

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 : 車地 崇

強誘電性秩序と強磁性などの磁気秩序をあわせもつマルチフェロイクスは、電場による磁化の応答や磁場による電気分極の応答といった電気磁気効果が生じることが知られている。この非自明な現象を活用することは将来の高機能特性デバイスへの応用の観点からも興味をもたれている。近年、ペロフスカイト型酸化物において、らせん磁気秩序の発現によって磁性と誘電性が強く結合したマルチフェロイック特性が創発されることが発見され、その非線形な電気磁気応答が多くの特長・実験研究の対象となっている。電気磁気効果の発現には空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れていることが要請されるが、その量子論的な理解は未解明な部分が多い。本論文では、三角格子上のらせん磁気構造に加えて、掌性・極性を持つ結晶構造の磁性体なども対象とすることで、反転対称性の破れと電気磁気効果の相関をスピン構造・結晶構造の両側面から研究している。これにより新規マルチフェロイクスの発見とその電気磁気応答の微視的起源の解明に成功している。本論文は6章から構成されており、以下にその概要を述べる。

第1章・第2章では、本研究の背景、即ち電気磁気効果とマルチフェロイクスについての従前の研究のまとめ、と本研究で用いた実験手法について、それぞれ述べている。

第3章では磁性サイトが三角格子を組んだ結晶構造をとる  $MX_2$  系 ( $MnI_2$ ,  $CoI_2$ ,  $NiI_2$ ,  $VCl_2$ ) におけるマルチフェロイック特性について詳細に調べている。プロパースクリュー型、サイクロイド型、 $120^\circ$  構造型など様々ならせん磁気構造が強誘電性を誘起することを明らかにするとともに、磁気構造と電気分極との相関が、従来のマルチフェロイクスにおいて有効であったスピントラントモデルを超える範囲でも存在することを観測している。これらの磁性誘起強誘電性の発現には、 $d-p$  軌道混成機構や一般化されたスピントラント機構などからの寄与が重要であることを、磁性イオンと配位子（ハロゲン）との局所的な配置に注目することにより説明した。また  $MnI_2$  においては2つのらせん磁性相の磁場下での競合およびマルチフェロイックドメインの特徴を利用し、強誘電性を磁場下で柔軟に制御する新しい手法を示している。

第4章では、掌性（キラリティ）をもつ結晶構造をとる  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R$ : 希土類金属) の電気磁気応答について調べている。従前の研究で磁場誘起の電気分極は観測されていたが、2つの磁気副格子 ( $Fe$  および  $R$  イオン) が存在する複雑な系であるため、その起源に関しては未解明であった。本論文では、 $R = Gd, Eu, Tb$  の3種類の単結晶試料において回転磁場中で電気分極を測定することにより、それぞれで明確に異なる応答を観測して、 $R$  イオン特有の電気磁気特性の抽出を可能とした。さらに、 $Fe$  および  $R$  イオンの局所的な対称性や  $3d \cdot 4f$  電子の多重項の特性に注目し、スピン誘起の電気分極を理論的に考察することにより、観測された応答が  $Fe$  と  $R$  イオンの寄与に分離できること、およびそれぞれの温度・磁場依存性を説明できることが実証した。遷移金属イオンだけでなく、これまで理解が進んでい

なかった希土類イオンに関しても電気磁気特性の深い理解を得ることに成功している。

第5章では、極性をもった結晶構造をとる磁性体  $M_2Mo_3O_8$  ( $M: 3d$  遷移金属) の電気磁気結合について研究を行っている。 $M = Fe, Co, Ni$  の各単結晶試料の磁気・誘電特性を詳細に調べることで電気磁気相図を明らかにし、これらが反強磁性磁気秩序と強く相関した電気分極の変化を示す新規マルチフェロイクスであることを発見した。特に  $M = Fe$  の系では  $Fe$  を  $Zn$  で置換し、磁気相の置換量に対する系統的变化を調べている。磁場下で誘起されるメタ磁性相の安定性が低磁場領域に移行していき、置換量 15%以上で発現するフェリ磁性相と連続的につながることを見出した。また、フェリ磁性相では巨大な線形の電気磁気効果を観測している。その大きさはこれまで遷移金属酸化物の中で最大である。磁場に対する誘起電気分極の符号と大きさは  $Zn$  の置換量によって変化しており、これを単位胞内の2種類の磁性サイトのうち片方（四面体サイト）への選択的置換のモデルによって説明している。

第6章では、本研究によって得られた成果についての総括をおこなっている。

以上をまとめると、本論文では、らせん磁気構造、掌性、極性など様々なタイプの反転対称性の破れを伴った磁性体に注目し、スピン構造・結晶構造と電気磁気応答との相関に関して包括的な研究を行い、磁気ドメインや希土類イオンの電気磁気特性および巨大な線形の電気磁気応答を明らかにした。本研究の結果は、電気磁気結合の微視的起源に関しても基礎的な理解を与えており、将来のマルチフェロイクスの応用の面でも、重要な知見が得られたといえる。今回得られた成果は、物性科学・物理工学の発展に大きく寄与すると期待され、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。