再配列によって磁場方向に伸びる変形をすること、また 15 T 以上の CAFM 相ではサイクロイド相よりも大きな変形を起こしていることを示している。ドメイン回転の過程で見られる格子歪みの大きさは、 2×10^{-5} 程度である。これは放射光 X 線装置を使っても検出困難が大きさであるが、今回開発した磁歪測定では明瞭に捉えることに成功している。

電気分極の変化に関しても、図 3.11(d) と同様に $H \parallel X$ と $H \parallel Y$ の変化を比較した。図 3.12 には図 3.11(b) で示した $H \parallel Y$ の電気分極の変化 ΔP_Y の 1 回目のサイクルの結果に加えて、その前に測定した $H \parallel X$ の 1 回目のサイクルの結果をプロットしている。磁場の印加方向を変えるとき測定のリード線を固定したまま試料の向きを変えたため、 ΔP_Y の符号を $H \parallel X$ と $H \parallel Y$ の間で比較することができる。ここで $H \parallel Y$ の終状態と $H \parallel X$ の始状態は等しいはずなので、これらが一致するように縦軸のオフセットで調整している。 $H \parallel X$ と $H \parallel Y$ の ΔP_Y はおよそ符号が逆になっており、ゼロ磁場における Y 方向の電気分極はこれらの磁場過程で約 $600 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 変化している。

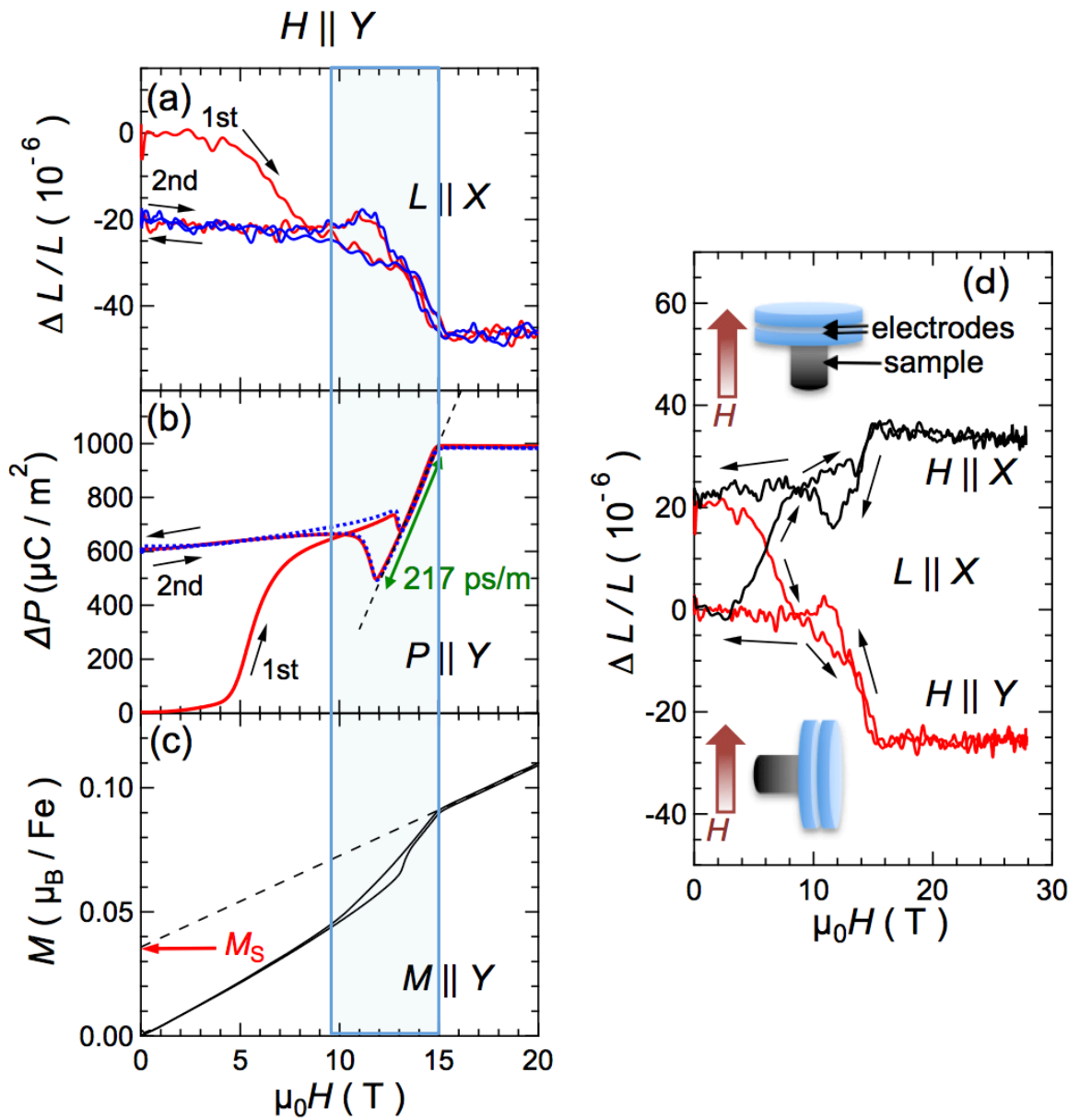


図 3.11 300 K にて Y 方向に磁場を印加したときの Y 方向の (a) 磁歪 (b) 電気分極 (c) 磁化の磁場変化。(a) と (b) では、1 回目と 2 回目の磁場サイクルをそれぞれ赤の実線と青の点線で表している。また (b) の電気分極のデータは文献 [42] から引用している。(d) 300 K で X および Y 方向に磁場を印加したときの Y 方向の磁歪。転移磁場は青色の実線の位置で定義している。

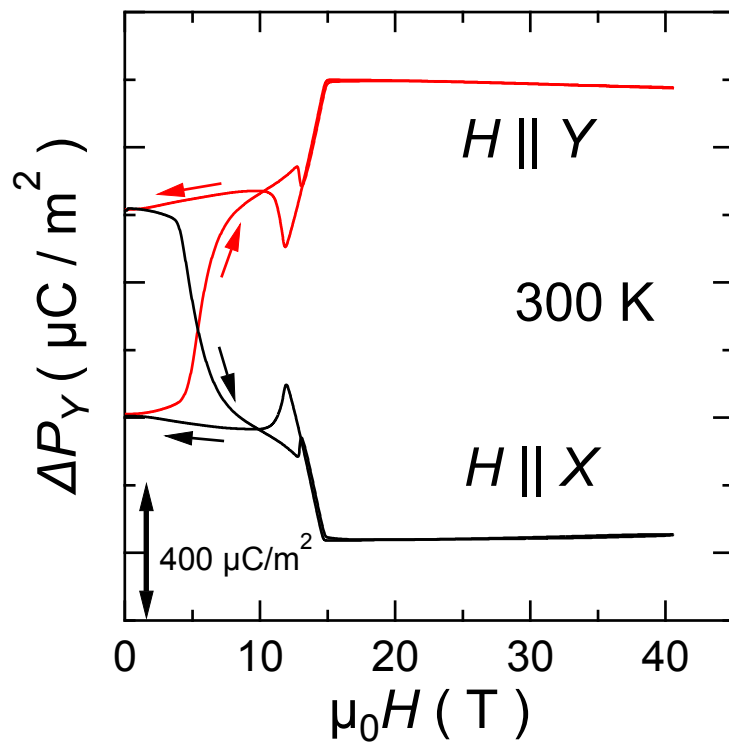


図 3.12 300 K における磁場を X 及び Y 方向に印加したときの電気分極の変化 (ΔP_Y)。縦軸はそれぞれの始状態と終状態が等しいことを考慮してオフセットを調整している。

3.3 中間磁気相について

磁気ドメインの再配列に伴った変化が 10 T 以下の領域で見られたが、図 3.11(a)-(c) に共通してサイクロイド相と高磁場側にある CAFM 相の間の領域（図中で囲った範囲）には、約 10~13 T にループが存在しており 15 T 程の CAFM 相への相転移を示すキンの位置までおよそ直線的に変化している。この非単調な変化を明らかにするため、 $H \parallel X$, $H \parallel Y$ の磁化測定をいくつかの温度で行なった。その結果を図 3.13(a) と 3.13(b) に示す。図 3.13(a) と (b) の $H \parallel X$ と $H \parallel Y$ の磁化曲線に共通して 150 K では磁化は転移磁場で 1 つの階段状に変化している。反対に、図 3.11(a)-(c) でみられた磁場に対して大きな勾配を持った線形的な領域が 200 K 以上の温度でも同様に存在している。この直線的な領域を中間磁気相 (IM 相) として定義し、以降用いることにする。サイクロイド磁気相から IM 相への転移は不連続的である。それに対して、IM 相から CAFM 相への転移は連続的にみえる。そして IM 相は温度が高くなるに連れてより低い磁場から出現している。図 3.13(c) と 3.13(d) はこれらの磁化曲線から決めたそれぞれ $H \parallel X$ と $H \parallel Y$ の磁場 (H)-温度 (T) 相図である。磁化曲線からはサイクロイド相と IM 相の転移磁場に有意な差はみられなかった。ここで、転移磁場は図 3.13(c) の挿入図にいくつかのシンボルで印している特徴的な点で割り当てている。Fishman の面内の磁気異方性を考慮したスピンハミルトニアン の計算によると、 X 方向に磁場を印加したときの転移磁場は Y 方向のものよりも大きくなっている [71]。図 3.13(a) と 3.13(b) で示した $H \parallel X$, $H \parallel Y$ における磁化測定の結果からはサイクロイド相と IM 相の間の両者の転移磁場の大きさに有意な差はみられていない。

図 3.14 では $H \parallel X$ 及び $H \parallel Y$ のときの電気分極の温度変化を示している。磁化曲線では温度が高くなるほど磁場の下げ過程の中間相とサイクロイド相の境界の変化が鈍ってくるのに対して、電気分極の変化は 300 K 付近の高い温度領域の変化が顕著に表れているが、電気分極の変化と磁化曲線の転移磁場に有意な差はない。磁化測定と同様に $H \parallel X$ と $H \parallel Y$ でサイクロイド相と IM 相の間の両者の転移磁場の大きさに有意な差はみられていない。

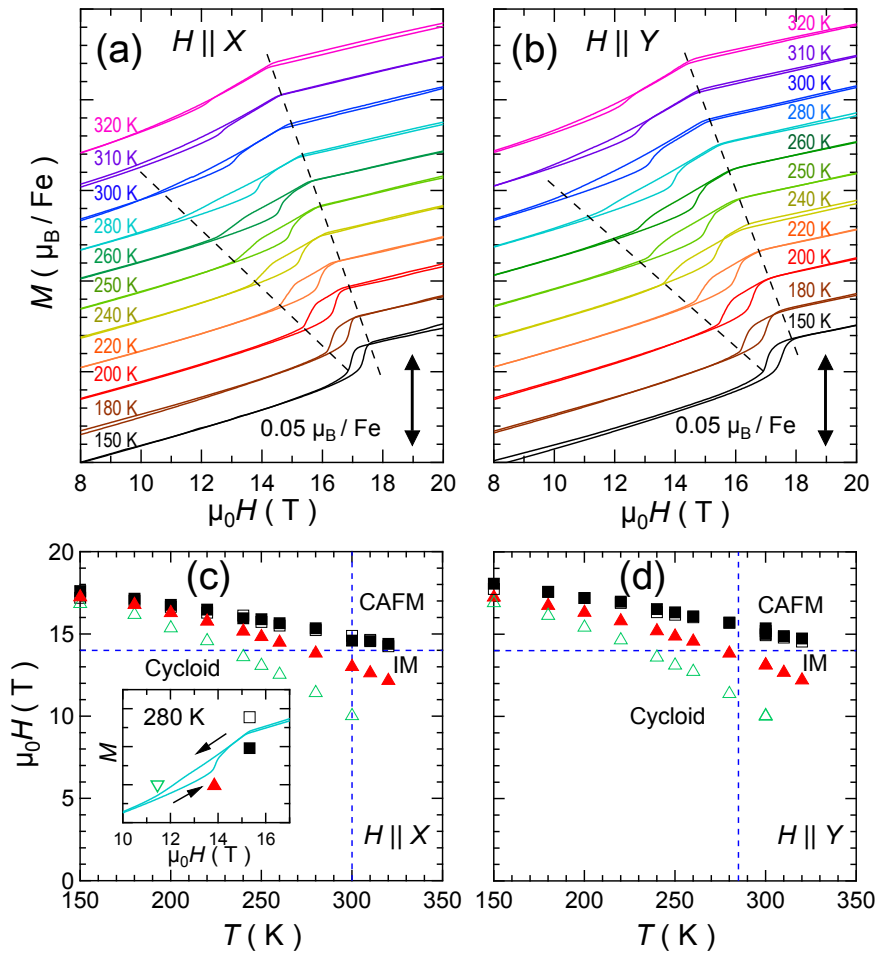


図 3.13 いくつかの温度において、(a) X 方向と (b) Y 方向に磁場を印加したときの磁化曲線。各温度におけるデータは見やすいように縦軸にオフセットを与えている。(c) $H \parallel Y$ の転移磁場の温度依存性。

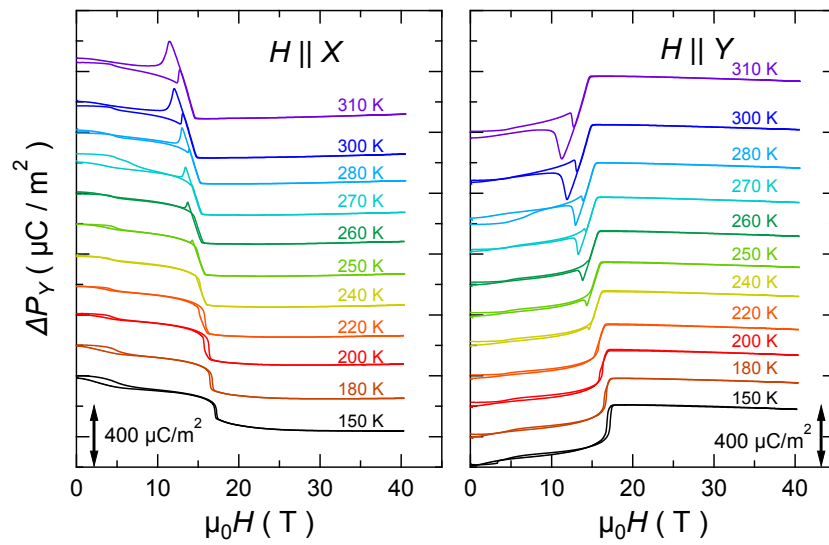


図 3.14 いくつかの温度において、(a) X 方向と (b) Y 方向に磁場を印加したときの電気分極の変化 (ΔP_Y)。各温度におけるデータは見やすいように縦軸にオフセットを与えている。

第 4 章

考察

4.1 不揮発性抵抗メモリー効果

ここでは観測されたメモリー効果について議論する。一度も磁場を印加されていない BiFeO_3 では、ゼロ磁場で 3 つの変調ベクトル \mathbf{Q}_i で表されるサイクロイド磁気ドメインが縮退している。磁場を印加すると、磁場に対して垂直な \mathbf{Q}_i を持った磁気ドメインが安定化する。電気分極測定で観測された P_Y の変化は先行研究で報告されているように [42]、 \mathbf{Q}_i に対して垂直な電気分極成分 P_T が存在していることを意味している。このようなスピン変調ベクトルに垂直な電気分極の出現は理論的にも支持されている [43,72]。Y 方向の電場 E_Y の印加に伴って電気分極 (P_T) を持った磁気ドメインが再配列されると期待される。今回の実験では初めに充分強い磁場を印加しているので、初期状態は $H \parallel X$ のとき図 4.1(a) に示すように \mathbf{Q}_1 もしくは \mathbf{Q}_3 ドメイン、 $H \parallel Y$ のとき図 4.1(b) のように \mathbf{Q}_2 ドメインが存在している。初期状態が \mathbf{Q}_1 もしくは \mathbf{Q}_3 ドメインのみである状態に $+E_Y$ を印加すると、単位体積あたり $-(3/2)P_T E_Y$ のエネルギーの利得によって \mathbf{Q}_2 ドメインが安定化する。反対に初期状態が \mathbf{Q}_2 ドメインのみであるとき、 $-E_Y$ に対して \mathbf{Q}_1 もしくは \mathbf{Q}_3 ドメインが安定化するはずである。 \mathbf{Q}_2 ドメインの割合が増えると、Y 方向に磁場が印加されているとき系の磁化 M_Y も増加する。観測した図 3.5(b) の M_Y の増大はこのように考えられる。反対に、図 3.8 で観測したように $-E_Y$ の印加では \mathbf{Q}_1 または \mathbf{Q}_3 ドメインが安定化し、 M_Y は減少する。ここで、Z 軸の自発分極の方向に対してサイクロイド磁気秩序のヘリシティは一意に決まるが [28]、この実験では自発分極が $+Z$ か $-Z$ 方向のどちらに向いているのか把握していない。図では P_T が時計回りで描かれているが、それぞれの \mathbf{Q}_i に沿ったスピンヘリシティに対する P_T の符号の関係性は現時点で明らかではない。

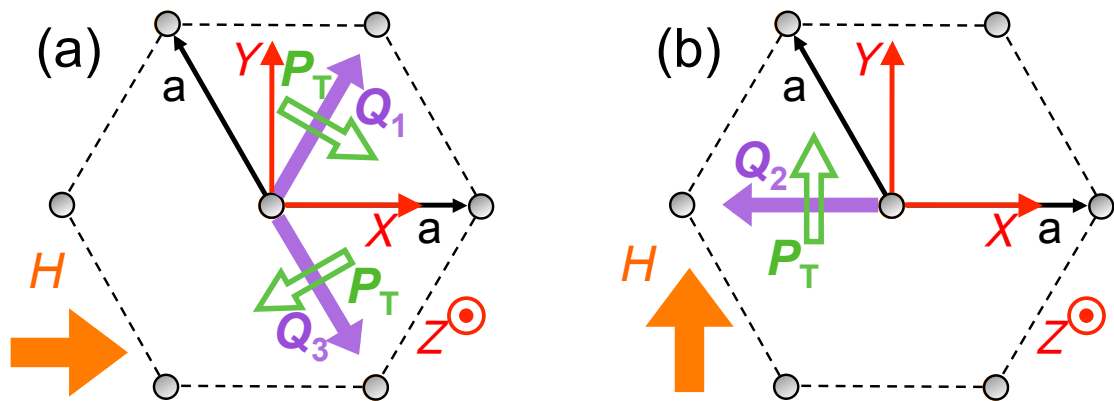


図 4.1 磁場を (a) X および (b) Y 方向の印加によって安定化すると期待される磁気ドメインの状態の概念図。紫の太い矢印はサイクロイド磁気変調ベクトルを表している。緑の白抜き矢印は三方晶面内の電気分極 (P_T) 成分を表している。

先行研究では電場の印加によって c 軸を別の擬立方晶の $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ に傾けている [27]。もしこの c 軸方向の巨大自発分極を持った強誘電ドメインの再配列が今回の実験で起こったならば、図 3.1(a) のように Z と Y 方向の磁気異方性の違いにより、 E_Y によって M_Y は大きく減少するはずである。図 3.8 の 1 回目のサイクルの磁化の減少について、後に印加した 7 T までの磁場によって磁化が初期状態と同じ大きさに戻った。これは Q_2 ドメインのみの初期状態から $-E_Y$ によって Q_1 もしくは Q_3 ドメインが生成され磁化が減少し、その後 7 T までの Y 方向の磁場によって再び Q_2 ドメインに揃ったためである。そのため、巨大自発分極を持った強誘電ドメインが再配列することによる M_Y の減少は 0.3 MV/m の電場範囲では観測されていない。Lee らはサイクロイド磁気ドメインの電場制御について報告しているが、彼らは擬立方晶の主軸に沿って電場を印加しているため、今回の実験で観測された電場方向に対する磁化の変化の非対称性の原因は不明であった [28, 46]。

今回の実験では電場印加の方向によって抵抗の大きさが切り替わっている。この抵抗メモリー効果の原因について議論する。RRAM 効果を示す他の多くの物質では結晶内の欠陥あるいはイオンが移動し伝導パスを形成することが原因だと考えられている。しかし、今回の実験では抵抗だけでなくバルクの磁化も同様に切り替わっているため、結晶の欠陥もしくは結晶中のイオンの移動が原因ではないだろう。よって上述したように $+E_Y$ ($-E_Y$) によって Q_2 ドメイン (Q_1 もしくは Q_3 ドメイン) が生成されることに起因しているとみて議論するのが妥当である。図 3.1(a) の初期磁化過程における 2 T 中の M_Y は、7 T の磁場によって約 2×10^{-2} emu/g ほど増加しているのに対して、図 3.5(a) の 2 回目の電場サ

イクルで上昇した M_Y は約 3×10^{-4} emu/g である。これは 7 T の磁場による変化のおよそ 1.5 % であるから、 Q_2 ドメインは $+E_Y$ によって部分的に引き起こされている。従って、 $+E_Y$ によって異なる Q を持つドメインとのドメイン壁が生成されている。 Q ベクトルに依存した P_T が存在するとき、各磁気ドメインは強誘電ドメインでもある。一般的に強誘電ドメインの境界では伝導的であることが知られているため [49]、異なった Q ベクトルを持つ磁気・強誘電ドメインの境界が高い伝導性を持つと考えられる。実際に BiFeO₃ において、 c 軸の方位が異なる強誘電ドメインの境界では単一ドメイン内よりも伝導的であることが知られている [50]。ドメイン壁が伝導的である描像を考えると、図 4.2 のように Q_3 ドメインに揃っている初期状態では、 $+E_Y$ によって異なった P_T 方向を持つ Q_2 ドメインが部分的に生成されることによって、ドメイン壁が生成されて電気抵抗が初期状態よりも小さくなる。反対に、 $-E_Y$ によって Q_2 ドメインの安定性が抑制されドメイン壁が部分的に消滅することで抵抗値が大きくなる。観測した $+E_Y$ ($-E_Y$) の印加による抵抗値の減少(増大)は、この伝導的なドメイン壁の生成(消滅)の描像と整合している。

一方、図 3.8 では印加電場によってダイオードの逆方向が順方向にスイッチングするような振る舞いを示している。このような抵抗メモリー効果は先の議論のようなドメイン境界の増減のみでは説明することができない。一般的に、このようなダイオード型の振る舞いは自発分極によって引き起こされる試料表面の非対称なショットキー障壁に起因すると考えられており、実際に c 軸方向の巨大な自発分極を電場で制御することによってダイオードの方向をスイッチングしている報告がある [47, 52]。この場合、自発分極の方向がダイオードの順方向になる。ここで今回の図 3.8 の結果をもう一度振り返ってみる。図 3.8(a) では Q_2 ドメインのみの初期状態から $-E_Y$ の電場で磁化が約 0.0014 emu/g 減少し、 Q_1 もしくは Q_3 ドメインが約 7 % 生成している。 Q_2 ドメインのみに揃った状態では電気分極成分 P_T が Y 軸に沿って揃っているが、 $-E_Y$ によって Q_1 もしくは Q_3 ドメインが部分的に生成されると巨視的な電気分極は小さくなる。すなわち、外部電場 $+E_Y$ の方向が Q_2 ドメインの電気分極の方向と等しいはずである。しかし、図 3.8(e) に示されているように $-E_Y$ 方向の電場による電気抵抗率の方が $+E_Y$ 方向の電場による電気抵抗率よりも 3 ~ 4 倍ほど小さくなっており、巨視的な電気分極の方向とは逆向きにダイオードの順方向が向いていることになる。このことは表面の電荷の遮蔽効果による描像では説明できない。また、図 3.5 の結果について、初期状態が Q_1 もしくは Q_3 ドメインの場合でも面内の巨視的な電気分極の大きさは電場の極性によって変化しているはずだが、ダイオード型の振る舞いはみられていない。試料表面の遮蔽効果が観測された抵抗メモリー効果に対して支配的でないが、初期状態が Q_2 ドメインのみの場合では磁気ドメイン壁の増減によって単純に説明することはできない。今後の展望として複雑な抵抗メモリー効果の起源について明らかにするためには、電場の印加によって磁気ドメインが空間的にどのように生成するのか、及び磁気伝播ベクトル Q のヘリシティに対する面内の自発分極成分 P_T の向き

などの詳細を微視的に観測する必要があるだろう。

この面内の電気分極成分 P_T は本実験の 10 T 以下の磁場による分極変化からおよそ $600 \mu\text{C}/\text{m}^2$ であるのに対して、 c 軸方向の自発分極 P_S は $1 \text{ C}/\text{m}^2$ ほどである [23–25]。 P_T は P_S よりもおよそ 1000 倍も小さいことに加えて、 c 軸の自発分極を倒す電場よりも Q を持った磁気ドメインを回す電場の方が小さい。電場 E によって分極 P の方向を変化させたときのエネルギー散逸は $P \cdot E$ で表せられるので、 c 軸方向を制御したメモリー効果 [47, 48, 53–55] よりも 3 桁ほど消費電力が小さいと予想される。また P - E 測定の結果から c 軸方向の自発分極 P_S を傾けると途中で試料が割れてしまうことから、少なくとも 20000 回以上の電気抵抗の状態をスイッチングできる P_T 成分の電場制御の方が実用的な耐久面で利点がある。さらにこの電気抵抗の状態は日常的に接する磁場によっては変化しないだろう。何故なら電気抵抗のスイッチングは 2 T の磁場下でも実現しており、電気分極の磁場依存性の初期磁化過程では約 5 T まで非可逆的な変化は起こっていない。一度書き込まれた磁気ドメインの状態が 100 日以上保持することから、 BiFeO_3 では三方晶の Z 軸に垂直な電場によって書き込まれた情報を電気抵抗測定で簡単に読み出しが可能な双極型の不揮発性抵抗メモリー効果が実現することがわかった。

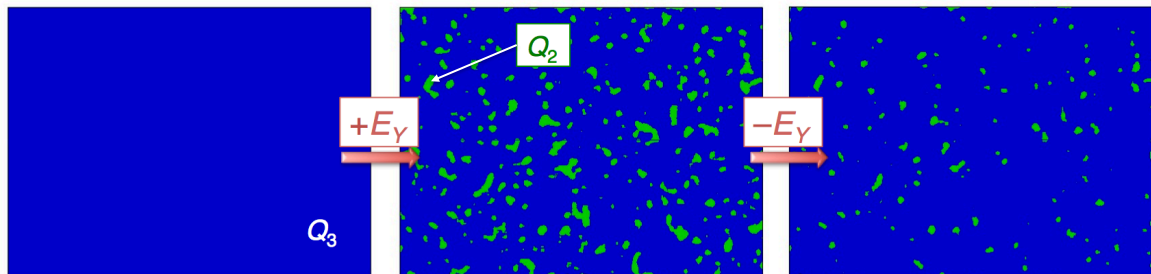


図 4.2 E_y に対する磁気ドメインの応答の模式図。初期状態を Q_3 ドメインのみが揃っている状態を考えると、 $+E_y$ によって部分的に Q が生成する。

4.2 磁場に対する非可逆的な歪み

観測した縦・横磁歪でみられた 10 T 以下の非可逆的なふるまいは Q ベクトルの方向によって試料の長さが増えていることを意味している。図 3.1(a) や図 3.2 等で観測した磁場に対する非可逆的な変化と同様に P_T を持った磁気ドメインの再配列として考えることができる。Zeeman エネルギーが小さくなるように、10 T 程の Y 方向の磁場 (H_Y) によって図 4.1(b) で示すように Q_2 が安定化すると期待される。この磁気ドメインの再配列の描像は最近の中性子実験で裏付けられている [73]。この磁気ドメインの再配列の過程で X 方向に試料が縮んだことは、もともと Q ベクトル方向の格子長がそれに垂直な方向の格子長よりも短い結晶構造であることを意味している。中性子線回折実験の先行研究では、一軸圧を擬立方晶の主軸に沿って印加したとき、一軸圧に対して垂直な Q ベクトルを持った磁気ドメインの比率が減少することが知られている [45]。このとき彼らは一軸圧によって $10^{-5} - 10^{-4}$ の歪みを与えていると見積もっている。これに対して、本研究の結果では Q ベクトルに沿った格子が 2×10^{-5} 程収縮しているため、彼らの一軸圧効果による結果と整合している。

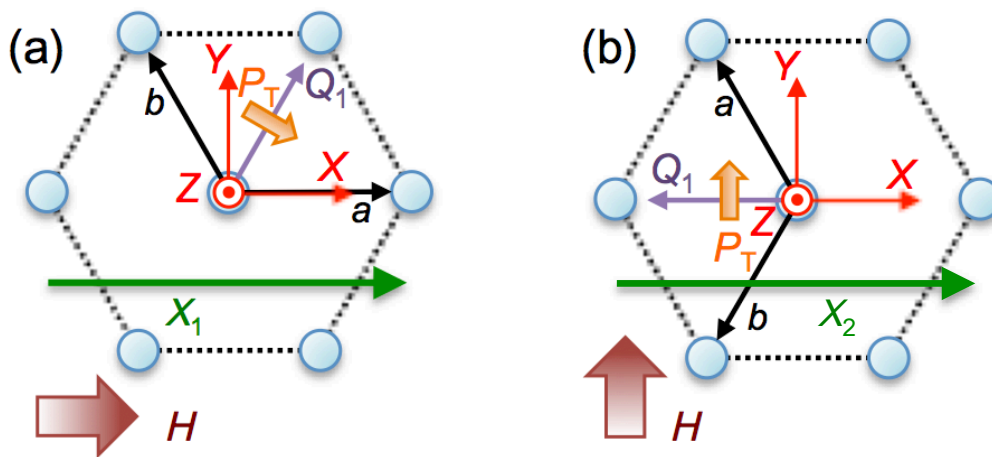


図 4.3 (a) X 方向および (b) Y 方向に磁場を印加したときの単斜晶歪みを考慮した磁気ドメインの描像。

次に Sosnowska らの観測した単斜晶歪み [44] と合わせて考えてみる。磁歪測定の結果は、三重回転対称性の破れた結晶の単一ドメイン内では Q ベクトルがただ一つに決定することを意味している。よって、ここでは Q_1 方向に縮んだ結晶ドメインが磁場によって再配列する描像を考える。このとき図 4.3 のように電気分極の面内成分 P_T は、それに垂

直な磁気変調 Q_1 と結合している。図 4.3(a) は磁場を X 方向に印加したときに安定化される磁気変調方向のうちの一つの状態を表している。また図 4.3(b) は Y 方向に磁場を印加したときの状態を表している。彼女らの単斜晶歪みの結果から X_1 、 X_2 で示したベクトルの大きさを求めることで、 X 方向の磁歪測定で観測された 10 T 以下の非可逆な格子の変形の大きさと比較することができる。

まず磁場を X 、 Y 方向に印加したときのベクトル \vec{X}_1 、 \vec{X}_2 を考えてみよう。彼女らが定義した単位格子の表現を元に、三方晶の格子定数 ($\vec{a}_t^0, \vec{b}_t^0, \vec{c}_t^0$) は、図 4.4(a) のような単斜晶の単位格子のベクトル ($\vec{a}_m^0, \vec{b}_m^0, \vec{c}_m^0$) を用いて、

$$\begin{aligned}\vec{a}_t^0 &= -\frac{3}{2}\vec{a}_m^0 - \frac{1}{2}\vec{b}_m^0 - \vec{c}_m^0, \\ \vec{b}_t^0 &= \frac{3}{2}\vec{a}_m^0 - \frac{1}{2}\vec{b}_m^0 + \vec{c}_m^0, \\ \vec{c}_t^0 &= \vec{c}_m^0,\end{aligned}\tag{4.1}$$

と表される。ここで添え字の"0"は単斜晶歪みを含まないベクトルを表している。面内の三方晶の単位格子のベクトル \vec{a}_t^0 および \vec{b}_t^0 を用いて

$$\vec{X}_1 = 2\vec{a}_t^0\tag{4.2}$$

$$\vec{X}_2 = -2(\vec{a}_t^0 + \vec{b}_t^0)\tag{4.3}$$

と表すことができる。式 4.1 を用いて単斜晶の単位格子のベクトルで表記し、単斜晶歪みを与えた大きさは

$$X_1 = \sqrt{9a_m^2 + b_m^2 + 4c_m^2 + 12a_m c_m \cos \beta},\tag{4.4}$$

$$X_2 = 2b_m\tag{4.5}$$

となる。ここで β は \vec{a}_m と \vec{c}_m の間の角度である。彼女らの単斜晶歪みを考慮した格子定数を元に X 方向に磁場を印加した状態から Y 方向の磁場印加の状態への X 方向の試料の歪みは $(X_2 - X_1)/X_2$ で求めることができる。この歪みと X_1 、 X_2 の関係を表 4.1 にまとめた。このとき図 4.3(a) から図 4.3(b) への状態で歪み $(X_2 - X_1)/X_2$ は表 4.1 から $10 \sim 40 \times 10^{-5}$ 程度縮むことが示唆される。本研究の磁歪測定で実際に縮んだ歪み 2×10^{-5} とは 1 桁近く異なるが、磁場の印加による磁気ドメインの再配列として期待される磁歪の符号は一致している。

表 4.1 報告されたいくつかの試料における X_1 、 X_2 、 $(X_2 - X_1)/Y_2$ の値。パラメーターは文献 [44] を引用している。

Sample number	X_1 (Å)	X_2 (Å)	$(X_2 - X_1)/X_2$
1	11.162066	11.160126	17.4×10^{-5}
2	11.159921	11.158866	9.5×10^{-5}
3	11.163570	11.162322	11.2×10^{-5}
4	11.160242	11.155814	39.7×10^{-5}

さらに、磁歪や分極の結果から示唆される三回回転対称性の破れのため彼女らの提案している単斜晶歪みによって三方晶の c 軸が少し傾いていると仮定すると、サイクロイド磁気相における電気磁気効果は、 P_T の存在をある程度の定量性で再現することができる。単斜晶歪みを考えると、巨大な自発分極を持った三方晶の c 軸が面に垂直な軸から傾き、これによりその傾いた自発分極の面内の射影成分 P_{tilt} が現れる。そこで彼女らが報告した格子定数 [44] を元にこの P_{tilt} 成分を見積もってみる。

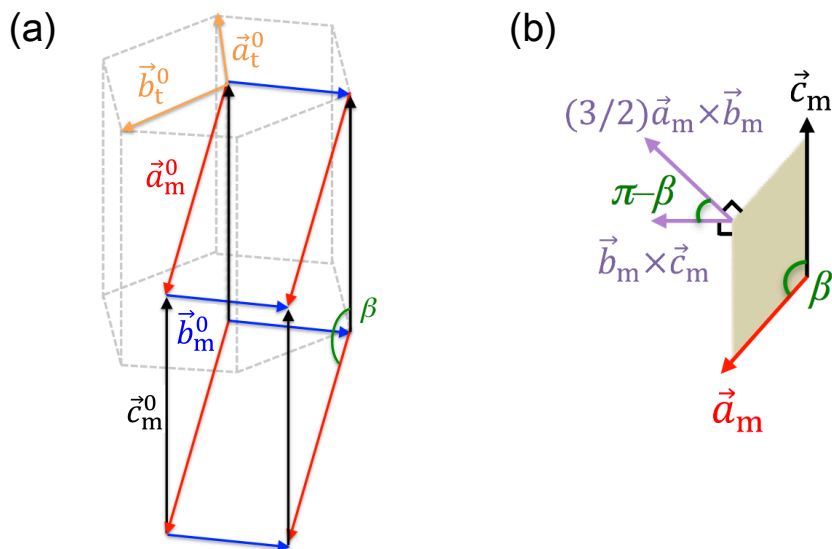


図 4.4 (a) 三方晶と単斜晶の単位格子 (b) 単斜晶の $a_m - c_m$ 面の描画。

単斜晶歪みを含んでいない三方晶では、 $\vec{a}_t^0 \times \vec{b}_t^0$ は \vec{c}_t^0 と平行である。これに式 4.1 を適用して単斜晶の単位格子のベクトルで表現し単斜晶歪みを与える。すると三方晶の面に垂直

な成分は

$$\vec{a}_t \times \vec{b}_t = \left(\frac{3}{2} \vec{a}_m + \vec{c}_m \right) \times \vec{b}_m \quad (4.6)$$

で表現できる。式 4.6 から三方晶の c 軸の傾いている角度は図 4.4(b) で示す単斜晶の $a_m - c_m$ 面内のベクトルの関係に注意し計算を行うと

$$\theta_P = \cos^{-1} \frac{(\vec{a}_t \times \vec{b}_t) \cdot \vec{c}_t}{|\vec{a}_t \times \vec{b}_t| |\vec{c}_t|} = \cos^{-1} \frac{3a_m \sin \beta}{\sqrt{9a_m^2 + 4c_m^2 + 12a_m c_m \cos \beta}} \quad (4.7)$$

が得られる。報告されているいくつかの試料における格子定数と θ_P を計算したものを表 4.2 に示す。このとき電気分極の横成分 (P_{ilt}) は

$$P_{\text{ilt}} = P_S \sin \theta_P \quad (4.8)$$

で与えられる。さらに式 4.6 より、 \vec{a}_t は \vec{b}_t に対して垂直な面に傾いている。 $\vec{b}_m \approx \vec{b}_m^0 = -\vec{a}_t^0 - \vec{b}_t^0 \parallel \vec{Q}_1$ であるから、 P_{ilt} は磁気変調ベクトル \vec{Q}_1 に対して垂直に現れる。単斜晶歪みによって c 軸が傾斜している角度は $\theta_P = 0.01^\circ - 0.04^\circ$ であることから、自発分極 $P_S = 1 \text{ C/m}^2$ として計算した P_{ilt} は表 4.2 の通り 200 から $800 \mu\text{C/m}^2$ となる。これは磁気ドメインの再配列によって引き起こされた分極の変化から見積もられる横成分の分極の大きさと同等の桁である。ここで重要な点はこの自発分極の傾斜は外部磁場によって制御することができる、すなわちスピン系と結合しているということである。しかし何故傾いているのか及び磁場の関数としてどのように傾きが変化するかは不明であるため、今後はこれに対する微視的な実験及び理論が必要である。

表 4.2 報告されたいくつかの試料における単斜晶の格子定数と傾斜の角度 θ_P と電気分極の横成分 P_{ilt} 。格子定数は文献 [44] を引用している。

Sample number	a_m (Å)	b_m (Å)	c_m (Å)	β (°)	θ_P (°)	P_{ilt} ($\mu\text{C/m}^2$)
1	9.79608(7)	5.58006(3)	13.87468(10)	160.7951(10)	0.02(01)	351
2	9.79394(6)	5.57943(3)	13.87241(7)	160.7951(7)	0.01(10)	193
3	9.79789(22)	5.58116(10)	13.87774(30)	160.7965(30)	0.01(55)	271
4	9.78903(16)	5.57790(7)	13.86169(24)	160.7825(24)	0.04(30)	751

4.3 磁場誘起相転移

観測した磁場誘起逐次相転移について考察する。Gareeva らは現象論的に中間相の出現を提唱している [76]。彼女らは Landau の現象論に従って系の自由エネルギーをそれぞれ DM 相互作用エネルギー $F_{\lambda D}$ や交換エネルギー F_{ex} 、磁気異方性エネルギー F_{an} 、電気磁気相互作用エネルギー F_L 、Zeeman エネルギー F_H の和で

$$F = F_{\lambda D} + F_{ex} + F_{an} + F_L + F_H \quad (4.9)$$

と表現している。これらの項は、それぞれ

$$F_{\lambda D} + F_H = -\frac{\chi_{\perp}}{2} \left(\mathbf{H}_{\text{eff}}^2 - (\mathbf{H}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{l})^2 \right), \quad (4.10)$$

$$F_{ex} = A \sum_{x,y,z} (\nabla l_i)^2, \quad (4.11)$$

$$F_{an} = -K_u l_z^2, \quad (4.12)$$

$$F_L = \beta (l_x \nabla_x l_z + l_y \nabla_y l_z - l_z \nabla_x l_x - l_z \nabla_y l_y) \quad (4.13)$$

として与えている。このとき、副格子磁化を \mathbf{M}_1 と \mathbf{M}_2 とすると反強磁性秩序変数 L は $L = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$ として表され、副格子磁化の大きさ M_0 を用いて $\mathbf{l} = L/2M_0$ として規格化している。ここでの $i = x, y, z$ は反強磁性ベクトル \mathbf{l} の成分を表している。 χ_{\perp} は \mathbf{l} に垂直な磁化率、 A は交換スティッフネス定数、 β は電気磁気相互作用定数、 K_u は磁気異方性定数を表している。また磁場 \mathbf{H} を $\mathbf{h} = \mathbf{H}/M_0$ としたとき、 $\mathbf{H}_{\text{eff}} = M_0 \mathbf{h} + D [\mathbf{l} \times \mathbf{e}_p]$ と表される。ただし、 D は Dzyaloshinskii 定数、 $\mathbf{e}_p = [0, 0, 1]$ は自発分極 \mathbf{P}_S 方向の単位ベクトルである。

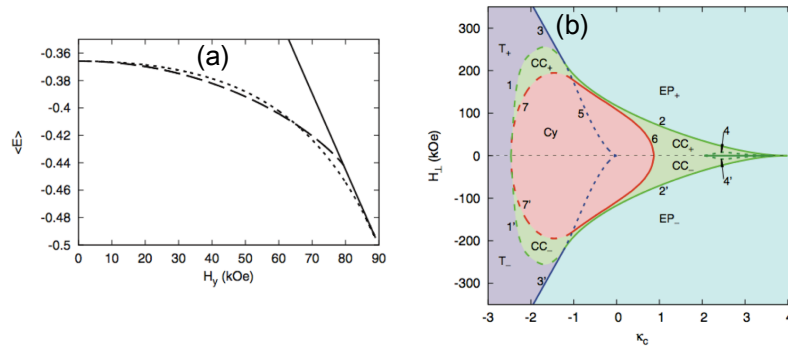


図 4.5 (a) $\kappa_c = 0.556$ において、磁場を Y 方向に印加したときの磁気構造のエネルギーの磁場依存性。破線はサイクロイド相、点線は AF-cone 相、実線は一様相に対応している。(b) 三方晶の回転軸に垂直な磁場を印加したときの規格化した異方性定数 κ_c と磁場の相図。"Cy"はサイクロイド相、"CC"は AF-cone 相、"EP"は磁場方向に容易軸が向いた G-type の一様相、"T"は面内の座標軸から傾いた方向に反強磁性ベクトルを持った一様相を表している。6,7,7' で番号付けされた境界線はサイクロイド相と AF-cone 相の 1 次相転移の境界を表している [76]。

この自由エネルギーの Euler-Lagrange 方程式による最小解は、無磁場下ではサイクロイド相が安定的であることを表している。一方、有限磁場下におけるこの解はある磁場領域でスピンの回転がコーン型に回転した AF-cone 相の実現を示唆している。図 4.5(a) はサイクロイド磁気変調ベクトルに垂直な方向に磁場を印加したときのサイクロイド相 (破線)、AF-cone 相 (点線)、一様相 (実線) のエネルギーの磁場依存性を示している。これは

$$\kappa_c = \frac{4A}{\beta^2} \left(-K_u + \frac{\chi_{\perp} H_D^2}{2} \right) \quad (4.14)$$

として表された規格化された異方性定数 $\kappa_c = 0.556$ のときの磁場依存性の計算結果であり、この結果は約 6 T でサイクロイド相から AF-cone 相へと転移し、約 9 T の一様相に至るまで AF-cone 相が安定的であることを示している。このような相転移磁場は κ_c が変化することで図 4.5(b) のように転移磁場は変化する。図 4.5(b) の計算結果は"Cy"で示すサイクロイド相と"EP"や"T"で示す一様な磁気秩序相の間に"CC"で示す AF-cone 相が存在することを表している。またこの計算ではサイクロイド相と AF-cone 相の境界は 1 次相転移を示している。このことは本研究の磁歪、磁化、電気分極がサイクロイド相と IM 相の間で磁場に対して履歴を伴っていたことと整合する。

彼女らの計算結果は磁場方向に対する一次元的な解に限定しており、磁場方向に対する \mathbf{Q} ベクトルの安定する方向を考慮していない。AF-cone 相の変調ベクトルはサイクロイド磁気相とは異なった方向に変化することが、サイクロイド相から横型の AF-cone 相へ転移

する $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ という物質で観測されている [77]。この物質では交換相互作用と DM 相互作用との競合によって無磁場下でサイクロイド型磁気秩序が実現する。このサイクロイドの磁気変調ベクトルと垂直な方向に磁場を印加すると、AF-cone 相への相転移を起こすが、その際両相における帯磁率の異方性の違いを反映して磁気変調方向が変化する。スピンハミルトニアンによる理論計算を共同研究者である福岡大学の宮原慎准教授と青山学院大学の古川信夫教授に行っていた。スピンハミルトニアン \mathcal{H} を、交換相互作用 \mathcal{H}_{ex} 、DM 相互作用 \mathcal{H}_{DM} 、Zeeman エネルギー \mathcal{H}_B 、異方性エネルギー \mathcal{H}_{ani} とすると

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{DM} + \mathcal{H}_B + \mathcal{H}_{ani} \\
&= J_1 \sum_{\text{n.n.}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\text{n.n.n}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \\
&\quad + \sum_{\text{n.n.}} \left\{ -\frac{1}{2} D (S_i^Y S_{i+x}^Z - S_i^Z S_{i+x}^Y) + \frac{\sqrt{3}}{2} D (S_i^Z S_{i+x}^X - S_i^X S_{i+x}^Z) \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} D (S_i^Y S_{i+y}^Z - S_i^Z S_{i+y}^Y) - \frac{\sqrt{3}}{2} D (S_i^Z S_{i+y}^X - S_i^X S_{i+y}^Z) + D (S_i^Y S_{i+z}^Z - S_i^Z S_{i+z}^Y) \right\} \\
&\quad + \sum_{\text{n.n.}} (-1)^{n_i} D' (S_i^X S_j^Y - S_i^Y S_j^X) \\
&\quad - g\mu_B \sum \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i - K \sum (S_i^Z)^2. \tag{4.15}
\end{aligned}$$

のように表すことができる。ここで i, j はスピン \mathbf{S} のサイトを意味している。 x, y, z は図 1.14 や図 4.6(c) のように $Z = c/6$ レイヤーにある擬立方晶の主軸に沿った最近接 Fe サイトを示している。このハミルトニアンで BiFeO_3 を表すときに使われる一般的なパラメーターを用いてスピン $S = 5/2$ 、最近接交換相互作用 $J_1 = 5.32$ (meV)、次近接交換相互作用 $J_2 = 0.24$ (meV)、サイクロイド構造を作る DM 相互作用の成分 $D = -0.15$ (meV)、CAFМ を安定にする $D' = 0.1$ (meV)、 $g = 2$ とする。 Z 軸に垂直な磁場を印加したときサイクロイド磁気相、CAFМ 相とは別にその間の相 (IM 相) を考慮したとき、各相におけるエネルギー固有値の磁場依存性は図 4.6(a) のようになる。

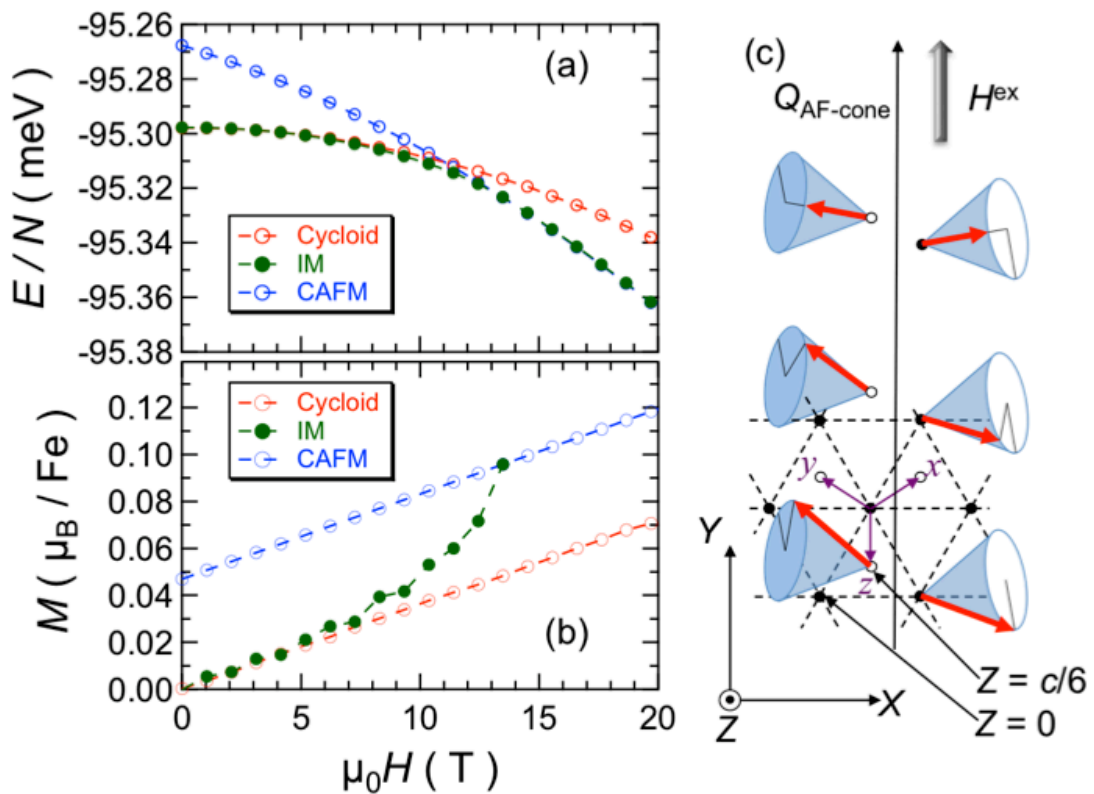


図 4.6 各磁場誘起相における (a) エネルギー状態と (b) 磁化の磁場依存性。"Cy"はサイクロイド磁気秩序相、"IM"は中間磁気相、"CAFМ"は傾角反強磁性磁気秩序相を表している。(c) IM 相において実現する AF-cone 磁気秩序の構造を表す模式図。黒丸及び白丸は Z 方向に $c/6$ だけ異なった層の鉄サイトを表している。コーン内の赤矢印は磁気モーメントを表している。 x, y 及び z は最近接ボンドを表しており、擬立方晶の 3 つの主軸に対応している。AF-cone 相の磁気伝播ベクトル $Q_{\text{AF-cone}}$ は Y 方向に印加した磁場 H^{ex} と平行になる。

図 4.6(a) によると、サイクロイド磁気秩序の固有エネルギーが約 5 T まで最も低く安定的であることを意味している。また約 5 T から約 14 T までの磁場領域で IM 相が、約 14 T 以上の磁場領域では CAFM 相がそれぞれ安定状態である。このときの 20 T までの各相の磁化過程の計算を図 4.6(b) で示している。5 T を超えたあたりから磁化が緩やかに増加するふるまいや、15 T 付近でキックを持つふるまいは観測した室温付近の磁化過程とよく一致している。さらにこの計算は IM 相のスピ構造が図 4.6(c) で示すような磁場方向に対して平行に磁気変調ベクトル Q が向き、それと垂直方向にコニカルな成分を持ち Q - Z 面で回転している横型の反強磁性コーン型 (AF-cone) 磁気秩序となることを提案している。

この期待される磁気変調ベクトルの変化を実験的に調べるため、アメリカの Oakridge National Laboratory の松田雅昌研究員、Sachith E. Dissanayake 博士、National Institute of Standards and Technology の William Ratcliff II 研究員、Zhijun Xu 博士、Yang Zhao 博士に依頼して中性子線回折実験を行なっていただいた。中性子散乱の実験は NIST 中性子研究センターの熱中性子三軸分光器 BT-7 を用いて行われた。用いた試料は $\sim 3.5\phi \times 10 \text{ mm}^2$ の円柱型である。14.7 meV のエネルギーの中性子線を用いており、高次のビームからの悪影響を取り除くために熱分解グラファイトフィルターを用いている。磁場は 15 T までのスプリット型の超伝導マグネットを用いて印加している。本実験の磁場スキャンの前にあらかじめ磁場を印加して磁気ドメインを配向させている。Y 方向の磁場の印加によって Q_2 ドメインが揃い、X 方向の磁場によって Q_1 もしくは Q_3 ドメインが揃う。 $H \parallel X$ のとき反射面は $(h\bar{h}l)_{\text{tri}}$ [もしくは $(0YZ)$] であり、 $H \parallel Y$ のときの反射面は $(hhl)_{\text{tri}}$ [もしくは (XOZ)] である。測定していただいた中性子の結果を図 4.7 に示す。まず、285 K において磁場を Y 方向に印加し X 方向にスキャンした結果を図 4.7 に示す。図 4.7(a) は磁場上昇時のピークの外形である。このときの反射面は三方晶の表記で $(hh3)$ を用いている。この三方晶表記の $(003)_{\text{tri}}$ の反射面は擬立方晶における $(1/2 1/2 1/2)_{\text{cub}}$ に対応しており、実験は三方晶の表記で X 軸と等価な方向にある $Q = (\delta, \delta, 0)_{\text{tri}}$ の磁気伝播ベクトルによる磁気散乱を観測している。磁場が大きくなるに連れて $h = \pm 0.004$ にある不整合ピークの強度が小さくなっていくのに対して、 $h = 0$ の整合ピークが発達している。また図 4.7(b) では整合ピークと不整合ピークの積分強度の磁場依存性を示している。図 3.13(c) の垂直及び水平な破線の交点で示しているように、285 K における 14 T の印加磁場によって IM 相に十分到達しているが CAFM 相には到達していないことが H - T 相図で確認できる。磁場の上げ過程では約 6 T から整合散乱強度が段々と増大し、反対に不整合強度は徐々に減少している。IM 相である 14 T では X 方向に沿って整合な磁気構造が出現している。磁場の下げ過程では X 方向の磁気構造が整合状態から不整合状態へと履歴を伴いながら移行していく様子がみられている。このことは 2 相の共存領域があり一次転移的であることを示唆している。今回中性子線回折測定では散乱強度を増やすために図 4.8(a) の楕円で示すように縦方向に集光しており磁場方向の角度分解能が小さくなっているため、磁場方向に対する磁気散乱強度の変化は観測できなかった。図 4.8(b) と 4.8(c) で示すように CAFM と AF-cone の 2 つの磁気構造の区別は出来ないが、先ず Y 方向の磁場の印加によって図 4.8(c) が一次転移で現れ、さらに磁場を印加すると図 4.8(c) の 2 つのピークが少しずつ近づいていき最終的には図 4.8(b) の CAFM 相の磁気構造になると推測される。

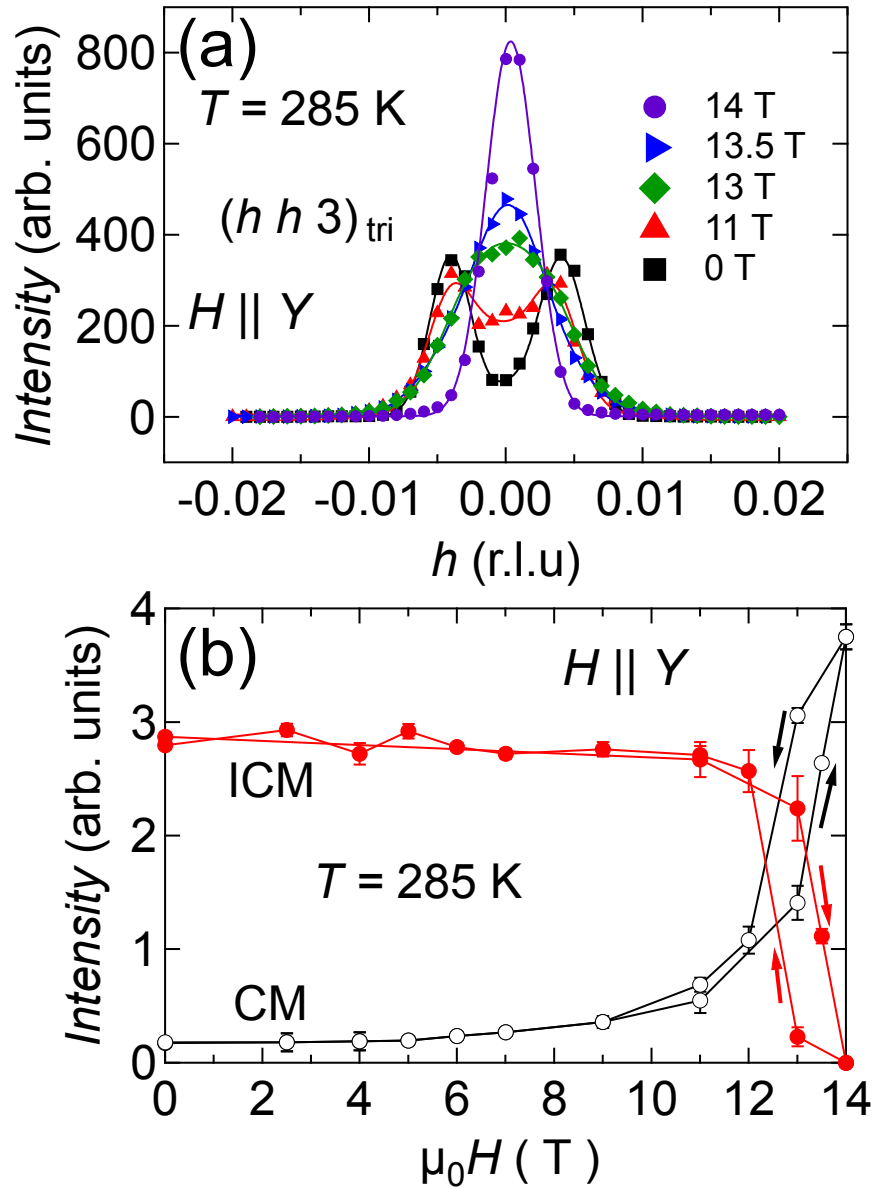


図 4.7 (a) 285 K で Y 方向に沿って磁場を印加したときの反射面 $(X0Z)$ の中性子線回折ピークの外形。シンボルと実線はそれぞれ実験データとフィッティング曲線である。(b) 整合ピーク (白丸) および不整合ピーク (赤丸) の相対的な積分強度の磁場依存性。実線は見やすくするためのガイドである。

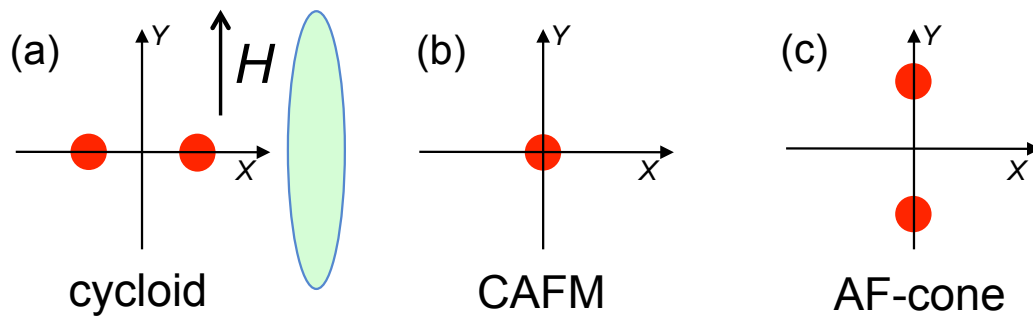


図 4.8 Y 方向に磁場を印加したとき、(a) サイクロイド、(b) 傾角反強磁性 (CAFM)、(c) 反強磁性コーン (AF-cone) 構造で期待される Bragg 磁気反射位置。楕円は装置の解像度を示している。

これに加えて、300 K において磁場を X 方向 (もしくは $\langle 110 \rangle_{\text{tri}}$) に印加したときの $(h\bar{h}l)_{\text{tri}}$ の反射面で中性子線回折測定を行った。図 4.9(a) に示すように、 Q_1 もしくは Q_3 ドメインに由来する $h \sim \pm 0.0074$ での不整合ピークは磁場が大きくなるに連れて弱まっていき、同時に整合ピークは強まっていく。整合及び不整合ピークの積分強度の磁場依存性は図 4.9(b) にプロットしている。300 K において 14 T の印加磁場ではほぼ完全に不整合ピークから整合ピークに移行しており、これは $H \parallel Y$ における磁化測定から得られた結果と一致している。尚、3.13(d) の H - T 相図において 300 K, 14 T は 2 つの破線の交点で示している。

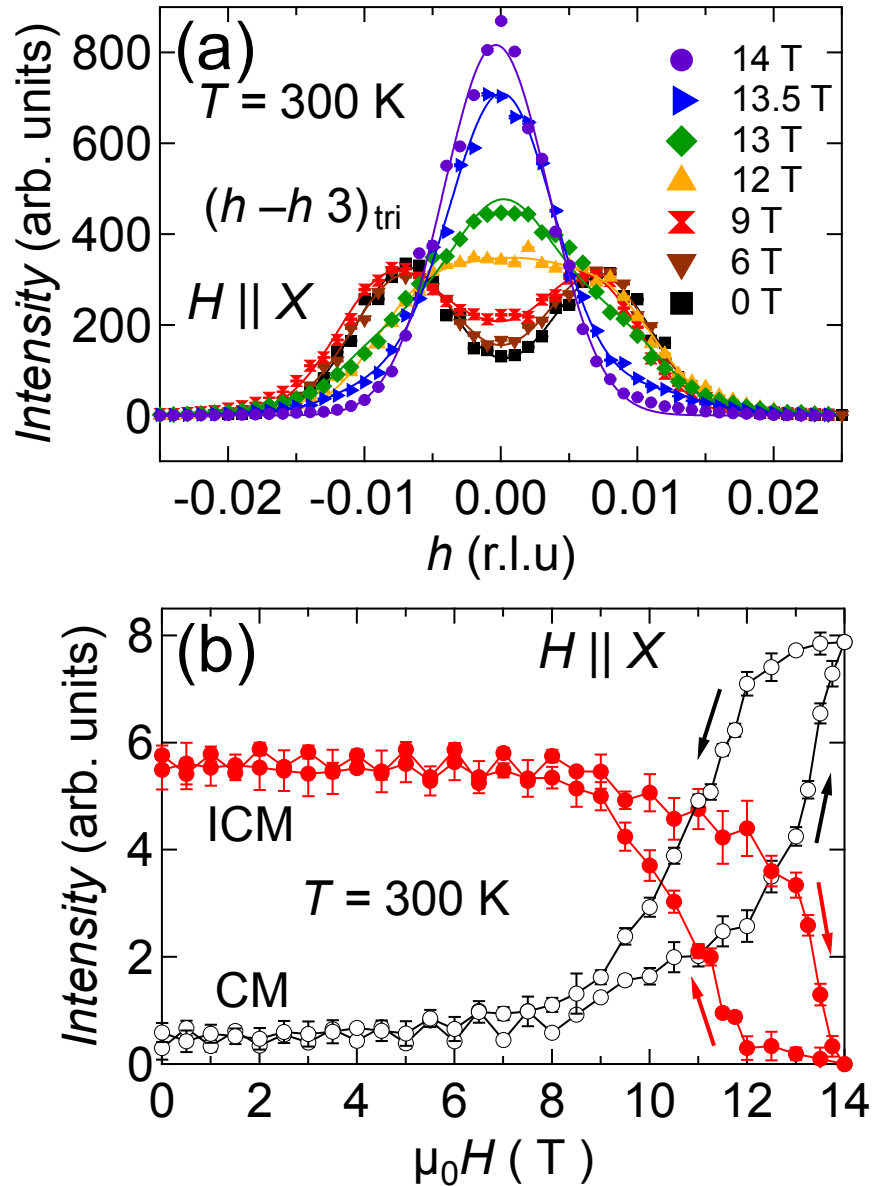


図 4.9 (a) 300 K で X 方向に沿って磁場を印加したときの反射面 (0YZ) の中性子線回折ピークの外形。シンボルと実線はそれぞれ実験データとフィッティング曲線である。(b) 整合ピーク (白丸) および不整合ピーク (赤丸) の相対的な積分強度の磁場依存性。実線は見やすくするためのガイドである。

IM 相の磁気構造は実験的、理論的な観点から横型の AF-cone 相であると考えられる。このとき磁化や分極、磁歪は磁場の関数として線形的な勾配をもったふるまいを示してい

る。図 3.11(b) の IM 相の 12 T から 15 T の間の分極変化の勾配から計算される室温の 1 次の電気磁気効果は約 217 ps/m であり、図 3.11(b) の 15 T より大きい領域で見積もった CAFM の 1 次の電気磁気効果の値 3.6 ps/m と比較すると 60 倍近く大きい。また、IM 相の線形電気磁気効果は標準的な物質である Cr_2O_3 よりも約 400 倍も大きい [78]。この値は相転移付近のとても限られた領域でのデータを用いて決めた値なので、IM 相における典型的な値とはいえないが、IM 相における顕著な電気磁気効果は今後の BiFeO_3 の応用に向けた新しい可能性を与えるだろう。

室温付近でサイクロイド磁気秩序よりも大きな電気磁気効果を示す IM 相が磁場誘起相として実現していることがわかった。現象論では基本的なパラメーターとして交換ステイフネス (A) や DM 相互作用定数 (D)、規格化した磁気異方性定数 (κ_c)、垂直微分磁化率 (χ_\perp)、CAFM での自発磁化 (M_S) が考慮されている。これらのパラメーターの内 χ_\perp と M_S は $M-H$ 曲線の実験結果から決定することができる。図 4.10 はいくつかの温度での磁化曲線から解析したこれらのパラメーターの温度依存性を示している。これらのパラメーターは 150 K から 320 K の間ではほとんど温度に依存していない。一方図 3.13(c) で示した転移磁場は温度に依存して変化しているが、これは DM 相互作用や交換ステイフネスが温度に対してそれほど敏感ではないことから、 κ_c の変化によって転移磁場の温度変化が起こっていると考えられる。

またこの IM 相は本研究で観測した磁場よりも低い磁場領域で実現する可能性がある。Gareeva らは BiFeO_3 薄膜において、基板とのミスマッチによるスピンへの影響を磁気弾性エネルギー $F_{m,elas}$ として

$$F_{m,elas} = -\frac{B_2 u_0}{2} l_z^2 \quad (4.16)$$

として与えている。ここで B_2 は磁気弾性結合定数を表している。 u_0 は薄膜と基板とのミスマッチによって生じる歪みで、薄膜と基板の格子定数をそれぞれ a_{film} 、 a_{subs} とすると

$$u_0 = \frac{a_{\text{subs}} - a_{\text{film}}}{a_{\text{film}}} \quad (4.17)$$

として定義している。この磁気弾性エネルギーの l_z の係数を磁気異方性定数として $\tilde{K}_u = K_u + B_2 u_0 / 2$ とすると規格化した異方性定数 κ_c は、

$$\kappa_c = \frac{4A}{\beta^2} \left(-\tilde{K}_u + \frac{\chi_\perp H_D^2}{2} \right) \quad (4.18)$$

として表される。図 4.5(a) に示した Gareeva らの計算結果によると、式 4.14 で表される

κ_c は他のパラメーターを一定に保って増加させたとき、AF-cone 相への転移磁場は減少している。すなわち、 κ_c には磁気弾性効果も含まれているので、実用的に κ_c を大きくした BiFeO_3 の薄膜では室温でより低い転移磁場で IM 相が実現する可能性を示唆している。普通の磁性体で磁気異方性 κ はあまり温度変化しないが、今回高温で IM 相が出現したのは、磁気弾性結合を κ に取り込んだことが影響していると考えられる。

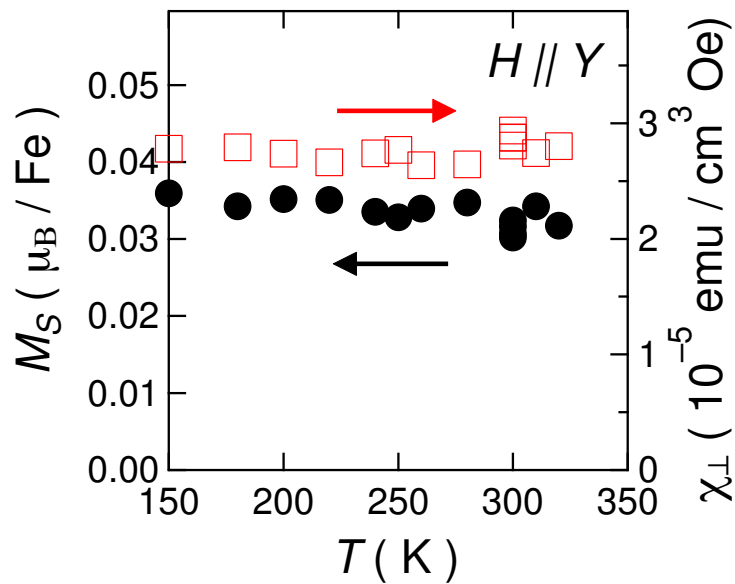


図 4.10 CAFM 相での自発磁化 (M_S) と微分磁化率 (χ_{\perp}) の温度依存性。

今回観測した 300 K における磁歪の結果はサイクロイド磁気相だけでなく、IM 相および CAFM 相にかけてより大きな格子の歪みが存在することを示している。磁歪測定では格子歪みの符号がわかるため、CAFM 相では図 3.11(d) で示すように磁場方向に伸び、それと垂直方向に縮んでいることが確認できる。また図 3.12 では X 、 Y 方向の磁場によって P_T 成分を持った磁気ドメインがそれぞれ Q_1 もしくは Q_3 、 Q_2 に揃うことに伴って、 P_T が一方向に配列して巨視的な電気分極が出現している。 $P_Y = 0$ である電気分極の原点は明確にはわからないが、少なくとも $H \parallel X$ 及び $H \parallel Y$ のときの始状態と終状態の間に存在しているはずである。さらに磁場を印加し続けた先にある逐次相転移に伴う電気分極の変化は IM 相や CAFM 相においても電気分極が有限に存在していることを示唆している。本研究の磁歪及び電気分極の結果から、室温では IM 相と CAFM 相の磁場誘起相ではサイクロイド相よりも面内の電気分極成分が大きくなっている。式 4.15 のスピンハミルトニアンのように、スピンのエネルギー状態には DM 相互作用の項以外でも交換相互

作用や磁気異方性エネルギーが寄与している。そこで逆 DM 相互作用だけでなく交換歪や $p-d$ 混成機構を考慮し、宮原らによる計算 [75] を参考にサイクロイド相や磁場誘起相で起こりうる電気分極を考察する。

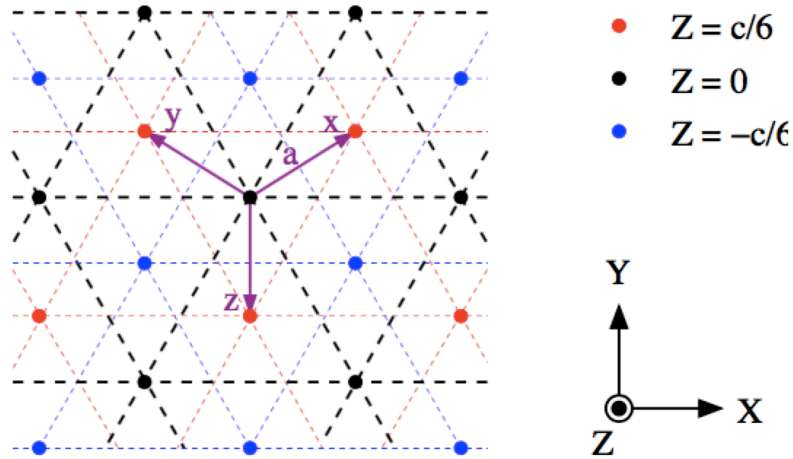


図 4.11 BiFeO₃ の Fe サイトの模式図。赤丸、青丸、黒丸はそれぞれ $c/6$ だけ異なったレイヤーの Fe イオンを表している [75]。

この系の三重回転対称性を維持した範囲で、サイクロイド相、AF-cone 相、および CAFM 相で実現し得る電気分極の出現を交換歪 \mathbf{P}^{EX} 、逆 DM 相互作用 \mathbf{P}^{AS} 、および $p-d$ 混成 \mathbf{P}^{ML} による機構で考察する。まず、式 4.15 のスピン \mathbf{S}_i の位置を $\mathbf{r}_i = n_i^x \mathbf{e}_x + n_i^y \mathbf{e}_y + n_i^z \mathbf{e}_z$ で表す。ここで $n_i \equiv n_i^x + n_i^y + n_i^z$ とし、図 4.11 で示すように格子定数 a をもった擬立方晶の主軸方向のベクトルを X, Y, Z 座標で次のように表す [75]。

$$\mathbf{e}_x = \left(\frac{a}{\sqrt{2}}, \frac{a}{\sqrt{6}}, \frac{a}{\sqrt{3}} \right), \quad (4.19)$$

$$\mathbf{e}_y = \left(-\frac{a}{\sqrt{2}}, \frac{a}{\sqrt{6}}, \frac{a}{\sqrt{3}} \right), \quad (4.20)$$

$$\mathbf{e}_z = \left(0, -\frac{2a}{\sqrt{6}}, \frac{a}{\sqrt{3}} \right). \quad (4.21)$$

図 4.11 の赤丸、黒丸、および青丸はそれぞれ三方晶の $Z = c/6$ 、 $Z = 0$ 、および $Z = -c/6$ レイヤーの Fe イオンを表している。スピンに依る電気分極を次のように定義する [74]

$$\mathbf{P}_{i\ i+\alpha}^{\text{EX}} = \sum_{\langle i, i+\alpha \rangle} \Pi_{i\ i+\alpha} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\alpha}), \quad (4.22)$$

$$\mathbf{P}_{i\ i+\alpha}^{\text{AS}} = \sum_{\langle i, i+\alpha \rangle} \mathbf{d}_{i\ i+\alpha} (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+\alpha}), \quad (4.23)$$

$$\mathbf{P}_i^{\text{ML}} = \sum_{\langle i \rangle} \Lambda_i (S_i^\alpha S_i^\beta). \quad (4.24)$$

α や β は x, y, z などの座標成分を表している。まず i と $i+z$ 間のボンドの寄与のみを考える。BiFeO₃ のボンド間には反転中心がないため、逆 DM 機構と $p-d$ 混成機構では全ての要素が非ゼロになるため一般に次のように書ける。

$$\mathbf{p}_{i\ i+z}^{\text{EX}} = [\Pi_x, \Pi_y, \Pi_z] (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+z}), \quad (4.25)$$

$$\mathbf{p}_{i\ i+z}^{\text{AS}} = \mathbf{d}_{i\ i+z} (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+z}) = \begin{pmatrix} d^{XX} & d^{XY} & d^{XZ} \\ d^{YX} & d^{YY} & d^{YZ} \\ d^{ZX} & d^{ZY} & d^{ZZ} \end{pmatrix} (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+z})$$

他のボンドの寄与はこのボンドの寄与に対象操作を加えたものになる。それらの寄与を考慮すると、あるサイト i が隣接サイトとのボンドで持つ局所的な電気分極はそれぞれ、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}_{i\ i+x}^{\text{EX}} \rangle &= \left[-(-1)^{n_i} \frac{1}{2} \Pi_x - \frac{\sqrt{3}}{2} \Pi_y, (-1)^{n_i} \frac{\sqrt{3}}{2} \Pi_x - \frac{1}{2} \Pi_y, \Pi_z \right] (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+x}), \\ \langle \mathbf{p}_{i\ i+y}^{\text{EX}} \rangle &= \left[-(-1)^{n_i} \frac{1}{2} \Pi_x + \frac{\sqrt{3}}{2} \Pi_y, -(-1)^{n_i} \frac{\sqrt{3}}{2} \Pi_x - \frac{1}{2} \Pi_y, \Pi_z \right] (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+y}), \\ \langle \mathbf{p}_{i\ i+z}^{\text{EX}} \rangle &= [-(-1)^{n_i} \Pi_x, \Pi_y, \Pi_z] (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+z}), \end{aligned} \quad (4.26)$$

として表される。逆 DM 相互作用についても同様にして、

$$\mathbf{p}_{i\ i+\alpha}^{\text{AS}} = \mathbf{d}_{i\ i+\alpha} (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+\alpha}) \quad \alpha = x, y, z, \quad (4.27)$$

で表されるボンド間の局所的な電気分極において、 $\mathbf{d}_{i\ i+\alpha}$ は

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{i\ i+x} &= \begin{pmatrix} (-1)^{n_i} \frac{d^{XX}+3d^{YY}}{4} + \frac{\sqrt{3}(d^{XY}+d^{YX})}{4} & -(-1)^{n_i} \frac{\sqrt{3}(d^{XX}-d^{YY})}{4} + \frac{d^{XY}-3d^{YX}}{4} & -\frac{d^{XZ}+(-1)^{n_i} \sqrt{3}d^{YZ}}{2} \\ -(-1)^{n_i} \frac{\sqrt{3}(d^{XX}-d^{YY})}{4} - \frac{3d^{XY}-d^{YX}}{4} & (-1)^{n_i} \frac{3d^{XX}+d^{YY}}{4} - \frac{\sqrt{3}(d^{XY}+d^{YX})}{4} & \frac{\sqrt{3}d^{XZ}-(-1)^{n_i} d^{YZ}}{2} \\ -\frac{d^{ZX}+(-1)^{n_i} \sqrt{3}d^{ZY}}{2} & \frac{\sqrt{3}d^{ZX}-(-1)^{n_i} d^{ZY}}{2} & (-1)^{n_i} d^{ZZ} \end{pmatrix} \\ \mathbf{d}_{i\ i+y} &= \begin{pmatrix} (-1)^{n_i} \frac{d^{XX}+3d^{YY}}{4} - \frac{\sqrt{3}(d^{XY}+d^{YX})}{4} & (-1)^{n_i} \frac{\sqrt{3}(d^{XX}-d^{YY})}{4} + \frac{d^{XY}-3d^{YX}}{4} & -\frac{d^{XZ}-(-1)^{n_i} \sqrt{3}d^{YZ}}{2} \\ (-1)^{n_i} \frac{\sqrt{3}(d^{XX}-d^{YY})}{4} - \frac{3d^{XY}-d^{YX}}{4} & (-1)^{n_i} \frac{3d^{XX}+d^{YY}}{4} + \frac{\sqrt{3}(d^{XY}+d^{YX})}{4} & -\frac{\sqrt{3}d^{XZ}+(-1)^{n_i} d^{YZ}}{2} \\ -\frac{d^{ZX}-(-1)^{n_i} \sqrt{3}d^{ZY}}{2} & -\frac{\sqrt{3}d^{ZX}+(-1)^{n_i} d^{ZY}}{2} & (-1)^{n_i} d^{ZZ} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\mathbf{d}_{i\ i+z} = \begin{pmatrix} (-1)^{n_i} d^{XX} & d^{XY} & d^{XZ} \\ d^{YX} & (-1)^{n_i} d^{YY} & (-1)^{n_i} d^{YZ} \\ d^{ZX} & (-1)^{n_i} d^{ZY} & (-1)^{n_i} d^{ZZ} \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

として表される。最後に $p-d$ 混成による局所的な電気分極 \mathbf{p}_i^{ML} は次のように表される。

$$\mathbf{p}_i^{\text{ML}} = \left[(-1)^{n_i} \Lambda_{YZ} S_i^Y S_i^Z + \Lambda_{ZX} S_i^Z S_i^X, \Lambda_{ZX} S_i^Y S_i^Z + (-1)^{n_i} \Lambda_{YZ} S_i^Z S_i^X, \Lambda (S_i^Z)^2 \right] \quad (4.29)$$

これらの式を用いて、先ずサイクロイド相における電気分極を計算する。

スピンの XZ 平面に回転しているサイクロイド磁気秩序は磁気伝播ベクトル \mathbf{q} を用いて以下のように表される。

$$\mathbf{S}_i = (S \sin \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i, 0, S \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (4.30)$$

$$\mathbf{q} = \left(q_0, 0, \frac{\sqrt{3}\pi}{a} \right) \quad (4.31)$$

初めに、逆 DM 相互作用による電気分極 \mathbf{P}^{AS} について記述する。

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{i\ i+\alpha}^{\text{AS}} &= \mathbf{d}_{i\ i+\alpha} (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+\alpha}), \\ &= \mathbf{d}_{i\ i+\alpha} \left(0, S_i^Z S_{i+\alpha}^X - S_i^X S_{i+\alpha}^Z, 0 \right), \\ &= \mathbf{d}_{i\ i+\alpha} \left(0, S^2 \sin \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{i+\alpha} - \mathbf{r}_i), 0 \right) \end{aligned} \quad (4.32)$$

$\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+\alpha}$ は Y 成分のみである。それを x, y, z 方向のボンド間でそれぞれ計算すると

$$\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+x} = \left(0, -S^2 \sin \frac{q_0 a}{\sqrt{2}}, 0 \right), \quad (4.33)$$

$$\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+y} = \left(0, S^2 \sin \frac{q_0 a}{\sqrt{2}}, 0 \right), \quad (4.34)$$

$$\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+z} = (0, 0, 0), \quad (4.35)$$

となる。式 4.28 を用いて、 x, y, z の 3 つのボンド方向の和を取ると、局所的な電気分極 \mathbf{p}_i^{AS} は、

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i^{\text{AS}} &= \mathbf{d}_{i\ i+x} \left(0, -S^2 \sin \frac{q_0 a}{\sqrt{2}}, 0 \right) + \mathbf{d}_{i\ i+y} \left(0, S^2 \sin \frac{q_0 a}{\sqrt{2}}, 0 \right) + \mathbf{d}_{i\ i+z} (0, 0, 0) \\ &= S^2 \sin \frac{q_0 a}{\sqrt{2}} \left[(-1)^{n_i} \frac{\sqrt{3}}{2} (d^{XX} - d^{YY}), \frac{\sqrt{3}}{2} (d^{XY} + d^{YX}), -\sqrt{3} d^{ZX} + (-1)^{n_i} d^{ZY} \right], \end{aligned} \quad (4.36)$$

と表される。全部で N 個のボンドについての和を取り、それを空間平均した電気分極は、

$$\left\langle \frac{\mathbf{P}_i^{\text{AS}}}{N} \right\rangle = \left[0, \frac{\sqrt{3}}{2} (d^{XY} + d^{YX}) S^2 \sin \frac{q_0 a}{\sqrt{2}}, -\sqrt{3} d^{ZX} S^2 \sin \frac{q_0 a}{\sqrt{2}} \right] \quad (4.37)$$

となる。

次に、交換歪による電気分極 \mathbf{P}^{EX} について示す。

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\alpha} = S^2 \cos \mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_{i+\alpha} - \mathbf{r}_i] \quad (4.38)$$

であるため、各ボンドにおいて

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+x} = -S^2 \cos \frac{q_0 a}{\sqrt{2}}, \quad (4.39)$$

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+y} = -S^2 \cos \frac{q_0 a}{\sqrt{2}}, \quad (4.40)$$

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+z} = -S^2, \quad (4.41)$$

となる。式 4.26 に従って3つのボンドの和を取ると、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}^{\text{EX}} \rangle &= \langle \mathbf{p}_{i i+x}^{\text{EX}} \rangle + \langle \mathbf{p}_{i i+y}^{\text{EX}} \rangle + \langle \mathbf{p}_{i i+z}^{\text{EX}} \rangle \\ &= \left[-(-1)^n \Pi_X S^2 \left(1 - \cos \frac{q_0 a}{\sqrt{2}} \right), -\Pi_Y S^2 \left(1 - \cos \frac{q_0 a}{\sqrt{2}} \right), -\Pi_Z S^2 \left(1 + 2 \cos \frac{q_0 a}{\sqrt{2}} \right) \right], \end{aligned} \quad (4.42)$$

と表される。 N 個のボンドの和を取り、それを空間平均すると交換歪の電気分極は以下のように表される。

$$\left\langle \frac{\mathbf{P}^{\text{EX}}}{N} \right\rangle = \left[0, -\Pi_Y S^2 \left(1 - \cos \frac{q_0 a}{\sqrt{2}} \right), -\Pi_Z S^2 \left(1 + 2 \cos \frac{q_0 a}{\sqrt{2}} \right) \right]. \quad (4.43)$$

最後に、 $p-d$ 混成による電気分極 \mathbf{P}^{ML} は式 4.29 から N 個のサイトの空間平均を取ると以下のように表される。

$$\left\langle \frac{\mathbf{P}^{\text{ML}}}{N} \right\rangle = \left(0, 0, \frac{1}{2} \Lambda_{ZZ} S^2 \right). \quad (4.44)$$

続いて磁場を Y 方向に印加したときの AF-cone 相のスピンの結合した電気分極を示す。 Y 方向の磁気伝播ベクトル \mathbf{q} に対して、 $Z = c/6$ レイヤーだけ離れた2つのスピンは X 軸に沿ったコニカルな成分が反転していることに注意すると、 X 軸とスピン \mathbf{S} のなす角を θ として以下のように表すことができる。

$$\mathbf{S}_i = ((-1)^{n_i} S \cos \theta, S \sin \theta \sin \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i, S \sin \theta \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (4.45)$$

$$\mathbf{q} = \left(0, q_0, \frac{\sqrt{3}\pi}{a} \right) \quad (4.46)$$

初めに、逆 DM 相互作用による電気分極 $\mathbf{p}_{i i+\alpha}^{\text{AS}} = d_{i i+\alpha} (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+\alpha})$ について計算する。このとき、 $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+\alpha}$ は

$$\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+\alpha} = \begin{pmatrix} -S^2 \sin^2 \theta \sin \mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_{i+\alpha} - \mathbf{r}_i] \\ -(-1)^{n_i} 2S^2 \sin \theta \cos \theta \cos \left(\mathbf{q} \cdot \left[\frac{\mathbf{r}_{i+\alpha} + \mathbf{r}_i}{2} \right] \right) \cos \left(\mathbf{q} \cdot \left[\frac{\mathbf{r}_{i+\alpha} - \mathbf{r}_i}{2} \right] \right) \\ (-1)^{n_i} 2S^2 \sin \theta \cos \theta \sin \left(\mathbf{q} \cdot \left[\frac{\mathbf{r}_{i+\alpha} + \mathbf{r}_i}{2} \right] \right) \cos \left(\mathbf{q} \cdot \left[\frac{\mathbf{r}_{i+\alpha} - \mathbf{r}_i}{2} \right] \right) \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

として表される。 Y, Z 成分は \mathbf{r}_i に依存して周期的に変化するので、後に和をとるとゼロになる。よって、これらの X 成分に関して x, y, z 方向のボンド間でそれぞれ計算する。

$$\begin{aligned} (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+x})_X &= (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+y})_X = \left(S^2 \sin^2 \theta \sin \frac{q_0 a}{\sqrt{6}} \right) \\ (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+z})_X &= \left(-S^2 \sin^2 \theta \sin \frac{2q_0 a}{\sqrt{6}} \right) \end{aligned} \quad (4.48)$$

となる。サイクロイド相のときと同様に i サイトの局所的な電気分極を

$$\mathbf{p}_i^{\text{AS}} = d_{i i+x} (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+x}) + d_{i i+y} (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+y}) + d_{i i+z} (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+z}) \quad (4.49)$$

で求め、その N 個のボンドの和を取り、空間平均としてマクロな電気分極を求める。空間平均では n_i の和でゼロになることに注意して計算すると次のようになる。

$$\left\langle \frac{\mathbf{P}^{\text{AS}}}{N} \right\rangle = -S^2 \sin \theta \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{3d^{XY} - d^{YX}}{2} \sin \frac{q_0 a}{\sqrt{6}} + d^{YX} \sin \frac{2q_0 a}{\sqrt{6}} \\ d^{ZX} \sin \frac{q_0 a}{\sqrt{6}} + d^{ZX} \sin \frac{2q_0 a}{\sqrt{6}} \end{pmatrix} \quad (4.50)$$

続いて、AF-cone 相での交換歪を求める。 $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\alpha}$ の各3つのボンドに対して計算すると、

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+x} = \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+y} = -S^2 \left(\sin^2 \theta \cos \frac{q_0 a}{\sqrt{6}} + \cos^2 \theta \right) \quad (4.51)$$

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+z} = -S^2 \left(\sin^2 \theta \cos \frac{2q_0 a}{\sqrt{6}} + \cos^2 \theta \right) \quad (4.52)$$

式 4.26 に従って3つのボンドの和を取り、それを N 個のサイトに拡張して空間平均を取ると、電気分極は以下ようになる。

$$\left\langle \frac{\mathbf{P}^{\text{EX}}}{N} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ -\Pi_Y S^2 \left(\cos \frac{2q_0 a}{\sqrt{6}} - \cos \frac{q_0 a}{\sqrt{6}} \right) \sin^2 \theta, \\ -\Pi_Z S^2 \left\{ 3 + \left(\cos \frac{2q_0 a}{\sqrt{6}} + 2 \cos \frac{q_0 a}{\sqrt{6}} - 3 \right) \sin^2 \theta \right\}. \end{pmatrix} \quad (4.53)$$

残りの $p-d$ 混成による電気分極は、式 4.29 から N 個のサイトに拡張して空間平均を取ると以下のように表される。

$$\left\langle \frac{\mathbf{P}^{\text{ML}}}{N} \right\rangle = \left(0, 0, \frac{1}{2} \Lambda_{ZZ} S^2 \right). \quad (4.54)$$

最後に、磁場を Y 方向に印加したときの CAFM 相を考える。AF-cone 相のときと同様に、 X 軸とスピン \mathbf{S} のなす角を θ と定義すると \mathbf{S} は以下のように与えられる。

$$\mathbf{S}_i = ((-1)^{n_i} S \cos \theta, S \sin \theta, 0) \quad (4.55)$$

x, y, z 方向のそれぞれ3つのボンド間の $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+\alpha}$ 、 $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\alpha}$ は、

$$\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+x} = \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+y} = \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+z} = (0, 0, (-1)^{n_i} S^2 \sin 2\theta) \quad (4.56)$$

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+x} = \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+y} = \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+z} = -S^2 \cos 2\theta \quad (4.57)$$

となる。式 4.49 や 4.26 に従って求めた局所的な電気分極を N 個の空間平均を求めてマクロな系に拡張させると、逆 DM 相互作用および交換歪の電気分極 \mathbf{P}^{AS} 、 \mathbf{P}^{EX} はそれぞれ以下ようになる。

$$\left\langle \frac{\mathbf{P}^{\text{AS}}}{N} \right\rangle = (0, 0, 3d^{ZZ} S^2 \sin 2\theta), \quad (4.58)$$

$$\left\langle \frac{\mathbf{P}^{\text{EX}}}{N} \right\rangle = (0, 0, -3\Pi_Z S^2 \cos 2\theta). \quad (4.59)$$

また、 $p-d$ 混成による電気分極は式 4.29 から N 個のサイトに拡張して空間平均を取ると以下のようなになる。

$$\left\langle \frac{\mathbf{P}^{\text{ML}}}{N} \right\rangle = (0, 0, 0). \quad (4.60)$$

サイクロイド相では $p-d$ 混成では三方晶面内の電気分極成分 \mathbf{P}_T を説明することはできないのに対して、交換歪と逆 DM 相互作用ではスピンと結合した三方晶の c 軸及び \mathbf{P}_T を説明することができる。また AF-cone 相においても、観測した $P-H$ 曲線の結果による三方晶面内の有限の電気分極成分の存在は交換歪と逆 DM 相互作用によって説明することができる。このことからサイクロイド磁気相と AF-cone 相では逆 DM 相互作用だけでなく交換歪による寄与も考えられるため、この系で観測された面内の電気分極成分にとって逆 DM 相互作用と異方的な交換歪のどちらが支配的かというのは 1 つの問題である。一方、CAFМ 相では面内の印加磁場方向に沿った電気分極成分はどの機構に関してもゼロである。CAFМ 相での対称性は不明だが、室温における磁歪の結果では CAFМ 相はサイクロイド相よりも歪みが大きくなっていた。逆 DM 相互作用の機構では式 4.56 のように 3 つのボンド間の $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+\alpha}$ は全て等しいことから、ボンド z とボンド x, y のなす角が 120 度なので 3 つのボンド間の電気分極の和によって Y 成分の電気分極の空間平均はゼロになってしまった。しかしサイクロイド相では観測した三方晶面内の歪みによって少なくともボンド z とボンド x, y のなす角は 120 度ではないはずである。これにより 3 つのボンド間の電気分極の和は Y 方向に対して非等価になるので、空間平均をした後に Y 方向の電気分極成分には d^{YZ} を含んだ有限の項が残る。交換歪でも同様の議論から電気分極の Y 成分に Π_Y を含んだ有限の項が残る。このように三方晶からの歪みを考慮すると CAFМ 相において観測された有限の P_Y を説明できるが、今後は対称性を考慮した厳密な系で検討する必要がある。

第 5 章

結論と展望

5.1 結論

本研究では BiFeO_3 の単結晶を用いて c 軸に垂直な電場に対する磁化と電気抵抗の変化について研究し、サイクロイド相における不揮発性抵抗メモリー効果を実証した。印加電場に対する磁化の履歴的な応答は、電気磁気ドメインの再配列であると考えられる。このドメイン再配列を検出する実用的方法として電気抵抗測定が有効であり、印加電場の方向に依存して読み出す抵抗値をスイッチングできることを示した。磁化の系統的な変化に伴い電気伝導の変化がみられているため、 Q_1 または Q_3 ドメインのみの初期状態を仮定し、電場によって Q_2 の電気磁気ドメインが部分的に再配列することで伝導的だと考えられる電気磁気ドメイン壁が増減している可能性を提案した。この三方晶面内の電気分極成分 P_T は c 軸方向の自発分極 P_S よりもおよそ 1000 倍も小さいため、同程度の抗電場を仮定すると電場による電気分極を変化させたときのエネルギー散逸は、 c 軸方向成分を使う場合よりも 3 桁ほど小さい。観測した面内の分極制御による不揮発性抵抗メモリー効果は室温で 20000 回の印加電場を経験した後も実現しており、磁場に対して強靱でありメモリーの安定性がある。また、 c 軸方向の電気分極制御で見られるような試料の破損も見られていない。今回バルク試料で観測した高抵抗/低抵抗比は約 2 倍であった。変化を拡大するには例えば P_T を電場で制御する試料と制御しない試料をブリッジ回路に組み込む等の方法がある。温度によって電気抵抗の変化が顕著であったが、これもブリッジ回路を適用することで温度補償を実効的に組み込むことが可能である。これらの観点から、本研究で見出した不揮発性電気抵抗メモリー効果は安定した実用的なアプリケーションとして期待される。

これらのサイクロイドの電気磁気効果の研究に加え、 c 軸に垂直な磁場を印加して磁化、分極、磁歪の変化を調べた。約 10 T 以下では、磁化、格子歪み、および電気分極に非可逆的な変化が見られ電気磁気ドメインの再配列として解釈した。精密な磁歪測定によって

サイクロイド磁気秩序と結合した微小な単斜晶歪みの存在が明らかになった。磁場印加によるドメイン再配列の過程で起こる歪みの非可逆的な変化はこの物質が示す強弾性的振る舞いを初めてとらえたものである。知られていた電気分極 P_T はこの単斜晶歪みによって c 軸の自発分極の傾斜として説明することができる。このサイクロイド相における面内の電気分極成分 P_T は三回回転対称性を維持した範囲において逆 DM 相互作用および交換歪として説明することが可能である。そのため、この単斜晶歪みと結合した面内方向の電気分極の起源について、今後の微視的な説明が要求される。

さらに室温付近のより高い磁場領域ではサイクロイド相から CAFM 相に相転移する前に中間磁気相 (IM 相) が実現した。理論計算はこの相においてコニカルな成分を持った長周期の反強磁性磁気秩序である AF-cone 相が実現することを提案している。また中性子線回折の実験結果はこれを支持した。AF-cone 相を仮定すると三回回転対称性を維持した範囲において逆 DM 相互作用と交換歪機構で Y 方向の電気分極の出現が示唆される。従ってその範囲内で室温付近で観測された IM 相における Y 方向の電気分極の変化は説明できた。大きな電気磁気効果を示す IM 相の転移磁場は温度変化に依存している。今後、より弱磁場でこの相を安定化できれば更なる応用の可能性が期待できる。また、CAFM 相においても三方晶面内に有限の電気分極成分が存在することが電気分極測定で示された。観測された Y 方向の有限の電気分極成分は三回回転対称性を維持した範囲における逆 DM 相互作用、交換歪、 $p-d$ 混成機構を考慮した微視的な理論計算では説明することができない。磁歪測定では三回回転対称性が破れているサイクロイド相から CAFM 相に向けてより格子は歪んでいることから、CAFM 相の面内の電気分極成分はより歪んだ系によって説明されるはずである。従って、今後は対称性を考慮した厳密な系で微視的な議論をする必要がある。

5.2 今後の展望

本研究では電気抵抗メモリーの電場制御が実現したが、観測した電気抵抗メモリー効果と磁気ドメインの再配列の関係性は完全に明らかではない。また、本研究では Z 方向の自発分極の方向を把握した測定を行っていないため、磁気変調ベクトル \mathbf{Q} のヘリシティに対する面内の電気分極 P_T の方向は不明である。これらを明らかにするためには、外場による磁気ドメインの微視的な振る舞いを直接的に観測する必要がある。Johnson らの単結晶 BiFeO_3 を用いた放射光 X 線の報告によると、彼らは 1 mm 程の $(111)_{\text{cub}}$ 面を $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ の間隔で磁気ドメインの空間分布のイメージングを偏光磁気散乱を用いて行っている [79]。この手法を用いて、サイクロイド相における \mathbf{Q} と P_T の関係性を直接観測して明らかにしたい。また、放射光 X 線回折では中性子線回折とは異なり試料のサイズの上で電場印加測定との相性が良いので、印加電場によって空間的に磁気ドメインが生成して

いく様子を明らかにしたい。

次に強磁場相に関して、磁化や電気分極や磁歪で観測された IM 相は理論的に AF-cone 相であると考えられるが、中性子線回折の結果では測定の設定アップの制限によって AF-cone 秩序の発現に伴うサイクロイド秩序からの変調方向の変化を捉えていない。先に紹介した X 線磁気散乱をパルス強磁場中で行うことで、IM 相の全貌を明らかにしたい。また、Gareeva らは面内だけでなく Z 方向の磁場によっても AF-cone 相が出現することを提唱している [76]。従って Z 方向に磁場を印加したときにも AF-cone 相が実現するの
かを確認し、現象論との整合性を明らかにしたい。

参考文献

- [1] J. S. Meena, S. M. Sze, U. Chand, and T.-Y. Tseng, *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 526 (2014).
- [2] J. F. Scott, *Nat. Mater.* **6**, 256 (2007).
- [3] I. E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP* **10**, 628 (1959).
- [4] D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **11**, 708 (1960).
- [5] V. J. Folen, G. T. Rado, and E. W. Stalder, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 607 (1961).
- [6] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [7] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, O. P. Vajk, and J. W. Lynn, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087206 (2005).
- [8] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
- [9] V. G. Bar'yakhtar, V. A. L'vov, and D. A. Yablonskii, *JETP Lett.* **37**, 673 (1983).
- [10] R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 918 (1969).
- [11] A. P. Pyatakov, A. S. Sergeev, F. A. Mikailzade, and A. K. Zvezdin, *J. Magn. Magn. Mater.* **383**, 255 (2015).
- [12] Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 076501 (2014).
- [13] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [14] M. Mostovoy, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067601 (2006).
- [15] I. A. Sergienko and E. Dagotto, *Phys. Rev. B* **73**, 094434 (2006).
- [16] Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 047601 (2008).
- [17] S. Picozzi, K. Yamauchi, B. Sanyal, I. A. Sergienko, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 227201 (2007).
- [18] C. Jia, S. Onoda, N. Nagaosa, and J. H. Han, *Phys. Rev. B* **74**, 224444 (2006).
- [19] C. Jia, S. Onoda, N. Nagaosa, and J. H. Han, *Phys. Rev. B* **76**, 144424 (2007).
- [20] T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073702 (2007).
- [21] B. F. Kubel and H. Schmid, *Acta Cryst. B* **46**, 698 (1990).

- [22] A. K. Zvezdin and A. P. Pyatakov, EPL **99**, 57003 (2012).
- [23] V. V. Shvartsman, W. Kleemann, R. Haumont, and J. Kreisel, Appl. Phys. Lett. **90**, 172115 (2007).
- [24] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, and S. Fusil, Phys. Rev. B **76**, 024116 (2007).
- [25] G. Catalan and J. F. Scott, Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
- [26] A. P. Pyatakov and A. K. Zvezdin, Eur. Phys. J. B **71**, 419 (2009).
- [27] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. M. Bataille, and A. Gukasov, Phys. Rev. Lett. **100**, 227602 (2008).
- [28] S. Lee, T. Choi, W. Ratcliff II, R. Erwin, S.-W. Cheong, and V. Kiryukhin, Phys. Rev. B **78**, 100101(R) (2008).
- [29] I. Sosnowska and A. K. Zvezdin, J. Magn. Magn. Mater. **140**, 167 (1995).
- [30] R. S. Fishman, J. H. Lee, S. Bordács, I. Kézsmárki, U. Nagel, and T. Rõöm, Phys. Rev. B **92**, 094422 (2015).
- [31] J. Jeong, E. A. Goremychkin, T. Guidi, K. Nakajima, G. Jeon, S.-A. Kim, S. Furukawa, Y. Kim, S. Lee, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, and J.-G. Park, Phys. Rev. Lett. **108**, 077202 (2012).
- [32] M. Matsuda, R. S. Fishman, T. Hong, C. H. Lee, T. Ushiyama, Y. Yanagisawa, Y. Tomioka, and T. Ito, Phys. Rev. Lett. **109**, 067205 (2012).
- [33] R. S. Fishman, N. Furukawa, J. T. Haraldsen, M. Matsuda, and S. Miyahara, Phys. Rev. B **86**, 220402 (2012).
- [34] R. S. Fishman, J. T. Haraldsen, N. Furukawa, and S. Miyahara, Phys. Rev. B **87**, 134416 (2013).
- [35] Y. F. Popov, A. K. Zvezdin, G. P. Vorob'ev, A. M. Kadomtseva, V. A. Murashev, and D. N. Racov, JETP Lett. **57**, 69 (1993).
- [36] Y. F. Popov, A. M. Kadomtseva, A. K. Zvezdin, G. P. Vorob'ev, and A. P. Pyatakov, in *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, Ed. by Manfred Fiebig (Kluwer Academic, Boston, 2004).
- [37] A. Kadomtseva, A. Zvezdin, Y. Popov, A. Pyatakov, and G. Vorobeve, JETP Lett. **79**, 571 (2004).
- [38] B. Ruetter, S. Zvyagin, A. P. Pyatakov, A. Bush, J. F. Li, V. I. Belotelov, A. K. Zvezdin, and D. Viehland, Phys. Rev. B **69**, 064114 (2004).
- [39] M. Tokunaga, M. Azuma, and Y. Shimakawa, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 064713 (2010).
- [40] F. Kubel and H. Schmid, J. Cryst. Growth **129**, 515 (1993).
- [41] T. Ito, T. Ushiyama, Y. Yanagisawa, R. Kumai, and Y. Tomioka, Cryst. Growth Des. **11**,

- 5139 (2011).
- [42] M. Tokunaga, M. Akaki, T. Ito, S. Miyahara, A. Miyake, H. Kuwahara, and N. Furukawa, *Nat. Commun.* **6**, 5878 (2015).
- [43] S. Miyahara and N. Furukawa, *Phys. Rev. B* **93**, 014445 (2016).
- [44] I. Sosnowska, R. Przeniosło, A. Palewicz, D. Wardecki, and A. Fitch, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 044604 (2012).
- [45] M. Ramazanoglu, W. Ratcliff II, H. T. Yi, A. A. Sirenko, S.-W. Cheong, and V. Kiryukhin, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 067203 (2011).
- [46] S. Lee, W. Ratcliff II, S.-W. cheong, and V. Kiryukhin, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 192906 (2008).
- [47] C. Wang, K.-J. Jin, Z.-T. Xu, L. Wang, C. Ge, H.-B. Lu, H.-Z. Guo, M. He, and G.-Z. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 192901 (2011).
- [48] A. Tsurumaki, H. Yamada, and A. Sawa, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1040 (2012).
- [49] V. M. Fridkin, *Ferroelectric Semiconductors* (Consultant Bureau, New- York and London, 1980).
- [50] J. Seidel, L. W. Martin, Q. He, Q. Zhan, Y.-H. Chu, A. Rother, M. E. Hawkrige, P. Maksymovych, P. Yu, M. Gajek, N. Balke, S. V. Kalinin, S. Gemming, F. Wang, G. Catalan, J. F. Scott, N. A. Spaldin, J. Orenstein, and R. Ramesh, *Nat. Mater.* **8**, 229 (2009).
- [51] Y.-H. Chu, L.W. Martin, M. B. Holcomb, M. Gajek, S.-J. Han, Q. He, N. Balke, C.-H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P.-L. Yang, A. F-Rodríguez, A. Scholl, S. X. Wang, and R. Ramesh, *Nat. Mater.* **7**, 478 (2008).
- [52] T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong, *Science* **324**, 63 (2009).
- [53] S. M. Wu, S. A. Cybart, P. Yu, M. D. Rossell, J. X. Zhang, R. Ramesh, and R. C. Dynes, *Nat. Mater.* **9**, 756 (2010).
- [54] A. Q. Jiang, C. Wang, K. J. Jin, X. B. Liu, J. F. Scott, C. S. Hwang, T. A. Tang, H. B. Lu, and G. Z. Yang, *Adv. Mater.* **23**, 1277 (2011).
- [55] S. Hong, T. Choi, J. H. Jeon, Y. Kim, H. Lee, H.-Y. Joo, I. Hwang, J.-S. Kim, S.-O. Kang, S. V. Kalinin, and B. H. Park, *Adv. Mater.* **25**, 2339 (2013).
- [56] C. Tabares-Muñoz, J. -P. Rivera, A. Bezinges, A. Monnier, and H. Schmid, *Japan. J. Appl. Phys.* **24**, 1051 (1985).
- [57] P. Chen, Ö. Günaydin-Şen, W. J. Ren, Z. Qin, T. V. Brinzari, S. McGill, S.-W. Cheong, and J. L. Musfeldt, *Phys. Rev. B* **86**, 014407 (2012).
- [58] I. Sosnowska, M. Azuma, R. Przeniosło, D. Wardecki, W.-t. Chen, K. Oka, and Y. Shimakawa, *Inorg. Chem.* **52**, 13269 (2013).

- [59] H. Yamamoto, T. Kihara, K. Oka, M. Tokunaga, K. Mibu, and M. Azuma, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 064704 (2016).
- [60] F. Bai, J. Wang, M. Wuttig, J. Li, N. Wang, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, L. E. Cross, and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032511 (2005).
- [61] H. Béa, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, E. Jacquet, A. Khodan, J.-P. Contour, S. Fusil, F. Wyczisk, A. Forget, D. Lebeugle, D. Colson, and M. Viret, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 072508 (2005).
- [62] D. Sando, A. Agbelele, D. Rahmedov, J. Liu, P. Rovillain, C. Toulouse, I. C. Infante, A. P. Pyatakov, S. Fusil, E. Jacquet, C. Carretero, C. Deranlot, S. Lisenkov, D. Wang, J.-M. Le Breton, M. Cazayous, A. Sacuto, J. Juraszek, A. K. Zvezdin, L. Bellaiche, B. Dkhil, A. Barthelemy, and M. Bibes, *Nat. Mater.* **12**, 641 (2013).
- [63] QLaue, Sourceforge.net [<https://sourceforge.net/projects/qlaue/>].
- [64] H. Mitamura, S. Mitsuda, S. Kanetsuki, H. A. Katori, T. Sakakibara, and K. Kindo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 094709 (2007).
- [65] A. M. Kadomtseva, Y. F. Popov, G. P. Vorob'ev, and A. K. Zvezdin, *Phys. B* **211**, 327 (1995).
- [66] M. Tokunaga, M. Akaki, A. Miyake, T. Ito, and H. Kuwahara, *J. Magn. Magn. Mater.* **383**, 259 (2015).
- [67] R. Daou, F. Weickert, M. Nicklas, F. Steglich, A. Haase, and M. Doerr, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 033909 (2010).
- [68] G. Kido, *Physica B* **155**, 199 (1989).
- [69] 1615A Capacitance Bridge User and Service Manual, IET Labs Inc (2003).
- [70] V. I. Nizhankovskii, *Eur. Phys. J. B* **53**, 1 (2006).
- [71] R. S. Fishman, *Phys. Rev. B* **88**, 104419 (2013).
- [72] J. H. Lee and R. S. Fishman, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 207203 (2015).
- [73] S. E. Dissanayake, T. Hong, T. Ito, and M. Matsuda, (unpublished).
- [74] T. Moriya, *J. Appl. Phys.* **39**, 1042 (1968).
- [75] S. Miyahara (private communication).
- [76] Z. V. Gareeva, A. F. Popkov, S. V. Soloviov, and A. K. Zvezdin, *Phys. Rev. B* **87**, 214413 (2013).
- [77] S. Muhlbauer, S. Gvasaliya, E. Ressouche, E. Pomjakushina, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **86**, 024417 (2012).
- [78] H. Wiegelmann, A. G. M. Jansen, J.-P. Rivera, H. Schmid, A. A. Stepanov, and I. M. Vitebsky, *Physica B* **204**, 292 (1995).
- [79] R. D. Johnson, P. Barone, A. Bombardi, R. J. Bean, S. Picozzi, P. G. Radaelli, Y. S. Oh,

S.-W. Cheong, and L. C. Chapon, Phys. Rev. Lett. **110**, 217206 (2013).

謝辞

本研究を遂行し、本論文をまとめるにあたってお世話になった方々に感謝の意を表します。

指導教官である徳永将史准教授には、修士・博士課程を通して大変厚くご指導していただきました。博士課程では BiFeO_3 の電気磁気効果の研究という世界的に競争の激しい分野にも関わらず未熟な私にそのテーマを与えて頂きました。また実験でミスやトラブルを招いてしまった際も親身になっていただき、私が研究を遂行する上での様々な機会を与えていただきました。大学院生活を通して研究に対する取り組み方や研究者としての心構えなど多くのことを学ばせていただきました。心から御礼申し上げます。

産業技術総合研究所の伊藤利充主任研究員には、LD-FZ 法という他にない技術で BiFeO_3 の非常に純良な単結晶を作製していただきました。また、 $P-E$ 測定を行った際もお世話になりました。感謝申し上げます。

Oakridge National Laboratory の松田雅昌研究員、Sachith E. Dissanayake 博士、National Institute of Standards and Technology の William Ratcliff II 研究員、Zhijun Xu 博士、Yang Zhao 博士には BiFeO_3 の磁場誘起相における中性子線回折実験を行っていただきました。また投稿論文を執筆する際に大変多くのご支援をいただきました。特に松田研究員には結果の解釈に対する質問に対しても丁寧にご指摘、ご教授していただきました。また、Ratcliff 研究員には投稿論文の読者や審査員に正しく理解してもらえるように結果の示し方や結晶構造の表現の仕方など多くのご指摘やご助言をしていただきました。感謝申し上げます。

福岡大学の宮原慎准教授、青山学院大学の古川信夫教授には、 BiFeO_3 の磁場誘起相における理論計算をしていただきました。また、行っていただいた磁場誘起相における電気分極の計算から、マルチフェロイクスの分野において重要な電気磁気結合の微視的な解釈を学ばせていただきました。感謝申し上げます。

上智大学の黒江晴彦准教授には、MPMS での電場中の磁化測定の行う場を提供していただき、お力添えをしていただきました。小さな磁化の変化を捉えるために試行錯誤させていただいた経験から、電気抵抗メモリー効果の研究に発展する上で不可欠だった技術や

経験を学ばせていただきました。感謝申し上げます。

東京大学物性研究所超強磁場科学研究施設の金道浩一教授にはパルス強磁場という他にはない実験環境を提供していただきました。また輪読会やミーティング等の場を通して多くのことを教えていただきました。感謝申し上げます。

同施設の嶽山正二郎教授、松田康弘准教授、中村大輔助教、池田暁彦助教にはスポーツ大会のイベントや飲み会などの日常生活を通して大変お世話になりました。

同施設の小濱芳允准教授には、主に特任助教時代に実験室で日々多くの研究の話をしていただいたり相談事に乗ってくださりました。特に、小濱准教授の測定に対する熱意や研究の姿勢から多くを学ばせていただきました。感謝申し上げます。

徳永研究室の三宅厚志助教には、大変お忙しい中でも親身になってご指導をしていただきました。特に学会のプレゼンや論文等の表現を注意深くご指摘していただきました。大変お世話になりました、感謝申し上げます。

金道研究室の近藤晃弘助教には、大学院生活の初めから終わりまで多くのご支援、ご助言をいただきました。感謝申し上げます。

金道・徳永研究室の三田村裕幸助教には、短い間でしたがご助言・ご指導をいただきました。特に磁歪測定を通して濃い経験をさせていただきました。感謝申し上げます。

廣井研究室の矢島健助教には、物性研究所の X 線測定室にて X 線装置の使い方をご指導していただきました。大変お世話になりました、感謝申し上げます。

その他にも、徳永研究室の秋葉和人氏、元徳永研究室の赤木暢博士、木原工博士、渋谷純平氏、金道研究室の川口孝志技術専門員、松尾晶技術専門職員、大圃一実学術支援職員、高柳常夫技術補佐員、足立伸太郎博士、岩浅歩氏、大阪大学から留学生として金道研究室に在籍している佐藤和樹氏、秘書の荒木和代氏、元金道研究室の望月健生博士、森理恵氏、後藤大樹氏、嶽山研究室の澤部博信氏、巖正輝氏、安井伸氏、青木孝晶氏、下起敬史氏、元嶽山研究室の宮田敦彦博士、周偉航博士、斉藤宏晃博士、佐々木達哉氏、間祐樹氏、沼田拓也氏、山下知大氏、松田研究室の野村和哉氏、秋元昂氏、清水歩実氏、都築崇氏、柿田頼輝氏、三田航平氏、周旭光氏、元松田研究室の Lee Suyeon 博士、野村肇宏博士、阿部望氏、寺島拓博士、西晃弘氏、市川俊和氏には、研究生を送る上でお世話になりました。感謝申し上げます。

最後に、今日まで様々な援助していただき、このような研究の機会を与えてくださった両親に深く感謝申し上げます。