

2007年度修士論文

磁性強誘電体における
相制御及び新規物質探索

理工学研究科 物理学専攻

博士前期課程

物質科学研究室

B0576001 赤木 暢

目次

第1章 序論	1
1.1 諸言	1
第2章 研究背景	3
2.1 強相関電子系における交差相関	3
2.2 磁気構造に誘起される強誘電性	4
2.3 マルチフェロイクスにおける最近の研究	7
2.3.1 BiMnO_3	7
2.3.2 $R\text{MnO}_3$	8
2.3.3 CoCr_2O_4	12
2.3.4 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	15
2.4 本研究の目的	16
第3章 実験方法	17
3.1 単結晶作製	17
3.2 結晶構造評価と試料成形	19
3.2.1 粉末 X 線回折実験の原理及び測定	19
3.2.2 粉末 X 線 Rietveld 構造解析	21
3.2.3 背面反射ラウエ法を用いた結晶軸の切り出し	23
3.2.4 結晶方位の確認	24
3.3 物性測定	27
3.3.1 交流複素誘電率測定	27
3.3.2 焦電流測定	29
3.3.3 磁化測定	32
3.3.4 比熱測定	32
3.3.5 外部静水圧下での測定	35
第4章 実験結果	37
4.1 $R\text{MnO}_3$ 結晶における電気磁気特性	37
4.1.1 化学圧力効果 (R 置換効果)	37
4.1.2 外部磁場効果	45
4.1.3 外部静水圧効果	49
4.1.4 まとめ ($R\text{MnO}_3$ 結晶における電気磁気特性)	50
4.2 低次元 Co 酸化物結晶における電気磁気特性	51
4.2.1 $\text{ACo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	52

4.2.2	$A_2CoSi_2O_7$	55
4.2.3	まとめ (低次元 Co 酸化物結晶における電気磁気特性)	59
第 5 章	本論文のまとめ	61
5.1	まとめ	61
5.1.1	$RMnO_3$ 結晶における電気磁気特性	61
5.1.2	低次元 Co 酸化物結晶における電気磁気特性	61
5.2	今後の課題	62
	参考文献	63
	謝辞	66

第1章 序論

1.1 諸言

これまで、強相関電子系物質に関する研究の興味は、1986年のCu酸化物における高温超伝導の発見に端を発し、Mn酸化物における超巨大磁気抵抗効果¹など遍歴電子に関するものがほとんどであった。しかし、近年KimuraらによるTbMnO₃における「磁場による自発電気分極制御」(磁場誘起自発電気分極フロップ)の発見 [1] を契機に、局在電子系物質における巨大電気磁気効果が注目を集めている。「磁場による誘電性(誘電率、自発電気分極)の制御」及び「電場による磁性の制御」といった電気磁気効果²は、P. Curieにより予言され [2]、1960年代にすでに実験的にその存在が証明されていた [3–8]。しかし、その効果はとても小さく、電子デバイスなどに応用されることはなかった。これに対し、先に述べたTbMnO₃における電気磁気効果は非常に大きいため、新規のメモリなど様々な電子デバイスへの応用が期待できる。このため、基礎研究のみならず応用の観点からも現在盛んに研究が行われている。

TbMnO₃における発見以後、このような巨大電気磁気効果の研究は盛んに行われ、現在では数多くの物質で巨大電気磁気効果が観測されている。その種類は多岐にわたり、「磁場誘起自発電気分極フロップ：TbMnO₃ [1]」「磁場誘起自発電気分極反転：CoCr₂O₄ [9]」「磁場誘起自発電気分極回転：Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn₂Fe₁₂O₂₂ [10]」など様々な効果が観測されている。そのメカニズムについては現在もいろいろな議論がなされているが、近年もっとも有力視されている巨大電気磁気効果のメカニズムは、「noncollinearな磁気構造に起因するDzyaloshinskii-Moriya相互作用の逆効果による強誘電性発現のモデル」である。つまり、noncollinearな磁気構造が強誘電性を誘起し、その磁気構造を外部磁場によって制御することで、強誘電性が影響を受けるというものである。実際にTbMnO₃をはじめ巨大電気磁気効果を示す多くの物質の強誘電相で、noncollinearな磁気構造が観測されている。しかし、このモデルでは外部磁場効果など説明できない点も多く、すべてが解明されたとは言えない。また、このモデルの他にも「Goodenough-Kanamori則の逆効果による強誘電性発現のモデル」などいくつかのモデルが提唱されており、理論・実験両面から現在でも様々な議論、研究が行われている。

そこで本研究では、磁性強誘電体である斜方晶RMnO₃に注目し、その相境界における相競合や相制御について研究を行い巨大電気磁気効果のメカニズムの解明を目指すと共に、RMnO₃の研究で得られた知見を基に、新しい磁性強誘電体の発見を目指した。

¹Colossal Magnetoresistance Effect : CMR 効果

²Magnetoelectric Effect : ME 効果

第2章 研究背景

2.1 強相関電子系における交差相関

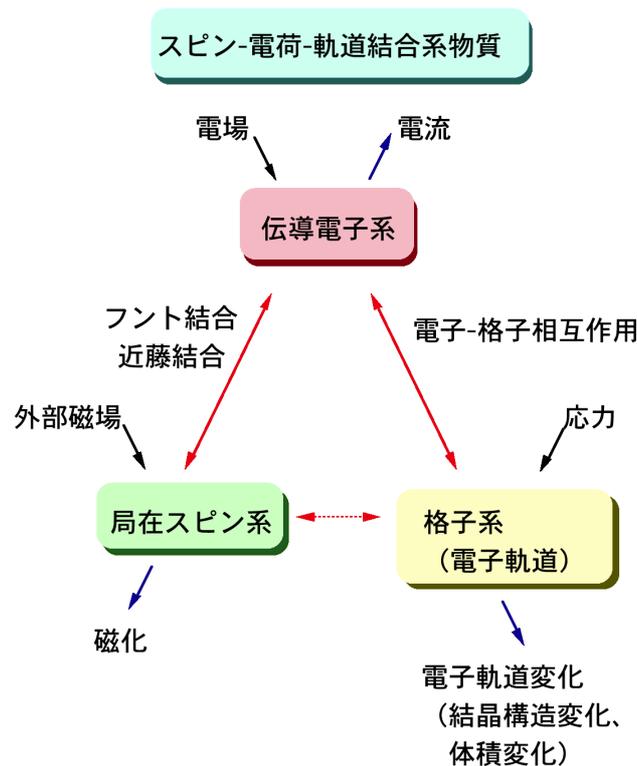


図 2.1: 強相関電子系

強相関電子系とは電子間の Coulomb 相互作用をあらわに考慮しなければならない物質群のことを指し、現代の半導体産業を支えているバンド理論に基づく物質群とは一線を画している。強相関電子系物質では、電子の持つスピン・電荷・軌道の3つの自由度が互いに強く結合している。その結果、電場による電気伝導及び誘電性(電荷)の制御、磁場による磁性(スピン)の制御、圧力による格子(軌道)の制御など自明な結合以外に、非自明な結合により、磁場による誘電性の制御などといった交差相関を示すことがある。このような交差相関には必ず逆効果¹が存在している。このような逆効果は応用上非常に重要であり、現在のスピントロニクス¹の課題である電場や電流による磁性の制御の実現への糸口として期待されている。また、強相関効果の特徴として、雪崩現象的に系が変化することで、外場による小さな摂動から大きな応答を得ることができることがあげられる。Mn

¹熱により電位差を生じる Seebeck 効果を例にあげると、その逆効果は、電流により熱冷却が可能な Peltier 効果となる。

酸化物における超巨大磁気抵抗効果は、このような強相関効果による巨大応答の1つである。また、このような強相関物質の中には、(反)強磁性、(反)強誘電性、強弾性などの複数の性質を併せ持つものもあり、近年マルチフェロイック物質と呼ばれ注目を集めている²。

このように強相関電子系では、温度変化はもとより、電場、磁場、応力、光といった外部からの刺激に対し巨大な応答を示し、非自明な結合の物性を制御することができる。そのため、熱電変換材料や光電変換材料など環境にやさしいエネルギーデバイスや巨大磁気抵抗効果を利用した磁気ヘッドやメモリ等の電子デバイスなどの開発、新しいエレクトロニクス分野の構築といった観点から、応用面も含め盛んに研究がなされている。

本研究で注目した電気磁気効果とは、図 2.2 に示すように磁場により誘電性を制御したり、電場により磁性を制御することを指す。電場による磁性の制御を例えて言うとする、物質中の原子のレベルでの電子構造の変化を利用した「電磁石」を構築することに相当し、そのような機能を備えた物質群が開拓されれば、新しいメモリ等の電子デバイスへの応用が期待できる。

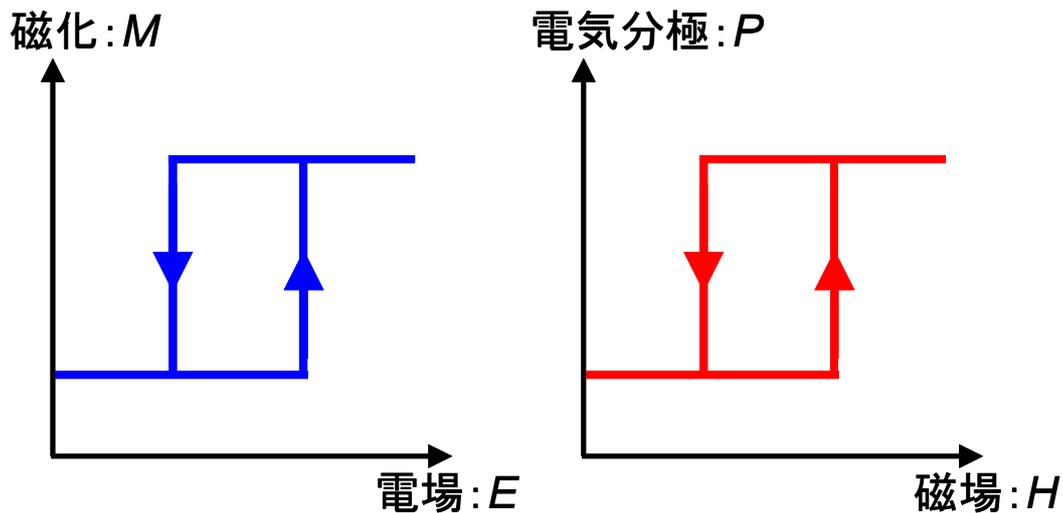


図 2.2: 電気磁気効果

2.2 磁気構造に誘起される強誘電性

巨大な電気磁気効果を得るには、強誘電性と密接な関係にある格子系と磁性の間に結合が必要となる。近年発見されているマルチフェロイック物質における巨大電気磁気効果³を説明するものとして「磁気構造が強誘電性(自発電気分極)を誘起する」モデルが考えられている。ここではその磁気構造が強誘電性(自発電気分極)を発現させるメカニズムについて「Goodenough-Kanamori 則 [11–14] によるもの」、「Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用 [15, 16] によるもの」、2つのモデル [17] について説明する。

²マルチフェロイック物質については 2.3 で詳しく述べる。

³TbMnO₃ における磁場誘起分極フロップなど。その物性については、2.3 で詳しく述べる。

① Goodenough-Kanamori 則の逆効果による強誘電性発現のモデル

原子位置と磁性の結合を示すものの1つとして、「Goodenough-Kanamori(GK) 則」がある。この Goodenough-Kanamori 則によると、陰イオン X を介した2つの遷移金属イオン M_1 、 M_2 の間に働く超交換相互作用 $JS_1 \cdot S_2$ は、主に M_1 、 M_2 それぞれの d 電子の数と、これらの結合角 M_1 -X- M_2 により決まる。つまり、結合角 M_1 -X- M_2 が180度に近いか90度に近いかで、 M_1 と M_2 のスピンの間に働く相互作用の符号が変化する。

この効果の逆を考えると、スピン間に働く相互作用の符号(磁気構造)によって、結合角 M_1 -X- M_2 が変化するとする(図 2.3(a) 参照)。これによって、反転対称性を破るときに、自発電気分極 P が発現する。このメカニズムで強誘電性を発現させる場合、格子とスピンの周期が重要になる。まず、それぞれが整合波数である必要がある。不整合であった場合、局所的には分極していたとしても、物質全体についてみたときには打ち消されて分極が消えてしまう。また、整合波数であったとしても、必ず強誘電性を示すわけではない。図 2.3(b) のような結晶構造を持っている物質⁴に、図 2.3(c) のような磁気秩序が現れたときには強誘電性を発現するが、図 2.3(d) のような磁気秩序が現れたときには強誘電性を発現しない。このモデルでは、格子とスピンの周期が特別な場合⁵のみ強誘電性を発現する。

(a) Goodenough-Kanamori rule

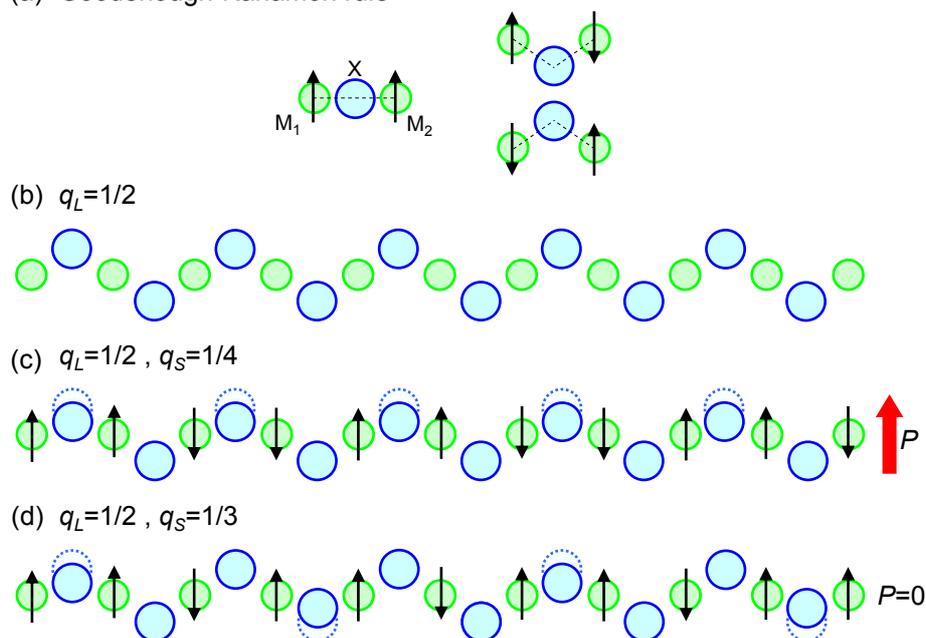


図 2.3: Goodenough-Kanamori 則による自発電気分極発現のメカニズム。(a) は Goodenough-Kanamori 則を示しており、結合角とスピン間の相互作用の関係を表している。(b) は自発電気分極を持たない結晶構造を示している(格子変調波数 $q_L = 1/2$)。 (c),(d) は、磁気変調波数 q_S が、 $1/4$ の場合 (c)、 $1/3$ の場合 (d) を示している。変位前の X の位置を点線で示した。

⁴一般的な Mn 酸化物はこのような構造を持っている(右方向が [110] になる)。

⁵原子変位が打ち消さないような格子とスピンの変調が必要。

② Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による強誘電性発現のモデル

次に「Dzyaloshinskii-Moriya(DM) 相互作用」に基づく自発電気分極発現のメカニズムについて示す。Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用によると、遷移金属イオン M_1 と M_2 の中心から陰イオン X がずれた場合 (反転対称を破ったとき)、2つのスピンを完全に平行や反平行にするのではなく、スピン間の角度を傾けるような相互作用が働く (図 2.4(a) 参照)。このときスピンの傾きは陰イオンの変位方向によって決まる。

この効果の逆効果を考えると、隣り合うスピン間に角度を生じると陰イオンが変位することになる。このようにスピン構造を起源として格子が反転対称性を破るときに自発電気分極 P が発現する。この Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果を用い、自発電気分極を発現させるためには、陰イオンが同じ方向に変位する必要がある。これには、隣り合うスピン間の回転軸方向 (ヘリシティ) が一定方向であればよい。すなわち、図 2.4(c) に示したような横滑りスパイラル磁気構造持つときに自発電気分極が誘起される。このとき自発電気分極 P の向きは、スピンの回転軸方向 ($S_i \times S_j$) とその伝播ベクトル k の方向により決まる。これは以下のような式で表される [18]。

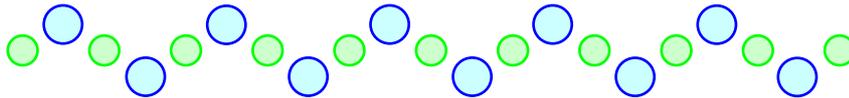
$$P \propto k \times (S_i \times S_j) \quad (2.1)$$

前に示した「Goodenough-Kanamori 則の逆効果による強誘電性発現のモデル」とは違い、このメカニズムでは格子やスピンの変調波数は関係なく自発電気分極を発現する。

(a) Dzyaloshinskii-Moriya Interaction



(b)



(c) Spiral

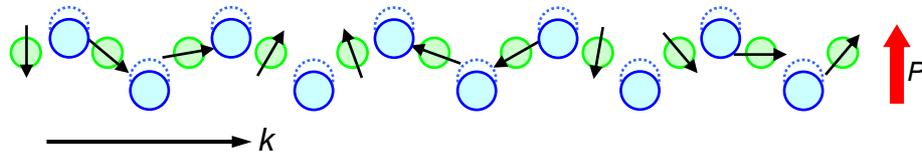


図 2.4: Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用による自発電気分極発現のメカニズム。(a) は Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用を示しており、結合角が 180 度からずれることで 2 つのスピスが完全に (反) 平行にならずスピン間に角度が生じる。(b) は自発電気分極を持たない結晶構造を示している。(c) は、回転する面と伝播ベクトル k が平行な横滑りスパイラル磁性を持つ場合を示している。このような磁気構造では、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果が働き自発電気分極が出現する。

2.3 マルチフェロイクスにおける最近の研究

(反)強磁性、(反)強誘電性、強弾性などを2つ以上同時に示す物質群を「マルチフェロイクス」と呼んでいる。この物質群では複数の性質が相関を持つことで交差相関を示すことが期待できることから、基礎研究のみならず応用の観点からも注目を集めている。その中でも、磁性と誘電性との結合を持つ物質における電気磁気効果が現在盛んに研究され、様々な現象が観測されている。このような電気磁気効果は、1960年代から観測されていたが、その効果はとて小さく実用化されるということにはなかった。しかし、Kimuraらによる TbMnO_3 における磁場による自発電気分極制御 (磁場誘起自発電気分極フロップ) の発見 [1] を契機に、 RMn_2O_5 [19], CoCr_2O_4 [9], $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [10], MnWO_4 [20], LiNiPO_4 [21], $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [22], CuFeO_2 [23] など数多くの物質において巨大な電気磁気効果が観測されている。これら巨大な電気磁気効果のメカニズムとしては、2.2 に挙げたものなどが考えられている。しかし、これらの巨大電気磁気効果については、いまだに不明な点が多く残っており、現在でも様々な視点から盛んに研究が行われている。この章では、マルチフェロイクスにおける最近の研究について、いくつかの物質を例に挙げながら紹介する。

2.3.1 BiMnO_3

ここでは、強磁性と強誘電性を同時に示し、マグネトキャパシタンス⁶が観測された強磁性強誘電体 BiMnO_3 について紹介する。

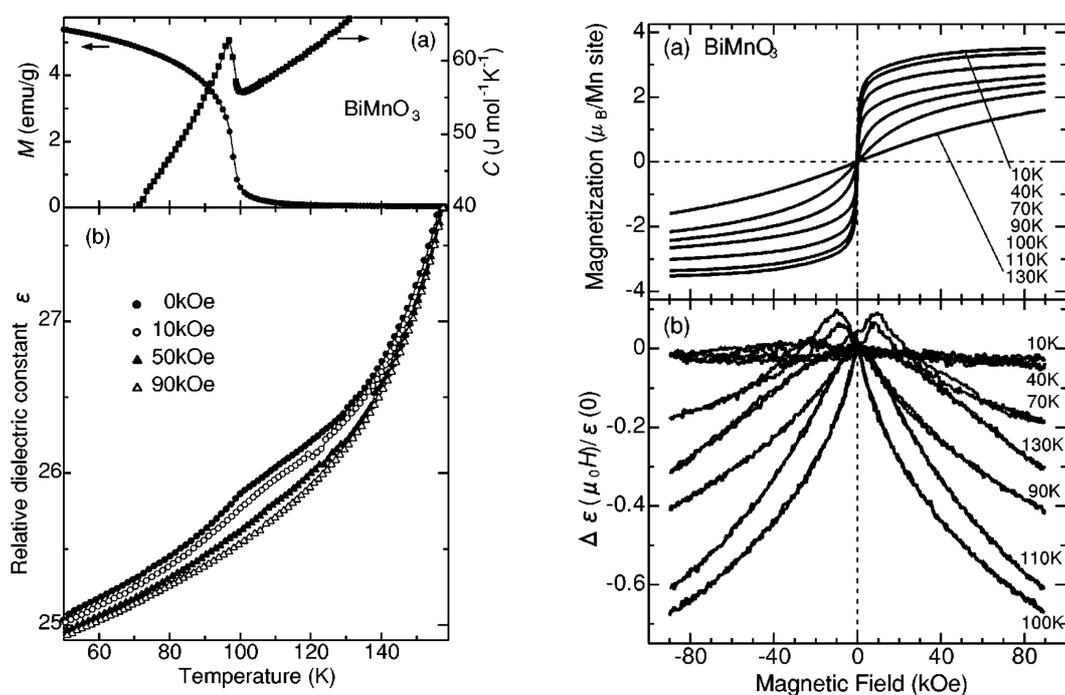


図 2.5: BiMnO_3 における磁化、比熱及び誘電率の温度依存性 (左)。磁化及び誘電率の磁場依存性 (右)。[24]

⁶磁場による静電容量の変化。マグネトダイエレクトリシティ (電場による誘電率の変化) と等価。

図 2.5 に BiMnO_3 の磁化、比熱及び誘電率の温度依存性 (左)、磁化及び誘電率の磁場依存性 (右) の測定結果を示す [24]。この物質では、750~770K において強誘電転移を示し、それ以下の温度では強誘電性を示す。この強誘電性発現には、 Bi^{3+} イオンの持つ $6s^2$ の孤立電子対が重要な役割を果たしているのではないかと考えられている。また、100K 以下では強磁性を示すことから、それ以下の温度領域では強磁性と強誘電性の両性質を併せ持つことになる。これに伴い、図 2.5(右) に示したように BiMnO_3 ではマグネトキャパシタンスが観測されている。このことから強磁性強誘電体 BiMnO_3 では、磁性と誘電性が相関を持っていると考えられる。

2.3.2 RMnO_3

斜方晶 RMnO_3 (R =希土類イオン) は、反強磁性強誘電体として知られている六方晶 RMnO_3 と組成は同じだが、一般的には強誘電性を示さない反強磁性 Mott 絶縁体である。しかし、 TbMnO_3 において強誘電性を示すことが発見され [1]、その自発電気分極が磁場によって制御できることから注目を集めている。ここでは、 TbMnO_3 を含む RMnO_3 における巨大電気磁気効果とその発現メカニズムについて述べる。

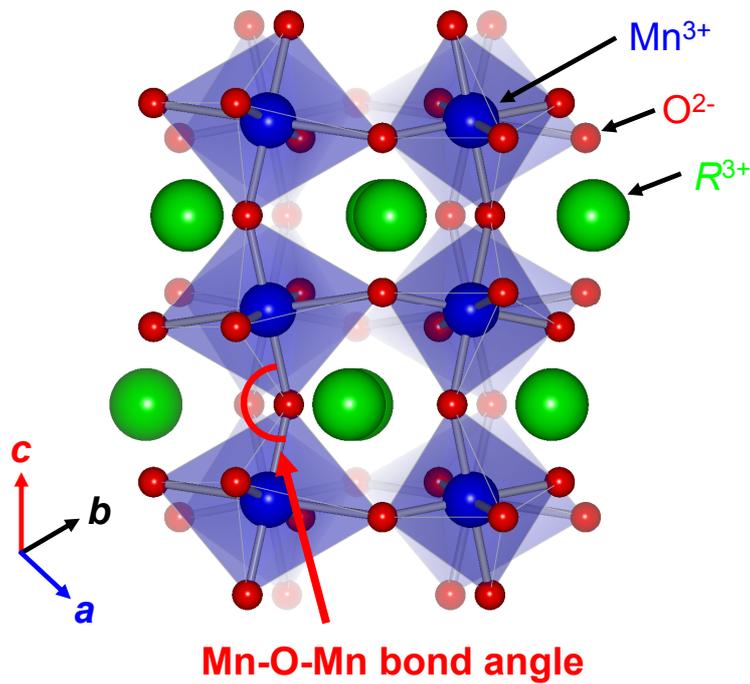


図 2.6: RMnO_3 の結晶構造 (斜方晶 $Pbnm$)

斜方晶 RMnO_3 は、図 2.6 に示したような歪みを持ったペロブスカイト構造を持つ。この構造は、 O^{2-} イオンからなる八面体の中心に Mn^{3+} が配置された MnO_6 八面体ユニットがその O^{2-} イオンを角共有することで 3 次元的なネットワークを形成している。一方、希土類イオンはこのネットワークの隙間を埋めるように配置されている。このとき、希土類イオンはそのネットワークの隙間を埋めるのに十分なイオン半径を持っておらず、 MnO_6 八面体を支えきれずに、図 2.6 のように Mn-O-Mn ボンド角が 180° よりも小さくなり、歪

み (GdFeO_3 型歪み) を持ったペロブスカイト型構造 (斜方晶 $Pbnm$) になる。この系では、磁性の担い手である Mn のスピン、電荷、軌道の秩序が物性に重要な役割を果たしているが、 R サイトの希土類イオンもその物性に大きな影響を与える。次に、Mn-O-Mn ボンド角と物性の関係について示す。

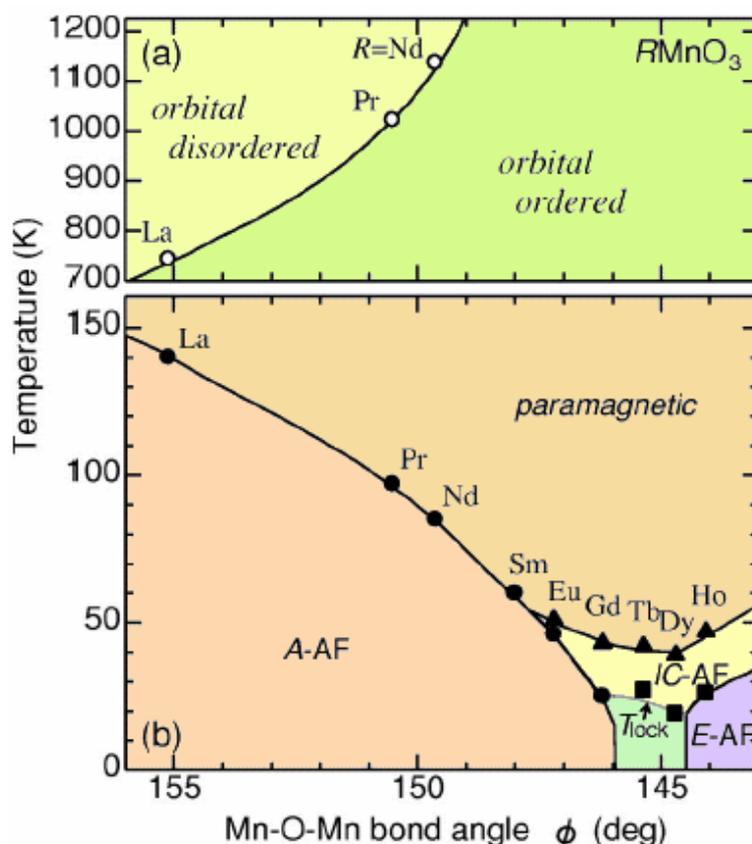


図 2.7: RMnO_3 における Mn-O-Mn ボンド角に対する磁気・軌道相図 [25]

斜方晶 RMnO_3 における軌道秩序及び磁気構造の Mn-O-Mn ボンド角 ϕ 依存性が、明らかにされている [25]。Mn-O-Mn ボンド角 ϕ は、 R サイトの希土類イオンの平均イオン半径に依存しており、平均イオン半径を小さくしていくと、Mn-O-Mn ボンド角 ϕ は減少していく。この Mn-O-Mn ボンド角の減少により MnO_6 八面体の歪みが増大し、それに伴い磁気フラストレーションが増大していると考えられている。この磁気フラストレーションの増大により、磁気秩序が A タイプ反強磁性から E タイプ反強磁性へと変化していく。また、これら 2 つの間に位置する GdMnO_3 、 TbMnO_3 、 DyMnO_3 においては、スピンの変調周期が不整合な相が存在する。 TbMnO_3 、 DyMnO_3 ではこの不整合相からスパイラル反強磁性相へ転移することで強誘電性を示すようになる [26]。このスパイラル反強磁性強誘電相において磁場誘起自発電気分極フロップが観測されている [1]。

TbMnO_3 では、図 2.8 のように、磁場を印加していない状態では自発電気分極を c 軸方向に持つが、磁場を b 軸方向に印加することによって、 c 軸方向の自発電気分極が消え、 a 軸方向に自発電気分極を持つようになる。

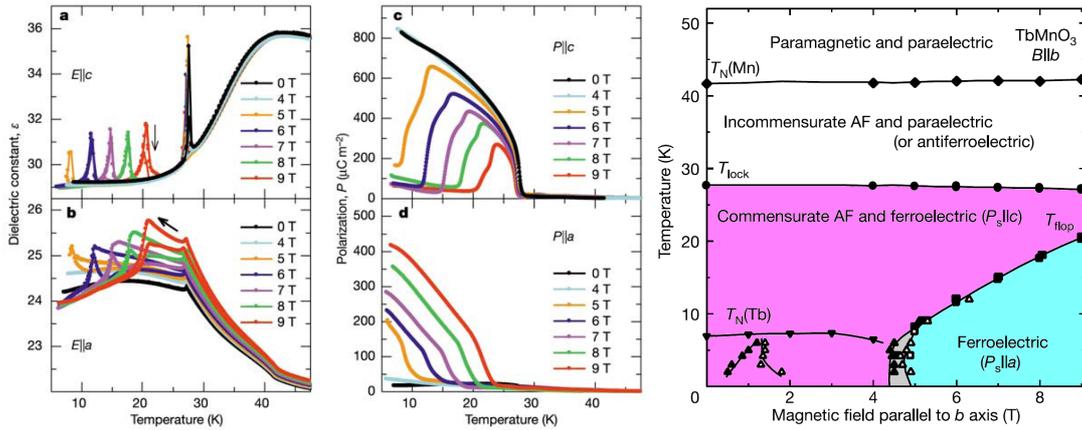


図 2.8: TbMnO_3 における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸及び c 軸方向の誘電率の温度依存性 (左), a 軸及び c 軸方向の自発電気分極の温度依存性 (中), 電気磁気相図 (右) [1]

このように自発電気分極を外部磁場によって制御できることから TbMnO_3 では、磁気秩序が強誘電性を誘起していると考えられており、実際に強誘電相においてスパイラル磁気構造⁷を持つことが確認されている (図 2.9 参照) [27]。

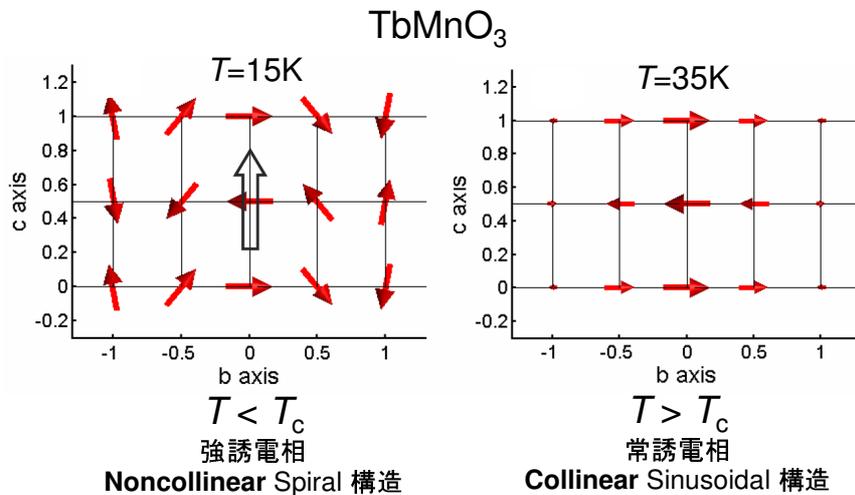


図 2.9: TbMnO_3 の強誘電相におけるスパイラル磁気構造 (左), 常誘電相における正弦波的不整合反強磁性構造 (右) [27]

また、 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{MnO}_3$ における中性子散乱の研究より、強誘電性発現に重要なのは non-collinear な磁気構造 (スパイラル磁気構造) の noncollinearity すなわち隣り合うスピン間に有限の角度が存在するかどうかであり、その整合性は重要ではないことが明らかにされている (図 2.10 参照)。

以上より、斜方晶 RMnO_3 結晶における電気磁気効果では、斜方晶歪の増大に伴う磁気

⁷スパイラル磁気構造による強誘電性発現のメカニズム (Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による強誘電性発現のモデル) については 2.2 で述べている。

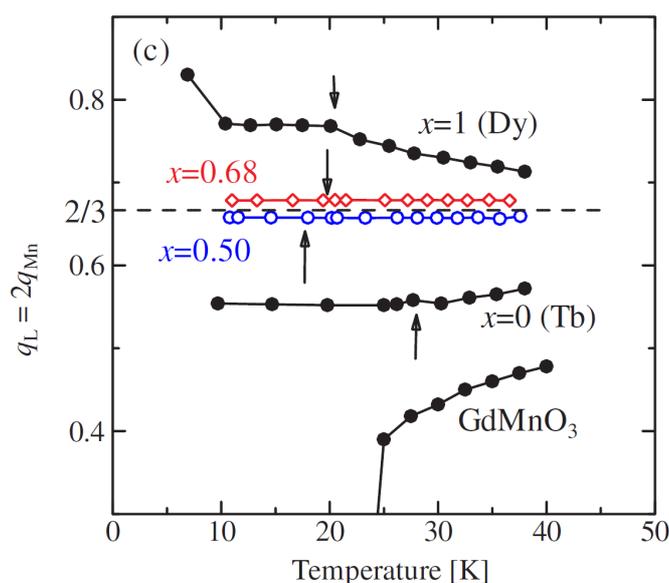


図 2.10: 斜方晶 $R\text{MnO}_3$ 結晶の格子変調波数ベクトル $q_L (=2q_{\text{Mn}}$:磁気変調波数) の温度依存性 [28]。GdMnO₃ 以外は、強誘電転移温度を矢印で示しており、それ以下の温度では強誘電性を示す。Tb_{1-x}Dy_xMnO₃ $x=0.50, 0.68$ では、温度による q_L の変化が見られていない。これより強誘電転移と q_L の間には強い相関がないことがわかる。

フラストレーションによる noncollinear な横滑りスパイラル磁気構造が非常に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

しかし、GdMnO₃⁸における強誘電性発現のメカニズムについては、いまだ議論がなされている。というのも、放射光 X 線回折実験より GdMnO₃ の強誘電相における磁気変調波数 q_{Mn} は、 $1/4$ であることがわかっており [29]、「Goodenough-Kanamori 則の逆効果による強誘電性発現のモデル」の条件である整合性 (2.2 参照) も満たしていることからどちらのモデルを用いても強誘電性発現を説明することができる。現在のところ、中性子散乱実験による磁気構造解析が困難であるため⁹、磁気配列を決定する決定的な実験結果は報告されていない¹⁰。このため、GdMnO₃ における強誘電性がどのようなメカニズムにより発現しているか注目を集めている。

このように磁気構造と強誘電性との関係が理論・実験両面から明らかにされていくことで、数多くの新しい磁性強誘電体が発見されてきた。そして、その多くで磁場誘起自発電気分極フロップのような巨大な電気磁気効果が観測されている。その中でも、CoCr₂O₄ [9] と Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn₂Fe₁₂O₂₂ [10] において観測された巨大電気磁気効果について紹介する。

⁸詳しい物性については 4.1 で示す。

⁹Gd の中性子吸収が大きいため磁気散乱による信号を解析し磁気構造を決定することが困難である。

¹⁰放射光 X 線を用い、結晶構造の変化を精密に求め、それを解析することで磁気構造を決定する (2 つのモデルでは格子の変位が違うので) という試みも行われているが、磁気構造の決定には至っていない。

2.3.3 CoCr₂O₄

ここでは、磁場による自発電気分極の反転が観測された CoCr₂O₄ [9] について紹介する。この物質は、磁気構造に誘起される強誘電性を持ちながら、同時に強磁性を示す物質として注目を集めている。

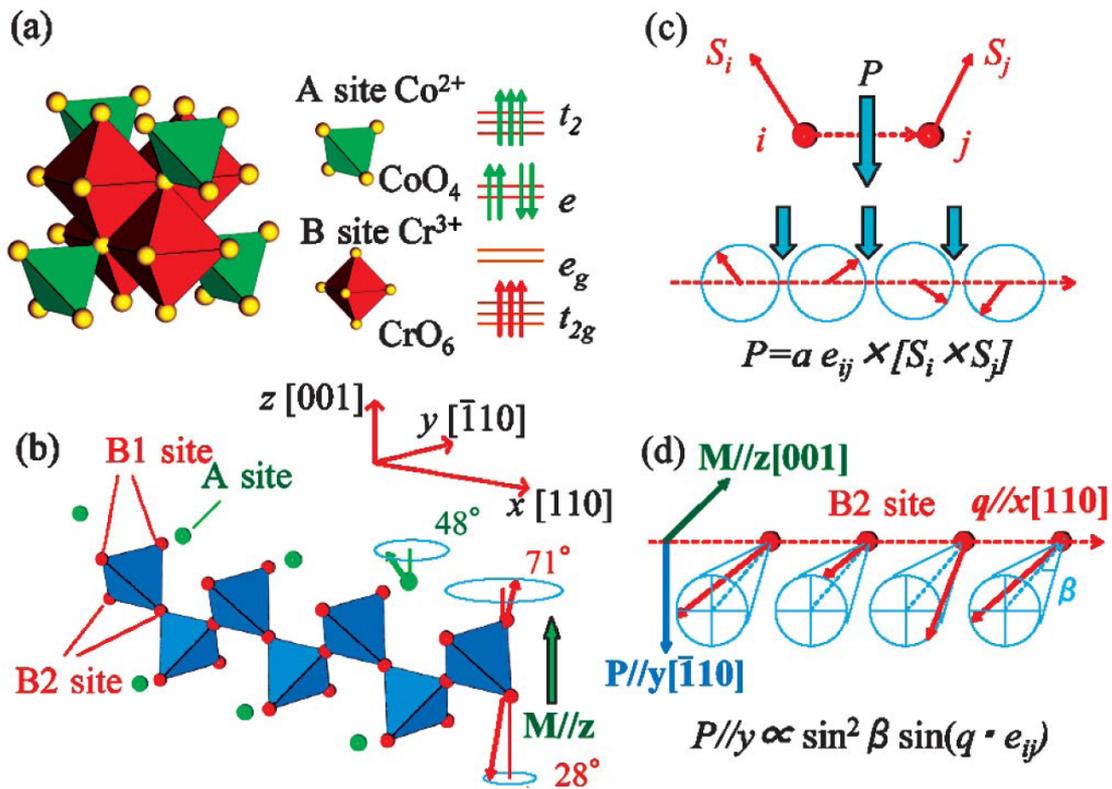


図 2.11: CoCr₂O₄ における磁気構造と自発電気分極。図はそれぞれ、結晶構造と Co²⁺, Cr³⁺ の電子状態 (a)、磁気状態 (b)、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による強誘電性発現のモデル (c) 及び磁化 M , 自発電気分極 P , 磁気伝播ベクトル q の関係 (d) を示している [9]。

CoCr₂O₄ は、図 2.11(a) に示されるようなスピネル構造を持っている。図 2.11(b) を見てもわかるようにこのようなスピネル構造を持つ物質では、 B サイト (Cr³⁺ イオン) が四面体型に配置しているために、幾何学的磁気フラストレーションを持っている。この磁気フラストレーションにより、コニカル磁気構造を示す (図 2.11(b), 参照)。これは、 z 軸方向にスピンを射影することでスパイラル磁気構造と考えることができる。これにより、強誘電性を示すと考えられ、同時に強磁性成分も持ち合わせているので、CoCr₂O₄ は新しい強磁性強誘電体¹¹である可能性が高い。理論的に考えると、磁化 M , 自発電気分極 P , 磁気伝播ベクトル q は、図 2.11(d) のようにそれぞれ垂直になっているはずである。

¹¹ RMnO₃ は、強磁性成分を持っていないが CoCr₂O₄ は強磁性成分を持っているので、RMnO₃ とは違った磁場効果が期待できる。先に紹介した強磁性強誘電体 BiMnO₃ とは違い、CoCr₂O₄ は磁気構造が強誘電性を誘起していることから、磁性と誘電性の結合が非常に強い。

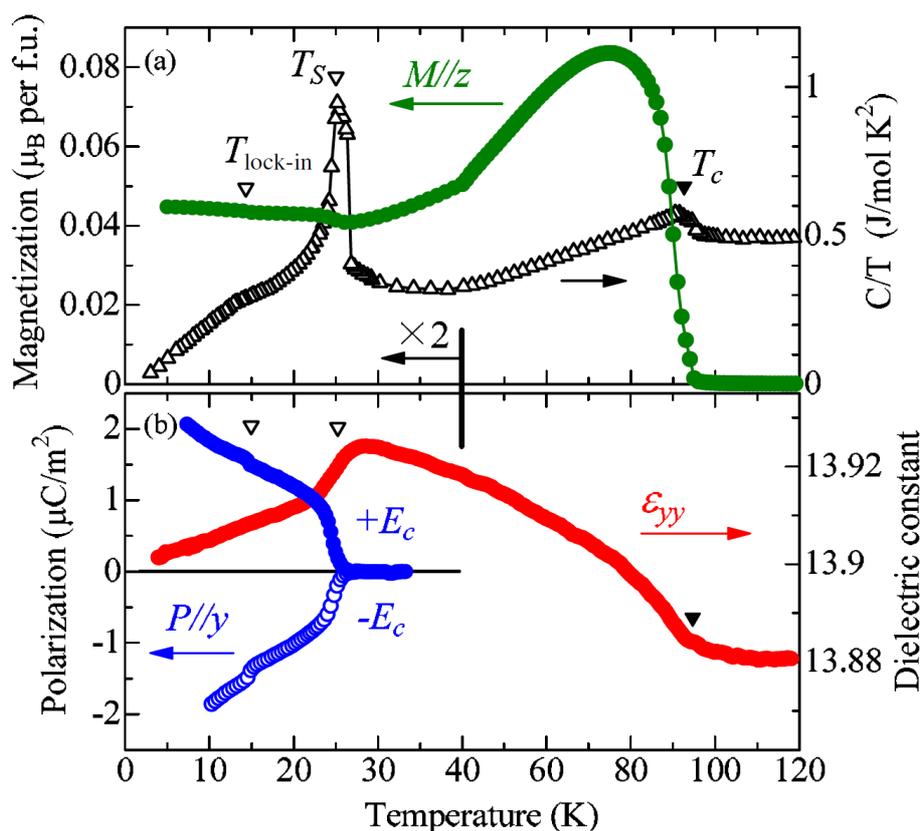


図 2.12: CoCr_2O_4 における磁化、比熱 (a) 及び自発電気分極、誘電率 (b) の温度依存性 [9]

次に、 CoCr_2O_4 の誘電特性について紹介する。図 2.12(a) に示したように、 $T_C=93\text{K}$ で磁化が立ち上がり強磁性転移を示している。その後、incommensurate コニカル磁性転移温度 $T_S=26\text{K}$ 、lock-in 転移温度 $T_{\text{lock-in}}=15\text{K}$ で磁化、比熱に異常が見られている。また、誘電率 (図 2.12(b) 赤) は、 T_C と T_S において異常がみられる。次に、自発電気分極について紹介するが、この物質では、強磁性と強誘電性を同時に示すことから焦電流測定¹²の際に磁性、誘電性 2 つのドメインを同時にそろえるために、磁場 ($H \parallel z, 0.01\text{T}$) と電場 ($E \parallel c, 400\text{kV/m}$) を同時に印加しながら温度を下げていく¹³。その後、低温で磁場・電場を切り、昇温過程 (20K/min) で焦電流を測定していく。このようにして測定された自発電気分極は、図 2.12(b) 青のようになっている。これより、 T_S で強誘電転移し、 $T_{\text{lock-in}}$ でその自発電気分極が小さな異常を示していることがわかる。また、その自発電気分極の大きさは、他の強誘電体に比べるととても小さいことがわかる¹⁴。この実験結果から、コニカル磁気構造から強誘電性を発現することができることがわかる。

¹²自発電気分極の大きさを見積もるための測定 (3.3.2 参照)。

¹³ME cooling と呼ぶ。通常の焦電流測定は電場のみ印加してポーリングを行う。

¹⁴ BaTiO_3 と比べ 5 桁程度、 RMnO_3 や RMn_2O_5 と比べると 2~3 桁程度小さい。

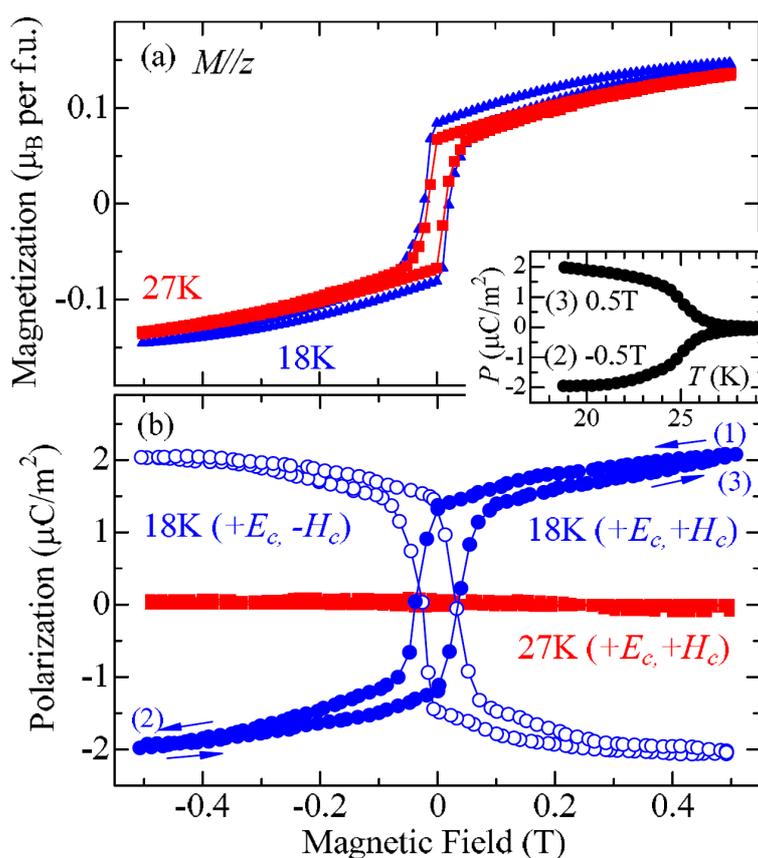


図 2.13: CoCr_2O_4 における磁化 (a) 及び自発電気分極 (b) の磁場依存性 [9]

その強誘電相において磁場誘起電気分極反転が観測されている (図 2.13(b) 参照)。ここでは、 CoCr_2O_4 における磁場誘起電気分極反転について紹介する。図 2.13(a) のように磁化の磁場依存性では、強磁性的ヒステリシスが観測されている。このヒステリシスと同じ形で自発電気分極も反転している。これは、磁化 M 、自発電気分極 P 、トロイダルモーメント T ¹⁵ の関係が図 2.14 に示されよう磁場によって変わっていくと考えられる。つまり CoCr_2O_4 では、強磁性成分を持っているためにトロイダルモーメント T が変化しないので、このような特殊な電気磁気効果が観測されていると考えることができる。

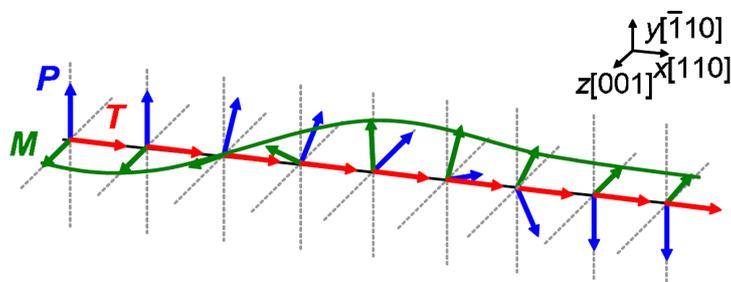


図 2.14: 磁化 M 、自発電気分極 P 、トロイダルモーメント T の関係と、その磁場による変化 [9]。

¹⁵ $T \propto P \times M$ で定義される保存量。

2.3.4 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$

ここでは、磁場による自発電気分極の回転が観測された $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [10] について紹介する。この物質は、磁性イオンに Fe を用いているために非常に高い転移温度¹⁶を示すことから注目を集めている。

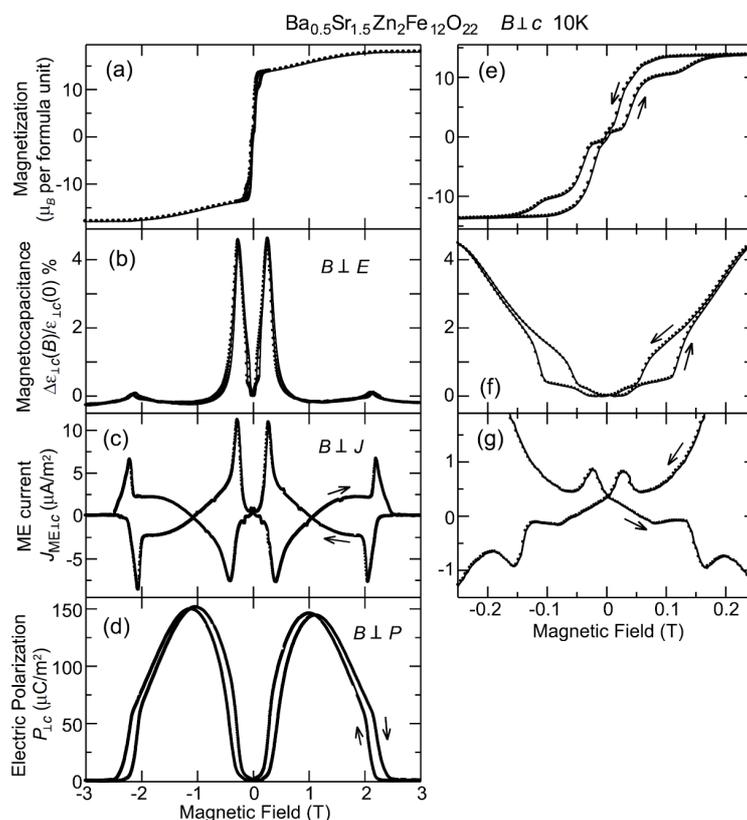


図 2.15: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の磁化 (a),(e)、誘電率 (b),(f)、焦電流 (c),(g)、自発電気分極 (d) の磁場依存性。(e),(f),(g) は、拡大し低磁場領域を示している [10]。

図 2.15(a) と (b)、(e) と (f) を見てわかるように磁化と誘電率が強い相関を持ちながら変化していることがわかる。この物質では、図 2.15(d) にあるように磁場を印加していくことで自発電気分極¹⁷が現れる。それに伴い、最大 5% 程度のマグネトキャパシタンスが観測されている。2.5T 以上の磁場を印加することで自発電気分極が消えていく。この自発電気分極は印加した磁場と垂直な方向に現れる。次に印加する磁場を回転させた場合の自発電気分極の変化について図 2.16 に示す。これより磁場を回転していくことで測定方向の自発電気分極が小さくなっていき、 $\theta = 90^\circ$ のときにその大きさは 0 になる。さらに θ を大きくしていくと、自発電気分極は逆方向に向く。この自発電気分極の大きさを磁場

¹⁶他の物質ではの磁性強誘電相は 50K 以下の低温で観測されているが、この物質では室温以上でも磁性強誘電相の存在が示唆されている (強誘電性を示す磁性は室温以上でも観測されているが、110K 以上では抵抗が低いためポーリングができず自発電気分極を測定することができないため、強誘電性の確認はされていない)。

¹⁷ここでは電場を印加したまま測定を行っている (焦電流測定については、3.3.2 で詳しく説明する)。この電気分極は電場を切った状態でも残っていることが確認されている [10]。

の回転角度に対してプロットしたものを図 2.16(b) に示す。このように自発電気分極の大きさが磁場回転角度 θ に対して正弦関数的な振る舞いをしていることから、この自発電気分極は磁場の回転に合わせて回転していると考えられる。そのとき自発電気分極の方向は、磁場に対して垂直を保ちながら回転している。

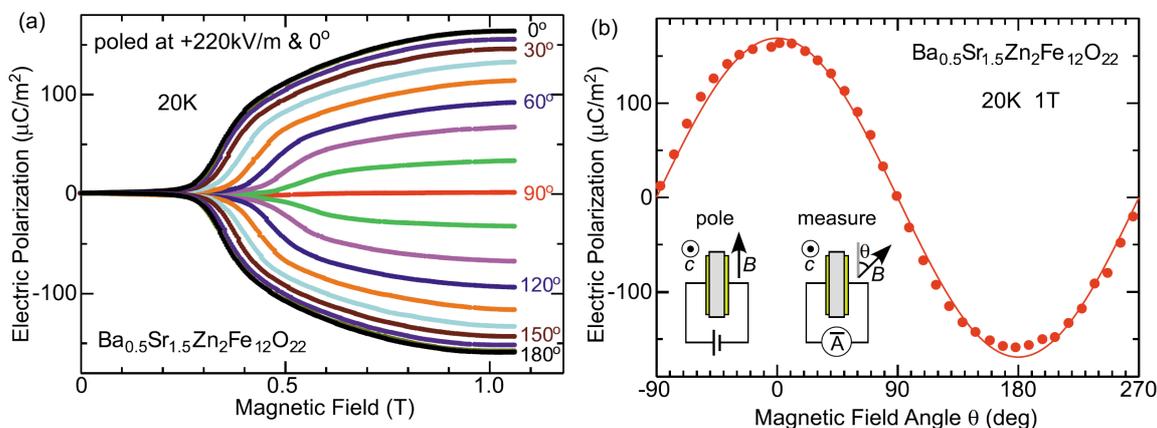


図 2.16: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の磁場を回転させたときの自発電気分極の磁場依存性 (a)、角度依存性 (b) [10]。

2.4 本研究の目的

ここに紹介した以外の物質でも、数多くの物質で巨大な電気磁気効果は観測されており、現在でも盛んに研究が行われている。そこで本研究では、「磁性強誘電相制御」と「新規磁性強誘電体」という2つをキーワードに研究を行った。実際には、以下の2つを目的とし研究を行った。

RMnO_3 における磁性強誘電相制御

現在のマルチフェロイクス研究のきっかけになった TbMnO_3 を含む斜方晶 RMnO_3 における強誘電性発現のメカニズムの解明を目指す。また、磁性強誘電相の外部磁場や外部圧力による制御も行った。

新規磁性強誘電体の探索

これまで RMnO_3 における磁性強誘電相について行った研究で得られた知見を基に新しい磁性強誘電体の発見を目指す。実際には、スパイラル磁気構造に注目し、新規強誘電体の探索を行った。

第3章 実験方法

3.1 単結晶作製

本実験に使用した $RMnO_3$ ・低次元 Co 酸化物 ($A_2CoSi_2O_7$ ・ $ACo_2Si_2O_7$) 結晶は、浮遊帯域溶融法 (FZ 法: Floating Zone method) によって結晶成長させた単結晶試料である。単結晶作製の流れは図 3.1 のように、試料作製条件は表 3.1 のようにした。

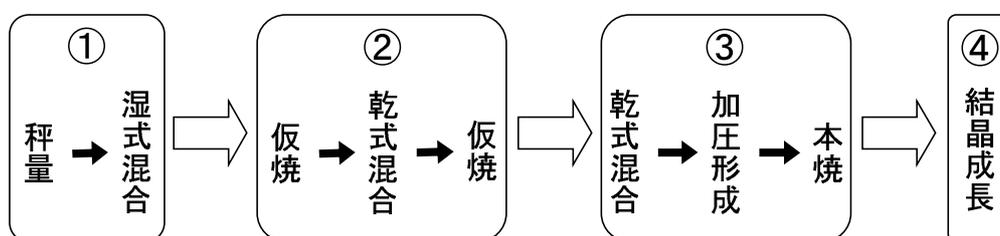


図 3.1: 単結晶作製の流れ

		仮焼	本焼	FZ	
				成長速度	雰囲気
$RMnO_3$	$Eu_{1-y}Gd_yMnO_3$ $Gd_{1-y}Tb_yMnO_3$	1000°C, 12h × 2 in Air	1400°C, 48h in Air	3~6mm/h	in Ar 2.5atm
	DyMnO ₃		1400°C, 48h in O ₂		in O ₂ 5atm
	低次元Co酸化物 $A_2CoSi_2O_7$ $ACo_2Si_2O_7$	800°C, 12h × 1 900°C, 12h × 1 in Air	1000°C, 48h in Air	1mm/h	in Air 1 atm

表 3.1: 仮焼・本焼および結晶成長 (FZ 法) の条件

① 秤量・湿式混合

純度 99.9 % 以上の原料粉末を目的の組成比となるように電子天秤を用いて秤量し、メノウ乳鉢に入れ混合した。この混合には、原料粉末がよく混合されるようにエタノールを使用した湿式混合法を用いた。原料粉末を十分に混合し、エタノールを蒸発させた。

② 仮焼・乾式混合

十分に混合した原料粉末を、アルミナ製のるつぼに移し、電気炉を用いて空気雰囲気中で 12 時間程度仮焼を行った。均一に反応させるためにこの仮焼を 2 回繰り返す、仮焼と仮焼の間には乾式混合を行った。

③ 加圧形成・本焼

2度の仮焼の後、乾式混合を行い、均一の密度になるようにゴム風船に詰めた。まっすぐな棒状にするためにこのゴム風船を紙で巻き、油圧プレス機を用いて $300\sim 400\text{kgf/cm}^2$ 程度の圧力をかけ、直径約 6mm、長さ約 100mm の棒状に加圧形成した。その原料棒を電気炉で 48 時間程度本焼を行い焼結棒を作製した。

④ 結晶成長

本焼を終えた焼結棒を用い FZ 法により単結晶試料の作製を行った。FZ 法には、NEC マシナリー製の赤外線加熱単結晶製造装置を使用した。ここで装置の構成および原理について簡単に説明する。本装置の主要部分は熱源であるハロゲンランプ、回転楕円面鏡、昇降回転機能を持ち試料を固定する上下の主軸で構成されている (図 3.2)。回転楕円体の 1 つの焦点にハロゲンランプが、もう一つの焦点に試料が位置する。ハロゲンランプから出た赤外線が回転楕円体のもう一方の焦点に収束され、主軸に取り付けた試料が熱せられ溶ける。融液を下から種結晶で支えることにより溶融帯が形成される。この状態で上下の主軸を下に動かすことにより試料棒に対する溶融帯の位置が変化し、焦点からずれ冷えた部分は結晶化する。このとき上下の主軸は溶融帯を安定に保つため、および試料の不均一をなくすため互いに逆回転させている。溶融帯をそれと全く同じ組成の原料棒と種結晶で保持しているので、フラックス法のようにるつぼなどからの不純物に汚染されることがない。また成長雰囲気ガスおよびガス圧を変えることができる。

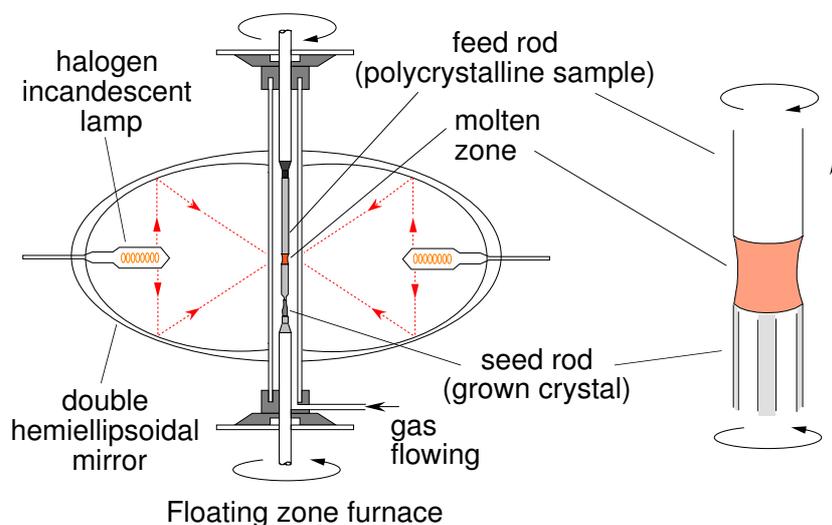


図 3.2: Floating Zone 炉概念図

3.2 結晶構造評価と試料成形

FZ法により作製した単結晶試料は粉末X線回折パターンを測定し、Rietveld法を用いて解析することで結晶性の評価を行った。また、測定に用いた試料は、背面反射ラウエ法を用いることで結晶軸に沿って試料の切り出しを行った。ここでは、それらの測定方法や原理について説明する。なお、X線発生装置としてはリガク株式会社製RINT2100を使用した。

3.2.1 粉末X線回折実験の原理及び測定

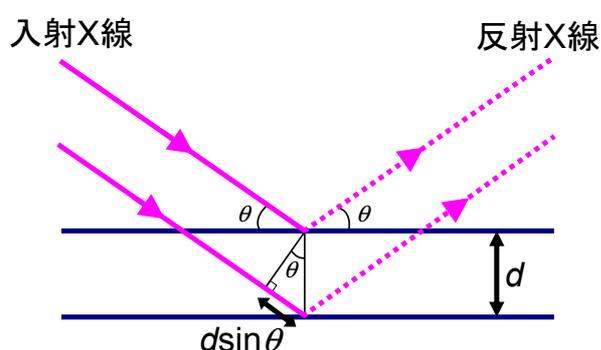


図 3.3: X線回折の原理 (Bragg の回折条件)

理想的な結晶中では、各原子が規則正しく配列している。いま、この結晶中に格子間隔 d を持つ格子面が存在するとする。このような格子面に波長 λ の単色 X 線を当てると、入射角 θ が Bragg の回折条件

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

を満たす場合のみ、X 線は θ 方向に回折される (図 3.3 参照)。

単結晶試料をすりつぶした粉末試料に単色 X 線を入射した場合、粉末試料中では結晶格子の配向が完全にランダム (無配向と同義) になっているため (すべての格子面の情報を含んでいるため)、X 線の入射角がいずれかの格子面の Bragg の回折条件を満たすとき、X 線は回折される。つまり、粉末試料に X 線を入射し、その回折強度を回折角度に対して測定することで、結晶構造 (各格子面) に関する情報を得ることができる。

X 線回折装置の概念図を図 3.4 に示す。加熱されたフィラメントから発生した電子がターゲット (本研究では Cu ターゲットを使用) に衝突し X 線を発生させる。ターゲットから発生した X 線はダイバージェンス・スリット (X 線の水平方向に対する開き角を決定) を通り、試料に対し角度 θ で入射する。 2θ 方向に散乱された X 線はスキヤタリング・スリット、レシーピング・スリット (共に X 線の幅を制限) を通り湾曲単結晶に入射し、湾曲単結晶の格子定数と $\text{CuK}\alpha$ 線の波長から決まる回折方向 (θ_m) に散乱され単色化された X 線が係数カウンターに入射される。試料及び係数管を回転させることによって角度 2θ に対する強度分布が観測される。

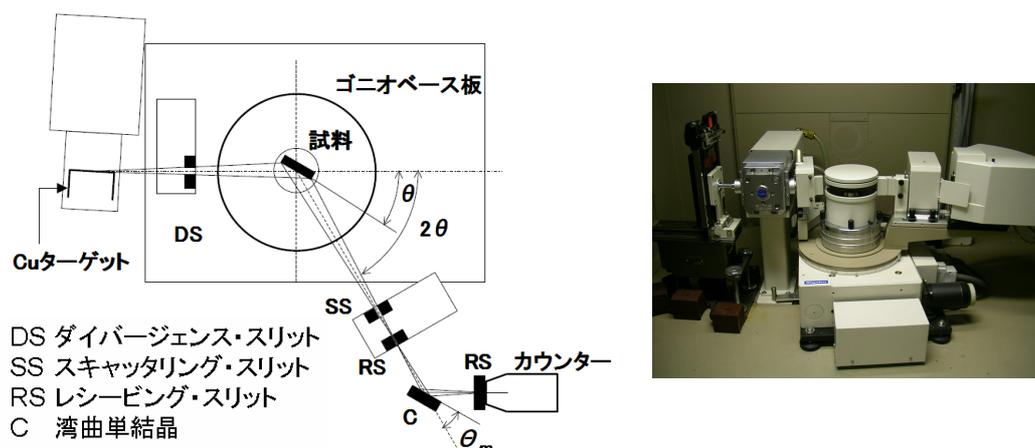


図 3.4: 粉末 X 線回折装置概念図と写真

本研究では、成長した単結晶の一部をメノウ乳鉢に入れ、できるだけ細かく粉砕し粉末状に磨り潰したものを粉末試料として使用した。粉末試料を試料ホルダーに均一に敷き詰め、X 線が当たる表面をできるだけ平らにし、管球に銅 (Cu) を用い下記 (表 3.2) の条件で粉末 X 線回折パターンの測定を行った。

	管電流	管電圧	ステップ幅 (2θ)	計数時間	測定角度範囲 (2θ)
$R\text{MnO}_3$	40mA	40kV	0.02°	1s	$20\sim 110^\circ$
低次元 Co 酸化物	40mA	40kV	0.02°	10s	$10\sim 110^\circ$

表 3.2: 粉末 X 線回折における測定条件

3.2.2 粉末 X 線 Rietveld 構造解析

先に述べたように粉末 X 線回折パターンからは、結晶構造に関する様々な情報を得ることができる。例えば、ピーク位置から格子定数、回折プロファイルの面積 (積分強度) から結晶構造パラメータ (分極座標、占有率、原子変位パラメータ)、プロファイルの広がりから格子歪みと結晶子サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率などが得られる。Rietveld 法とは、予想される結晶構造のモデルから理論的に計算される回折パターンと実際に観測された X 線回折パターンを非線形最小二乗法を用いてカーブフィットすることにより、結晶構造モデルの格子定数や原子位置などのパラメータを精密化することで、得られた結晶試料の結晶構造を同定する方法である。Rietveld 法によって求めた理論曲線と実際に測定した X 線回折パターンを図 3.5 に示す。これより Rietveld 法による理論曲線が実測値とよく一致しているのがわかる。

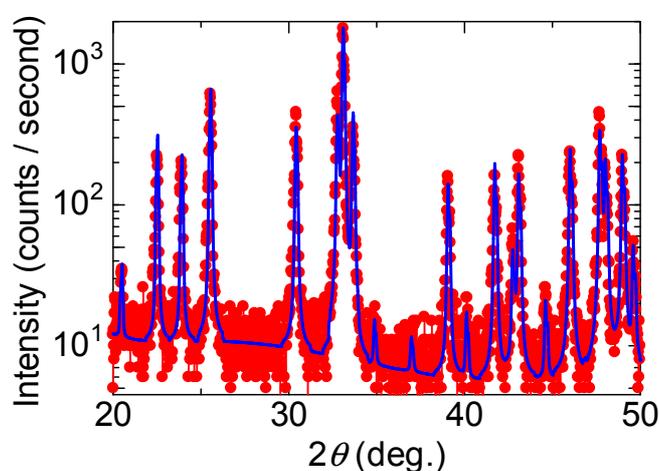


図 3.5: GdMnO_3 における Rietveld 法により得られた理論曲線 (青線) と実測による粉末 X 線回折強度パターン (赤丸) の比較

次に、粉末 X 線 Rietveld 構造解析の原理について示す。

先に述べたように Rietveld 解析では、X 線粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、実測パターンとの非線形最小二乗法によるフィッティングを行う。具体的には、 i 番目の測定点 (回折角: 2θ) に対する観測強度を y_i 、計算強度を $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(x)$ 、統計的重みを $\omega_i (= 1/y_i)$ としたとき、残差二乗和 $S(x)$

$$S(x) = \sum_i \omega_i (y_i - f_i(x))^2 \quad (3.2)$$

を最小とする 1 組の可変パラメータ x を非線形最小二乗法により精密化する。

回折角 $2\theta_i$ における理論回折強度 $f_i(x)$ は Bragg 反射の強度とバックグラウンド関数 $y_b(2\theta_i)$ の和

$$f_i(x) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_K) + y_b(2\theta_i) \quad (3.3)$$

に等しい。ここで s は回折装置や測定条件に依存する種々の定数を全て吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$ は Bragg Brentano 光学系における平板試料表面の粗さの補正因子、 $A(\theta_i)$ は

吸収因子、 $D(\theta_i)$ は Bragg Brentano 型光学系において照射幅が一定となるように発散角を可変にした自動発散スリットを利用したときの補正因子、 K は Bragg 反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 m_K は Bragg 反射の多重度、 F_K は結晶構造因子、 P_K は試料の選択配向を補正するための選択配向関数、 $L(\theta_K)$ は Lorentz 偏光因子、 θ_K は Bragg 角、 $\phi(\Delta 2\theta_K) = \phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す。Rietveld 解析における観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるための尺度としては以下に示す因子が用いられる。

$$R_{\text{wp}} = \left[\frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

$$S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_e} = \left[\frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

N は測定データの数、 P は精密化するパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差二乗和 $S(x)$ に等しい R_{wp} である。ただし、 R_{wp} の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、統計的に予想される R_{wp} の最小値 R_e と実際計算結果の R_{wp} とを比較するための指標 S がフィットの良さを示す実質的な尺度として役立つ。 $S=1$ は精密化が完璧であることを示し、 S が 1.3 より小さければ、満足すべき解析結果と言える。我々のデータでは、例えば RMnO_3 結晶で $S=1.3\sim 3$ の値が得られており、実験室系の X 線源で取得したデータとしては比較的よいフィッティングが得られていると言える。

実際の解析にはプログラム RIETAN-2000 を使用した。RIETAN-2000 は Izumi が開発した角度分散型回折法によるデータから Rietveld 解析を行うプログラムである [30]。

3.2.3 背面反射ラウエ法を用いた結晶軸の切り出し

得られた結晶試料は、誘電性及び磁性の各測定が行いやすい様に平行平板に成形する必要がある。本研究で扱った斜方晶 $R\text{MnO}_3$ 結晶及び低次元 Co 酸化物結晶は、どちらも大きな異方性を持つことが予想される。異方性測定を行うために、背面反射ラウエ法を用い結晶方向を調べ、結晶軸に沿った試料の切り出しを行った。ここでは、その測定原理と測定方法について示す。

まず、背面反射ラウエ法の原理について紹介する。

単結晶試料にコリメーターで細かく絞った一定方向の連続 X 線を入射すると、結晶の各格子面に対する入射角はおのずから決まるので Bragg の条件を満たすような波長の X 線が選り出されて回折する。その結果、フィルム上に結晶の対称性を反映するラウエスポットと呼ばれる斑点群を形成する (図 3.6)。この方法では、各回折斑点に対応する格子面の方向はわかるが、格子面間隔を正確に決めることはできない。回折斑点の指数付けは他の方法に比べ面倒であり、回折強度の評価は難しいので、結晶構造がわからないの物質の解析には用いない。しかし、実験が簡便であるために結晶方位や対称性などを調べるのによく用いられる。

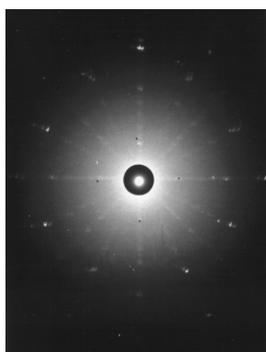


図 3.6: ラウエ写真の例

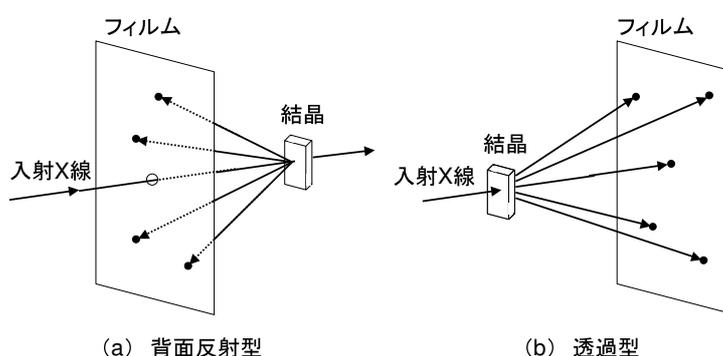


図 3.7: ラウエ法の配置

ラウエ法は、結晶に対するフィルムの置き方によって背面反射型と透過型に分けられる (図 3.7)。試料には単結晶を用いるが多結晶性の試料でも入射 X 線束の断面積より大きい単結晶が含まれていればよい。透過型では、回折線が透過できるような吸収の少ないまたは薄い試料を用いる。しかし、あまり薄すぎると回折強度が弱くなる。 $1/\mu$ (μ : 線吸収係数) の 2~3 倍の厚さのものが適当である。背面反射型では、表面での反射を利用するので試料の厚みに制限はない。本実験では、3 軸の結晶軸の切り出しを行うため入射する試料の厚みは大きいので背面反射型で行った。ゴニオメーターヘッドは図 3.8 のように、試料の方位および位置を自在に変えられる試料の支持台であり、互いに垂直な 2 本の水平軸のまわりに回転し、試料はヘッド上方の一定の点を中心にアーク状の運動と水平面内の 2 方向に水平移動ができる。ゴニオメーターヘッドの支持台は鉛直軸のまわりの回転ができる。フィルムカセットは平板状で、入射面には黒い紙が張ってある [31]。図 3.6 に実際に測定用の試料の結晶面を決定する際に撮ったラウエ写真を示す。これは GdMnO_3 結晶の

$Pbnm$ setting の ab 面を表している。

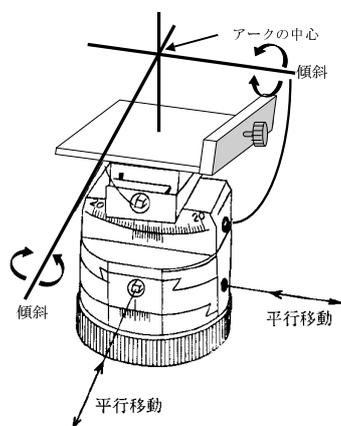


図 3.8: ゴニオメーター概念図

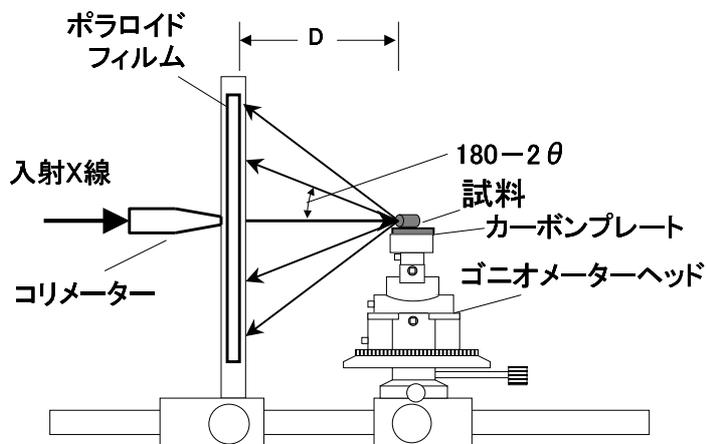


図 3.9: ラウエ写真の測定配置

当研究室ではゴニオメーターヘッドに取り付け可能なカーボンプレートがあり、それにエレクトロンワックスで試料を固定した。つけ方としては、カーボンプレートをホットプレートで温めてからエレクトロンワックスを溶かして試料を置く。その状態でアルミなどの金属の上にカーボンプレートを置くことで冷却し、エレクトロンワックスを固化させて試料を固定した。その試料を付けたカーボンプレートをゴニオメーターヘッドに取り付け、実際に X 線があたるように想定して作られた台にゴニオメーターを設置し、X 線が試料にあたるように位置を調節した (図 3.9)。そして、RINT2100 にゴニオメーターを設置し、X 線を照射した。X 線管球にターゲットとして原子番号が大きいいため連続 X 線の発生効率の大きいタングステン (W) を用い、管電圧 30kV、管電流 30mA、照射時間 60~90 秒の条件で測定を行った。斜方晶の結晶面が確認できたら、ゴニオメーターヘッドをダイヤモンドカッターに設置し、結晶面に平行に切り出しを行った。

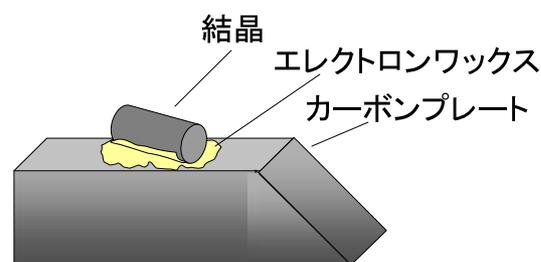


図 3.10: 結晶の固定法

3.2.4 結晶方位の確認

ロッキングカーブ測定法により結晶面のずれを補正し、ステップスキャン法により切り出された結晶方位の確認を行った。X 線発生装置として粉末 X 線測定と同様のリガク株式会社製 RINT2100 を使用した。

まずロッキングカーブ測定の簡単な原理を示す。

この測定法 (θ スキャン法)¹⁴は、 $2\theta/\theta$ スキャン法の特徴を積極的に利用した結晶の配向

¹⁴ 軸面回折実験での ω スキャンに対応

性を評価する測定法である。簡単にいうと、図 3.4 における 2θ 角を固定し、 θ 角を変化させて測定する方法である。 2θ 角を固定することで、ある特定の回折線すなわちある結晶の特定の格子面間隔からの回折線のみを検出できることになる。 θ 角を変化させることで、Bragg の条件を満足する結晶面は表面に対し $\theta_r - \alpha$ だけ傾くことになる (図 3.11)。 θ の回転により、結晶面法線方向からの結晶方位のずれが測定できる。

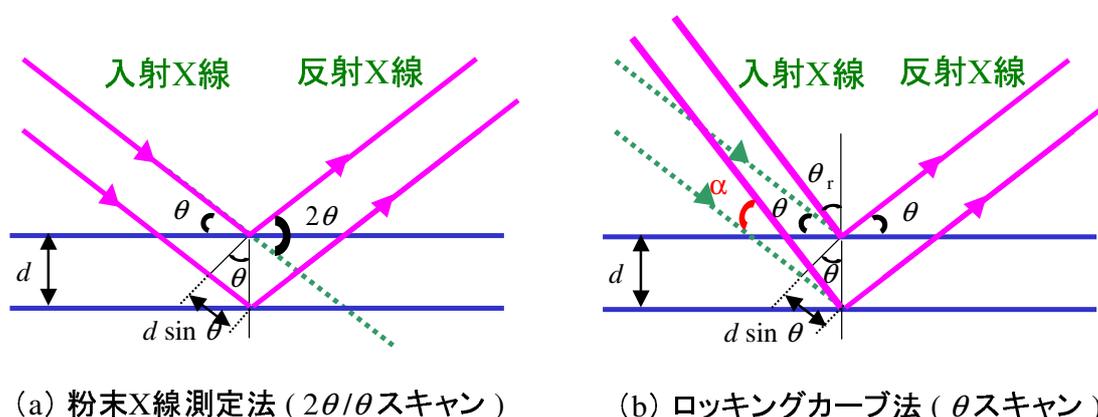


図 3.11: $2\theta/\theta$ スキャンと θ スキャン

X 線が試料にあたるように、試料ホルダーにビニールテープを歪まないように貼り、そのテープに切り出した結晶面を貼り付けて固定した (図 3.12)。このときにテープに歪みがあると切り出した結晶面の誤差が大きくなるので注意した。まず、ロックンクカーブ測定法 (θ スキャン法) により、切り出した結晶面のずれを調べた。このとき、X 測定条件としては、管球に銅 (Cu) を使用し、管電流 20mA、管電圧 20kV、ステップスキャン方式によるステップ幅 $0.02^\circ(\theta)$ 、計数時間 2~10 秒でピークが検出される測定角度範囲で θ スキャンを行い、ピーク強度データを収集した。

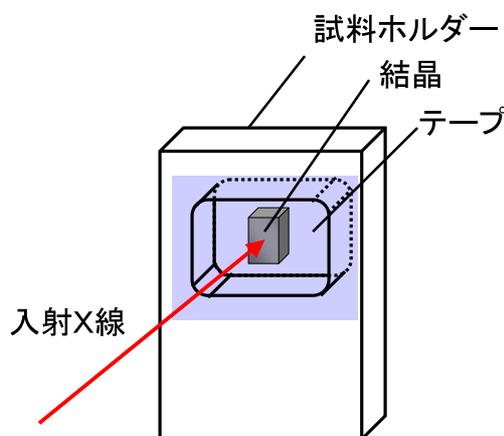


図 3.12: 試料の固定方法

測定方法としては、結晶面を確認する試料の Rietveld 解析の結果を参考にして、3 軸 (a 軸, b 軸, c 軸) についてのそれぞれのピークの角度に固定し、そのピーク角度付近を θ スキャンを行う。それぞれの軸で現れるピーク測定範囲内でピークが観測されたら、Rietveld 解析から得られたピークの角度と θ スキャンで観測されたピークの角度のずれを求め、装置の初期値 $(0.226)^2$ とそのずれの和を求め、その値で装置のゼロ点を調整した。実際の計算を式 (3.7) に示す。

$$\text{結晶軸からのずれ} = 0.226 + \left(\text{測定で得られたピーク角度} - \frac{\text{固定した角度} (2\theta)}{2} \right) \quad (3.7)$$

²標準試料である Si の粉末 X 線解析により、補正された角度 (2007 年 2 月現在)

その状態で粉末 X 線と同様な測定を行った。その結果、図 3.13 (上) のような粉末 X 線の結果とは異なる固定した軸に対応する回折強度だけが得られた (図 3.13 (下))。

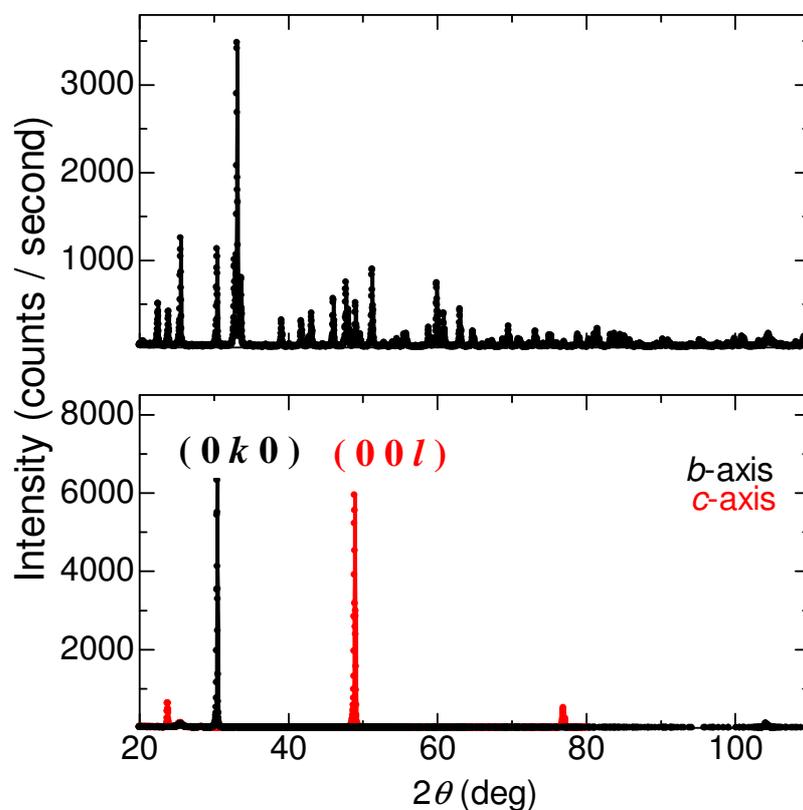


図 3.13: 粉末 X 線 (上段)、各結晶面の X 線 (下段) の回折強度パターンを表す (GdMnO₃)。下段の黒, 赤がそれぞれ *b* 軸, *c* 軸に垂直な面に X 線を照射したときの回折強度を示している。

3.3 物性測定

ここでは、本研究で行った物性測定 (交流複素誘電率測定、焦電流測定、磁化測定、比熱測定) の測定原理及び測定方法について簡単に示す。また、外部圧力下での測定についても述べる。

3.3.1 交流複素誘電率測定

交流複素誘電率測定には、Agilent Technologies 社製 HP4284A LCR meter を用い、自作のインサートを JTM 社製 GM(Gifford-McMahon) 型冷凍機付き超伝導マグネット (最大 8T) に封入することで、5~300K の温度範囲で零磁場及び磁場下での測定を行った。温度調節にはクライオスタットとインサートのヒーターを用い、それぞれ Lake Shore 社製 340 Temperature Controller で制御した。

複素誘電率の原理について述べる。

誘電率または比誘電率は、誘電体の基本的物性値の一つである。比誘電率とは、誘電体を用いて作られたコンデンサーが同形同大の真空コンデンサーと比較して何倍多くの電荷量を蓄えられるかを示す物理量である。誘電率の大きさは誘電体の大きさによって決まるが、原子分極や双極子分極では分極を形成するのに時間がかかるので、交流電場中では誘電分極に位相差が生まれ、誘電損と呼ばれるエネルギー損失が発生する。交流電界中の複素誘電率 ϵ^* は、真空の誘電率 ϵ_0 を用いて

$$\epsilon^* = \epsilon_r^* \epsilon_0 = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.8)$$

と定義でき、複素誘電率の実部 ϵ' を誘電率、虚部 ϵ'' を誘電損率という。

静電容量 C を持つコンデンサーに角周波数 ω の交流電圧

$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad (3.9)$$

を印加すると、印加電圧に対して 90° 位相の進んだ充電電流

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} = i\omega CV \quad (3.10)$$

が流れる。損失電流は

$$I_l = GV \quad (3.11)$$

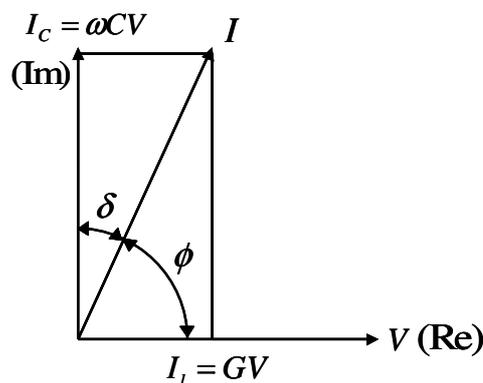


図 3.14: 電流と電圧関係

となる。ここで G は抵抗 R の逆数となる直流の伝導成分と関係する交流伝導率 (コンダクタンス) である。ところが、分極が双極子分極のように時間的にゆっくりと生じる過程を含んでいると、電流は印加電圧に対して 90° 位相が進むことができず、電圧と電流の関係は図 3.14 のようになる。

すなわち、このコンデンサーに流れる全電流は、充電電流と損失電流の和は

$$I = I_c + I_l = (i\omega C + G)V \quad (3.12)$$

となり、全電流 I は I_c より δ だけ位相が遅れ、電圧より ϕ 位相が進む。これを等価回路に置き換えると、等価並列コンダクタンス G と等価並列容量 C からなる図 3.15 のようになる。また、この等価並列容量 C は、真空の静電容量 C_0 を用い

$$C = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} C_0 = \varepsilon'_r C_0 \quad (3.13)$$

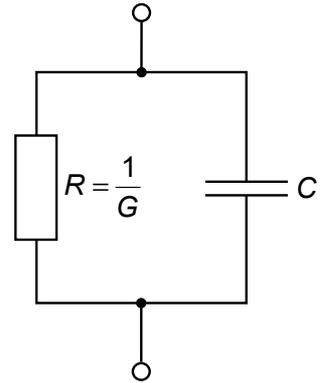


図 3.15: 等価回路

のように定義される。 ε'_r は、比誘電率を表す。また、 I_l と I_c の両電流の比には

$$\tan \delta = \frac{|I_l|}{|I_c|} = \frac{G}{\omega C} \quad (3.14)$$

の関係がある。すなわち、 $\tan \delta$ は充電電流に対する損失電流の大きさの比を表しており、これを誘電正接という。また、角度 δ は誘電損角という。損失と呼ばれるのは、この G の分だけジュール熱としてエネルギーが失われるためである。

式 (3.12) で表される全電流 I を式 (3.13) と式 (3.14) を用いて、

$$I = (i\omega\varepsilon'_r C_0 + \omega\varepsilon'_r C_0 \tan \delta)V \quad (3.15)$$

と表される。ここで比複素誘電率 ε_r^* は、比誘電率 ε'_r と比誘電損失 ε''_r から

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r \quad (3.16)$$

と定義される。また、

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} \quad (3.17)$$

とおくと、式 3.15 は、式 3.8, 式 3.16, 式 3.17 から

$$I = (i\omega\varepsilon'_r + \omega\varepsilon'_r \tan \delta)C_0 V = (i\omega\varepsilon'_r + \omega\varepsilon''_r)C_0 V = i\omega\varepsilon_r^* C_0 V \quad (3.18)$$

となる。誘電率 ε' , 誘電損率 ε'' , 誘電正接 $\tan \delta$ は、いずれも物質の固有な量であり、温度や周波数に依存して変化する。本研究では次のような比誘電率および比誘電損率

$$\varepsilon'_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} \quad (3.19)$$

$$\varepsilon''_r = \frac{G}{\omega C_0} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} \quad (3.20)$$

を実験から求めた。

今後、複素誘電率の実部 ε' を真空の誘電率 ε_0 で割った無次元量の比誘電率 ε'_r のことを誘電率 ε と記述することにする。

次に、測定方法について述べる。

複素誘電率測定に用いる試料は、 $3 \times 3 \times 0.5 \text{mm}^3$ の大きさ³の平行平板に切り出したものを用いた。試料の両面に焼き付け銀ペーストで電極を形成し、4本の導線を取り付けた。これを、自作したインサートに取り付けクライオスタットに封入し測定を行った。温度範囲、温調レート、周波数、交流電圧、磁場スイープレートなどの測定条件は、測定する試料ごとに最適だと考えられるものを探し決定した。表 3.3 に典型的な測定条件を示す。

	温度範囲	温調レート	周波数	交流電圧	磁場スイープレート
RMnO_3	5~60K	4K/min	10kHz	10V	0.0125T/s
低次元 Co 酸化物	5~300K	1~4K/min	100kHz	10V	0.0125T/s

表 3.3: 誘電率測定の測定条件

3.3.2 焦電流測定

試料の自発電気分極の測定には、強誘電体が持つ焦電性を利用した。定常状態では、強誘電相においても外部からの電荷や内部の電気伝導によって、表面電荷が中和されている。この状態から温度を上昇させると、自発電気分極はキュリー温度 (T_C) で消滅する。このとき試料表面の電荷の中和が破られ、電荷が出現する。この現象を焦電性といい、この電荷量の変化を測定することで自発電気分極の温度依存性を見積もることができる。測定には、20fA までの微小電流が測定可能で、505V までの高電圧印加が可能な Keithley 社製 6487 Picoammeter/Voltage Source を用い、自作のインサートを JTM 社製 GM(Gifford-McMahon) 型冷凍機付き超伝導マグネット (最大 8T) に封入することで、5~300K の温度範囲で零磁場及び磁場下での測定を行った。測定される電流が微小であるため、インサートに取り付けた抵抗温度計を用いると、ノイズが入り測定することができない。そこで、温度調節にはクライオスタットのヒーターのみを用い、Lake Shore 社製 340 Temperature Controller で制御した。

一般に、強誘電体の自発電気分極 P_S は温度の上昇に伴って減少しキュリー温度 T_C で消滅する。このような場合、温度の増加は自発電気分極の変化により試料表面の電荷中和を破ることになり、電荷が出現する。その電荷量の変化を電圧あるいは電流として測定すれば自発電気分極の温度特性が得られる。また、強誘電体はすでに自発分極に基づく多分域構造を有するので、直流電場を印加し分域を一方向に揃える分極処理 (ポーリング) をしておく必要がある。本研究では、分極を持たないキュリー点 T_C 以上で直流電圧を印加し、キュリー点 T_C 以下に下げた後から直流電圧 (ポーリング電圧) を切り、試料を一定温度で長時間短絡状態にすることで試料中の残留電荷を十分放電させ、自発分極を過大評価し

³誘電率測定では、なるべく「厚さの薄い」試料がよい。また、焦電流測定では、「面積の広い」試料が測定に適している (面積に比例して焦電流が大きくなるので)。誘電率測定に用いた試料を焦電流測定にも用いるので、試料は「薄く、面積の広い平行平板」がよい。

ないようにした。このとき、焦電流 i_P は以下の式で表せる。

$$i_P = \frac{dQ}{dt} = A \frac{dP_S}{dt} = A \frac{dP_S}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (3.21)$$

ここで、 A は電極面積、 dT/dt は温度の時間変化率であり、 dP_S/dT は自発電気分極の温度変化率である。この dP_S/dT は焦電係数と呼ばれている。自発電気分極 P_S は、式 (3.21) から次のように導くことができる。

$$P_S = \frac{1}{A} \frac{1}{\frac{dT}{dt}} \int i_P dT \quad (3.22)$$

また、外部磁場変化での自発分極 P_S の変化によって生じる変位電流は厳密な意味での焦電流ではないが、式 (3.21) の温度 T を外部磁場 B で置き換えて求めた。

実際の実験結果から求まる自発電気分極の温度依存性の測定結果を図 3.16 に示す。

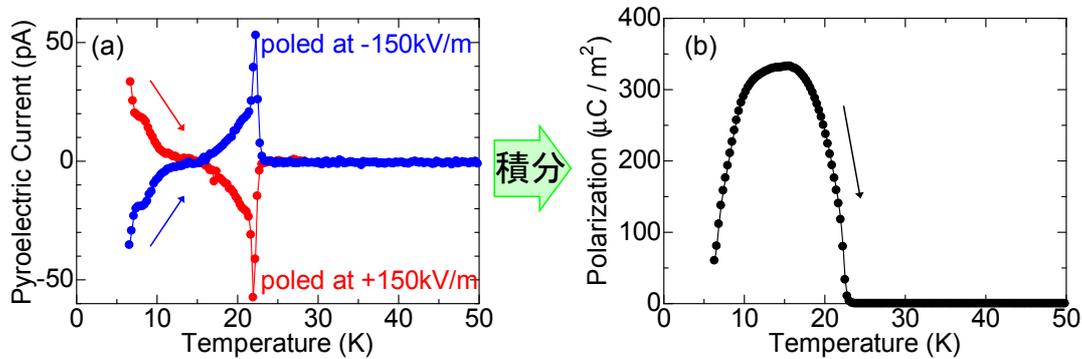


図 3.16: 焦電流の温度依存性 (a) の実験結果から積分して見積もった自発電気分極の温度依存性 (b) ($\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3, a$ 軸方向)。

焦電流測定に用いる試料は、誘電率測定の際に用いたものと同じものを使用した。これを、自作したインサートに取り付けクライオスタットに封入し測定を行った。通常の焦電流測定は、ポーリング電場を印加したまま、強誘電転移温度を横切るように冷却していき、低温でポーリング電場を取り除いた後、昇温過程にて測定を行う。この方法だと、降温過程での自発電気分極の振る舞いを観測することができない。そこで今回は、ポーリング電場を印加しながら冷却する過程においても焦電流を測定することで、降温過程での自発電気分極の振る舞いを観測することに成功した。ただし、これでは電場を印加したまま測定を行っているために、電場を取り除いた状態でも「自発的に」電気分極を持っているか確認する必要がある。今回の実験では降温過程にて観測された電気分極が、電場を取り除いた状態でも存在していることを確認し⁴、「自発電気分極」であることを確かめた。また、強誘電体は直流電圧の符号を変えたとき焦電流の向き (自発電気分極の向き) が反対になる。そこで、ポーリング電場を反転することで焦電流の方向が反転すれば強誘電性であるといえる。観測されたすべての自発電気分極に関してこの操作を行い、強誘電性であることを確認した⁵。温度範囲、温調レート、ポーリング電場、磁場スウィープレートなど

⁴電気分極を持っている領域で温度を止め、電場を取り除いた後、通常の昇温過程での焦電流測定を行うことで確認できる。

⁵ $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ のみ例外 (4.2 参照)。

の測定条件は、測定する試料ごとに最適だと考えられるものを探し決定した。表 3.4 に典型的な測定条件を示す。

	温度範囲	温調レート	ポーリング電場	磁場スイープレート
$RMnO_3$	5~60K	4K/min	500kV/m	0.0125T/s
低次元 Co 酸化物	5~300K	1~4K/min	500kV/m	0.0125T/s

表 3.4: 焦電流測定の測定条件

3.3.3 磁化測定

磁化測定には、PPMS-9(Physical Property Measurement System)の交流帯磁率測定測定オプションを使用した。

本研究で使用した磁化測定装置は、電磁誘導を測定原理に使用しており、ピックアップコイルの中で試料を動かし、そのときに生じた微小な電圧の変化を検出し、磁化の大きさを見積もる。図 3.17(a) に測定原理の模式図を示す。コイルの中で磁性体が動くことによりコイルを貫く磁束 Φ が時間的に変化する。このときコイルに発生する誘導起電力 V の変化は $V = -d\Phi/dt$ と表すことができる。試料をコイルの中で走査軸 x に沿って動かした場合、コイルに誘導される電圧の変化は図 3.17(a) のようになる。この微弱な電圧変化を検出し、試料の位置の関数として求めることにより、試料の磁化の値を求めることができる。

本研究では、図 3.17(b) に示すように、試料を非磁性のストローの中にワニスで固定したものを測定に用いた。試料を固定したストローを磁化測定装置用のインサートに付け、PPMS-9 にセットし測定を行った。測定の温度範囲は 2K~300K、外部印加磁場範囲は $-8\text{T}\sim 8\text{T}$ とした。

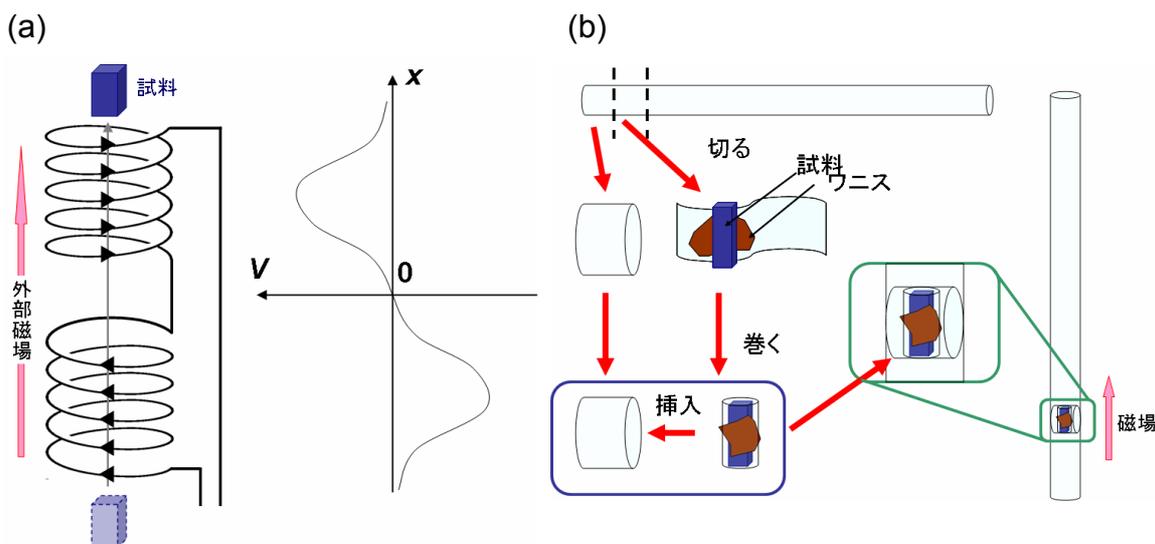


図 3.17: 磁化測定の原理 (a), 磁化測定用試料の準備 (b)

3.3.4 比熱測定

比熱測定は、PPMS-9の比熱測定オプションを使用した。

本研究で使用した PPMS の比熱オプションでは、緩和法を用い比熱を測定している。微小時間における熱の流入及び流出は以下の式で表すことができる。

$$C_{\text{Total}} \frac{dT(t)}{dt} = -K_W(T(t) - T_b) + P(t) \quad (3.23)$$

ここで、 C_{Total} は測定試料とプラットフォームの比熱を合わせたもの、 $T(t)$ は測定試料とプラットフォームの温度、 T_b は熱浴の温度、 $P(t)$ はヒーターのパワー、 K_W はワイヤーの熱伝導である。この式を解くことでヒーターを切った後の緩和の様子を得ることができ、以下のような式で表すことができる。

$$T(t) - T_b = T_0 \exp\left(\frac{-t}{C_{\text{Total}}/K_W}\right) \quad (3.24)$$

ここで $T_0 = T(t=0)$ であり、ヒーターを切ったときの試料 (+プラットフォーム) と熱浴との温度差である。ワイヤーの熱伝導が既知であるならば、ヒーターを切った後の緩和時間 $\tau = C_{\text{Total}}/K_W$ を測定することで C_{Total} を求めることができる。この C_{Total} からバックグラウンド (プラットフォーム) の比熱を差し引くことで試料の比熱を求めることができる。

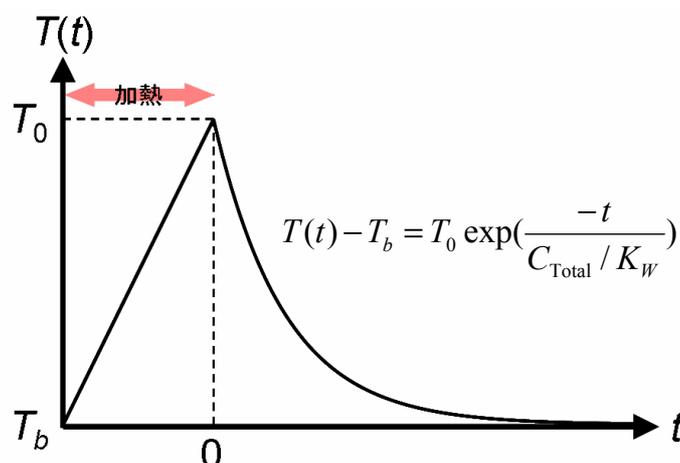


図 3.18: 緩和法による比熱測定の模式図

しかし、現実の系では試料とプラットフォームでは緩和時間が異なるため、2つの熱接触が悪く、全体として1つの緩和曲線でフィッティングすることができない場合、2つの緩和時間を持つものとしてフィッティングを行う必要がある。これを 2τ モデルと呼び、PPMS の比熱オプションでは 2τ モデルを用い、試料の比熱を見積もっている。

図 3.19 に示すように、比熱測定用パックは熱浴と抵抗温度計・ヒーターとの間を接続ワイヤーにより空中で支えられたプラットフォームからなる。測定時には、プラットフォームと試料の熱接触をよくすると共に、試料を固定するためにアピエゾングリス⁶を使用した。はじめにバックグラウンドとして、アピエゾングリスとプラットフォームだけの比熱測定を行う (アデンダ測定)。その後、試料をプラットフォームに乗せ、全体の比熱を測定し、そこからアデンダの比熱を差し引くことで試料の比熱を求めた。比熱測定中は、接続ワイヤー以外からの熱の流入や流出を防ぐためサンプルスペースを高真空状態にしておく。本研究には、 $2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ (10mg) 程度の大きさの試料を用いた。

⁶今回は、60K 以下で測定を行ったので、アピエゾン N グリスを使用した。室温付近やそれ以上の高温で測定を行う場合はアピエゾン H グリスを使用する。

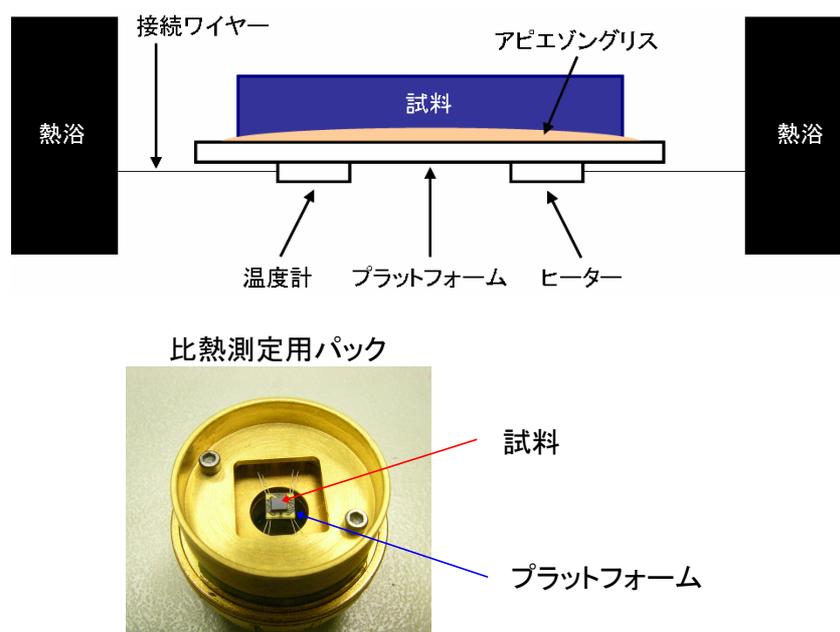


図 3.19: 比熱測定用パックの模式図とパックの写真

3.3.5 外部静水圧下での測定

外部静水圧の印加にはクランプ式の圧力セルを用いた。プレス機により加圧し、室温で1GPa程度の圧力を印加することができる。誘電率・焦電流測定同様、自作のインサートを用いクライオスタットに封入することで、5K~300Kの範囲で測定を行うことができる。本研究では、外部静水圧下で誘電率及び焦電流測定を行った。

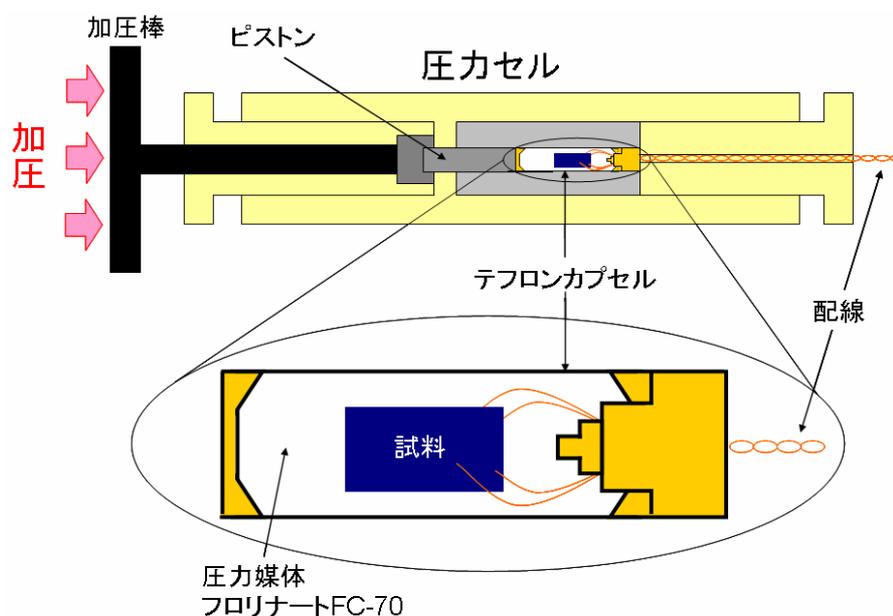


図 3.20: 圧力セルの模式図

静水圧印加の圧力媒体としてはフロリナート FC-70 を用いた。図 3.20 に圧力セルの模式図を示す。テフロンカプセル中にフロリナートと試料を封入し、圧力セル中でテフロンカプセルを加圧することで、フロリナートを通し試料に圧力を印加することができる。加圧には油圧プレス機を用い、そのプレス機の圧力計の表示を使い、室温での印加静水圧の大きさを見積もった。しかし、今回の測定領域である 60K 以下の低温では、フロリナートが凝固し室温のときよりも圧力が低下する。低温 (5K) での圧力較正が以下のような式で報告されている [32]。

$$P[\text{GPa}] = P_0[\text{GPa}] \times 1.104 - 0.325 \quad (3.25)$$

これを用い室温での圧力 P_0 から低温での圧力 P を求めた。ただし実際の圧力とは、いくらか差があると考えられる。

第4章 実験結果

4.1 $RMnO_3$ 結晶における電気磁気特性

$TbMnO_3$ において巨大電気磁気効果が観測されてから $RMnO_3$ における磁性強誘電相の研究は、盛んに行われている (2.3.2 参照)。本研究では、 $RMnO_3$ で R イオンを変化させることにより斜方晶歪を制御 (化学圧力制御) し磁性と誘電性の相変化を調べると共に、それらの相の相境界において外部磁場・外部圧力による相制御を試みた。ここでは、その結果について示す。

4.1.1 化学圧力効果 (R 置換効果)

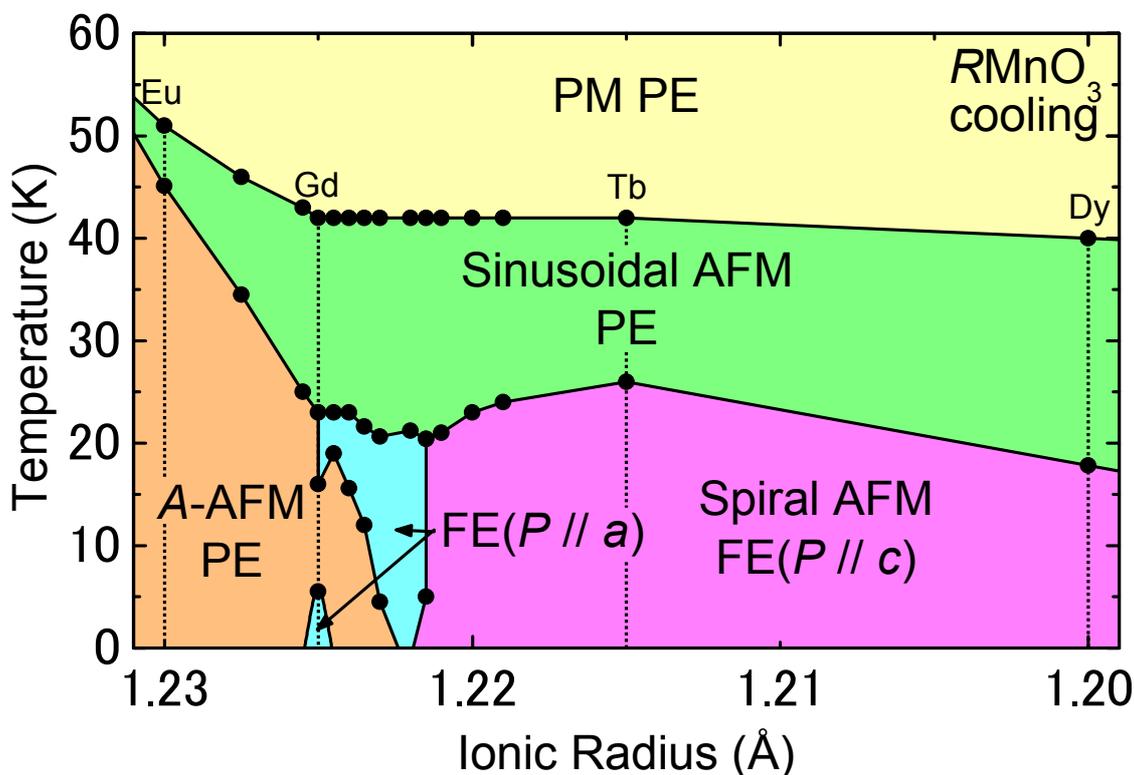


図 4.1: 降温過程における $RMnO_3$ の電気磁気相図 (PM:常磁性相, PE:常誘電相, AFM:反強磁性相, FE:強誘電相)

2.3.2 で述べたように、 $RMnO_3$ 結晶では斜方晶歪 (Mn-O-Mn ボンド角) の大きさによりその物性が大きく変化し、複雑な電気磁気相図を作り出すことが知られている。そこで

$\text{Eu}_{1-y}\text{Gd}_y\text{MnO}_3$ 結晶や $\text{Gd}_{1-y}\text{Tb}_y\text{MnO}_3$ 結晶など混晶系を作製することで化学圧力を制御し、斜方晶歪を精密かつ系統的に変化させた。それらの単結晶試料における誘電率、自発電気分極、磁化、比熱を測定することで得られた $R\text{MnO}_3$ の電気磁気相図を図 4.1 に示す。 R サイトのイオン半径を小さくしていくことにより (斜方晶歪を大きくしていくことに対応)、電気磁気相が A タイプ反強磁性常誘電相¹(A -AFM,PE) \Rightarrow 自発電気分極を a 軸方向に持つ強誘電相 ($\text{FE}(P \parallel a)$) \Rightarrow 自発電気分極を c 軸方向に持つスパイラル反強磁性強誘電相 (Spiral AFM, $\text{FE}(P \parallel c)$) と変化していくことがわかる²。このスパイラル反強磁性強誘電相では、2.2 に示した「Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による強誘電性発現のモデル」に従い、スパイラル磁気構造が強誘電性を誘起している。また、 $\text{FE}(P \parallel a)$ では、2.2 の最後にも示したように、磁気変調波数 q_S が $1/4$ であることが確認されている [29]。 $\text{FE}(P \parallel a)$ においては「Goodenough-Kanamori 則の逆効果による強誘電性発現のモデル」を適用しても自発電気分極を発現できるために、どちらのメカニズムで強誘電性が発現しているかはわかっていない。

このように、 R を変化させ化学的圧力を制御することで A タイプ反強磁性常誘電相やと 2 種類の強誘電相 ($\text{FE}(P \parallel a)$, $\text{FE}(P \parallel c)$) が現れることがわかった。一般に、相境界付近では外部から摂動 (磁場、圧力など) を与えることで相転移を起こし、大きな応答を得られることが知られている。そこで、 A タイプ反強磁性常誘電相 (A -AFM,PE) と強誘電相 $\text{FE}(P \parallel a)$ の相境界に位置する GdMnO_3 と $\text{FE}(P \parallel a)$ と $\text{FE}(P \parallel c)$ の相境界に位置する $\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3$ の物性について詳しく示していく。

¹強磁性面が反強磁性的に層状に積み重なっている磁気構造。collinear な磁気構造であり、強誘電性を示さない。 $R\text{MnO}_3$ ではスピンの c 軸方向に傾いているために、 c 軸方向に弱い強磁性を示す。

²2つの相にまたがっている領域が存在するが、それらの物質は相境界に位置し、2つの相が競合することで複雑な物性を示す。その物性については後で詳しく述べる。

① A タイプ反強磁性常誘電相と強誘電相 ($P \parallel a$) の相境界 (GdMnO_3)

ここでは、 GdMnO_3 における物性の詳細について述べる。図 4.2(降温過程), 図 4.3(昇温過程) に GdMnO_3 の零磁場下での誘電率 (a)、自発電気分極 (b)、磁化 (c)³ 及び比熱 (d) の温度依存性を示す。 GdMnO_3 は、 A タイプ反強磁性常誘電相と強誘電相の相境界に位置するために、これら 2 つの相の間の競合によって複雑な相転移を起こす。これについて以下では、降温過程と昇温過程に分けて詳しく示していく。

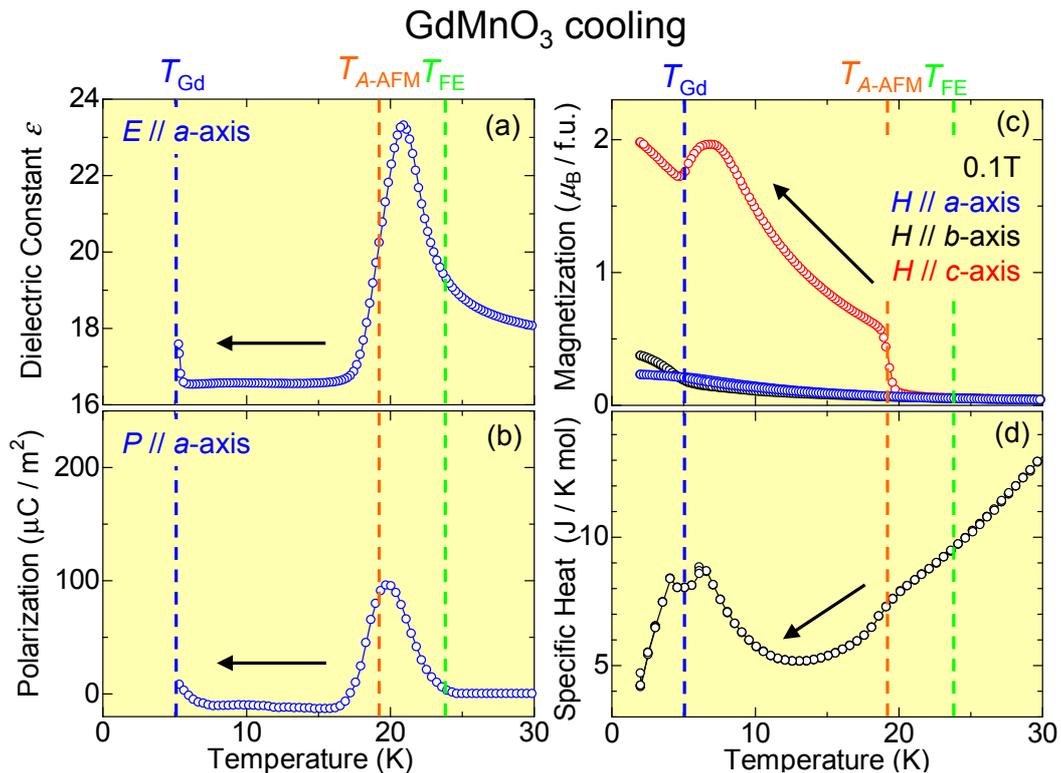


図 4.2: GdMnO_3 結晶の零磁場下における誘電率 (a)、自発電気分極 (b)、磁化 (c)、比熱 (d) の温度依存性 (降温過程)

降温過程について、高温側から順に見ていく。図 4.1 にあるように、42K 以上では常磁性・常誘電性を示しているが 42K で不整合正弦波的反強磁性常誘電相へと相転移する。この転移は図 4.2 では低温領域に注目するため省略しているが、誘電率や比熱で転移が確認できる。さらに温度を下げていくと、24K 付近 (T_{FE}) から自発電気分極が立ち上がっていることがわかる。またその温度において誘電率でも発散的なピークが観測されていることから、 T_{FE} で強誘電転移しているといえる。この自発電気分極は、電場を反転すると反転すること (強誘電性の条件) と電場を取り除いた後にも自発的に分極していることを確認している。その後、19K 付近 ($T_{\text{A-AFM}}$) で c 軸方向の磁化の立ち上がり観測されている。これは、 c 軸方向にキャントした A タイプ反強磁性相への転移を意味している。このとき、24K で出現した自発電気分極は消失する。つまりこの相は、 A タイプ反強磁性常誘

³磁化測定では、0.1T の磁場を印加しているが、零磁場での磁化の振る舞いと本質的には変わらないと考えてよい。

電相といえる。さらに温度を下げていくと、5K 付近 (T_{Gd}) で再度自発電気分極の立ち上がりが観測されている。これに伴い、誘電率・磁化・比熱でも異常が観測されている。この強誘電転移は、Gd の $4f$ モーメントの秩序⁴に起因すると考えられる。このように降温過程では、強誘電相 → 常誘電相 → 強誘電相というようにリエントラント相転移が観測された。このリエントラント相転移は、一見すると秩序相 → 無秩序相 → 秩序相という相転移であり、エネルギー的に不自然であるように見える。しかし、これらの誘電性は磁気構造に起因しているため磁気秩序を考え、強誘電性を誘起する磁気構造⁵ → A タイプ反強磁性 → Gd $4f$ モーメント秩序を伴う磁気構造⁴ と見るのが正しい。磁気構造が変化していると考えれば必ずしも不自然ではないといえる。

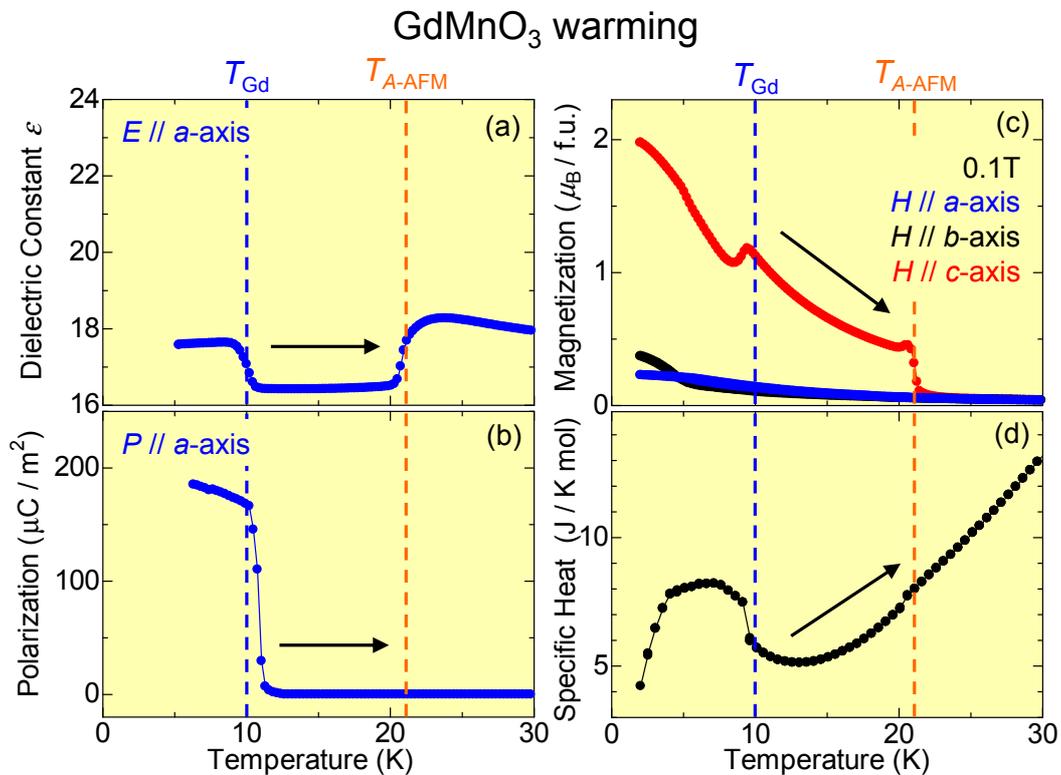


図 4.3: GdMnO₃ 結晶の零磁場下における誘電率 (a)、自発電気分極 (b)、磁化 (c)、比熱 (d) の温度依存性 (昇温過程)

次に、昇温過程について見ていく。低温では、Gd の $4f$ モーメントの秩序に起因すると考えられる強誘電性を示している。温度を上げていくと、降温過程と同じように A タイプ反強磁性常誘電相に転移し、自発電気分極が消滅する。このときその転移温度は、降温過程のとき (5K) とは違い、昇温過程では 10K (T_{Gd}) となり、この転移は大きな温度ヒステリシスを伴っている。さらに温度を上げていくと、降温過程では強誘電相 (24K~19K)

⁴磁化が抑制されていることから Gd $4f$ 磁気モーメントは、Mn $3d$ スピンと逆方向に秩序していると考えられる [33] が、詳しい磁気構造についてはわかっていない。しかし、Mn $3d$ スピンの磁気変調波数 q_{Mn} は、 $1/4$ であることがわかっており [29]、「GK 則の逆効果」と「DM 相互作用の逆効果」どちらのモデルを用いても強誘電性発現を説明することができる。

⁵詳しい磁気構造はわかっていない。強誘電性発現のメカニズムについても「GK 則の逆効果」と「DM 相互作用の逆効果」のどちらになっているかもわかっていない。

が観測されていたが、昇温過程ではこの強誘電相は消失し、 $22\text{K}(T_{A\text{-AFM}})$ で A 型反強磁性常誘電相から不整合正弦波的反強磁性常誘電相へと転移する。このように、昇温過程ではリエントラントな振る舞いは観測されない。

GdMnO_3 の零磁場下における振る舞いをまとめたものを図 4.4 に示す。

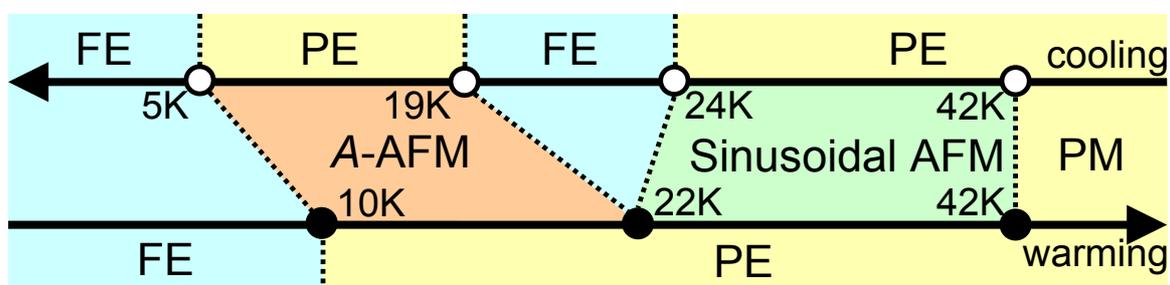


図 4.4: GdMnO_3 の零磁場下における磁性・誘電性の温度依存性。上の矢印が降温過程、下の矢印が昇温過程を、上下に誘電性、中央に磁性を示す。
(PM:常磁性相, PE:常誘電相, AFM:反強磁性相, FE:強誘電相)

以上のように、 GdMnO_3 では、「大きな温度ヒステリシス」と「リエントラント相転移」が観測されている。これらは、 GdMnO_3 特有の現象であり、マルチフェロイック物質の中でもあまり見られていない現象である。このような特性をいかした「外部磁場による相制御」や「メモリ効果」(4.1.2)、「圧力による相制御」(4.1.3) についてそれぞれの節で示す。

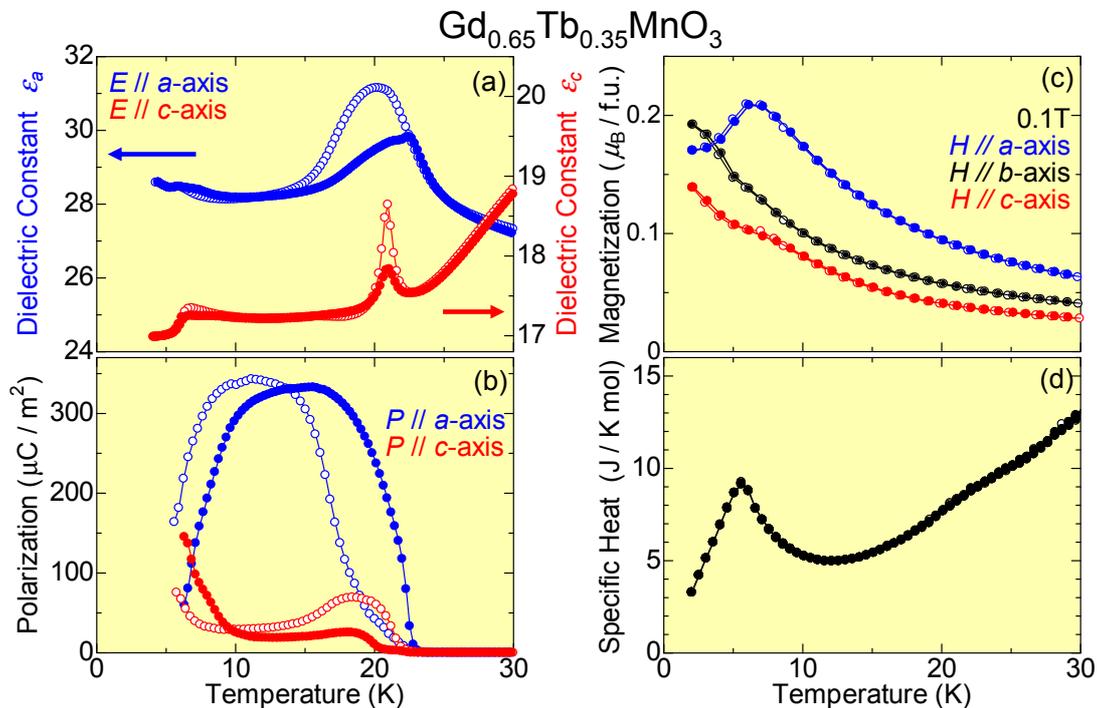
② 2つの強誘電相 ($P \parallel a$ 相と $P \parallel c$ 相)の相境界 ($\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3$)

図 4.5: $\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3$ 結晶の零磁場下における誘電率 (a)、自発電気分極 (b)、磁化 (c)、比熱 (d) の温度依存性。○は降温過程、●は昇温過程を示している。

ここでは、自発電気分極を a 軸方向に持つ強誘電相と c 軸方向に持つ強誘電相の相境界に位置する $\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3$ における物性の詳細について述べる。図 4.5 に $\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3$ の零磁場下での誘電率 (a)、自発電気分極 (b)、磁化⁶(c) 及び比熱 (d) の温度依存性を示す。(b)を見てわかるようにこの物質では、自発電気分極を a 軸方向と c 軸方向に持っている。これは、この物質が2つの相の相境界に位置していることによると考えられる。また、誘電率・自発電気分極には温度ヒステリシスが観測されている。その物性について降温過程・昇温過程を分けてみていく。降温過程では、22K以下で a 軸方向に自発電気分極を持ち、強誘電性を示している。この自発電気分極は、10Kから22Kの間では a 軸方向が支配的であるが、10K以下になると a 軸方向の自発電気分極は抑制されていき、反対に c 軸方向の自発電気分極が立ち上がっていく。同時に a 軸方向の磁化の減少が観測されている。このような自発電気分極の方向の変化は、自発電気分極を a 軸方向に持つ強誘電相と c 軸方向に持つ強誘電相の2つが競合していることで起きていると考えられる。このことから、外部から外部磁場 (4.1.2)、外部圧力 (4.1.3) などの摂動を加えることで大きな物性の変化を引き起こすことが期待できる。これについては、後で述べる。昇温過程でも、温度ヒステリシスを持つので転移温度は上昇しているが降温過程と同じ振る舞いが観測されている。また、自発電気分極を a 軸、 c 軸方向どちらにも持っている領域 (10K~20K) が存在するが、このような状態は RMnO_3 の他の組成では観測されておら

⁶37 ページ脚注 3 参照

ず、この状態が何に起因しているか、2相分離状態ではないものとして、以下に2つの可能性について考えてみる。

モデル1：1方向の自発電気分極

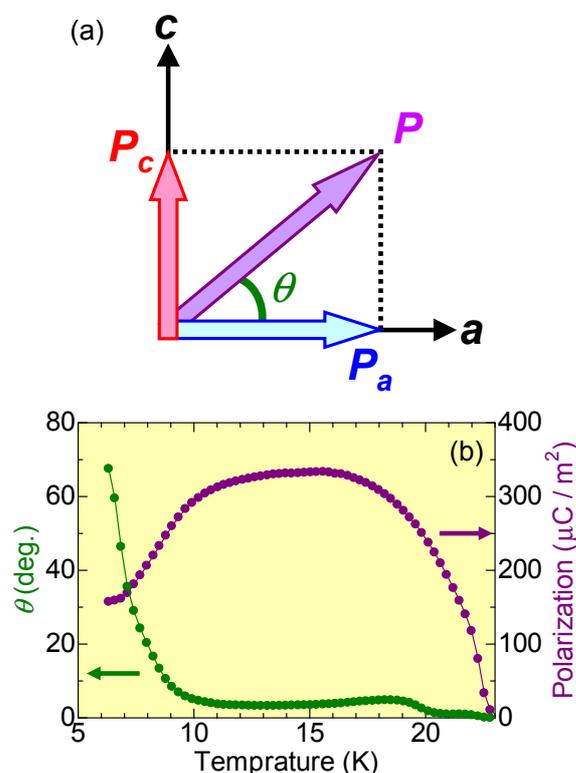


図 4.6: モデル1の模式図 (a)。モデル1による分極の a 軸方向からの傾き (緑) 及び合成自発電気分極の大きさ (紫) の温度依存性 (昇温過程) (b)。

このモデルは、 ac 面内の、ある方向に自発電気分極を持っており、その a 軸方向の成分と c 軸方向の成分をそれぞれ観測しているというものである (図 4.6(a) 参照)。この場合、2方向の自発電気分極の大きさから、もとの自発電気分極の傾き角度を計算から見積もり温度変化に対してプロットしたものを図 4.6(b) に示す。これからわかるように、このモデルでは自発電気分極が温度を上昇させることによって、 c 軸方向から a 軸方向へと回転していることになる。このとき、合成した自発電気分極の振る舞いに不自然な飛びのようなものはみられなかった。このモデルを実証するには、磁気構造や原子変位などを明らかにする必要があると考えられる。自発電気分極を a 軸方向に持つ相における強誘電性発現のメカニズムはわかっていないが、 c 軸方向に持つ相は、スパイラル磁気構造により逆 DM 相互作用を通して強誘電性を発現していることが明らかにされている。これから、このモデルが正しいとすれば a 軸方向に持つ

相もこのメカニズムにより強誘電性が発現しているのではないかという推測ができる。

モデル2：電場による相転移

このモデルは、誘電率、焦電流測定を行うときに印加した電場 (誘電率: AC, 50kV/m、焦電流: DC, 500kV/m) によって相転移が起きたというものである。つまり、 a 軸方向に電場を印加した場合、 a 軸方向に自発電気分極を持つ相が安定化し、逆に c 軸方向に電場を印加した場合、 c 軸方向に自発電気分極を持つ相が安定化するのではないかという推測である。実際に測定を行う場合は、測定方向に電場を印加する必要があるために、測定方向の自発電気分極が安定化する。このため、2方向に自発電気分極が存在するようになる。このモデルの問題点は、このような電場強度によって自発電気分極の方向を変えることができるのかということにある。一般に、電場は磁場など他の外場に比べエネルギースケールが小さく、影響を与えづらいとされている。そのような電場を用いて相転移を起こすことが可能であるか疑問は残るが、この物質は相境界に位置していることから、電場の

ような小さな摂動で相転移が起きても不思議ではない。このモデルを実証するには、電場を印加することによる磁気構造や結晶構造の変化を明らかにする必要があると考えられる。

4.1.2 外部磁場効果

ここでは、外部磁場を用いて相制御を試みた実験の結果について示す。今回、相境界近傍に位置する物質に外部磁場を印加することで相制御を行うことに成功したので、それについて示す。

① Aタイプ反強磁性常誘電相と強誘電相の相境界 (GdMnO_3)

GdMnO_3 における零磁場下での物性については、4.1.1に示した。注目すべき点としては、降温過程においてリエントラントな振る舞いがみられていることと、大きな温度ヒステリシスを持つことがあげられる。ここでは、大きな温度ヒステリシスをうまく制御することで観測されたメモリの挙動について紹介する。

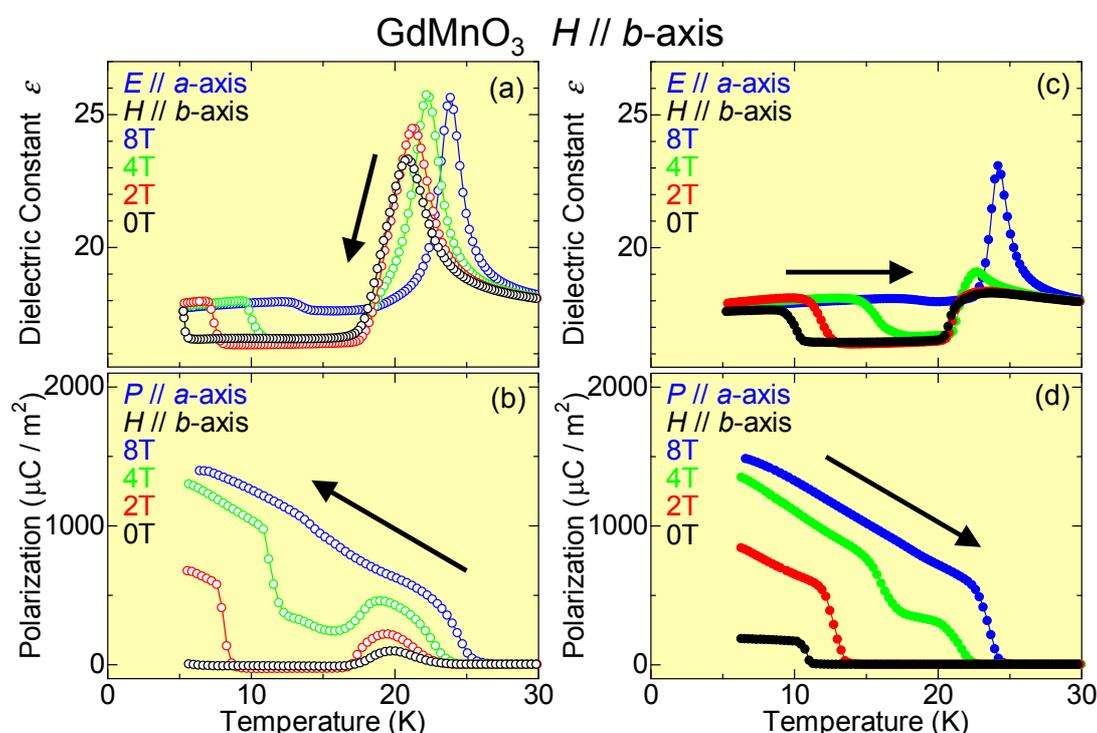


図 4.7: GdMnO_3 の外部磁場下 (b 軸方向に印加) での a 軸方向の誘電率 (a),(c) 及び自発電気分極 (b),(d) の温度依存性 ((a),(b): 降温過程、(c),(d): 昇温過程)

まず、 GdMnO_3 の外部磁場効果について紹介する。図 4.7 に GdMnO_3 の外部磁場下 (b 軸方向に印加) での a 軸方向の誘電率 (a),(c) 及び自発電気分極 (b),(d) の温度依存性を示す ((a),(b): 降温過程、(c),(d): 昇温過程)。これをみてわかるように、磁場を b 軸方向に印加することにより強誘電相 ($\text{FE}(P \parallel a)$) が安定化していることがわかる。また、 $\text{FE}(P \parallel a)$ には、低温でみられる $\text{Gd } 4f$ モーメントの秩序に起因する相と 20K 以上の温度で転移する相の 2 種類の相があることがわかる (図 4.4 参照)。どちらの強誘電相も b 軸方向に磁場を印加することで転移温度が上昇していることが確認できる。ここで、 4T の磁場を印加

したときの振る舞い(図 4.7 緑色のグラフ)に注目する。降温過程をみると、24K 付近で強誘電転移した後、18K 付近から自発電気分極が抑制されていく。この振る舞いは、転移温度は変わっているが図 4.2 でみた零磁場下での振る舞いと同じになっている。しかし、零磁場ではその後自発電気分極が消えているのに対し、4T の磁場下では自発電気分極が消えずに残っている(図 4.7 緑色のグラフ参照)。このときの 0T と 4T の誘電率の振る舞いを比べると(18K~10K の間では)変化はみられない。このことから、A タイプ反強磁性を示していると考えられる。しかし、磁場を b 軸方向に印加しながら c 軸方向の磁化を測定することが困難であることから断定することはできない。このように 4T の磁場下では自発電気分極を持っているにもかかわらず、A タイプ反強磁性常誘電性的振る舞いが観測されている(17K~13K)。ここでは、A タイプ反強磁性常誘電相と強誘電相が混ざり合っていると考えられるが、その詳細についてはわからない。その状態を予想すると「2つの相が混在している状態」や「2つの性質を併せ持った新しい状態⁷」などが考えられる。このような状態は、外部静水圧を印加したときにも観測されている⁸。この状態では、強磁性⁹と強誘電性を同時に示していることから CoCr_2O_4 のような「磁場誘起自発電気分極反転」など特殊な効果が期待できる。つまり、 GdMnO_3 において強磁性(c 軸方向)と強誘電性(a 軸方向)が同時に現れている領域で、その磁化を反転させることにより自発電気分極を反転できると考えられる。しかし、 b 軸方向に磁場を印加したまま、 c 軸方向の磁化を制御する(c 軸方向に磁場を印加する)ことが困難であるために GdMnO_3 では「磁場誘起自発電気分極反転」のような効果は観測されていない。

図 4.8 に磁場を b 軸方向に印加したときの電気磁気相図を示す。

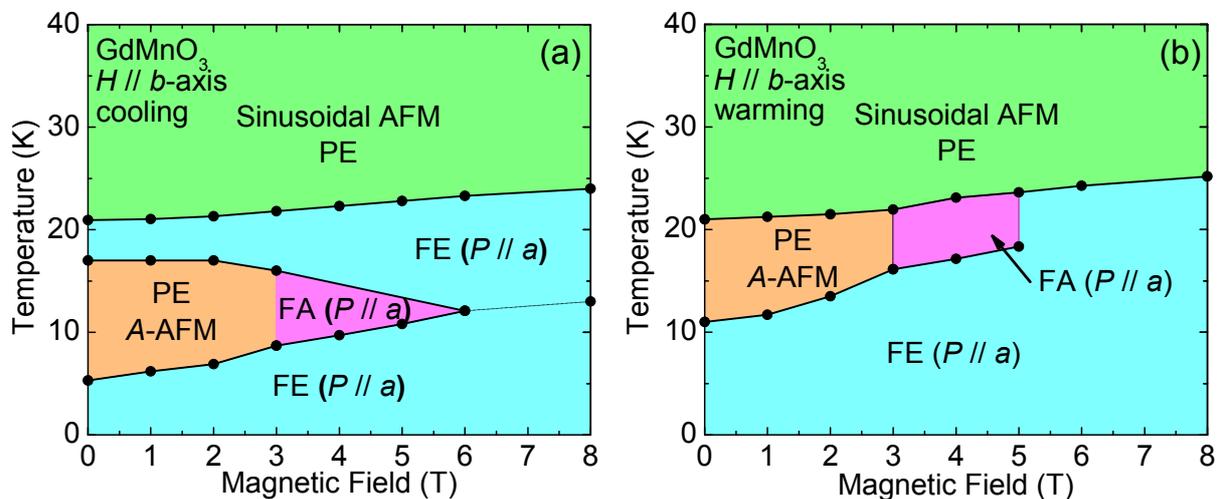


図 4.8: GdMnO_3 の外部磁場下 (b 軸方向に印加) での電気磁気相図 ((a) 降温過程、(b) 昇温過程), FA : A タイプ反強磁性常誘電相 + 強誘電相 ($P \parallel a$)

低温の $\text{FE}(P \parallel a)$ に注目すると、大きな温度ヒステリシスがあり、その温度ヒステリシスが磁場の増加に伴って、高温側にシフトしていることがわかる。また、この領域で

⁷例えば、2.3.3 で示した CoCr_2O_4 にみられるようなコニカル磁気構造など。

⁸外部静水圧効果については、4.1.3 で詳しく述べる。

⁹ RMnO_3 の A タイプ反強磁性相では、 c 軸方向にスピンの傾いていることにより、 c 軸方向に強磁性成分を持つ。

は強誘電転移に伴い誘電率が一次転移的に飛びがみられる (図 4.7 参照)。零磁場下での誘電率・自発電気分極・磁化の振る舞い (図 4.2, 図 4.3) から、誘電率の大きなとき ($\epsilon \simeq 18$) は強誘電性、小さなとき ($\epsilon \simeq 16.5$) は A タイプ反強磁性常誘電性を示していることがわかる。

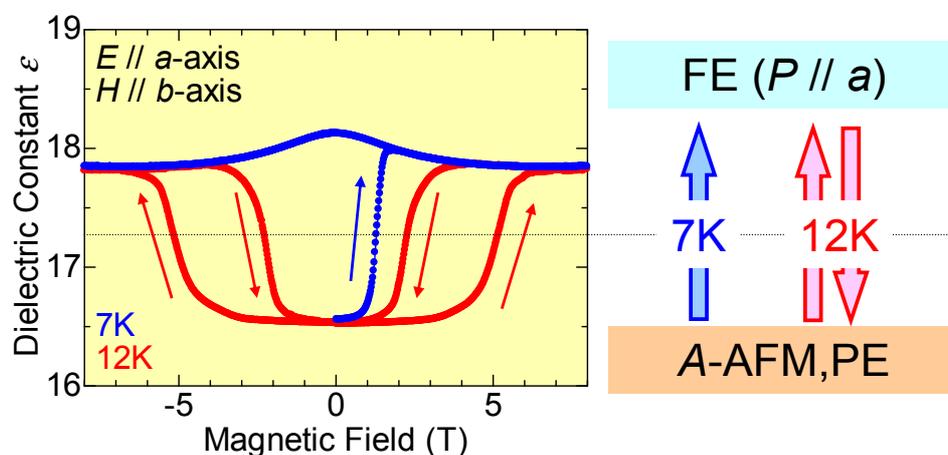


図 4.9: GdMnO₃ の外部磁場下 (b 軸方向に印加) での誘電率の磁場依存性

図 4.9 に GdMnO₃ の誘電率の磁場依存性 (b 軸方向に磁場を印加) を示す。0T→8T→−8T→0Tの順で磁場を変化させたときの誘電率を測定している。12K では磁場を印加していくことで5T付近で誘電率が急激に増大している。先ほど述べたように誘電率の大きなとき ($\epsilon \simeq 18$) は強誘電性を示すことから A タイプ反強磁性常誘電相から強誘電相へと転移していることがわかる。印加磁場を減少させていったときは、2T付近で強誘電相から A タイプ反強磁性常誘電相へと転移している。一方、7K では磁場を印加していくと1T付近で強誘電転移し、以降磁場を取り除いた状態でも強誘電状態を保ち続けている。

これを相図にまとめたものが図 4.10 である¹⁰。12K では、磁場を印加していくと5T付近で相境界を横切り強誘電性を示すようになる ((a) 上の矢印)。その後、8T から印加磁場を小さくしていくと2T付近で再び相境界を横切り A タイプ反強磁性常誘電相へと転移する ((b) 上の矢印)。それに対し、7K では磁場を印加して印加していくと1T付近で強誘電相へと転移する ((b) 下の矢印)。この振る舞いは12K のときと同じなのだが、8T から印加磁場を小さくしていくときには相境界を横切らず、強誘電性を示したままとなっている。これは、7K がヒステリシスの内部に位置するため、強誘電状態からは相境界を横切ることができずに A タイプ反強磁性常誘電相に戻ることができないためである。

この振る舞いは、温度や磁場を制御することで2つの状態 (強誘電状態 (FE($P \parallel a$)) と常誘電状態 (A-AFM, PE)) を可逆的に行き来することができると共に、7K での振る舞いのように磁場を取り去った後でも磁場によって相転移した状態を永続的に保持できるということからメモリの挙動と呼ぶことにする。実際に、強誘電状態と常誘電状態をそれぞれ「on」「off」とすることでメモリとして機能させることができると考えられる。メモリの挙動は、GdMnO₃ における強誘電転移が温度・磁場に対して大きなヒステリシスを持つために起きる現象であり、他の磁性強誘電体ではみられない現象である。この大きなヒス

¹⁰ 図 4.10 は、図 4.8 と同じものであるが、ここでは低温領域の温度ヒステリシスに注目しているため、他の相を省略している。また、一定磁場下での温度スキャンによる結果から転移温度を見積もっている。

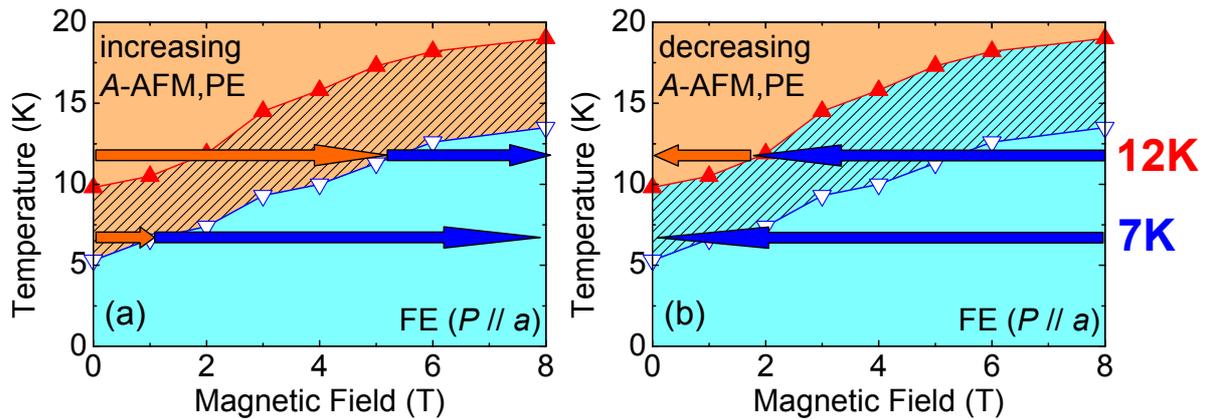


図 4.10: GdMnO_3 の外部磁場下 (b 軸方向に印加) での電気磁気相図 ((a) 磁場増加過程, (b) 磁場減少過程)

テリシスが GdMnO_3 における磁性強誘電相の一つの特徴といえる。

② 2つの強誘電相 ($P \parallel a$ 相と $P \parallel c$ 相) の相境界 ($\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3$)

$\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3$ では、先に述べたように2つの強誘電相 ($\text{FE}(P \parallel a)$ と $\text{FE}(P \parallel c)$) の相境界に位置している (4.1.1 参照)。外部磁場下での振る舞いは他の組成とは大きく異なっており、 $\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3$ 特有の奇妙な現象が観測されているので、ここではそれについて述べる。

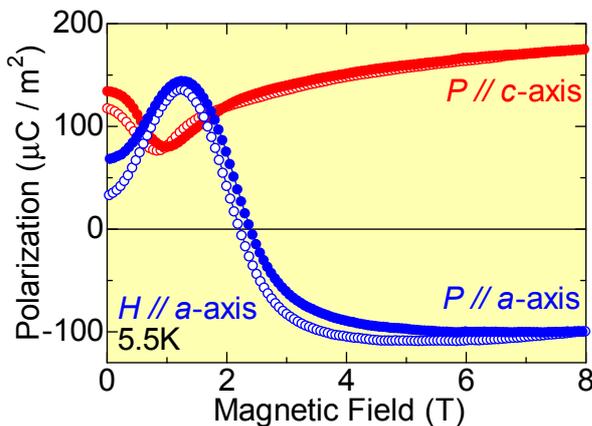


図 4.11: $\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3$ の外部磁場下 (a 軸方向に印加) での自発電気分極の磁場依存性 (● 磁場増加過程, ○ 磁場減少過程)

図 4.11 は、 $\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3$ の外部磁場を a 軸方向に印加したときの自発電気分極の磁場依存性を示す。 a 軸方向、 c 軸方向どちらの自発電気分極も 1T 付近に変曲点を持つことがわかる。 a 軸方向の自発電気分極の振る舞いに注目すると、磁場を印加していくことで大きさが負になっていることがわかる。これは、磁場により自発電気分極の方向が反転したものと考えられる。このような磁場による自発電気分極の反転は、 CoCr_2O_4 [9](2.3.3 参照) や TbMn_2O_5 [19] で観測されているが、 RMnO_3 では報告されていない。今回観測された磁場誘起自発電気分極反転は、

この組成が相境界に位置し2つの強誘電相 ($\text{FE}(P \parallel a)$ と $\text{FE}(P \parallel c)$) が競合していることに起因していると考えられるが、詳しいメカニズムについてはわかっていない。

4.1.3 外部静水圧効果

ここでは、外部静水圧を用いて相制御を試みた実験の結果について示す。 R サイト置換による化学的圧力の制御では化学置換に起因する局所的歪み (ランダムネス) の効果が入ってきてしまうが、外部静水圧を用いることで、ランダムネスの効果を入れずにクリーンな相制御が可能である。今回、相境界近傍に位置する物質に外部圧力を印加することで強誘電性を発現させることに成功したので、それについて示す。

① A タイプ反強磁性常誘電相と強誘電相の相境界 (GdMnO_3)

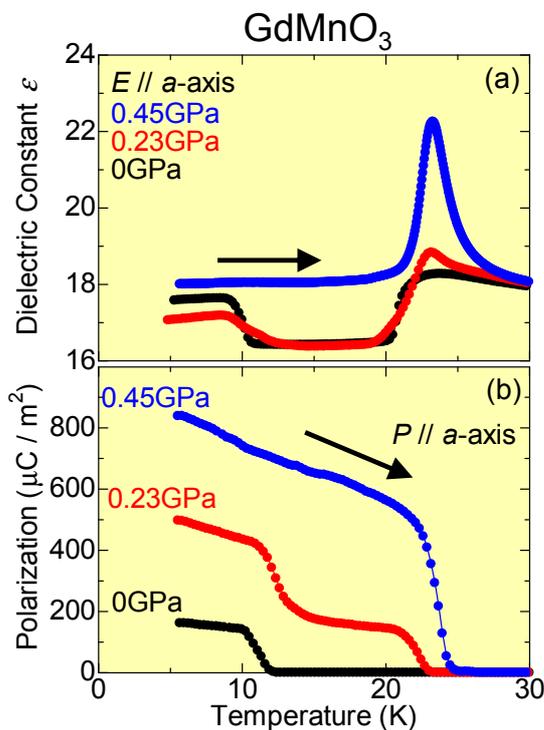


図 4.12: GdMnO_3 の外部圧力下での a 軸方向の誘電率 (a) 及び自発電気分極 (b) の温度依存性 (昇温過程)

図 4.12 に GdMnO_3 の外部静水圧下での a 軸方向誘電率 (a) 及び自発電気分極 (b) の温度依存性 (昇温過程) を示す。外部圧力を印加することで転移温度が上昇しており、自発電気分極が誘起されていることがわかる。このように外部圧力により強誘電性が発現することは珍しい。また、0.23 GPa では b 軸方向に外部磁場を印加したときと同じように (図 4.7 参照)、 A タイプ反強磁性と強誘電性が混ざり合っていると考えられる振る舞いが観測されている。 b 軸方向に外部磁場を印加している状態では、その c 軸方向の強磁性成分を制御することが困難であったため、 CoCr_2O_4 のような「磁場誘起自発電気分極反転」を観測することができなかった。しかし、外部圧力によって 2 つの相が混ざり合った状態を作り出したことで、さらに外部磁場で c 軸方向の強磁性成分を制御することは可能であるため、「磁場誘起自発電気分極反転」を起こすことが期待

できる。磁場を印加して測定を行う場合、その磁場印加方向は測定プローブに対して一意に決まっているので、試料を回転させ磁場を印加したい方向に固定する必要がある。圧力印加に用いたクランプセルの中で試料を決められた方向に固定することが難しく、そのような効果はまだ観測されていない。今後は、圧力+磁場制御や外部圧力下での磁化測定を行うことで、2 つの相が混ざり合った状態の解明を目指す。

4.1.4 まとめ ($RMnO_3$ 結晶における電気磁気特性)

$RMnO_3$ における磁性強誘電相発現のメカニズムの解明を目指すと共に、化学圧力・外部磁場・外部圧力を制御することで磁性強誘電相の制御を行った。

化学圧力制御

R イオンを変化させることで斜方晶歪の大きさを制御し、様々な相が現れることがわかった。斜方晶歪を大きくしていくことで電気磁気相が A タイプ反強磁性常誘電相 (A -AFM,PE) \Rightarrow 自発電気分極を a 軸方向に持つ強誘電相 ($FE(P \parallel a)$) \Rightarrow 自発電気分極を c 軸方向に持つスパイラル反強磁性強誘電相 (Spiral AFM, $FE(P \parallel c)$) と変化していく。相境界が $GdMnO_3$ (A -AFM,PE と $FE(P \parallel a)$) と $Gd_{0.65}Tb_{0.35}MnO_3$ ($FE(P \parallel a)$ と Spiral AFM, $FE(P \parallel c)$) に位置していることがわかったので、この2つの組成に外部磁場・外部圧力を印加して相制御を試みた。

外部磁場制御

$GdMnO_3$ に対して b 軸方向に磁場を印加したときにメモリの挙動を観測することができた。これは、温度や磁場を制御することで2つの状態 (強誘電状態 ($FE(P \parallel a)$) と常誘電状態 (A -AFM,PE)) を可逆的に行き来することができると共に、外場を取り除いた状態でも磁場によって相転移した状態状態を永続的に保持することもできる。そこで、強誘電状態と常誘電状態をそれぞれを「on」「off」とすることでメモリとして機能させることができると考えられる。また、相反するはずの A タイプ反強磁性と強誘電相が混ざり合った相 ($FA(P \parallel a)$) が現れた。この相については、磁気構造などより深く研究していく必要がある。

$Gd_{0.65}Tb_{0.35}MnO_3$ に対し a 軸方向に磁場を印加したとき、磁場誘起自発電気分極反転が観測された。 $RMnO_3$ において、このような効果が観測されたのは初めてである。これは、 $Gd_{0.65}Tb_{0.35}MnO_3$ が2つの強誘電相 ($FE(P \parallel a)$ と Spiral AFM, $FE(P \parallel c)$) の相境界に位置しており、2相が競合していることに起因していると考えられる。

外部圧力制御

$GdMnO_3$ に外部から静水圧を印加することで A タイプ反強磁性常誘電相から強誘電相へと転移させることができた。外部磁場のときと同様に、 A タイプ反強磁性と強誘電相が混ざり合った相 ($FA(P \parallel a)$) が現れた。この相を磁場によって制御することで $GdMnO_3$ においても自発電気分極の反転が観測されるのではないかと考えられる。

4.2 低次元 Co 酸化物結晶における電気磁気特性

ここでは、新規磁性強誘電体の探索を目的に行った「低次元 Co 酸化物結晶における電気磁気特性」の研究成果について述べる。

2.2 で示したように、スパイラル磁気構造を持つ物質では、同時に強誘電性も併せ持つことがわかってきている。先に述べた $R\text{MnO}_3$ でも、自発電気分極を c 軸方向に持つ相ではスパイラル磁気構造が強誘電性を誘起していることが確認されている [27, 28]。そこで今回は、スパイラル磁気構造が報告されている物質に注目し、その電気磁気特性について研究を行った。通常スパイラル磁気構造を発現させるには、何らかの磁気フラストレーションが必要となる。そこで、低次元構造特有のフラストレートした磁気構造に着目し、巨大電気磁気効果を示す新しい磁性強誘電体の探索を目的に研究を行った。

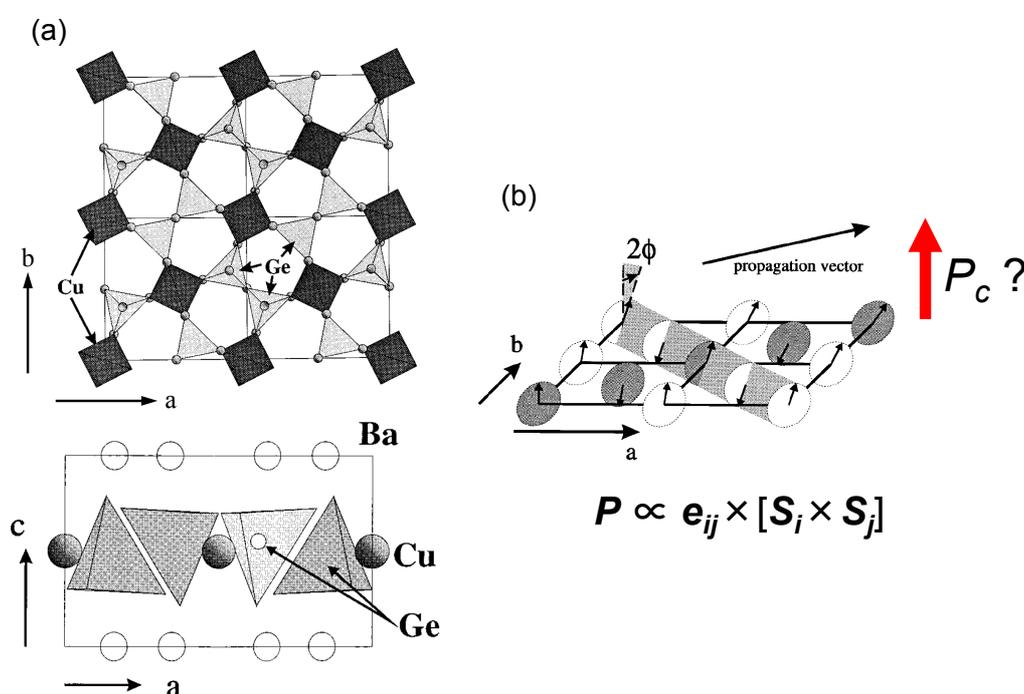


図 4.13: $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ の結晶構造 (a) とスパイラル磁気構造 (b) [34]。 (b) の赤矢印は予想される自発電気分極の方向を示す。

今回注目した $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ 結晶は、3.26K 以下でスパイラル磁気構造を持つことが報告されている [34]。その結晶構造は、 CuO_4 四面体と GeO_4 四面体が頂点の O^{2-} を介し 2 次元的につながっている構造をしている (図 4.13(a) 参照)。この Cu^{2+} のスピンの図 4.13(b) のようなスパイラル磁気構造を示す。したがって、このスパイラル磁気構造が逆 DM 相互作用を介し、強誘電性を誘起することが予想される。しかし、その転移温度が 3.26K と非常に低い。本研究では転移温度の上昇を狙い Cu^{2+} ($S=\frac{1}{2}$) を Co^{2+} ($S=\frac{3}{2}$) へと置換した $A_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ ($A=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)¹¹ と A^{2+} に対する磁性イオン Co^{2+} の割合を増やした $A\text{Co}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($A=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)¹¹ の電気磁気測定を行った。

¹¹Ge を用いた系での報告は少なく、結晶構造の決定など困難な点が多いので、比較的報告例の多い Si を用いた系で実験を行った。

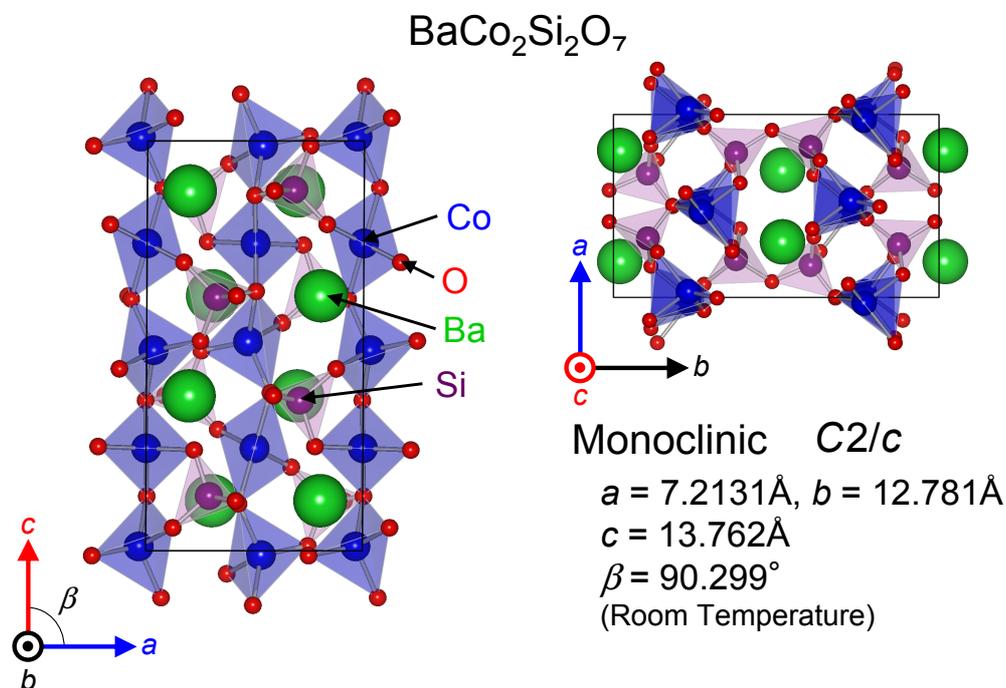
4.2.1 $\text{ACo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ① $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 

図 4.14: $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の結晶構造。黒い線に囲われた領域がユニットセルに対応する。

室温で X 線結晶構造解析を行った¹²結果、 $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ は図 4.14 のように CoO_4 四面体が角共有し、 c 軸方向に 1 次的につながった結晶構造を持つことがわかった。 $C2/c$ という空間群の対称性から室温では、空間反転対称を破っておらず自発電気分極を持っていないことがわかる。磁性を担う Co^{2+} イオンが O^{2-} イオンを介し 1 次的につながっていること、最近接磁性イオン (Co^{2+}) 間距離 (c 軸方向: 1 次元鎖内での距離) と第二近接イオン間距離 (a 軸方向: 1 次元鎖同士の距離) にあまり差がないことなどから、この物質では磁気フラストレーションが存在する可能性が示唆される。本研究では、FZ 法により良質な単結晶を得ることに成功した。この単結晶を用い、結晶軸に沿って切り出した後、物性測定を行った。

ここからは、 $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の物性について詳しく示していく。

図 4.15 に $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ における磁化 (a) 及び逆帯磁率 (b) の温度依存性を示す。これより、大きな磁気異方性がみられた。また、21K でスピンキャント反強磁性転移し、磁化の立ち上がりが見られる。逆帯磁率の温度依存性のグラフの外挿からワイス温度を求めると、 c 軸に平行な方向の磁化から求めたときは、約 -20K と転移温度 21K とほぼ同じ大きさになっているのに対し、 c 軸に垂直方向の磁化から見積もったワイス温度は約 -74K と転移温度 21K に対し、大きく異なっている。このことから、この物質では大きな磁気フラストレーション持ち、それにより反強磁性秩序が抑制されていることがわかる。

¹² [35] を参考にした。

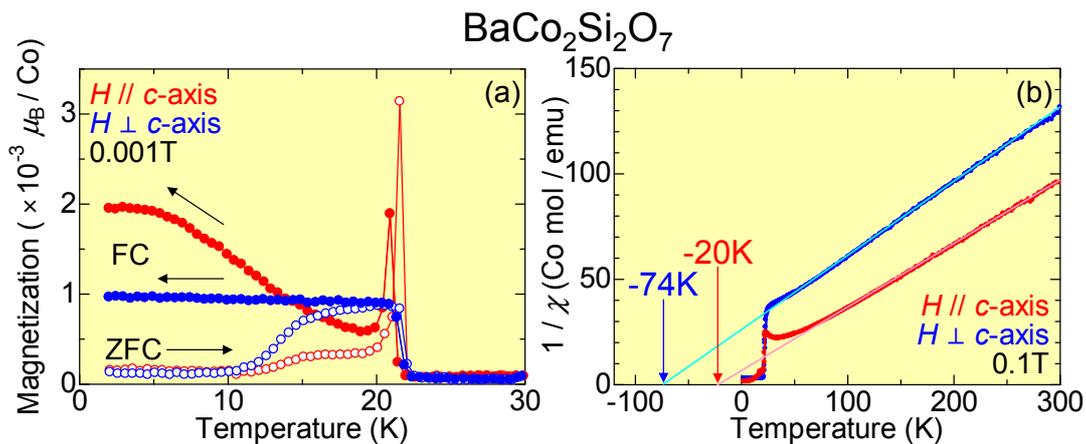


図 4.15: BaCo₂Si₂O₇ における磁化 (a) 及び逆帯磁率 (b) の温度依存性 ((a) : ○ZFC, ●FC)

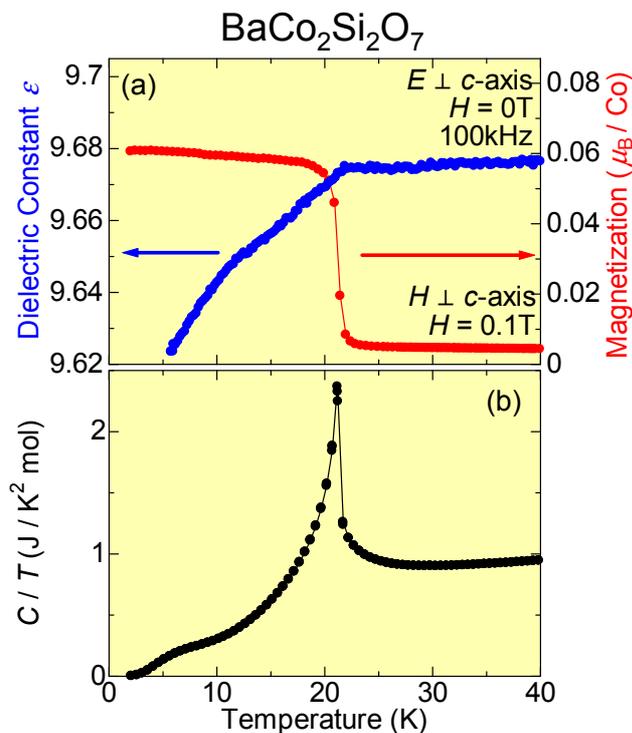


図 4.16: BaCo₂Si₂O₇ における誘電率 (青)・磁化 (赤)(a) 及び比熱 (C/T)(b) の温度依存性

式が BaCo₂Si₂O₇ にも適応できるか中性子回折実験から磁気構造を求めるなどして、より詳しく解析していく必要がある。

誘電率が磁気転移温度で変化していることから磁性と誘電性に相関があることが示唆されているので、磁場による誘電率の変化 (マグネトキャパシタンス) を測定した。図 4.17 は、誘電率の磁場依存性 (a) 及び磁場下での誘電率の温度依存性 (b) を示す。その結果、5.5K, 8T で 0.2% 以上のマグネトキャパシタンスが観測された。マグネトキャパシタンス

図 4.16 は、BaCo₂Si₂O₇ における誘電率・磁化 (a) 及び比熱 (b) の温度依存性を示す。(a) をみてわかるようにスピンキャント反強磁性転移すると共に (磁化の立ち上がりに伴って) 誘電率が減少していることがわかる。磁気転移と同時に誘電率も変化していることから、この物質は磁性と誘電性に相関を持っているということが示唆される。磁化の立ち上がりに伴って誘電率が減少するという振る舞いは、強磁性体 SeCuO₃ [36] などでも観測されている。SeCuO₃ では、

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{1 + 2\varepsilon_0 I(T)} \quad (4.1)$$

$$I(T) = \sum_q g(q) \langle M_q M_{-q} \rangle (T) \quad (4.2)$$

という式で説明されている。 $\langle M_q M_{-q} \rangle$ は、ある瞬間のスピン・スピン間の相関を表す量である。これが変化することで、誘電率が変化していると考えられる。この

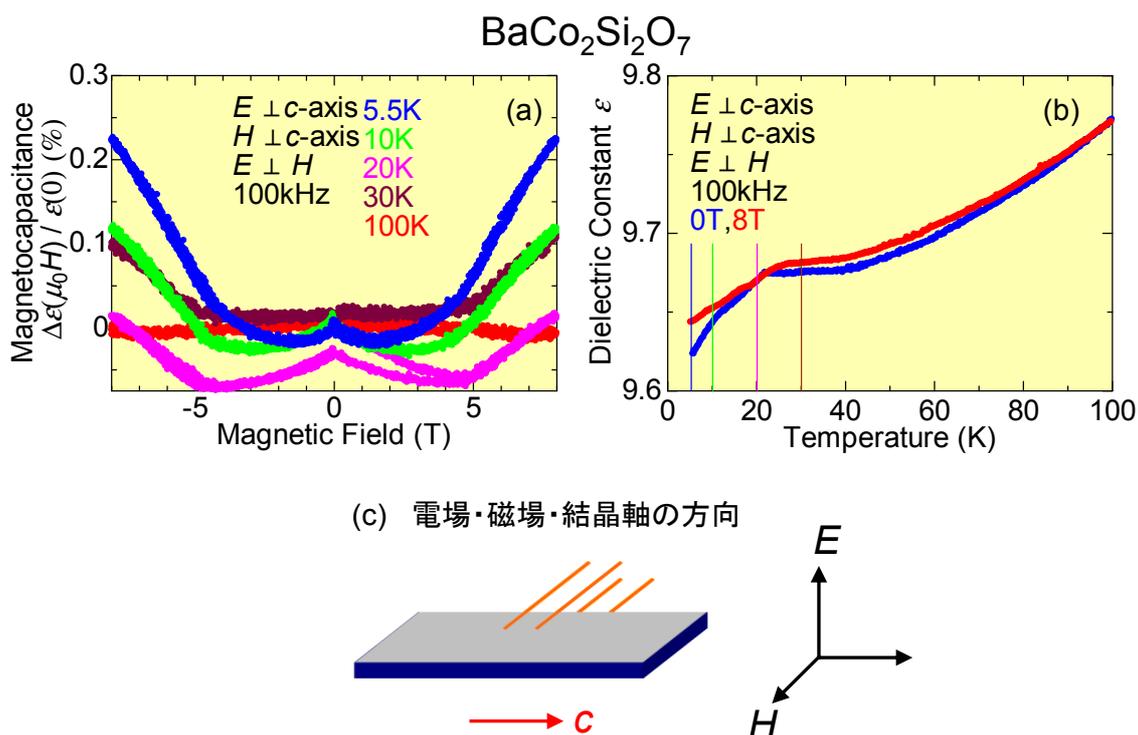


図 4.17: $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ における誘電率の磁場依存性 (a) 及び磁場下での誘電率の温度依存性 (0T, 8T) (b)。 (c) は測定時の結晶軸に対する電場・磁場の方向を示している。

が大きい物質と知られている BiMnO_3 が 0.4% 程度なので、今回 $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ において観測されたマグネトキャパシタンスは比較的大きいと言える¹³。

このように、 $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ が磁性と誘電性に相関を持つことはわかった。しかし、焦電流測定を行い自発電気分極を見積もったところ、零磁場・磁場下において本研究では自発電気分極を観測することはできなかった。このことから、 $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ は強誘電体ではない。

$\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ が磁性と誘電性に相関を持つことから、 $\text{CaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ や $\text{SrCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ についても電気磁気特性測定を行いたいと考えたが、良質な単結晶を得ることができなかった¹⁴。

¹³ DyMnO_3 において 500% 以上のマグネトキャパシタンスが観測されている [37] が、これは磁場誘起の強誘電転移に起因するものである。強誘電性を磁場によって制御することができる磁性強誘電体 (磁気構造によって強誘電性が発現している物質) では非常に大きなマグネトキャパシタンスが観測できる。磁性強誘電体以外の物質では、0.4% 程度でもかなり大きいといえる。

¹⁴これまでに報告された例もない。

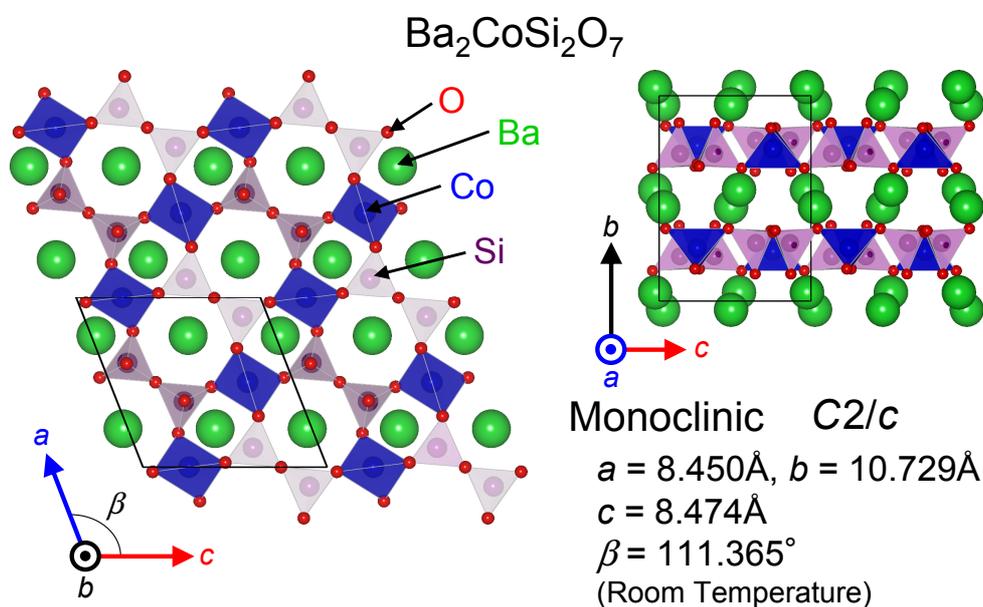
4.2.2 $A_2CoSi_2O_7$ ① $Ba_2CoSi_2O_7$ 

図 4.18: $Ba_2CoSi_2O_7$ の結晶構造。黒い線に囲われた領域がユニットセルに対応する。

室温で X 線結晶構造解析を行った¹⁵結果、 $Ba_2CoSi_2O_7$ は、図 4.18 のように CoO_4 四面体と SiO_4 四面体が角共有し、2 次的に配列した結晶構造を持つことがわかった。この結晶構造は、スパイラル反強磁性を示す $Ba_2CuGe_2O_7$ と類似している。 $C2/c$ という空間群の対称性から室温では、空間反転対称を破っておらず自発電気分極を持っていないことがわかる。本研究では、FZ 法により良質な単結晶を得ることに成功した。この単結晶を用い、結晶軸に沿って切り出した後、物性測定を行った。

¹⁵ [35] を参考にした。

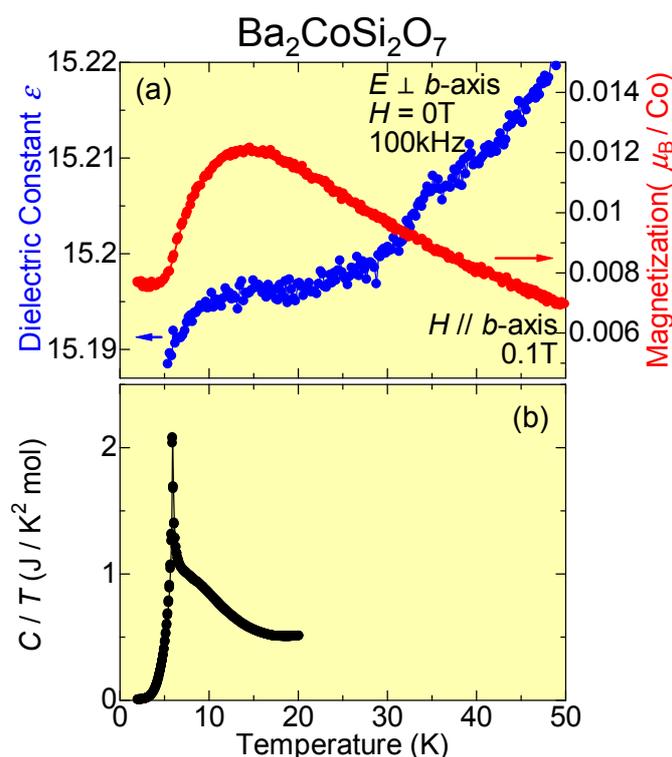


図 4.19: Ba₂CoSi₂O₇ における誘電率 (青)・磁化 (赤)(a) 及び比熱 (C/T)(b) の温度依存性

図 4.19 は、Ba₂CoSi₂O₇ における誘電率・磁化 (a) 及び比熱 (b) の温度依存性を示す。まず、磁化の振る舞いについてみていくと、15K 以上の温度領域では、常磁性的振る舞いを示している。15K 付近から磁化の減少がみられ、同時に比熱にも異常が観測されている。5K 以下で、磁化は温度に対し一定の値を示すようになる。5K 付近で比熱に発散的なピークが観測されていることから、ここでは何らかの磁気秩序が形成されていると考えられる。このような磁化の変化と呼応するように誘電率の変化が観測されている。このことから、磁性と誘電性に相関があると考えられる。これは、マグネトキャパシタンスが観測された (図 4.20 参照) ことからわかる。このように磁性と誘電性が相関を持っていることから、Ba₂CoSi₂O₇ は新規の磁性強誘電体として期待されるが、焦電流測定を行った結果、自発電気分極は観測されなかったため、強誘電体ではない。

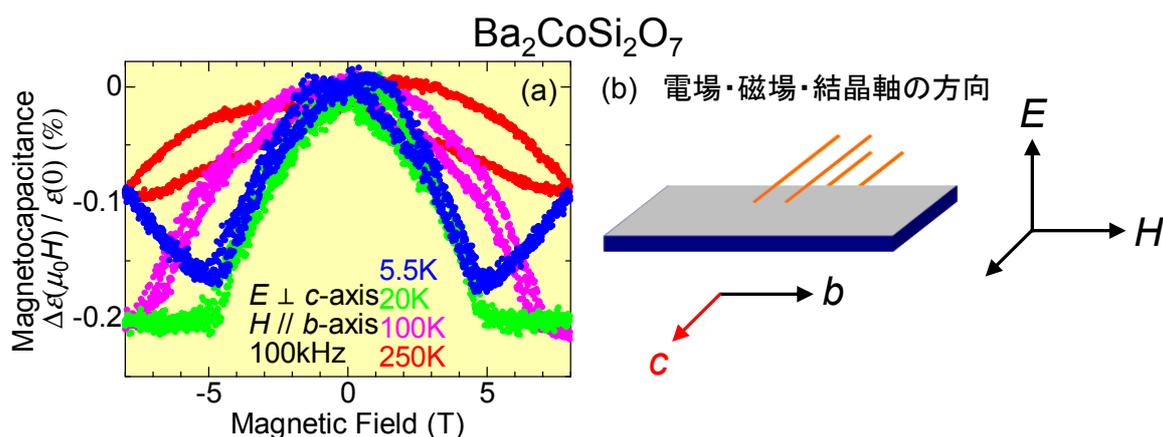


図 4.20: Ba₂CoSi₂O₇ における誘電率の磁場依存性 (a)。 (b) は測定時の結晶軸に対する電場・磁場の方向を示している。

Ba₂CoSi₂O₇ では、強誘電性が観測されなかったため磁性強誘電相の発現を目指し、Ba²⁺ を Ca²⁺ で置換した「Ca₂CoSi₂O₇」を作製し、その電気磁気特性を調べた。次に、その結果について示していく。

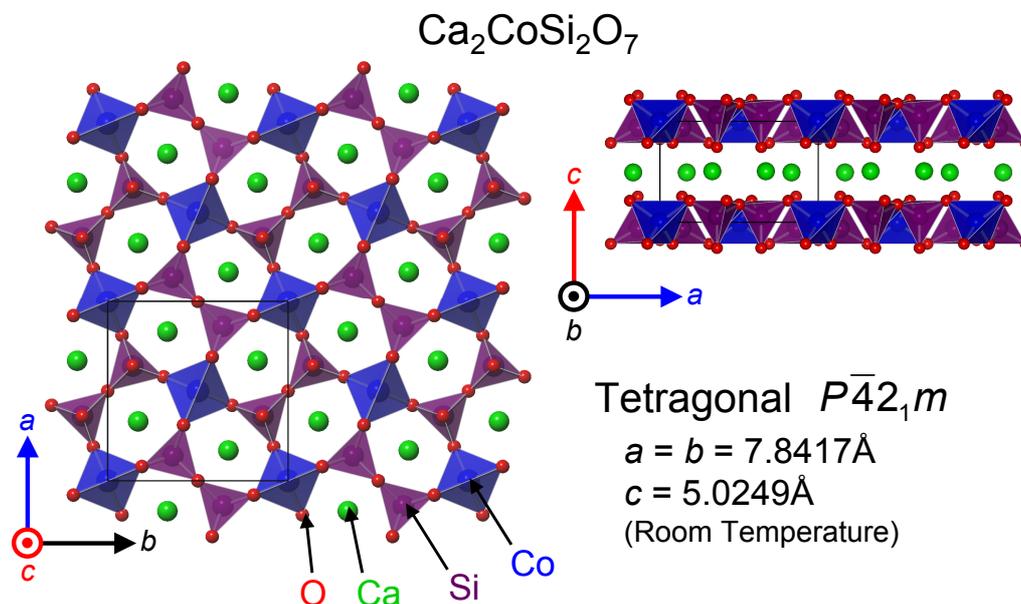
② $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 

図 4.21: $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の結晶構造。黒い線で囲われた領域がユニットセルに対応する。

室温で X 線結晶構造解析を行った¹⁶結果、 $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ は、図 4.21 のように CoO_4 四面体と SiO_4 四面体が角共有し、2 次的に配列した結晶構造を持つ。この結晶構造は、スパイラル反強磁性を示す $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ や先ほど示した $\text{Ba}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ とよく似た構造となっている。、 $P\bar{4}2_1m$ という空間群の対称性から室温では、空間反転対称を破っておらず自発電気分極を持っていないことがわかる。本研究では、FZ 法により良質な単結晶を得ることに成功した。この単結晶を用い、結晶軸に沿って切り出した後、物性測定を行った。

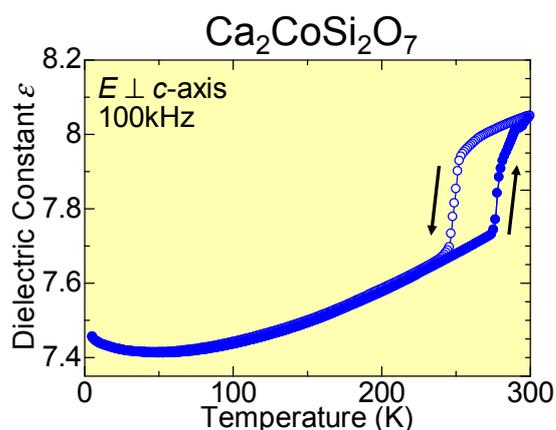


図 4.22: $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における誘電率の温度依存性。○は降温過程、●は昇温過程を示している。

図 4.22 に $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における誘電率の温度依存性を示す。250K(降温過程), 270K(昇温過程) に大きな温度ヒステリシスを伴った誘電率の変化がみられる。この温度では、結晶格子のモジュレーションの Incommensurate-Commensurate 転移が報告されている [39] ことから、その影響がみられていると考えられる。この転移温度以下で温度を下げていくと、誘電率は緩やかに減少していく。しかし、50K 付近で変曲点を持ち、緩やかに増加している。零磁場下で焦電流測定を行った結果、自発電気分極は持っていないことがわかった。

¹⁶ [38] を参考にした。

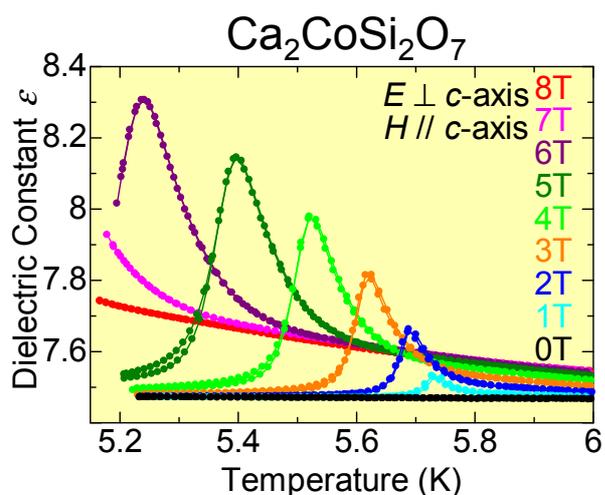


図 4.23: $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における誘電率の温度依存性

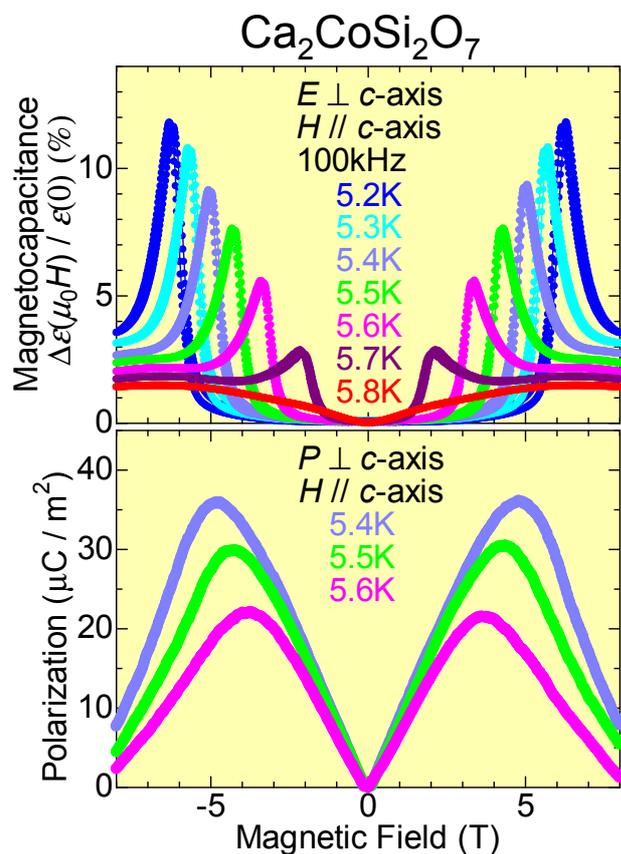


図 4.24: $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における誘電率 (a) 及び自発電気分極の磁場依存性 (b)

図 4.23 は誘電率の温度依存性を示す。磁場を印加すると 5.75K 付近から誘電率にピークが現れる。印加磁場を大きくしていくとこのピークは大きくなり、低温にシフトしていく。図 4.24 は $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における誘電率 (a) 及び自発電気分極 (b) の磁場依存性を示す。5.7K 以下の温度で磁場変化に対し、温度変化のときと同様に誘電率に発散的なピークが観測されている。このときのマグネトキャパシタンスの大きさは最大 12% 以上 (5.2K, 6.5T) と非常に大きくなっている。自発電気分極は磁場を印加していくことで大きくなっていくが、誘電率にピークを持つ磁場以上では減少していく振る舞いが観測された。その大きさは $35\mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度とそれほど大きくはない¹⁷。これまで発見されている磁性強誘電体とは違い、 $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の磁場中での自発電気分極はポーリング電場を反転しても反転しなかった。「ポーリング電場を反転したときに、自発電気分極も反転する」というのが強誘電性の定義であるため、 $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ は「磁性強誘電体」ではなく「磁性焦電体¹⁸」と呼ぶことができる。このような「磁場による焦電性の発現」は、これまで報告されておらず、新しい現象であるといえる。しかし、この現象は現在のところ不明な点が多い。いくつか例を挙げると、①「自発電気分極が電場の影響を受けない(ポーリング電場の方向や大きさによらず(ポーリング電場がなくても)、一定の方向に一定の大きさ分極する)」②「何によって自発電気分極の方向が決定されるのか?」③「どのようなメカニズムで発現しているのか?」などがある。今後、ストレインゲージを用いた磁歪測定などを行うことによる詳しい現象の解析が必要といえる。

¹⁷以下に、代表的な磁性強誘電体の自発電気分極の大きさを示す。 $\text{TbMnO}_3 \simeq 800\mu\text{C}/\text{m}^2$ [1], $\text{CoCr}_2\text{O}_4 \simeq 2\mu\text{C}/\text{m}^2$ [9], $\text{MnWO}_4 \simeq 50\mu\text{C}/\text{m}^2$ [20], $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} \simeq 150\mu\text{C}/\text{m}^2$ [10]

¹⁸焦電性を示すもの(自発電気分極を持つもの)を焦電体と呼び、その中でもポーリング電場の反転によって自発電気分極の方向が反転するものを強誘電体と呼ぶ。

4.2.3 まとめ (低次元 Co 酸化物結晶における電気磁気特性)

低次元構造特有のフラストレートした磁気構造に注目し、巨大電気磁気効果を示す新しい磁性強誘電体の探索を目的に研究を行った。

実際には以下の3つの新しい低次元 Co 酸化物結晶について良質な単結晶を作製し、誘電率・自発電気分極・磁化・比熱の測定を行った。

BaCo₂Si₂O₇

結晶構造は、CoO₄四面体が角共有し1次元的につながっている。

21K 付近で反強磁性転移し、21K 以下ではキャント反強磁性を示す。この磁化の立ち上がりに伴い、誘電率の減少が観測されている。また、磁場を印加することで誘電率に変化(マグネトキャパシタンス:5.5K,8T のとき 0.2%) が観測された。これらのことから、磁性と誘電性に相関があることが示唆される。しかし、焦電流測定の結果から自発電気分極は観測されず、磁性強誘電相は発現しなかった。

Ba₂CoSi₂O₇

結晶構造は、CoO₄四面体と SiO₄四面体が角共有し2次元的につながっている。

15K 付近から磁化の減少がみられ、5K 付近で磁気転移が観測された。これに伴い誘電率にも変化がみられた。また、磁場を印加することで誘電率に変化(マグネトキャパシタンス:5.5K,8T のとき 0.2%) が観測された。これらのことから、磁性と誘電性に相関があることが示唆される。しかし、焦電流測定の結果から自発電気分極は観測されず、磁性強誘電相は発現しなかった。

Ca₂CoSi₂O₇

結晶構造は、CoO₄四面体と SiO₄四面体が角共有し2次元的につながっている。

磁場を印加することで誘電率に発散的なピークが観測された。これにより、非常に大きなマグネトキャパシタンス(5.2K,6.5T のとき 10%) が観測された。また、焦電流測定から自発電気分極を見積もったところ、誘電率の変化に対応した自発電気分極の振る舞いが観測された。この自発電気分極は、これまでの磁性強誘電体と異なっており、ポーリング電場を反転しても反転しない。これから、Ca₂CoSi₂O₇ は「磁性焦電体」という新しい物性を示しているのではないかと考えられるが、まだ不明な点も多く、今後「ストレインゲージによる磁歪測定」「中性子回折実験による磁気構造の決定」などを行うことで、詳しい現象の解析をしていく必要がある。

第5章 本論文のまとめ

5.1 まとめ

5.1.1 $RMnO_3$ 結晶における電気磁気特性

$RMnO_3$ における磁性強誘電相発現のメカニズムの解明を目指すと共に、化学圧力・外部磁場・外部圧力を制御することで磁性強誘電相の制御を行った。

化学圧力 (R イオンのイオン半径) を変化させることで斜方晶歪の大きさを制御した。これにより、斜方晶歪を大きくしていくことで電気磁気相が A タイプ反強磁性常誘電相 (A -AFM,PE) \Rightarrow 自発電気分極を a 軸方向に持つ強誘電相 ($FE(P \parallel a)$) \Rightarrow 自発電気分極を c 軸方向に持つスパイラル反強磁性強誘電相 (Spiral AFM, $FE(P \parallel c)$) と変化していく。相境界が $GdMnO_3$ (A -AFM,PE と $FE(P \parallel a)$) と $Gd_{0.65}Tb_{0.35}MnO_3$ ($FE(P \parallel a)$ と Spiral AFM, $FE(P \parallel c)$) に位置していることがわかった。

$Gd_{0.65}Tb_{0.35}MnO_3$ では、 $FE(P \parallel a)$ と $FE(P \parallel c)$ が混合したと考えられる振る舞いが観測された。

$GdMnO_3$ に対して b 軸方向に磁場を印加したときにメモリの挙動を観測することができた。また、相反するはずの A タイプ反強磁性と強誘電相が混ざり合った相 ($FA(P \parallel a)$) が現れた。

$Gd_{0.65}Tb_{0.35}MnO_3$ に対し a 軸方向に磁場を印加したとき、磁場誘起自発電気分極反転が観測された。

$GdMnO_3$ に外部から静水圧を印加することで A タイプ反強磁性常誘電相から強誘電相へと転移させることができた。外部磁場のときと同様に、 A タイプ反強磁性と強誘電相が混ざり合った相 ($FA(P \parallel a)$) が現れた。

5.1.2 低次元 Co 酸化物結晶における電気磁気特性

低次元構造特有のフラストレートした磁気構造に注目し、巨大電気磁気効果を示す新しい磁性強誘電体の探索を目的に研究を行った。

実際には $BaCo_2Si_2O_7$ 、 $Ba_2CoSi_2O_7$ 、 $Ca_2CoSi_2O_7$ の3つの低次元 Co 酸化物結晶について良質な単結晶を作製し、誘電率・自発電気分極・磁化・比熱の測定を行った。

$\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ では、強誘電転移は観測されなかったが磁性と誘電性の相関がみられた。

$\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ では、磁場を印加することで焦電体のような振る舞いが観測された。「磁場誘起焦電体」という新しい物性が示しているのではないかと考えられる。

5.2 今後の課題

RMnO_3 では、相境界付近で 2 相混合状態のような振る舞いが観測されている。一つは、 $\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.35}\text{MnO}_3$ の零磁場での $\text{FE}(P \parallel a)$ と $\text{FE}(P \parallel c)$ の混合である。もう一つは、 GdMnO_3 の b 軸方向の外部磁場下もしくは外部圧力下でみられる A -AFM,PE と $\text{FE}(P \parallel a)$ の混合である。どちらも、局所的にどのような状態になっているかわからないが、Gdが入っているために中性子回折実験が困難である。今後、ドメイン構造の観察など実験を重ねることで 2 相混合状態の解明していく。

今回の研究で新しく発見した「磁場誘起焦電体： $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 」についてより詳しく研究を行い、その物性とメカニズムの解明を目指す。

参考文献

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [2] P. Curie, *J. Physique* **3**, 393 (1984).
- [3] D. N. Astrov, *Sov. Phys. -JETP* **10**, 628 (1960).
- [4] D. N. Astrov, *Sov. Phys. -JETP* **11**, 708 (1960).
- [5] B. I. Alshin and D. N. Astrov, *Sov. Phys. -JETP* **17**, 809 (1963).
- [6] George T. Rado, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 644 (1969).
- [7] L. M. Holmes and L. G. Van Uitert, *Phys. Rev.* **B 5**, 147 (1972).
- [8] R. M. Hornreich, Hans J. Scheel, and B. Sharon, *Phys. Rev.* **B 16**, 1112 (1977).
- [9] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207204 (2006).
- [10] T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 137201 (2005).
- [11] J. B. Goodenough and A. L. Loeb, *Phys. Rev.* **98**, 391 (1955).
- [12] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [13] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [14] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959).
- [15] I. Dzyaloshinskii, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [16] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91(1960).
- [17] 有馬孝尚, *パリテイ* **21** No.01, 30 (2006).
- [18] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [19] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S-W. Cheong, *Nature* **429**, 392 (2004).

- [20] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 097203 (2006).
- [21] D. Vaknin, J. L. Zarestky, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207201 (2004).
- [22] G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087205 (2005).
- [23] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez. *Phys. Rev.* **B 73**, 220401(R) (2006).
- [24] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 67**, 180401(R) (2003).
- [25] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 68**, 060403(R) (2003).
- [26] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev.* **B 71**, 224425 (2005).
- [27] 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).
- [28] T. Arima, A. Tokunaga, T. Goto, H. Kimura, Y. Noda, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 097202 (2006).
- [29] T. Arima, T. Goto, Y. Yamasaki, S. Miyasaka, K. Ishii, M. Tsubota, T. Inami, Y. Murakami, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 72**, 100102(R) (2005).
- [30] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 321-324 198 (2000).
- [31] 高良和武, 菊田惺志, X線回折技術, 東京大学出版会.
- [32] 後藤恒昭, *固体物理* **21**, No.12, 936 (1999).
- [33] J. Hemberger, S. Lobina, H.-A. Krug von Nidda, N. Tristan, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and A. Loidl, *Phys. Rev.* **B 70**, 024414 (2004).
- [34] A. Zheludev, G. Shirane, Y. Sasago, N. Kiode, and K. Uchinokura, *Phys. Rev.* **B 54**, 15163 (1996).
- [35] R. D. Adams, R. Layland, C. Payen, and T. Datta, *Inorg. Chem.* **35**, 3492 (1996).
- [36] G. Lawes, A. P. Ramirez, C. M. Varma, and M. A. Subramanian, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 257208 (2003).

-
- [37] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257201 (2004).
- [38] K. Hagiya, M. Ohmasa, and K. Iishi, *Acta Cryst.* **B 49**, 172 (1993).
- [39] K. Hagiya, K. Kusaka, M. Ohmasa, and K. Iishi, *Acta Cryst.* **B 57**, 271 (2001).

謝辞

本研究を遂行するにあたって、いろいろな方々に大変お世話になりました。

指導教官である桑原英樹教授には学部・大学院の3年間辛抱強くご指導くださり、心から感謝しております。物理学に関するだけでなく、研究者としてどうあるべきかといったことなど数多くのことを教えていただきありがとうございました。また、素晴らしい研究環境を与えていただき充実した研究ができたことを深く感謝いたします。

赤星大介助教には、未熟な私の言葉にも耳を傾けていただき、大変貴重なアドバイスをしていただいたことは大変感謝しております。

研究室の先輩である廣部康宏さん、野田耕平さん、久保圭展さん、中村繁さん、中原正道さん、山内豊さんには、大変お世話になりました。野田さんには、磁性強誘電体のことを1から教えていただくと共に、実験に関する的確なアドバイスしていただきました。中村さんには、実験装置の使い方を細かいことまで丁寧に教えていただきました。

同輩の佐藤智則君、畠山良太君、橋浦朔君、大久保哲君とは、実験を通じ苦労や喜びを分かち合えることができました。佐藤君とは3年間、畠山君とは修士課程からの2年間を一緒に研究室で過ごしました。二人のおかげで学会発表や修士論文作成など数々の苦難を乗り越えることができました。ありがとうございました。

研究室の後輩である中村文暁君、岩堀晋也君、星野美緒さん、菊地寿幸君、福島瞬君、白石瑠里さん、菅家慎也君にも大変お世話になりました。

後藤貴行教授、高柳和雄教授には本論文をご審査いただき誠にありがとうございました。

佐藤さんをはじめとするクルップホールの皆さんには、装置作製に関してお世話になりました。ありがとうございました。

最後にこの3年間、学部・大学院での研究生活を支えてくださった家族や友人に心から感謝します。