京都工芸繊維大学

氏　　名	ふくむら　ひでお **福　村　秀　夫**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第　５２５　号
学位授与の日付	平成 21 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 3 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　設計工学専攻
学位論文題目	**ラマン散乱によるマルチフェロイック材料のフォノン物性ならびにスピン相互作用に関する研究**
審査委員	(主査)教授　播磨　弘 教授　吉本昌広 教授　野田　実

論文内容の要旨

マルチフェロイック材料とは、 強誘電性、強磁性、あるいは強弾性の性質を複数あわせ持つ材料のことである。この中で特に強誘電性と磁性を合わせ持つ場合、外部電場により磁化を制御したり、外部磁場により電気分極を制御する性質、すなわち電気磁気効果が期待されるため、単に物理的な興味の対象としてだけでなく、従来にない新しい機能を有する電子デバイスへの応用が強く期待されている。しかし、強誘電性と強磁性という互いに共存しにくい性質を有する材料の作製は困難であるうえに、基本的な物性についても不明な点が多く、実用化に向けて今後解決すべき課題は多い。

本研究では、主としてラマン散乱分光法により、マルチフェロイック材料の物性解明、特にフォノン、およびフォノンとスピン秩序の協力現象に的を絞って詳細に調べた。ラマン散乱分光法はフォノンだけでなく、電子やスピンの集団励起のように、固体中の種々の素励起の観察に有力な非接触・非破壊評価手法である。したがってマルチフェロイック材料の評価には非常に適しているといえる。

本論文では研究対象としていま最も代表的なマルチフェロイック材料である $BiFeO_3$、および $RMnO_3$（R=Y、Yb）、さらにごく最近、新しい概念のもとに開発されたマルチフェロイック材料 $Ho_3Fe_5O_{12}$ を選んだ。以下に、$BiFeO_3$(第三章)、$RMnO_3$(第四章)、および $Ho_3Fe_5O_{12}$(第五章)についての研究成果を述べる。

[1] 第三章では $BiFeO_3$ 単結晶および粒子の作製と評価について論じている。

$BiFeO_3$ は強誘電性と強磁性を、室温で同時に示すほとんど唯一と言ってよい材料である（キュリー温度 T_C=1103K、ネール温度 T_N=643K）。そのためメモリー素子などへの実用化に向けて盛んに研究されている。しかし、これまで高純度で結晶性のよい単結晶の作製報告はほとんどなく、信頼できるラマン散乱データもほぼ皆無で、その提供が急がれていた。そこで本研究では $BiFeO_3$ 単結晶をフラックス法により作製し、フォノンラマンスペクトルの温度変化を観察した。その結果、4K での詳細な偏光ラマン解析により、群論解析から予言される全てのフォノンモードの同定に成功した。さらに強誘電性/常誘電性相転移に伴う構造変化によるスペクトルの劇的な変化を 1000-1100K において、そしてスピン− フォノン結合に起因するスペクトルの異常な振る舞いを 600-700K において見出した。

また一方で近年、$BiFeO_3$ に他元素をドープすることで電気的・磁気的特性の改善が試みられている。本研究では Mn をドープした $BiFeO_3$ 粒子をゾル−ゲル法により作製し、その結晶構造や磁気特性について調べた。その結果、Mn イオンが $BiFeO_3$ 母体格子に取り込まれるにつれ試料結晶構造が変化すること、またスピン秩序形成は弱められることを見出した。

[2] 第四章では $RMnO_3$（R=Y、Yb）の作製と評価について論じている。

$RMnO_3$（R=Y、Yb）は強誘電性と反強磁性を示すマルチフェロイック材料である（T_C>900K、T_N~80K）。Mn スピンは 3 角格子を形成し、２次元的に配列した構造をとることから、その磁気秩序発現機構、特に強誘電性と磁性の相関は大変興味深い。$RMnO_3$ のラマン散乱研究はこれまで室

温のみに限られていたため、本研究では $YMnO_3$ バルク多結晶を準備し、フォノンスペクトルの温度変化を詳細に観察した。ネール温度 T_N~80K 付近で異常な振舞いを示すモードを見出し、これが Mn スピン間の交換結合に関係したスピン−フォノン結合モードであることが明らかになった。さらにパルスレーザー堆積（PLD）法により作製した薄膜試料を用いて同様の測定を行ったところ、同様の異常は 130K 付近に変化した。その機構として応力歪みが効いているのかどうか、現在のところ不明である。いずれにせよ、薄膜化により磁気秩序形成温度が上昇したことの意味は大きく、今後この材料を実用化する上で非常に有益な指針が得られたと言える。

$YbMnO_3$ は 2 種のスピン（Mn、Yb イオン）が併存するユニークな系であり、非常に興味深いスピン秩序形成過程が期待される。$YbMnO_3$ においても、$YMnO_3$ と同様にスピン− フォノン結合を示す信号がネール温度付近 T_N~80K において見出されるとともに、さらにソフトモード信号も観察された。Mn イオンの一部を非磁性元素である Al イオンで置換し、ソフト化の度合い変化を調べた結果、このソフト化がスピン−フォノン結合に起因していることが明らかになった。

[3] 第五章では $Ho_3Fe_5O_{12}$ の作製と評価について論じている。

$Ho_3Fe_5O_{12}$ は立方晶ガーネット構造を有し、室温でフェリ磁性を示すが（T_N=567K）、その高い構造対称性のために強誘電性を示さない。そこで基板との格子不整合を利用して格子を意図的に歪ませた薄膜を PLD 法により作製し、強誘電性を発現させることを試みた結果、試料中の残留歪みがラマン散乱により、また残留分極の存在が電気測定により確認された。さらに残留分極と格子歪みの膜厚依存性より、残留分極の発現には膜厚が非常に重要な因子であることが明らかになった。また、フォノンスペクトルの温度変化より、試料は室温よりも十分高い温度でも残留分極が存在することが示唆された。以上の結果、薄膜化技術をうまく利用することにより室温マルチフェロイック材料を作製できる可能性が示された。

以上を要約するに、本研究では代表的なマルチフェロイック材料のフォノン物性やスピン秩序との相関関係について多くの新事実を明らかにするとともに、ラマン散乱分光法がマルチフェロイック材料を評価する上で非常に有効な手段であることを示した。

論文審査の結果の要旨

申請者は、将来、画期的な新機能デバイス応用が期待されているマルチフェロイック材料に注目し、その作製法や物理的性質、特にフォノン、およびフォノンとスピン秩序の協力現象に関して多くの新事実を明らかにしている。

論文において、申請者はこれまで作製が困難であった高品質なマルチフェロイック材料を共同研究者と協力して作製し、偏光ラマン測定を行うことで標準フォノンスペクトルを提供した。またラマンスペクトルの温度変化を詳細に観察することで、スピンとフォノンの協力現象について議論している。さらに試料を薄膜化することで、強誘電性や磁気特性の向上が可能であることを明らかにした。これらの結果は学術的に非常に興味深く、今後の発展が期待されるマルチフェロイック材料をベースとしたデバイスの設計や作製において非常に重要な知見である。

本論文は、以下に示すように、審査を経て掲載され、申請者が筆頭筆者である 6 篇の論文と投稿中の 1 篇の論文、さらに、共著論文 1 編をもとに構成されている。

[1] **H. Fukumura**, H. Harima, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi and M.Miyayama, “Raman scattering study of multiferroic $BiFeO_3$ single crystal, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310**, e367-e369 (2007).

[2] **H. Fukumura**, S. Matsui, H. Harima, T. Takahashi, T. Itoh, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi and M. Miyayama, “Observation of phonons in multiferroic $BiFeO_3$ single crystal by Raman scattering”, Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 365224 (7pp) (2007).

[3] **H. Fukumura**, S. Matsui, N. Tonari, T. Nakamura, N. Hasuike, K. Nishio, T. Isshiki, H. Harima and K. Kisoda, “Synthesis and Characterization of Mn-doped $BiFeO_3$ nanoparticles”, submitted to Acta Physica Polonica B.

[4] **H. Fukumura**, S. Matsui, H. Harima, K. Kisoda, T. Takahashi, T. Yoshimura and N. Fujimura, “Raman scattering studies on multiferroic $YMnO_3$”, Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 365239 (9pp) (2007).

[5] N. Fujimura, N. Shigemitsu, T. Takahashi, A. Ashida, T. Yoshimura, **H. Fukumura** and H. Harima, "Multiferroic behaviour of $YMnO_3$ and $YbMnO_3$ epitaxial films", Philosophical Magazine Letters **87**, 193-201 (2007).
[6] **H. Fukumura**, N. Hasuike, H. Harima, K. Kisoda, K. Fukae, T. Takahashi, T. Yoshimura and N. Fujimura, "Spin-coupled phonons in multiferroic $YbMnO_3$ epitaxial films by Raman scattering" Journal of Physics: Conference Series **92**, 12126 (4pp) (2007).
[7] **H. Fukumura**, N. Hasuike, H. Harima, K. Kisoda, K. Fukae, T. Yoshimura and N. Fujimura, "Spin-phonon coupling in multiferroic $YbMnO_3$ studied by Raman scattering", Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 064218 (5pp) (2009).
[8] **H. Fukumura**, N. Tonari, N. Hasuike, H. Harima, K. Kisoda, T. Koide, M. Seki and H. Tabata, "Raman scattering study of multiferroic $Ho_3Fe_5O_{12}$ thin film", Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 064221 (5pp) (2009).

以上、本論文では、マルチフェロイック材料の種々のデバイス応用に向けて極めて重要な物理的特性の詳細な評価をしており、学術的価値が高いことを各審査委員が認めた。