

2010年度修士論文

層状Co酸化物における磁気誘起電気分極

理工学研究科 理工学専攻 物理学領域

博士前期課程

物質科学研究室

B0978408 江原 瑞明

目次

第1章	序論	1
1.1	緒言	1
第2章	研究背景	3
2.1	マルチフェロイック物質における電気磁気効果	3
2.2	磁気構造に誘起される強誘電性	5
2.2.1	spin current model	5
2.2.2	exchange striction model	7
2.2.3	p - d hybridization model	8
2.3	マルチフェロイック物質の紹介	9
2.3.1	斜方晶 $RMnO_3$ におけるスパイラル反強磁性相での強誘電性	9
2.3.2	斜方晶 $RMnO_3$ における E タイプ反強磁性相での強誘電性	12
2.3.3	$Sr_2CoSi_2O_7$ における磁気誘起電気分極	13
2.3.4	$LuFe_2O_4$	15
2.4	$ABaCo_4O_7$	17
2.5	本研究の目的	19
第3章	実験方法	21
3.1	試料作製	21
3.1.1	多結晶試料作製	21
3.1.2	単結晶試料作製	22
3.2	結晶構造解析	23
3.2.1	粉末 X 線回折実験	23
3.2.2	粉末 X 線 Rietveld 構造解析	24
3.2.3	背面反射 Laue 法を用いた結晶軸の切り出し	26
3.2.4	結晶方位の確認	28
3.2.5	酸素量決定	29
3.3	物性測定	31
3.3.1	交流複素誘電率測定	31
3.3.2	焦電流測定	33
3.3.3	高抵抗測定	34
3.3.4	磁化測定	35
3.3.5	比熱測定	36

第 4 章	$\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ 多結晶における電気磁気効果	39
4.1	CaBaCo ₄ O ₇ 多結晶における電気磁気効果	39
4.1.1	CaBaCo ₄ O ₇ の結晶構造	39
4.1.2	CaBaCo ₄ O ₇ の磁気構造	40
4.1.3	CaBaCo ₄ O ₇ 多結晶における電気磁気効果	41
4.1.4	CaBaCo ₄ O ₇ 多結晶試料における磁場依存性	45
4.2	Co 価数変化による物性変化	47
4.2.1	酸素欠損量、Co の平均価数の決定	47
4.2.2	$\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ における電気磁気効果	48
4.2.3	まとめ	49
第 5 章	CaBaCo₄O₇ 単結晶における電気磁気効果	51
5.1	CaBaCo ₄ O ₇ 単結晶における電気磁気効果	51
5.1.1	CaBaCo ₄ O ₇ 単結晶における磁気特性	51
5.1.2	CaBaCo ₄ O ₇ 単結晶におけるゼロ磁場下での電気磁気応答	53
5.1.3	CaBaCo ₄ O ₇ 単結晶における電気磁気応答の磁場依存性	54
5.1.4	まとめ	56
第 6 章	考察	57
6.1	CaBaCo ₄ O ₇ における電気磁気効果の起源に対する考察	57
6.1.1	まとめ	60
第 7 章	本論文のまとめ	61
7.1	まとめ	61
7.2	今後の課題	62
	参考文献	63
	謝辞	66

第1章 序論

1.1 緒言

近年マルチフェロイック物質が相次いで発見され、盛んに研究がおこなわれている。マルチフェロイック物質とは(反)強磁性、(反)強誘電性、(反)強弾性と複数の秩序状態を同時に併せ持つ物質群であるが、その中でも(反)強磁性と強誘電性を同時に示す磁性強誘電体において磁性と誘電性の強い結合に起因する電気磁気効果を示す事から注目を集めている。

磁性と誘電性は物性物理学の中でも基本的な性質であるが、その両者の結合が強い場合「電場による磁性の制御」、「磁場による誘電性の制御」といった電気磁気効果を示す事が期待できる。電気磁気効果の研究は古くから行われており研究の歴史は古く、19世紀末にはCurieによって電気磁気効果の可能性が論じられていた¹。その後、LandauとLifshitzにより電気磁気効果の原理が示され²、Astrovにより Cr_2O_3 において実験的に電気磁気効果が観測された³。しかし、電気磁気効果は応用上の観点からその大きさが小さい事もあり、大きな研究分野としては発展しなかった。しかし、2003年に木村らによってマルチフェロイック物質である RMnO_3 で従来のモデルでは説明が出来ない様な磁場印加による電気分極フロップ等の特異な電気磁気効果が発見された⁴。この特異な電気磁気効果を用いれば新規メモリ等の様々な電子デバイスへの応用が期待できる事から、電気磁気効果を持つマルチフェロイック物質が注目を集め盛んに研究が行われている。

この様な背景の元、近年多くのマルチフェロイック物質が発見され、研究が行われている。その起源は様々であり電荷秩序状態により強誘電性が誘起されている LuFe_2O_4 、スパイラル磁気構造が強誘電性を誘起している斜方晶 TbMnO_3 、陰イオンの p 軌道と磁性イオンの d 軌道の混成に起因する電気分極を発現する CuFe_2O_4 等がある。ここに示した物質以外にも多くのマルチフェロイック物質が発見されている。この様にマルチフェロイックの分野が拓かれてから年月は経っていないものの世界中の研究者によって多くの物質群が開拓されている。

そこで本研究では過去のマルチフェロイックにおける研究で蓄積された物質設計指針を元に電気磁気効果を有する新規物質探索に取り組んだ。その中で我々は $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ に着目した。 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ はフラストレートした磁気構造、低い対称性の結晶構造、電荷秩序に起因する絶縁体的振る舞いを示すことから、新規マルチフェロイック物質として期待できる。本研究では $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ において磁気誘電測定を行い、新規に電気磁気効果を有する物質群開拓を目指した。

第2章 研究背景

2.1 マルチフェロイック物質における電気磁気効果

マルチフェロイック物質とは（反）強磁性、（反）強誘電性、（反）強弾性等の（反）強的な性質を複数併せ持つ物質群の事である。近年、このマルチフェロイック物質において磁性と誘電性の結合に起因する巨大電気磁気効果と呼ばれる交差相関が注目を集めている。

初期の電気磁気効果の議論では

$$F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (2.1)$$

の様に表示される自由エネルギーを電場 E と磁場 H によって展開する事より得られる線形の電気磁気効果は

$$P_j = \sum_i \alpha_{ij} H_i \quad (2.2)$$

$$\mu_0 M_j = \sum_i \alpha_{ji} E_i \quad (2.3)$$

の様に表示事が出来、電気磁気応答を示す為には物質が時間反転対称と空間反転対称を同時に破っている必要があるとされている。それ故に、図 2.1(a) に示す様な時間反転対称性

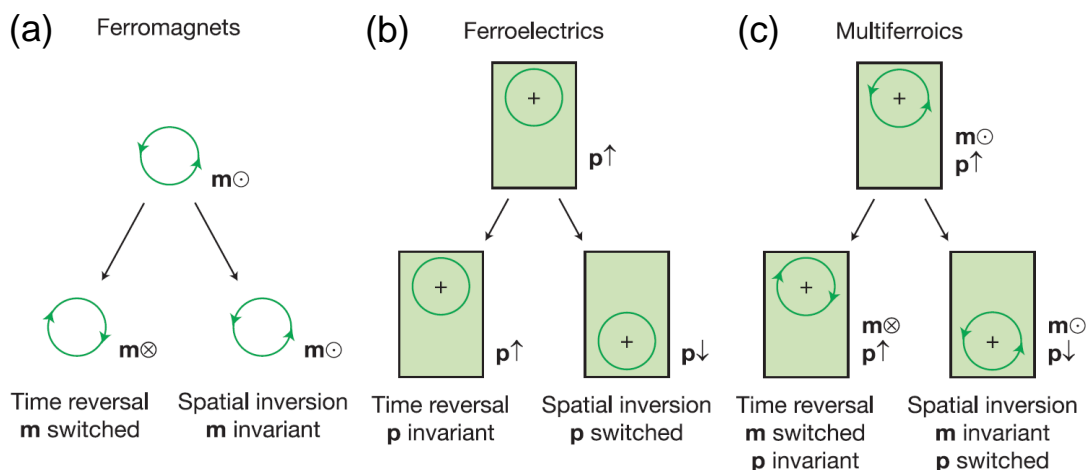


図 2.1: 強的な性質を持つ物質における空間反転と時間反転対称性⁵。

を破っている強磁性体と図 2.1(b) に示す様な空間反転対称性を破っている強誘電体の両方の性質を持つ様なマルチフェロイック物質では電気磁気効果の発現が期待できる。しかし、この様な線形な電気磁気効果はその大きさが磁化率と誘電率の積の平方根までしか達しないという事が理論的に示されている為⁶、応用として用いるにはその効果が小さすぎる為に長い間大きな研究分野としては発展してこなかった。

しかし、近年 TbMnO_3 を代表とするマルチフェロイック物質において磁場印加による電気分極フロップや磁場による電気分極の反転等の前述の線形な電気磁気効果では説明が出来ない非線形で巨大な電気磁気応答が観測され、応答の大きさも従来のものとは比べ巨大であることから注目を集め研究が行われている。

2.2 磁気構造に誘起される強誘電性

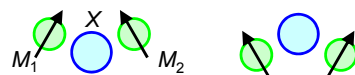
前節で示したようにマルチフェロイック物質における巨大電気磁気効果が注目を集めている。マルチフェロイック物質における巨大電気磁気効果の説明として特異な磁気構造が電気分極を誘起するモデルが考えられていて、電気磁気効果が巨大な応答を見せるメカニズムは磁気構造を外部磁場によって変化させることにより、磁気構造により発現している電気分極が応答を見せ巨大電気磁気応答につながっているというものである。

そこで本節では磁気構造が電気分極を誘起するモデルを幾つか紹介する。

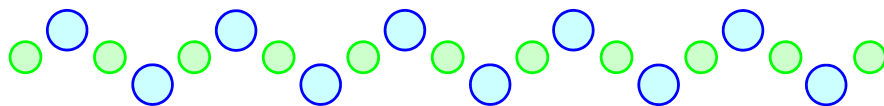
2.2.1 spin current model

spin current model⁷によって説明される自発電気分極発現のメカニズムについて示す。このモデルは、Dzyaloshinskii-Moriya(DM)相互作用の逆効果として考えることができる。DM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 がずれている場合(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反対称(DM)相互作用が働く(図2.2(a)参照)。このときのスピンの傾きは陰イオンの変位方向によって決まる。

(a) Dzyaloshinskii-Moriya Interaction



(b)



(c) Spiral

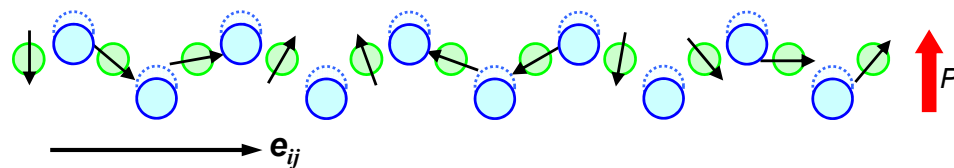


図 2.2: Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による自発電気分極発現のメカニズム。(a) は Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用を示しており、陰イオン X が反転中心からずれることで2つのスピスが完全に(反)平行にならずスピン間に角度が生じる。(b) は自発電気分極を持たない結晶構造を示している。(c) は、回転する面と伝播ベクトル e_{ij} が平行な横滑りスパイラル磁性を持つ場合を示している。このような磁気構造では、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果が働き陰イオン X が一様にずれ自発電気分極が出現する。変位前の陰イオン X の位置を点線で示している。

この効果の逆効果を考えると、隣り合うスピンの間に角度を生じると陰イオンが変位することになる。陰イオンの変位方向は、スピンの傾いている方向によって決まるので、このメカニズムによりマクロな電気分極を発現させるためには、隣り合うスピン同士が同じ方向に傾いている必要がある。すなわち、図 2.2(c) のような横滑りらせん磁気構造を持つときにマクロな電気分極が発現する。このとき、スピンの回転方向(カイラリティ)を反対にすると、電気分極が反転する。この電気分極の方向は、スピンの回転軸方向($S_i \times S_j$)とその伝播ベクトル e_{ij} によって決まり、 $Ae_{ij} \times (S_i \times S_j)$ のよう書ける。このモデルによると、結晶格子やスピンの変調波数の整合性(commensurability)によらず、横滑りらせん磁性を示す物質であればマクロな電気分極が誘起される。実際に、横滑りらせん磁性に起因する電気分極を発現する物質が数多く発見されている(図 2.3)。

化合物	基本結晶構造	磁気変調ベクトル	転移温度 (K)	電気分極 ($\mu\text{C}/\text{m}^2$)	発表年度	参考文献
Cr_2BeO_4	斜方晶(mmm)	(0,0, l)	28	~3	1979	[10]
ZnCr_2Se_4	立方晶($m3m$)	($h,0,0$)	20	~20	1980	[11]
$R\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($R=\text{Tb,Dy}\dots$)	斜方晶(mmm)	($1/2,0,1/n$)	38	~1500	1995	[12]
$R\text{MnO}_3$ ($R=\text{Tb,Dy}\dots$)	斜方晶(mmm)	($0,k,1$) $k=0.2\sim 0.4$	28	~2000	2004	[13]
$\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$	斜方晶(mmm)	(0.28,0,0)	6.3	~100	2005	[14]
$(\text{BaSr})_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	三方晶($\bar{3}m$)	(0,0,3 d) $0 < d \leq 1/2$	110	~150	2006	[9]
CuFeO_2	三方晶($\bar{3}m$)	($h,h,0$) $h=0.2\sim 0.25$	11	~300	2006	[15]
CoCr_2O_4	立方晶($m3m$)	($h,h,0$) $h\sim 0.63$	26	~2	2006	[16]
MnWO_4	単斜晶($2/m$)	(-0.21,1/2,0.46)	12	~60	2006	[17]
$\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$	三方晶($\bar{3}m$)	(1/3,1/3,0.458)	3.8	~5	2007	[18]
LiCu_2O_2	斜方晶(mmm)	(1/2,0.17,0)	23	~8	2007	[19]
LiCuVO_4	斜方晶(mmm)	(0,0.532,0)	2.4	~40	2007	[20]
$(\text{Li,Na})(\text{Fe,Cr})\text{Si}_2\text{O}_6$	単斜晶($2/m$)		18	~15	2007	[21]
CuO	単斜晶($2/m$)	(0.506,0,-0.483)	230	~150	2008	[8]
$A\text{CrO}_2$ ($A=\text{Ag,Cu}$)	三方晶($\bar{3}m$)	(-1/3,-1/3,0)	24	~100	2008	[22]
AgCrS_2	三方晶($\bar{3}m$)		45	~20	2009	[23]
$\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$	正方晶($42m$)	(0.027,0.027,0)	3	~0.3	2009	[24]
FVO_4	三斜晶($\bar{1}$)	(0.222,-0.089,0.012)	16	~10	2009	[25]
CuCl_2	単斜晶($2/m$)	(1,0.226,0.5)	24	~30	2010	[26]

図 2.3: らせん磁気構造に起因するマルチフェロイック物質の一覧。

2.2.2 exchange striction model

このモデルは Goodenough-Kanamori(GK) 則の逆効果として考えることができる。この GK 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 電子の数などスピンの状態とこれらの結合角 M_1-X-M_2 により決まる。つまり、結合角 M_1-X-M_2 が 180° に近いが 90° に近いかで、 M_1 と M_2 のスピン間に働く超交換相互作用の符号が変化する。

この逆効果を考えると、スピンの並び方によって、結合角 M_1-X-M_2 が変化するととなる。これを図 2.4(a) のように、GK 則により結合角が 180° のとき強磁性相互作用が働き、結合角が 90° のときに反強磁性相互作用が働くような系を考えてみると、隣り合うスピンの強磁性的なときは、結合角が 180° に近くなるように陰イオンが変位する。一方、隣り合うスピンの反強磁性的なときは、結合角が 90° に近くなるように陰イオンが変位する。このような陰イオンの変位により生じた電気分極が系全体として同じ方向であったとき、マクロな電気分極 (強誘電性) が観測される。このメカニズムで強誘電性を発現させるには、格子とスピンの周期の関係が重要である。まず、それぞれが整合 (commensurate) 波

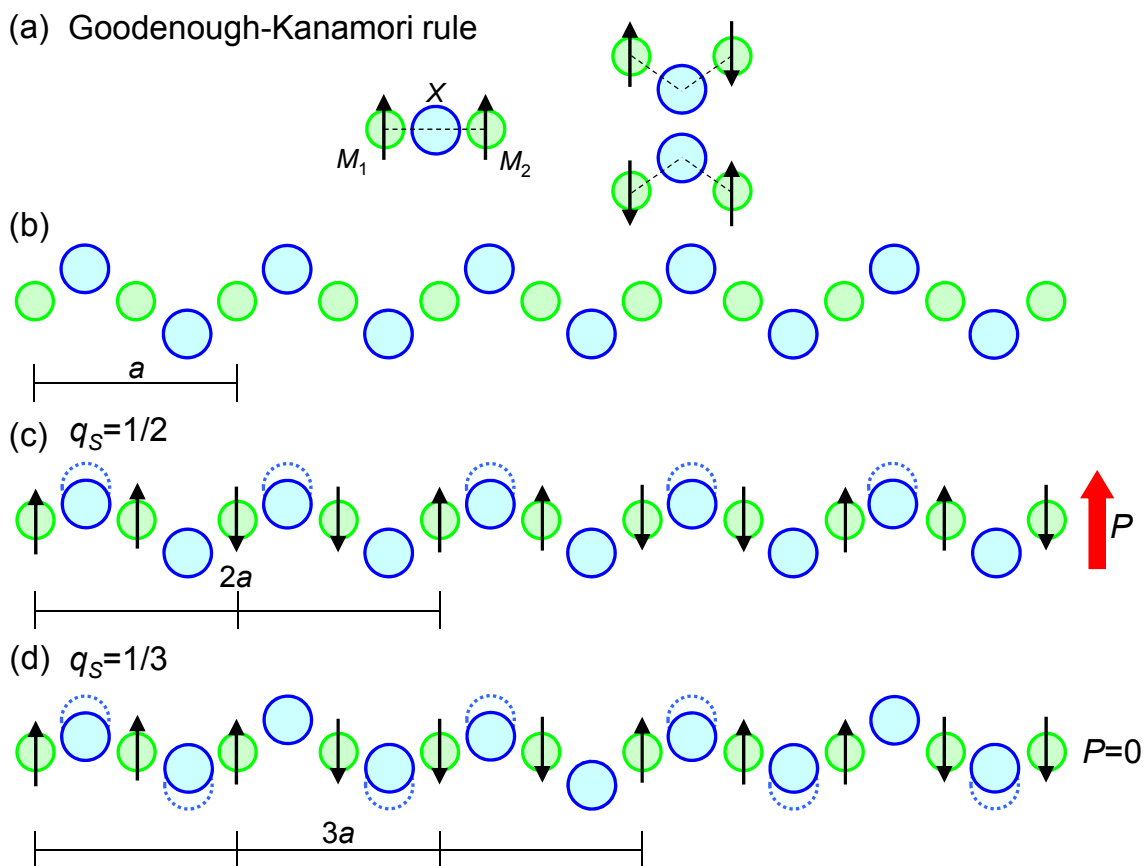


図 2.4: Goodenough-Kanamori 則の逆効果による自発電気分極発現のメカニズム。 (a) は Goodenough-Kanamori 則を示しており、結合角とスピン間の相互作用の関係を表している。 (b) は自発電気分極を持たない結晶構造を示している。 (c)、(d) は、磁気変調波数 q_s が、(c) $1/2$ の場合、(d) $1/3$ の場合を示している。変位前の X の位置を点線で示している。

数である必要がある。不整合 (incommensurate) であった場合、局所的には分極していたとしても、系全体としては互いに打ち消しあってしまうためマクロな電気分極が発現しない。また、図 2.4(d) のような結晶構造と磁気構造である場合などそれぞれが整合波数であっても、マクロな電気分極を示さないこともある。つまり、このモデルにより強誘電性を発現するためには格子とスピンの周期が重要であり、その条件^{*1}があったときのみ強誘電性が発現する。

2.2.3 p - d hybridization model

ここでは p - d hybridization model²⁷ で説明できる電気分極発現機構について述べる。遷移金属イオン M の $3d$ 電子の t_{2g} 軌道と陰イオン X の p_π 軌道との π 結合を 2 つのイオンの図 2.5(左) のようなクラスターモデルで考える。その結合方向を z とする。スピン軌道相互作用によって $M(X)$ イオンの $t_{2g}(p_\pi)$ 軌道の縮退がとける。このとき、遷移金属イオン M と陰イオン X のスピン軌道相互作用の大きさの違い (λ_{eff}) から t_{2g} と p 軌道のエネルギー差 Δ が影響を受け、 p - d 軌道間の混成 (p - d hybridization) が起きる。この結果、陰イオンの電荷分布から、

$$t_{pd}^2 \lambda_{\text{eff}}^2 S^2 \cos 2\theta / \Delta^4$$

に比例するような電気分極が発現する。ここで、 θ は結合方向とスピンとの間の角度 (図 2.5 左)、 t_{pd} は p - d 軌道間のトランスファー積分、 S は遷移金属イオン M のスピンの大きさを表す。

このモデルにより磁気誘起の電気分極を発現するには、磁性イオンと周囲の陰イオンの特殊な位置関係、そして特異な磁気対称性と結晶対称性が必要である。

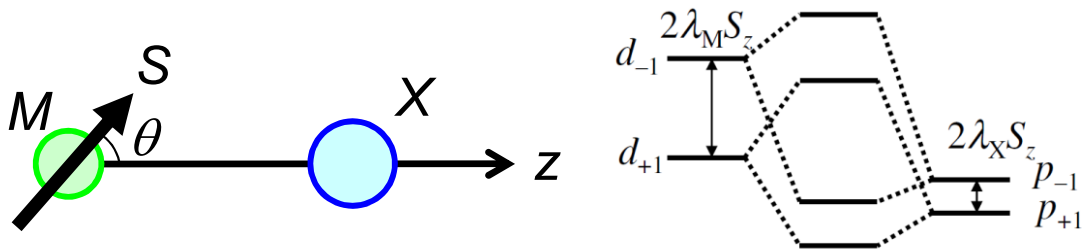


図 2.5: クラスターモデルと p - d 軌道の混成²⁷。 $\lambda_M(\lambda_X)$ は $M(X)$ イオンのスピン軌道相互作用定数、 $d(p)$ の下付き数字 ± 1 は分裂した $d(p)$ 軌道の l_z 、 S_z は z 方向のスピンの射影を表す。

^{*1} 結晶格子に対し、磁気変調波数 q_S が m/n (m : 奇数 n : 偶数) のとき。

2.3 マルチフェロイック物質の紹介

前節で紹介した3つの磁気誘起電気分極のモデルによる電気磁気応答を示すマルチフェロイック物質を幾つか紹介していく。

2.3.1 斜方晶 $RMnO_3$ におけるスパイラル反強磁性相での強誘電性

斜方晶 $RMnO_3$ (R は希土類イオン)は超巨大磁気抵抗(CMR)効果を示すペロブスカイト型Mn酸化物系の母体結晶でもあるが、その良く知られた物質群の一部は、基底状態が磁気誘起の強誘電性を示す⁴。その結晶構造は図2.6(右)に示したような歪みを持ったペロブスカイト構造である。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三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(右)のようにMn-O-Mnボンド角が 180° よりも小さくなり、斜方晶歪み($GdFeO_3$ 型歪み)を持ったペロブスカイト型構造(斜方晶 $Pbnm$)になる。

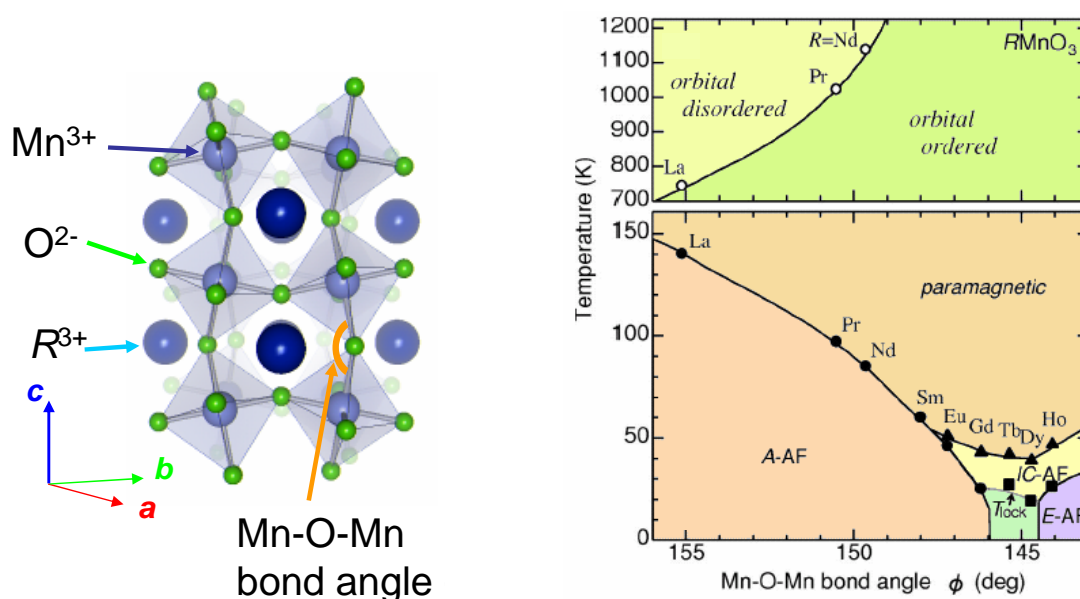


図 2.6: 斜方晶 ($Pbnm$) $RMnO_3$ の結晶構造(左)と Mn-O-Mn ボンド角に対する磁気・軌道相図(右)を示す。

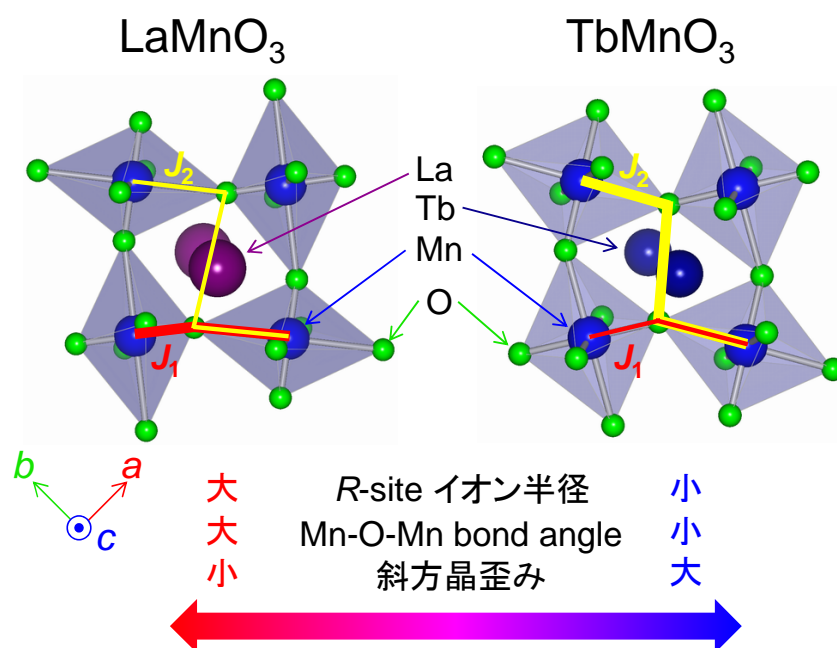


図 2.7: 斜方晶 $RMnO_3$ における R サイトイオンを変えた際の、磁性イオン間に生じる相互作用の変化の概念図。

$RMnO_3$ では R サイトのイオン半径を小さくしていく^{*2}と斜方晶歪みが大きくなる。このため図 2.7 に示すように斜方晶 b 軸方向の第二近接の反強磁性相互作用 J_2 が強くなっている。その結果第一近接の強磁性相互作用 J_1 と J_2 は競合してスピニ系にはフラストレーションが生じ、 R サイトの希土類イオンを変化させることで図 2.6(右) に示したように A タイプ反強磁性 ~ スパイラル反強磁性 ~ E タイプ反強磁性と多彩な磁気秩序相を示す^{*3}。

^{*2}ランタノイドでは、原子番号を大きくしていくとイオン半径が小さくなる (ランタノイド収縮)。

^{*3}図 2.6 では T_{lock} となっているが、実際は lock-in 転移 (不整合-整合転移) ではなく、スパイラル反強磁性への転移であることが分かっている。

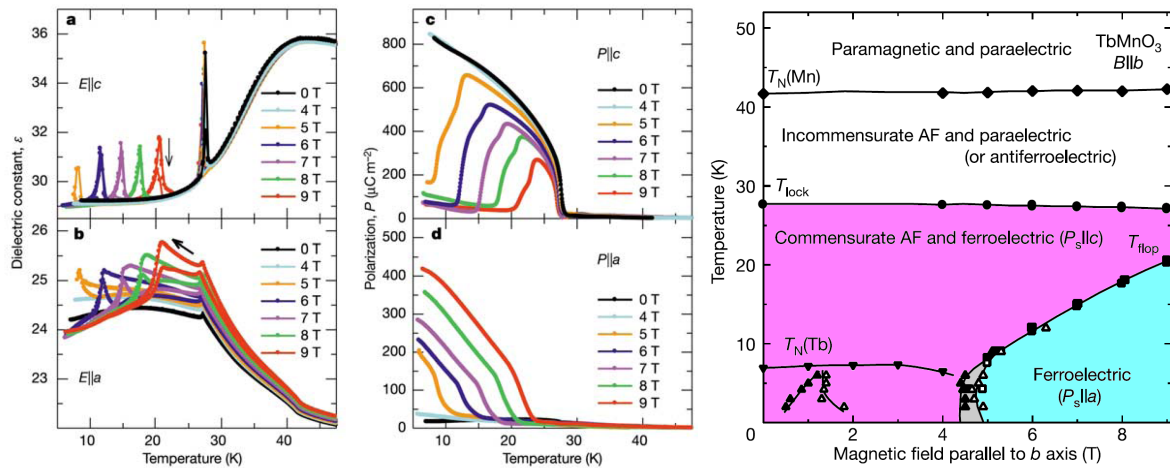


図 2.8: TbMnO₃ における *b* 軸方向に外部磁場を印加したときの *a* 軸及び *c* 軸方向の誘電率の温度依存性 (左、a、b)、*a* 軸及び *c* 軸方向の自発電気分極の温度依存性 (中、c、d)、電気磁気相図 (右)⁴。

$R = \text{Tb} (\text{TbMnO}_3)$ 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。

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、TbMnO₃ では磁気秩序が強誘電性を誘起していると考えられている。実際に TbMnO₃ においては強誘電相においてスパイラル磁気構造^{*4}を持つことが確認されている (図 2.9 参照)³⁰。

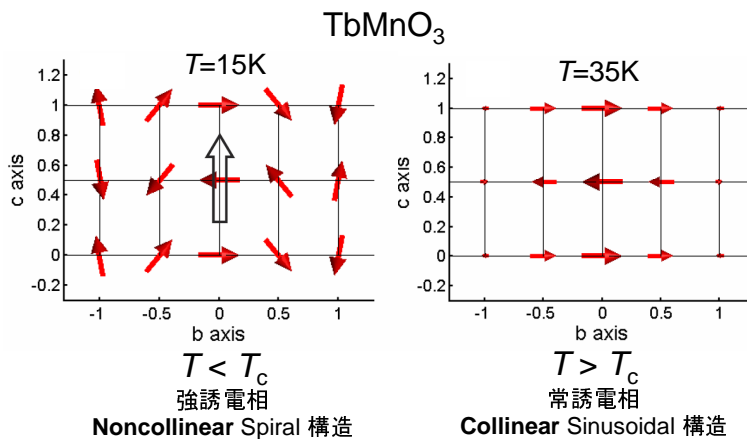


図 2.9: TbMnO₃ の強誘電相における非共線的スパイラル磁気構造 (左)、常誘電相における共線的正弦波反強磁性構造 (右)³⁰。

^{*4}スパイラル磁気構造による強誘電性発現のメカニズム (spin current model:DM 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 節で述べている。また図 2.8 (右) では整合反強磁性 (commensurate AF) となっているが、正しくは不整合反強磁性 (incommensurate AF) であることが明らかにされている。逆 DM 相互作用では整合性 (commensurability) は重要ではない。

2.3.2 斜方晶 $RMnO_3$ における E タイプ反強磁性相での強誘電性

前節で斜方晶 $RMnO_3$ では R サイトのイオンを変える事で多彩な磁気秩序相を持つ事を示した。図 2.6(右) に示したように、 R サイトにイオン半径の小さいイオン ($R=Ho-Lu,Y$) を用いることで、斜方晶歪みが増大し E タイプ反強磁性を示すことが知られている。斜方晶 $RMnO_3$ における E タイプ反強磁性相では前述の”exchange striction model” によって強誘電性が誘起されると考えられている。

図 2.11 に示すように、斜方晶 $RMnO_3$ では E タイプ反強磁性相が現れることによって、Mn のスピンの b 軸方向にジグザグに up-up-down-down のスピン配列になっている³¹。このとき、 ab 面内の格子の単位胞^{*5}に注目すると、強磁性的な相関を持ったスピンの 3 つ、それらと反強磁性的な相関を持ったスピンの 1 つが存在している。Goodenough-Kanamori 則の逆効果を考えると、隣り合う Mn のスピン同士が強磁性的な場合は Mn-O-Mn の結合角は 180° 、反強磁性的な場合は 90° が安定となる。そのため、Mn-O-Mn の結合角は青い矢印のように変位する。このような変位が系全体に一様に起こることによって、自発電

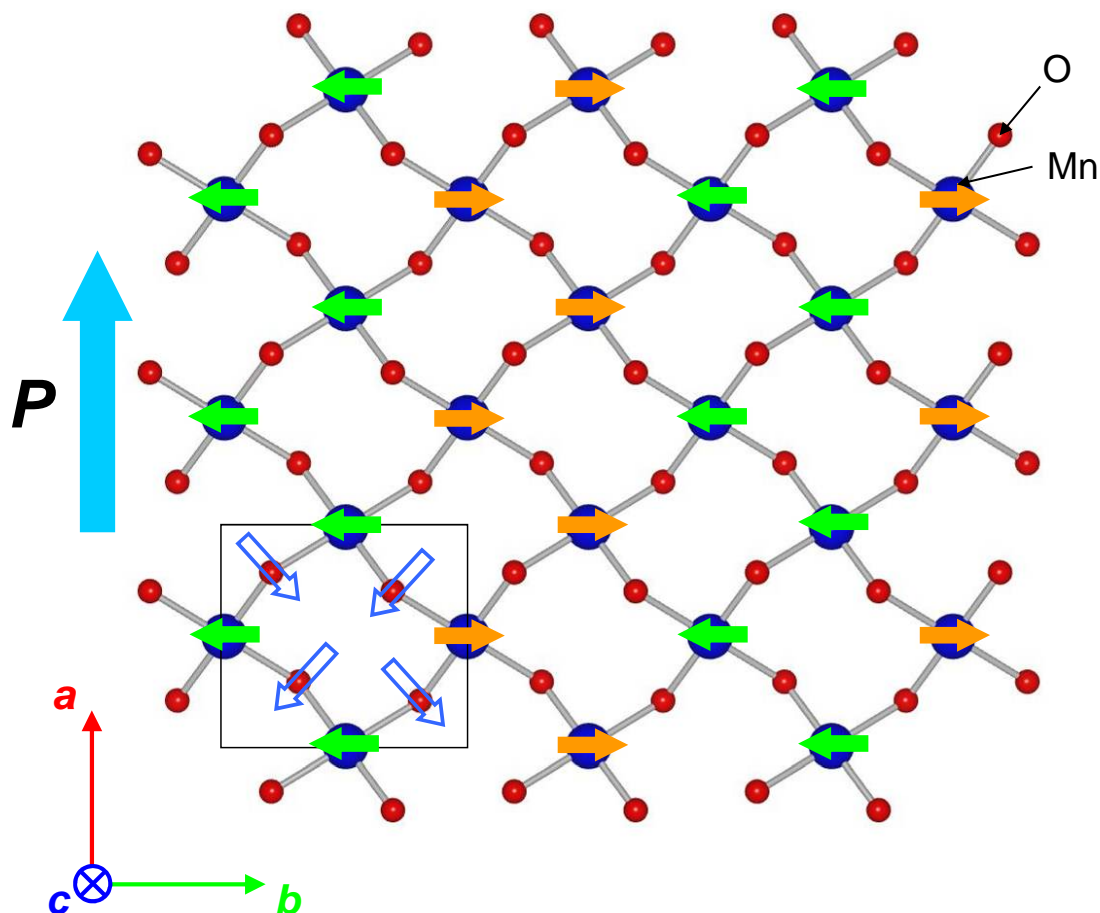


図 2.10: 斜方晶 $RMnO_3$ における E タイプ反強磁性による強誘電性発現のモデル。Mn 上の矢印はスピンの向きを、O 上の白抜き青の矢印は O の変位方向を表している。また四角で囲んだ部分は ab 面内の結晶格子の単位胞を表している。

*5 スピン格子の単位胞は格子の単位胞の $1 \times 2 \times 1$ 倍。異なるスピン配列を持つ単位胞をみても同じ結果を与える。

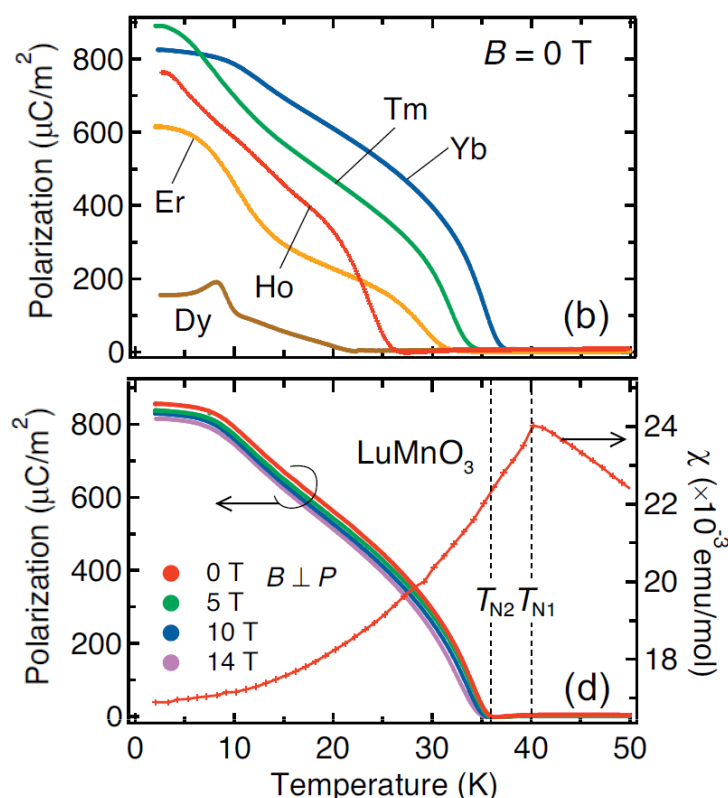


図 2.11: 斜方晶 RMnO_3 ($R = \text{Dy} - \text{Yb}$) 多結晶の電気分極の温度依存性 (上) と LuMnO_3 多結晶の電気分極、磁化率の温度依存性 (下)³²。

気分極 P が a 軸方向^{*6}に発現することになる。

図 2.11 に示すように斜方晶 RMnO_3 の E タイプ反強磁性相における電気分極の発現は実験でも観測されている。しかし、 RMnO_3 において R サイトイオンに Dy よりも小さな希土類イオンを入れると六方晶相が安定となってしまう斜方晶単相の試料を作製するのが困難になってくる。このような理由から、 E タイプ反強磁性相を基底状態に持つ様な斜方晶 RMnO_3 単結晶での異方的な電気分極測定は行われていない^{*7}。

2.3.3 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における磁気誘起電気分極

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ は図 2.12 に示したような中心対称を持たない様な構造を持っている^{*8}。この物質では図 2.13(a)、(b) に示したように磁場誘起の電気分極の発現が観測されている。その際、ポーリング電場を反転することで電気分極の方向が反転しない、またポーリング電場を印加しない場合でも電気分極が一方向に発現するといった様に、磁場によって発現

^{*6} b 軸方向は打ち消しあっている。

^{*7}ここで述べたのは R サイトに磁性を持った R イオンを用いた場合の話で、 R サイトに非磁性の希土類イオンを用いた $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ の E タイプ反強磁性相における磁気誘電測定では異方的測定がおこなわれている³³。

^{*8}室温での空間群は $P\bar{4}2_1m$ であり、結晶構造の対称性から自発電気分極をもたない圧電体であることがわかる。

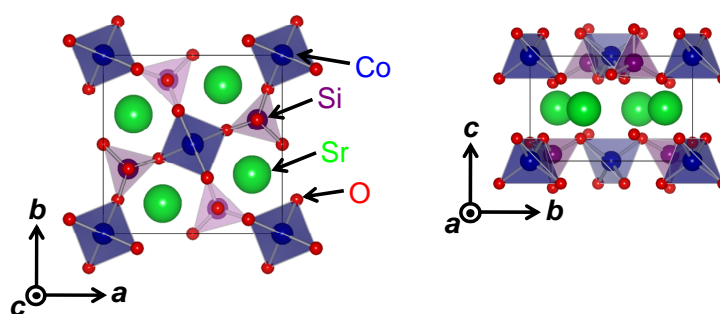


図 2.12: $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における結晶構造³⁴。

した電気分極がポーリング電場に依存しないという他のマルチフェロイック物質では報告されていない振る舞いを見せる^{*9}。

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における磁場誘起電気分極の振る舞いは $p-d$ hybridization model を適用する事で説明する事が出来ると報告されている³⁴。図 2.13(c) に 5K で磁場を $[110]$ 方向に 8T の磁場を印加した場合の、 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の予想されるスピン構造を示す。 CoO_4 四面体に対して、Co スピンが図 2.13(c) の様な位置関係になった時に電気分極は $+c$ 軸方向に発現するという事が $p-d$ hybridization model を適用する事で見積もられる。この時、各 CoO_4 四面体に対する Co スピンの向きは全ての CoO_4 四面体で同様の位置関係^{*10}となっている為、全ての CoO_4 四面体が $+c$ 軸方向に電気分極を発現し、系全体で $+c$ 軸方向に電気分極が発現する。 $[\bar{1}10]$ 方向に磁場を印加した場合は全ての CoO_4 四面体で CoO_4 四面体の辺に対するスピンの向きの関係が入れ替わり^{*11} $-c$ 軸方向に電気分極が発現する事が分かる。これは図 2.13 に示した電気分極の振る舞いとよく一致しており、 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における磁場誘起の電気分極は $p-d$ hybridization model により説明できるという事を示唆している。

*9一般的な強誘電体ではポーリング電場を反転する事により電気分極の発現する方向も反転し、ゼロポーリングではドメインがそろっていない為マクロな電気分極の発現は見られない。

*10Co に対して c 軸方向・上にある酸素同士を結ぶ線とスピンの方向がほぼ平行。

*11Co に対して c 軸方向・下にある酸素同士を結ぶ線とスピンの方向がほぼ平行。

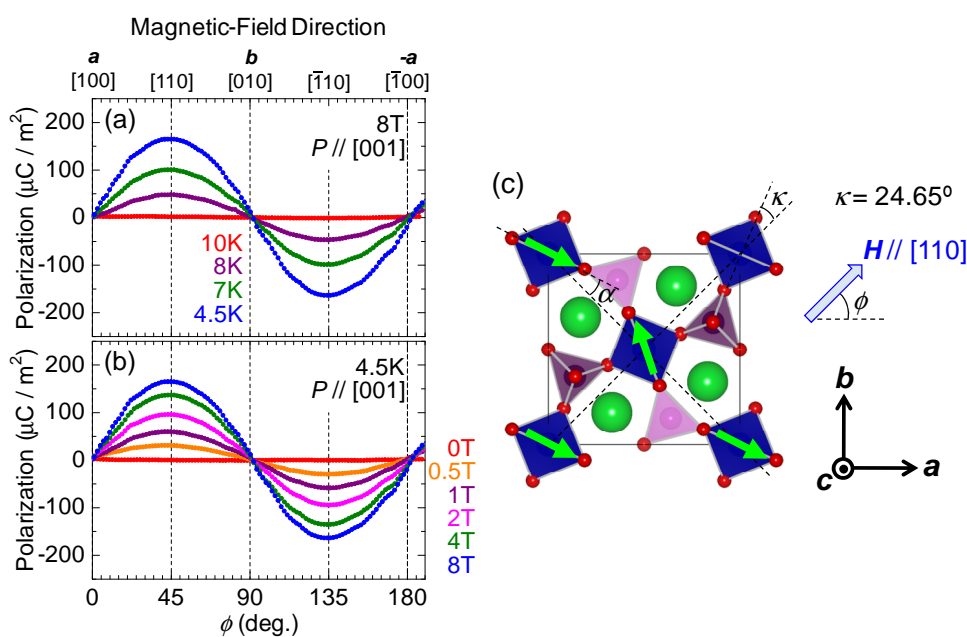


図 2.13: $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における 8T 印加時の各温度での電気分極の磁場回転依存性 (a)、4.5K での各磁場下での電気分極の磁場回転依存性 (b)、5K、8T で予想されるスピン構造³⁴(c)。

2.3.4 LuFe_2O_4

ここでは LuFe_2O_4 について説明する。この物質では磁性イオンである Fe イオンの電荷整列状態に起因した電気分極が観測されており³⁵、注目を集めている。

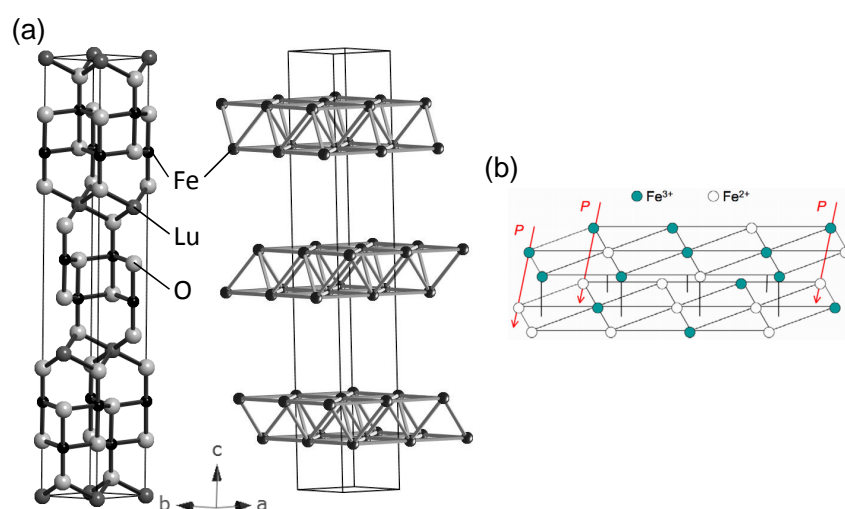


図 2.14: LuFe_2O_4 の結晶構造 (a)³⁶、 LuFe_2O_4 の結晶内の Fe 三角格子層のみを表した図 (b)³⁷。

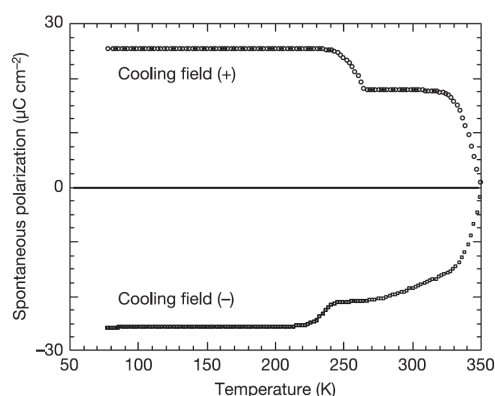


図 2.15: LuFe_2O_2 における電気分極の温度依存性³⁵。

LuFe_2O_4 は菱面体晶 (空間群: $R\bar{3}m$) 構造を持つ物質であり (図 2.14(a) 参照)、結晶内で Fe イオンは三角格子層をつくり 2 層の三角格子層が二重層を形成し、その二重層が c 軸方向に積層している。Fe イオンの混合原子価は 2.5 価であり、 Fe^{2+} と Fe^{3+} は 1:1 の割合となっている。330K にて電荷秩序状態となり、図 2.14(b) にあるように二重層の上の層には Fe^{2+} と Fe^{3+} が 1:2 の割合で、下の層には Fe^{2+} と Fe^{3+} が 2:1 の割合で整列した状態になる。この様に電子数の異なる Fe^{2+} と Fe^{3+} が結晶内で偏る様に秩序化される。この時、上の層から下の層へと電荷のトランスファーが起き、二層間で電気双極子を形成し系全体で電気分極が発現する。この様な起源により LuFe_2O_4 では図 2.15 の様に電荷秩序状態となる 330K において自発電気分極の発現が見られる。

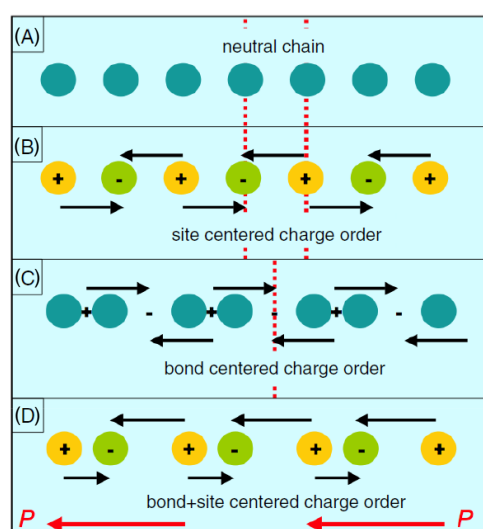


図 2.16: 電荷秩序状態と電気分極発現の概念図³⁷。

この様に LuFe_2O_4 では電荷秩序状態に起因する電気分極が発現する。一般に電荷秩序によって誘起される電気分極を考えた場合、電荷秩序が起きるだけでは系全体として電気

分極の発現は起こらない。なぜなら図 2.16(b) の様に格子点上に電荷の異なるイオンが整列し電荷秩序状態をつくったとしても全体として打ち消される様な電気双極子しか形成されない為、電気分極は発現しない。また、図 2.16(c) の様に電荷密度波状態になった際も、隣り合うイオンの結合間における電荷の偏りが一定周期で訪れてしまい、その電荷の偏りによって誘起される電気分極が打ち消しあう様な格好になってしまう為、強誘電性は確認されない。しかし図 2.16(d) の様に図 2.16(b)、(c) にある様なタイプの電荷秩序状態を同時に考えた時、反転中心が破られ系全体として電気分極が誘起される。

LuFe₂O₄ においても Fe²⁺ を多く含んでいる層と Fe³⁺ を多く含んでいる層がもし等間隔に積層していた場合、図 2.16(b) の様になってしまう層間で形成されている電気双極子が系全体で打ち消しあってしまう電気分極は発現しない。この様に反転対称を破り、電荷秩序に起因する様な電気分極が発現するには二量体化している様な電荷秩序状態となっている点が重要である。

2.4 ABaCo₄O₇

本研究対象物質である Ca_{1-x}Y_xBaCo₄O₇ は ABaCo₄O₇ (A=Ca、Y、ランタノイド) の物質群に属する。ABaCo₄O₇ は結晶内に幾何学的にフラストレートした三角格子、カゴメ格子を内包しており、スピンプラストレートした磁性体として注目を集めている。本節では ABaCo₄O₇ について現在までに報告されている事について簡単に説明する。

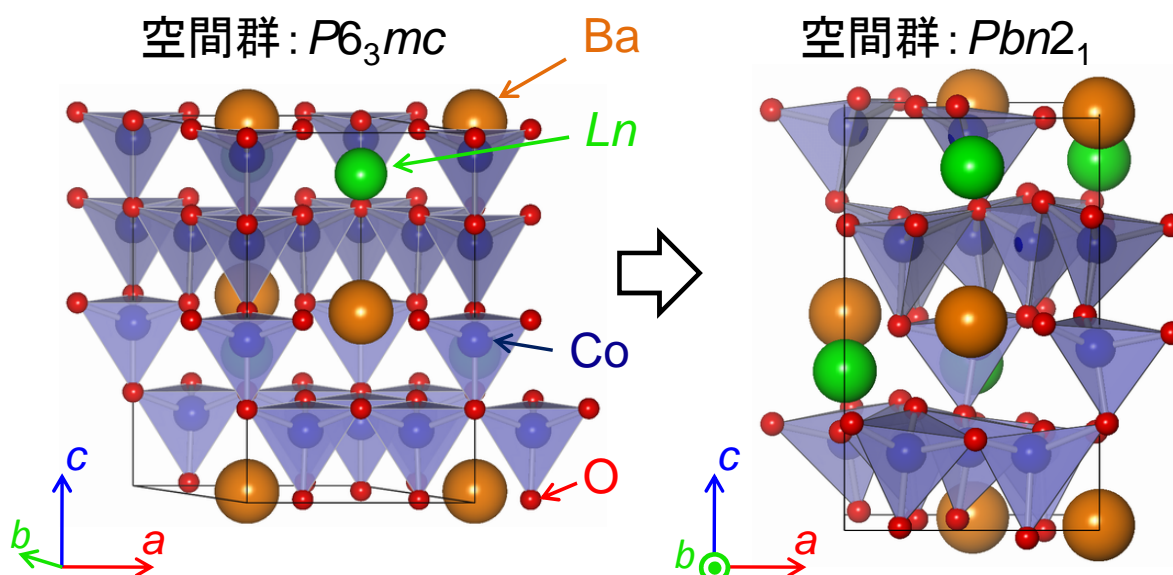


図 2.17: 六方晶 ABaCo₄O₇(左) と斜方晶 ABaCo₄O₇。

ABaCo₄O₇ は高温領域では図 2.17(右) に示したように六方晶構造を取り、構造相転移温

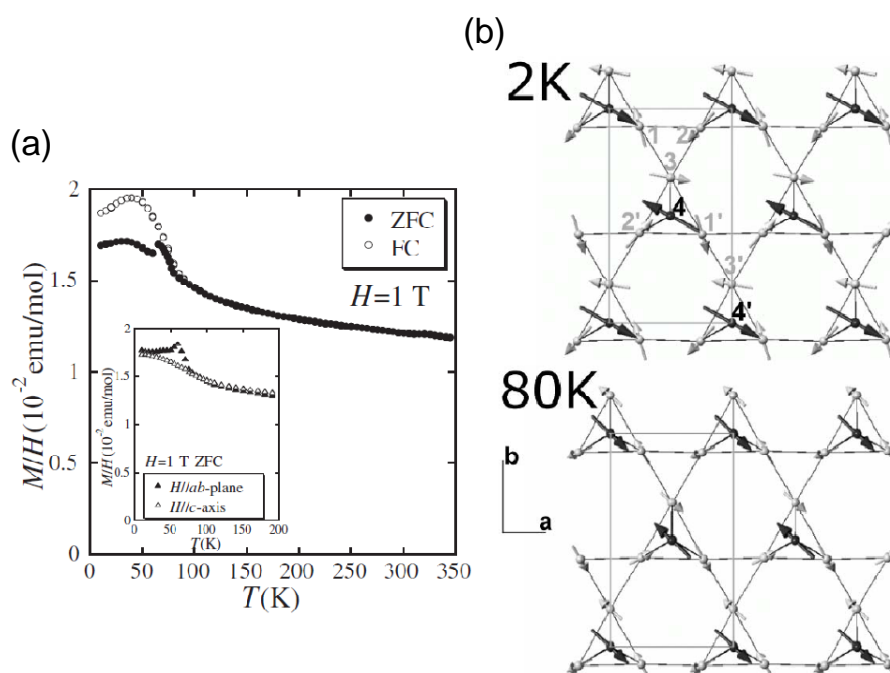


図 2.18: YBaCo₄O₇ の磁化の温度依存性 (a)⁴¹と 2K と 80K におけるスピン構造 (b)⁴²。

度 T_s より低温では図 2.17(右) に示す様な斜方晶構造を取るという事が報告されている^{*12}。構造相転移温度 T_s は A サイトイオンを Lu³⁺ からイオン半径の小さいイオンに置き換えていく事で 165K から上昇していき YBaCo₄O₇ では 313K にまで上昇する^{*13}。

ABaCo₄O₇ では六方晶構造、斜方晶構造共に三角格子層、カゴメ格子層が交互に c 軸方向に積層してる結晶構造になっていて、幾何学的にフラストレートした結晶構造となっている。また、ABaCo₄O₇ における六方晶構造と斜方晶構造は共に空間反転対称を破っていて、この構造においては c 軸方向に自発電気分極が発現する事がわかる。

図 2.18(a) に YBaCo₄O₇ の磁化の温度依存性、図 2.18(b) に YBaCo₄O₇ の 2K、80K におけるスピン構造を示す。A=Y では磁性に関する研究が行われていて、図 2.18(a) に示したように 66K にて弱強磁性的な立ち上がりを見せ、また 110K で反強磁性転移を見せると報告がある。YBaCo₄O₇ のスピン構造は図 2.18(b) に示すように、サイト上のスピンの 120° 構造に近いスピン構造を取る、 c 軸成分が collinear になり弱強磁性的振る舞いを見せる等、各温度域でスピンプラストレーションの影響から様々な磁気構造を見せる事が報告されている⁴²。

^{*12} $T_s=313\text{K}$ (A=Y)³⁸、 $T_s=230\text{K}$ (A=Tm)³⁹、 $T_s=160\text{K}$ (A=Yb)⁴⁰、 $T_s=165\text{K}$ (A=Lu)³⁹

^{*13}本研究対象である CaBaCo₄O₇ は A サイトに Y よりもイオン半径の小さい Ca が入っている為に T_s は YBaCo₄O₇ よりも高温である事が予測できるが、現在までに CaBaCo₄O₇ の T_s についての報告は無い。この為 CaBaCo₄O₇ の室温以下の温度範囲では斜方晶構造しか確認されていない。

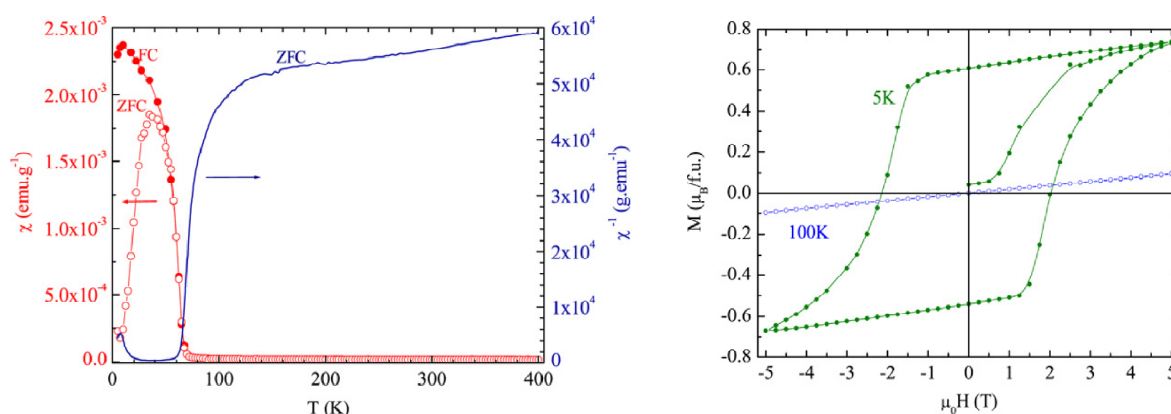


図 2.19: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁化と逆帯磁率の温度依存性 (左) と磁化の磁場依存性 (右)⁴⁶。

本研究対象である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は近年発見された物質であり、低温から 400K までの温度領域で図 2.17(右) に示したような $Pbn2_1$ の斜方晶構造を持つ事が報告されている。図 2.19(左) のように 60K にてフェリ磁性転移に起因する磁化の立ち上がりを見せる。また、図 2.19(右) に示すように 5K において抗磁場が 2T と非常に大きい磁場ヒステリシスを見せる事が報告されている。磁気構造についても粉末中性子回折実験によって明らかにされており、詳細については 4 章で紹介する。

この様に ABaCo_4O_7 の系では磁性に関する研究は広く行われているが誘電性に注目した研究は行われていない。また、本研究対象物質である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ については単結晶作製が非常に困難である為、異方的な物性も明らかにはされていない。

2.5 本研究の目的

近年、この章で紹介したマルチフェロイック物質以外にも、応用上の可能性から多くのマルチフェロイック物質が発見されその電気磁気効果の研究が行われている。本研究では過去のマルチフェロイック物質における研究から得られた成果を元に、新規に巨大な電気磁気効果を有する物質探索を行い、新規マルチフェロイック物質群開拓を目的とし研究を行った。

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は反転対称を破った低い対称性を有しており、局所的に電気分極が発現した場合に系全体で電気分極の発現が期待できる。また磁気構造は、幾何学的にフラストレートした結晶構造に起因するスピンプラストレート状態になっている為、電気分極を発現する様な特異な磁気構造の発現が期待できる。

以上の様な理由から $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は新規のマルチフェロイック物質としての可能性が見い出せた為に、その電気磁気応答を調べた。また、本研究では良質な $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 単結晶

が得られた為、今までに明らかにされていなかった異方的物性を調べると共に、その電気磁気応答の起源を探る為に異方的電気磁気測定を行った。

第3章 実験方法

3.1 試料作製

3.1.1 多結晶試料作製

本研究に使用した多結晶試料は以下の方法で作製した。始めに、出発物質である CaCO_3 , Y_2O_3 , BaCO_3 , CoO を目的の組成になるように電子天秤を用いて秤量し、メノウ乳鉢に移し混合の効果を高める為にエタノールを加えて湿式混合を行った。次に調合した粉末をアルミナ製のるつぼに移し、空気雰囲気中で仮焼を行った。その後、乾式混合を行い圧粉金型を用いて直径約 5.5mm のペレット状に形成した。加圧形成した試料を白金製のるつぼに移し本焼を行った後、本焼中に室温まで急冷処理をする事によって目的の試料を得た。尚、仮焼・本焼の際に用いたシーケンスは図 3.2 に示した。



図 3.1: 多結晶試料の作製手順

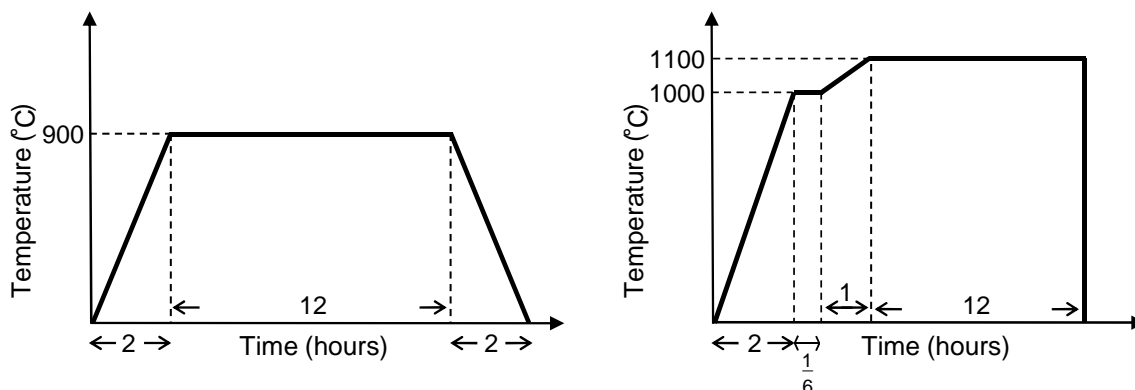


図 3.2: 仮焼 (左) と本焼 (右) のシーケンスの例。

3.1.2 単結晶試料作製

本研究で得られた単結晶試料は浮遊帯域溶融 (FZ: Floating-Zone) 法を用いて得られたものである。FZ 法には、キャノンマシナリー製 (SC-M15HD) の赤外線加熱単結晶製造装置を使用した。ここでは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 3.3)。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、焦点からずれた部分が冷える事により結晶化する。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。また試料成長は密閉した石英管内で行う為、結晶成長の雰囲気制御が可能である。

本研究で作製した $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 単結晶試料は試料作製が非常に困難であり、過去に単結晶作製に成功したという報告は無い。しかし、試料棒は出発物質を目的の組成になるように秤量、混合した後、500 °C、12h、空気中の条件下で焼結したものを使用し、結晶成長は空気雰囲気下で主軸の成長速度を 0.5mm/h、回転速度 10rpm と条件を整えることにより単結晶試料を得る事が出来た。

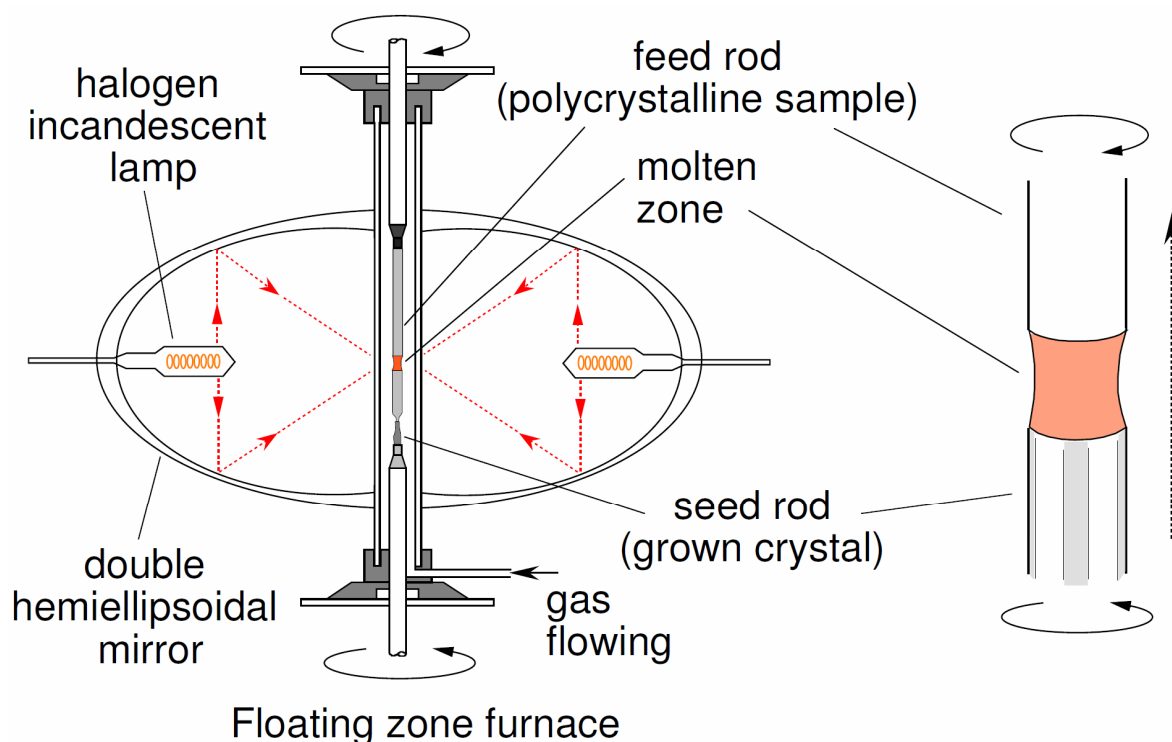


図 3.3: Floating Zone 炉の概念図

3.2 結晶構造解析

本研究では粉末 X 線回折実験、粉末 X 線 Rietveld 構造解析を用いることで作製した試料の格子定数の同定、不純物の有無の確認、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 Laue 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。X 線発生装置としては粉末 X 線回折実験の際にはブルカー・エイエックスエス株式会社製 NEW D8 ADVANCE を使用し、背面反射 Laue 法による試料の切り出し、結晶方位の確認の際にはリガク株式会社製 RINT2100 を使用した。また、得られた試料の酸素量の決定にはヨウ素滴定法を用いた。

3.2.1 粉末 X 線回折実験

理想的な結晶中では、各原子が規則正しく配列している。この結晶中で格子間隔 d_{hkl} の格子面を持つ結晶粒子が、入射 X 線に対して Bragg の回折条件 ($2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$) を満足する角 θ だけ傾いていたとする。粉末 X 線回折実験では格子間隔 d_{hkl} を持つ格子面は角度 θ で入射してくる X 線を、 $2\theta < 90^\circ$ の時は半頂角 2θ 、 $2\theta > 90^\circ$ の時は半頂角 $180^\circ - 2\theta$ の円錐の側面に沿うように回折する。また粉末試料の場合、試料中の結晶粒子の数は十分多く、各格子面の方向はランダムである為、入射してくる X 線に対して回折条件を満たす格子面は多数存在する。粉末 X 線回折では試料による X 線の回折は半頂角の異なる多数の円錐を形成することになり、この回折を平板上のフィルムでみると同心円状の回折模様、デバイリングをみる事が出来る。今回の粉末 X 線回折実験では図 3.4(b) の様に検出器を円周状に沿って走査する事により、各デバイリングの X 線強度を測定する事によって X 線回折パターンを得ている。

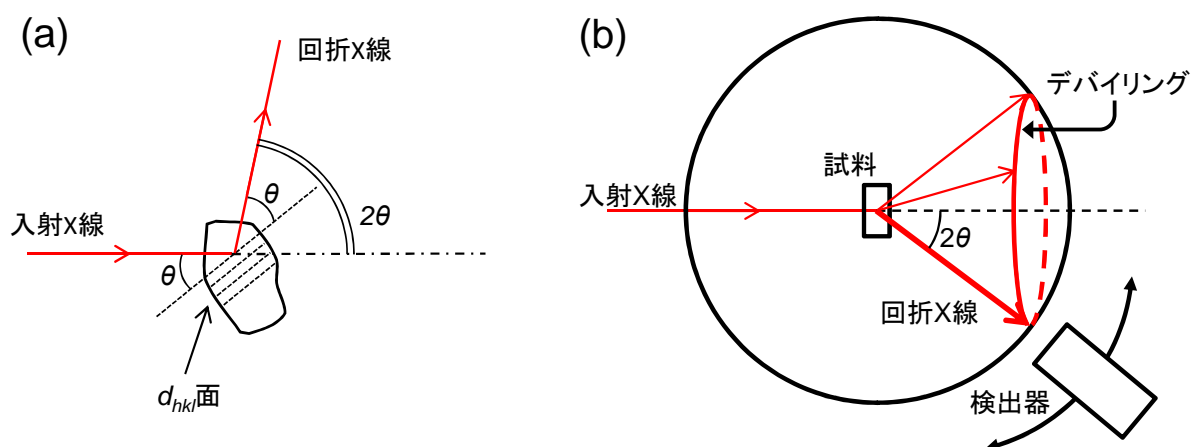


図 3.4: 単一の結晶面 d_{hkl} による X 線回折 (a) と粉末 X 線回折実験の基本原理 (b)。

粉末 X 線回折装置の概念図を図 3.5 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 を使用) に衝突し、X 線を発生させる。発生した X 線は発

散スリット (DS:X 線の水平方向に対する開き角を決定) を通り、試料に入射角 θ で照射される。 2θ 方向に散乱された X 線は散乱防止スリット (SS:X 線の幅を制限) を通り、一次元検出器に入射する。X 線源であるターゲットと検出器を回転することにより角度 2θ に対する強度分布が観測される。本研究では、作製した試料の一部をメノウ乳鉢に入れ、できるだけ細かく粉末状に磨り潰したものを粉末試料として使用し、測定は管電流 40mA、電圧 40kV の条件で行った。強度データは Continuous scan モードにより、ステップ幅約 $0.01^\circ(2\theta)$ で $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ の範囲で得た。

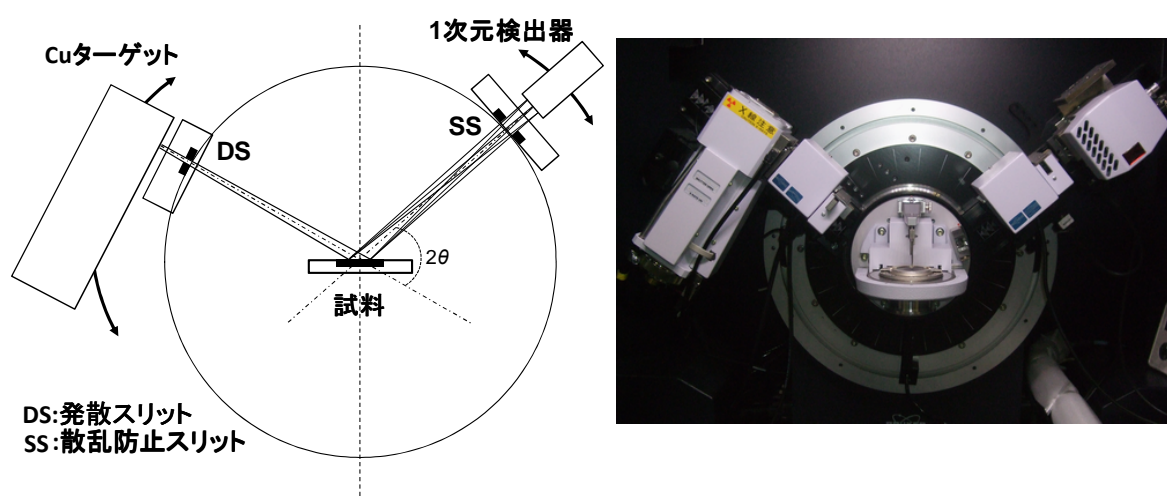


図 3.5: 粉末 X 線回折装置の概念図 (左) と写真 (右)

3.2.2 粉末 X 線 Rietveld 構造解析

粉末 X 線回折実験より得られた X 線データは、ピーク位置から格子定数、積分強度から分極座標、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、結晶子サイズ等の多くの情報を含んでいる。Rietveld 法は近似構造モデルに基づいて計算された回折パターンを得られた粉末 X 線回折パターンに非線形最小 2 乗法を用いてカーブフィットすることにより、構造モデルの格子定数、原子位置等のパラメータを精密化する事で、測定によって得られた粉末 X 線回折パターンから粉末試料の結晶構造を同定する方法である。

粉末 X 線 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 2 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 $\omega_i (= 1/y_i)$ としたとき、残差 2 乗和 $S(x)$ を最小とする 1 組の可変パラメータ x を非線形最小 2 乗法により精密化する。

$$S(x) = \sum_i \omega_i (y_i - f_i(x))^2 \quad (3.1)$$

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

$$f_i(x) = sS_R(\theta_i)A(\theta_i)D(\theta_i) \sum_k m_K |F(hkl)|^2 P_K L(\theta_K) G(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i) \quad (3.2)$$

に等しい。上式において s は回折装置や測定条件に依存する様々な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、 $G(\Delta 2\theta_K) = G(2\theta_i - 2\theta_K)$ 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。

本研究では上式の中でも以下のパラメータを精密化しフィッティングを行った。

1. 尺度因子 s
2. バックグラウンド関数 $y_b(2\theta_i)$ 内のバックグラウンドパラメータ b_j
3. ゴニオメータ軸からの試料表面のずれ d_s や、質量吸収係数 μ である試料の内部への X 線浸透によるピーク位置のずれを補正するパラメータ D_s (試料変位パラメータ)、 T_s (試料透過パラメータ)
これらは式 3.2 の $A(\theta_i)$ に含まれる。ゴニオメータ円の半径を R_g とすると、 D_s 、 T_s は以下の様に表せる。

$$D_s = -\frac{2d_s}{R_g}, T_s = -\frac{1}{2\mu R_g} \quad (3.3)$$

4. 格子定数 a 、 b 、 c
5. 結晶構造因子

$$F(hkl) = \sum_m g_m f_m T_m \exp[2\pi i(hx_m + ky_m + lz_m)] \quad (3.4)$$

内における原子座標 x 、 y 、 z

そして原子が一つのサイトをどの程度占有しているかを表す占有率 g

なお 3.4 式内の g_m 、 f_m 、 T_m はそれぞれ単位胞内 m 番目の原子の占有率、原子散乱因子、熱振動パラメータを表している。

6. 本研究ではプロファイル関数 $G(\Delta 2\theta_K)$ の形をローレンツ関数とガウス関数の足し合わせた擬フォークト関数を用いている。その際にローレンツ成分とガウス成分の比を決定するのがローレンツ成分分率 η (H_{KL}, H_{KG}) である。 H_{KL}, H_{KG} はそれぞれ擬フォークト関数におけるローレンツ成分とガウス成分の半値幅を表している。その時の H_{KL} を決定するパラメータ X, X_e, Y, Y_e 、 H_{KG} を決定する U, V, W

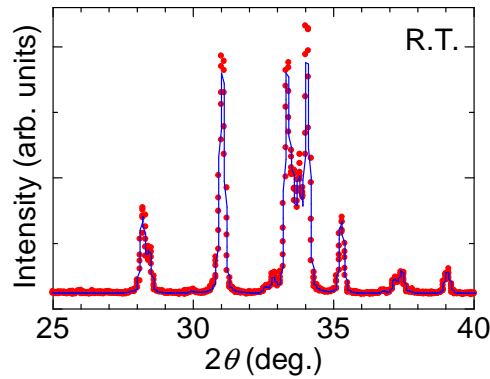


図 3.6: CaBaCo₄O₇ 試料の室温における Rietveld 法により得られた理論曲線 (青線) と粉末 X 線回折実験より得られた実測値 (赤丸)

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⁴⁴としては以下に示す信頼度因子が用いられる。

$$R_{\text{wp}} = \left[\frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum \omega_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

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

$$S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_e} = \left[\frac{\sum \omega_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N - P} \right]^{1/2} \quad (3.7)$$

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 2 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、 R_{wp} だけでなく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 3 より小さければ満足すべき解析結果といえる。実際の解析にはプログラム RIETAN-FP を使用した。Izumi が開発した RIETAN-FP は、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⁴⁵。

3.2.3 背面反射 Laue 法を用いた結晶軸の切り出し

得られた結晶試料は物性測定を行いやすくする為に平行平板に切り出す必要がある。本研究では単結晶試料において異方性測定を行う為に、背面反射 Laue 法を用いて試料内部で結晶軸がどの方向に向いているのかを同定し、結晶軸に沿うように切り出しを行った。ここでは、その原理と方法について示す。

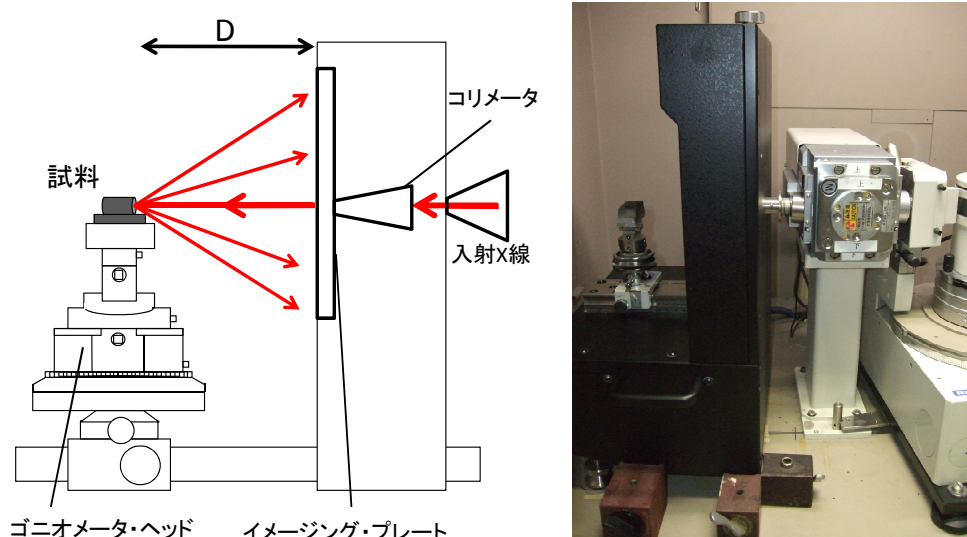


図 3.7: Laue 写真の測定配置 (左) と Rint-2000、イメージングプレート及びゴニオメータの写真 (右)

まずは背面反射 Laue 法の原理について説明する。X 線源から発生した連続スペクトルが、固定されている単結晶試料に当たる場合、結晶のどの面に対しても Bragg 角 θ が一意に決定する。この時、結晶内のそれぞれの面の d, θ に対して Bragg の回折条件を満たす様な波長の線を選び出し回折する。そして回折ビームがフィルム上に回折ビームに対する結晶方向の相対関係によって決定される Laue スポットと呼ばれる斑点群を形成する。この時、結晶とフィルムの位置関係によって透過法と背面反射法に分けられる。透過法により得られる Laue スポットは背面反射法に比べ短い露出時間で得られ、鮮明であるという利点を持つが、回折線が透過する様な吸収が低く、厚すぎない試料を必要とする等の制約を受ける。一方背面反射法は試料の表面による反射を用いる為に試料の厚さが十分厚い場合でも問題は生じない。本研究では得られた単結晶から 3 つの結晶軸方向に沿った試料を切り出す必要があり、試料に十分厚さが求められた為、背面反射法で試料の切り出しを行った。

実際の結晶軸の切り出しは、まず入射 X 線に対し試料の方位、位置が可変可能な支持台であるゴニオメータ・ヘッドに取り付ける事が可能なカーボンプレート上にエレクトロンワックスを用いて試料を固定する。X 線発生装置はリガク株式会社製 RINT2100 を使用した。また、X 線管のターゲットは連続 X 線の発生効率が良い重金属のタングステン (W) を用いた。測定は管電流 30mA、管電圧 30kV、照射時

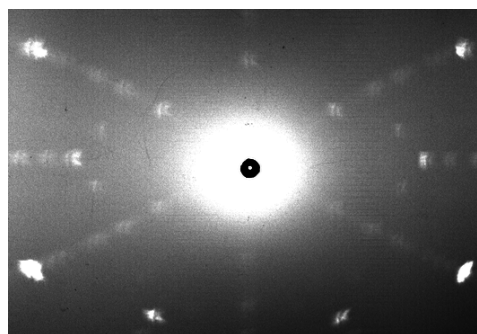


図 3.8: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 結晶の背面反射 Laue 写真。入射ビームは $[001]$ に平行。

間8~10分の条件で行った。図3.8ラウエ写真による試料内の結晶面を確認した後に、ゴニオメータヘッドをダイヤモンドカッターに設置し試料面に沿った試料の切り出しを行った。

3.2.4 結晶方位の確認

本研究では、切り出した試料面に対してロッキングカーブ測定法を用いて結晶面のずれを補正し、ステップスキャン法により結晶方位の確認を行った。X線発生装置は、背面反射 Laue 法と同様に X 線回折装置 RINT2100 を使用した。

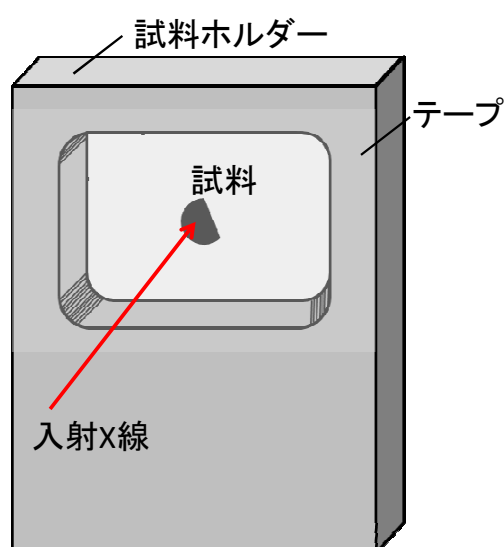


図 3.9: 試料の固定方法

まずは、ロッキングカーブ測定 of 簡単な原理を説明する。この測定法 (θ スキャン) は、 $2\theta/\theta$ スキャン法の特徴を積極的に利用することで結晶の配向性を評価する測定法である。簡単にいうと、 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、いわゆるロッキングカーブを検出できることになる。 θ 角を変化させることで、Bragg 条件を満足する結晶面は表面に対し θ_α だけ傾くことになる。 θ 角の回転により、結晶面法線方向からの結晶方位のずれが測定できる。

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、そのテープに結晶軸に沿うようにして切り出した結晶面を貼り付けて固定した

(図3.9)。このときに、テープに歪みがあると結晶面の誤差が大きくなるので注意する。まず、ロッキングカーブ測定法 (θ スキャン) により、結晶面のずれを調べた。このとき、X線の測定条件としては、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 (ステップ幅 0.02°)、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。測定方法としては、結晶面を確認する試料の Rietveld 解析の結果から結晶面 $[hkl]$ に対する 2θ の結果を参考にし、切り出した結晶面に起因するピーク角度に 2θ を固定し、そのピーク角度付近に対し θ スキャンを行う。その際の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角度と θ スキャンで観測されたピーク角度のずれを求め、装置の初期値 $(0.224)^\circ$ 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。実際の計算式を式 (3.8) に示す。

$$\text{結晶軸からのずれ} = 0.224 + \left(\text{測定で得られたピーク角度} - \frac{\text{固定した角度} (2\theta)}{2} \right) \quad (3.8)$$

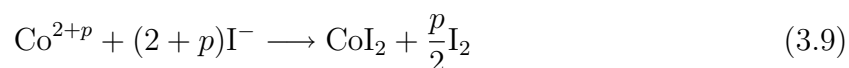
角度調整後、粉末 X 線と同様の $2\theta/\theta$ 測定を行った。

3.2.5 酸素量決定

本研究では、ヨウ素滴定法を用いて得られた試料の酸素量を決定した。ヨウ素滴定は試料が酸性溶液に溶けきらないことや、溶ける途中で酸化還元反応を起こすことなどにより誤差を含む欠点がある一方、Rietveld 解析による酸素欠損量の解析より容易であり、熱天秤 (TG) 法よりはるかに安価で行えるなどの利点がある。以下にヨウ素滴定の原理と操作手順を述べる。

ヨウ素滴定における化学反応

Co を含む試料を過剰のヨウ化カリウム (KI) の下で酸性溶液に溶かすと、次の反応



が起こる。発生した I_2 は次の反応



を用いてチオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶液によって滴定する。

滴定の操作

実際の操作は以下のとおりである。

1. 葉さじ約 1/4 杯のデンプンを 50 ml 程度の純水に加え、煮沸して溶かした。(デンプン液の作製)
2. 試料をメノウ乳鉢で粉砕した。
3. 0.01 mol/l チオ硫酸ナトリウム標準溶液を作製した。
4. 約 1 mol/l の塩酸を作製した。
5. 4 の塩酸にヨウ化カリウムを過剰に溶かし (葉さじ 1 杯程度)、粉砕した試料 20 ~ 40 mg を測りとり、溶かした。このときヨウ素が発生し、水溶液は褐色になる。
6. 水溶液に 3 で作製したチオ硫酸ナトリウム標準溶液を滴下した。
 - (a) 色が薄くなってきたところでデンプン液を葉さじ 1 杯程度加えた。このときヨウ素デンプン反応を起こし、デンプンが青紫色に呈色する。
 - (b) さらにチオ硫酸ナトリウム溶液を滴下し、デンプンの青紫色が消えたところを終点とした。この際、溶液の色は連続的に変化して見えるため、終点を見極めにくい。デンプンの粒子を見ると、明らかに色が変化する点がある。

Co 価数は

$$\text{Co valence} = \text{滴下量 [ml]} \times 0.01[\text{mol/l}] \times \frac{\text{MW}[\text{g/mol}]}{m[\text{mg}]} + 2 \quad (3.11)$$

により求まる。ここで MW は試料の分子量、 m は試料の質量である。しかし、試料の組成によって分子量も

$$\begin{cases} \delta = \frac{1}{2}[-3(1-x) - 2x - \text{Co valence}] - 3 \\ \text{MW} = \langle Y \rangle \times (1-x) + \langle \text{Sr} \rangle \times x + \langle \text{Co} \rangle + \langle \text{O} \rangle \times (3-\delta) \end{cases} \quad (3.12)$$

のように変化する ($\langle X \rangle$ は元素 X の原子量)。したがって (3.11) と (3.12) をセルフコンシスタントに解き、Co 価数を求めた。

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、高抵抗測定、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。

3.3.1 交流複素誘電率測定

まずは複素誘電率の原理について述べる²⁸。

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

$$\epsilon^* = \epsilon_r^* \epsilon_0 = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.13)$$

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

$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad (3.14)$$

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

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} = i\omega CV \quad (3.15)$$

が流れる。損失電流は

$$I_l = GV \quad (3.16)$$

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 3.10 のようになる。

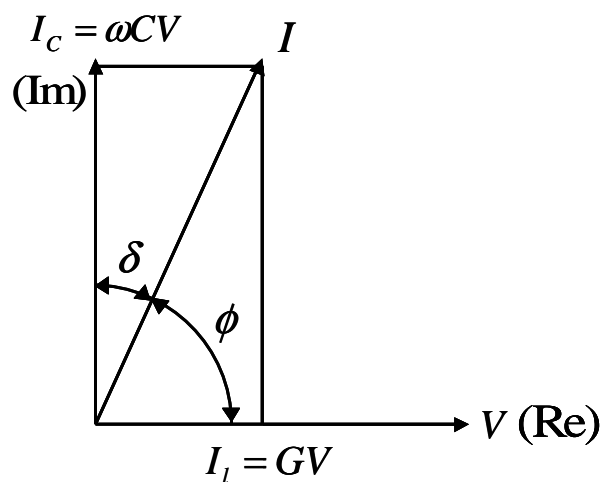


図 3.10: 電流と電圧関係²⁸

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

$$I = I_c + I_l = (i\omega C + G)V \quad (3.17)$$

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 3.11 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

$$C = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} C_0 = \epsilon'_r C_0 \quad (3.18)$$

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

$$\tan \delta = \frac{|I_l|}{|I_c|} = \frac{G}{\omega C} \quad (3.19)$$

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 (3.17) で表される全電流 I を式 (3.18) と式 (3.19) を用いて、

$$I = (i\omega\epsilon'_r C_0 + \omega\epsilon'_r C_0 \tan \delta)V \quad (3.20)$$

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

$$\epsilon_r^* = \epsilon'_r - i\epsilon''_r \quad (3.21)$$

と定義される。また、

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} \quad (3.22)$$

とおくと、式 3.20 は、式 3.13, 式 3.21, 式 3.22 から

$$I = (i\omega\epsilon'_r + \omega\epsilon'_r \tan \delta)C_0V = (i\omega\epsilon'_r + \omega\epsilon''_r)C_0V = i\omega\epsilon_r^*C_0V \quad (3.23)$$

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

$$\epsilon'_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \quad (3.24)$$

$$\epsilon''_r = \frac{G}{\omega C_0} = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} \quad (3.25)$$

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。

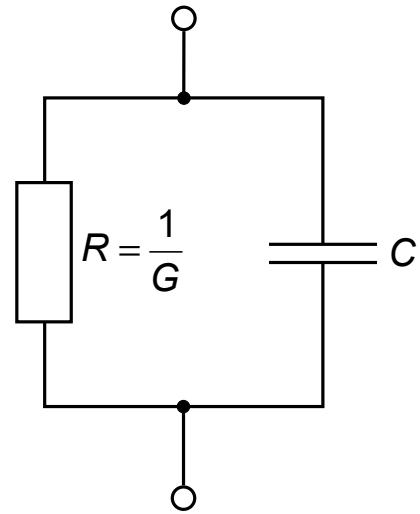


図 3.11: 等価回路²⁸

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、 $3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の大きさの平行平板に切り出したものを使用した。試料の両面に銀ペースト^{*1}で電極を形成し、2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。本研究における $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 試料の測定には、昇降温レート $\pm 4 \text{ K/min}$ で温度範囲 $5 \sim 100 \text{ K}$ 、測定周波数 10 kHz 、交流電圧 10 V の条件化で測定を行った。

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、焦電体を持つ焦電性を利用した。定常状態では、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、 20 fA までの微小電流が測定可能で、 505 V 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 8 T) に封入することで、 $5 \sim 100 \text{ K}$ の温度範囲でゼロ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²⁸。

一般に、焦電体や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、測定の際には結晶内の自発電気分極に基づく多分域構造を直流電場を印加する事により一方向に揃える分極処理 (ポーリング) を行っておく必要がある。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 以下に下げてから直流電場 (ポーリング電場) 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。

$$i_P = \frac{dQ}{dt} = A \frac{dP_S}{dt} = A \frac{dP_S}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (3.26)$$

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 (3.26) から次のように導くことができる。

$$P_S = \frac{1}{A} \frac{1}{\frac{dT}{dt}} \int i_P dT \quad (3.27)$$

^{*1}本研究対象である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は 200 以上で酸素量が変わってしまい、物性に大きな影響を与えてしまう。そこで銀ペースト焼き付け時の酸素量変化を防ぐため、室温銀ペースト (タムラ化研社製 Arzerite VL-10) を用いた。

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 3.12 に示す。

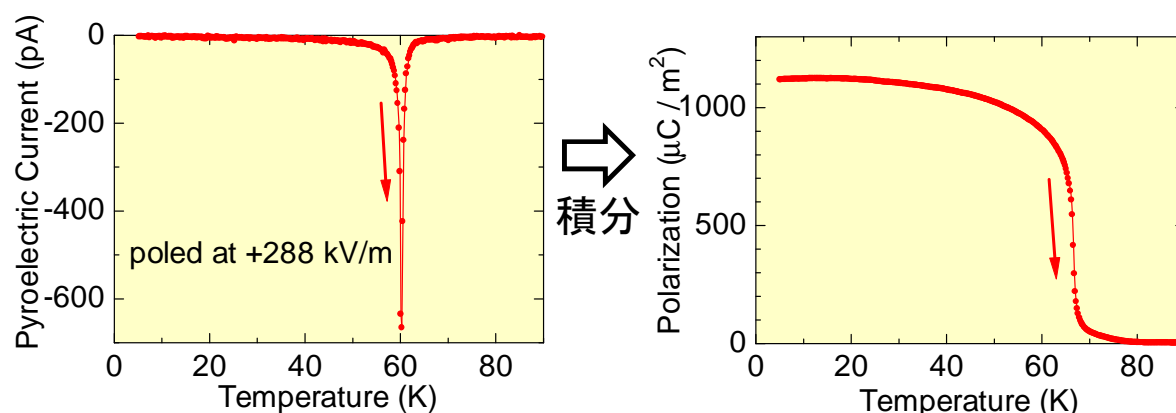


図 3.12: 焦電流の温度依存性の実験結果（左）から積分して見積もった自発電気分極の温度依存性（右）(CaBaCo₄O₇ 多結晶試料の自発電気分極)

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。通常の強誘電体における焦電流測定は、ポーリング電場を印加したまま、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。本研究における CaBaCo₄O₇ の測定には、昇降温レート $\pm 4\text{K}/\text{min}$ で温度範囲 5 ~ 100K、ポーリング電場約 0 ~ 300kV/m の条件下で測定を行った。

3.3.3 高抵抗測定

低温で絶縁性を示す CaBaCo₄O₇ の電氣的性質を調べる為、高抵抗測定を行った。通常、電気抵抗測定は試料に電流を印加し電圧を測定することで、オームの法則より電気抵抗を測定している。しかし、電気抵抗の高い試料で同様の測定を行うと、電流を流した際に発生する電圧が非常に大きくなってしまい測定が困難である。そこで、高抵抗測定時に用いられる電圧印加を印加し電流を測定する方式で実験を行った。通常抵抗測定時には接触抵抗による誤差を無くす為に四端子法を用いるが、本研究で扱った CaBaCo₄O₇ は絶縁性が高く接触抵抗による誤差を無視できると考えた為、誘電率、焦電流測定の際に用いたものと同じ試料を用い二端子の試料を用いた。また、測定装置は焦電流測定でも使用した Keithley 社製 6487 Picoammeter/Voltage Source を用い、自作のインサートをクライオスタットに封入することで、5~300K の温度範囲で測定を行った。

3.3.4 磁化測定

磁化測定には、Quantum Design 社製 PPMS(Physical Property Measurement System)-9T の交流帯磁率測定測定オプションを使用した²⁸。

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 3.13(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 3.13(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 3.13(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-9T にセットし測定を行った。測定の温度範囲は 5 ~ 300K とした。

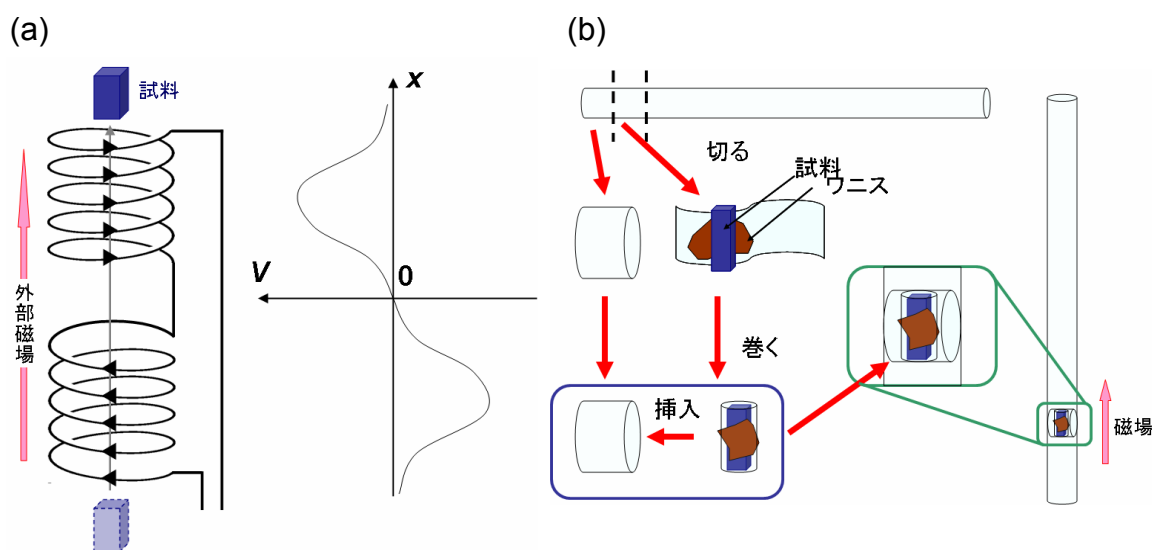


図 3.13: 磁化測定の原理 (a)、磁化測定用試料の準備 (b)²⁸。

3.3.5 比熱測定

比熱測定は、PPMS-9T の比熱測定オプションを使用した²⁸。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。

$$C_{\text{Total}} \frac{dT(t)}{dt} = -K_W(T(t) - T_b) + P(t) \quad (3.28)$$

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。

$$T(t) - T_b = T_0 \exp\left(\frac{-t}{C_{\text{Total}}/K_W}\right) \quad (3.29)$$

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。

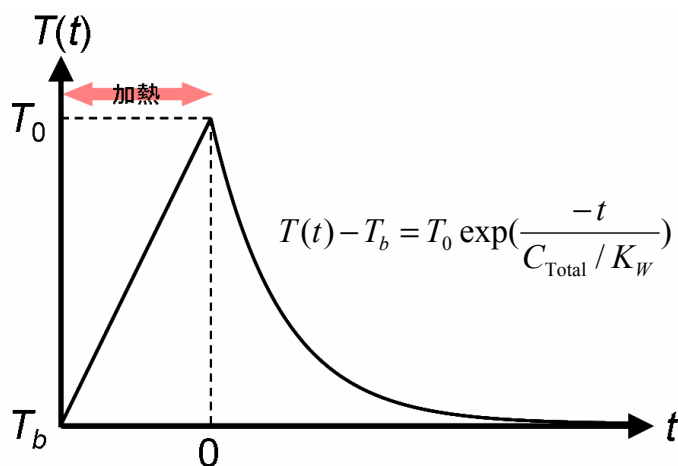


図 3.14: 緩和法による比熱測定の模式図²⁸

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 3.15 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^{*2}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。

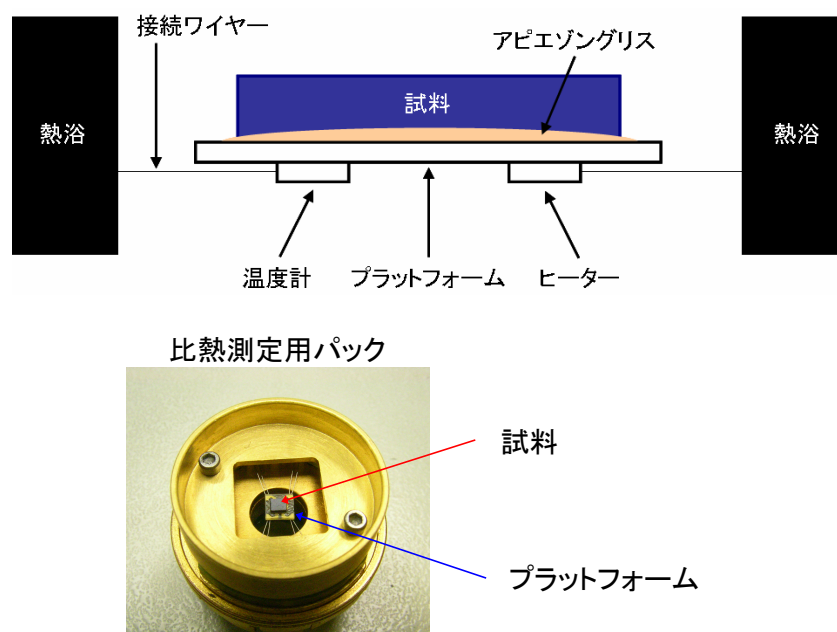


図 3.15: 比熱測定用パックの模式図とパックの写真²⁸

^{*2}今回は、100K 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。

第4章 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ 多結晶における電気磁気効果

4.1 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 多結晶における電気磁気効果

従来のマルチフェロイック物質の研究では磁氣的にフラストレートした状態がスパイラル反強磁性等の特異な磁気構造を誘起し、磁気秩序に起因する自発電気分極発現の起源となるような例が多数報告されている。本研究では磁気誘起による電気分極の発現が期待出来るような、幾何学的にフラストレートした構造を持ち、スピンプラストレートした磁気構造が期待出来る物質に着目し電気磁気効果を示す新規物質の開拓を行った。本章では $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における以前の研究^{46,47}で報告された磁気構造、結晶構造の詳細を紹介する。また、本研究によって観測された $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ 多結晶体における電気磁気応答について述べる。

4.1.1 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の結晶構造

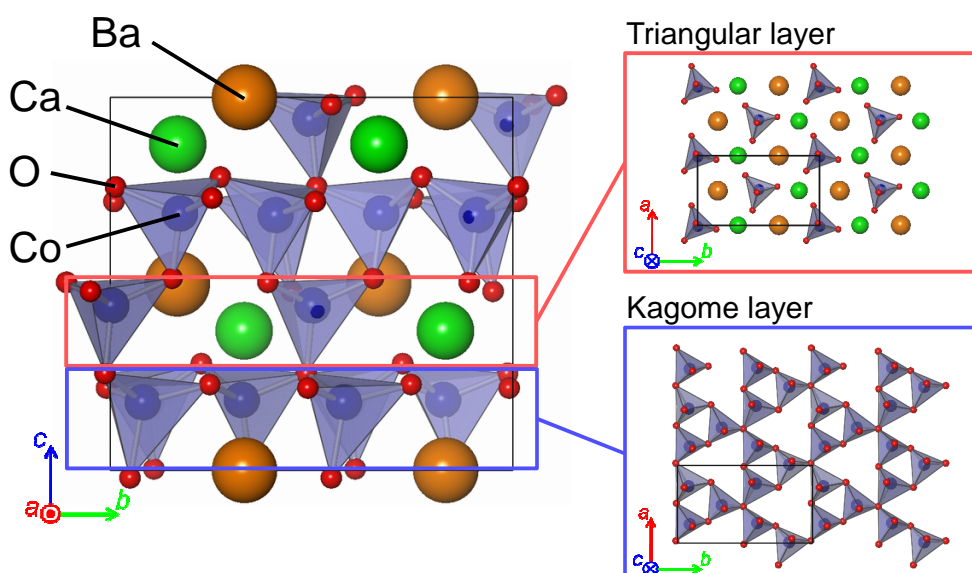


図 4.1: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の結晶構造。黒い線はユニットセルの枠を表している。結晶内のカゴメ格子層、三角格子層のみを示した図を右側に表わしている。

図 4.1 に CaBaCo₄O₇ の室温における結晶構造を示す。CaBaCo₄O₇ は CoO₄ 四面体が酸素イオンを頂点共有したカゴメ格子層、三角格子層が *c* 軸方向に交互に積層した構造となっている。磁性イオンである Co に着目すると、酸素欠損がなく酸素量が 7.0 である場合、Co イオンの平均価数は 2.5 となる。また、結晶内には独立な Co サイトが 4 サイトあり、三角格子層に 1 サイト、カゴメ格子層に 3 サイトの割合となっている。結晶の点群対称性は C_{2v}^{*1} (空間群: $Pna2_1$) である。この対称性は室温において空間反転対称を破っており、室温ですでに *c* 軸方向に自発電気分極を有している事が分かる。また、結晶の対称性から誘電体として考えた場合に焦電体として分類される事が分かる^{*2}。

このような結晶構造から、結晶内にカゴメ格子、三角格子と幾何学的にフラストレートした構造を有しており、磁気フラストレーションが期待出来る。

4.1.2 CaBaCo₄O₇ の磁気構造

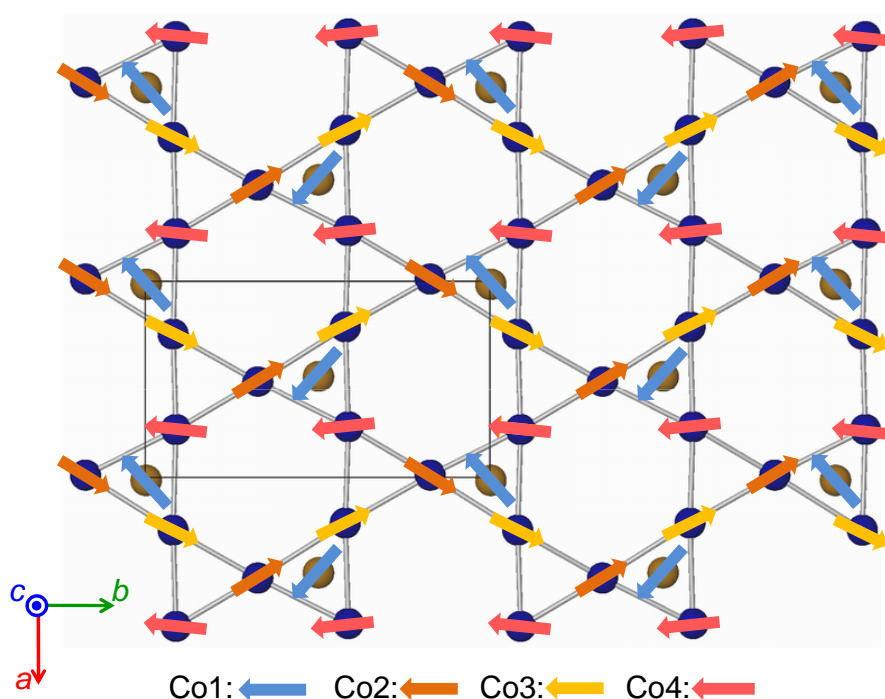


図 4.2: CaBaCo₄O₇ における磁気構造。矢印はスピン、青い丸はカゴメ格子層上の Co イオン (Co2、Co3、Co4)、黄土色の丸は三角格子層上の Co イオン (Co1) を表している。

^{*1}Hermann Mauguin 表記では $mm2$

^{*2}結晶がどのような誘電性を示すかは結晶がどの点群に属するかによって判断出来る。432 という点群を除いた中心対称を持たない点群に属する結晶は圧電体として分類される。圧電体の中でも極性を持つ点群に属する結晶は焦電体として分類され、ある温度以下で自発電気分極を発現する事が予測できる。このうち外部電場を反転する事で電気分極の方向も反転する結晶を強誘電体と呼ぶ。

図 4.2 に過去の中性子回折実験で報告された 4K における CaBaCo₄O₇ の磁気構造を示す⁴⁷。図は見易さの観点からカゴメ格子層、三角格子層を一層ずつ *c* 軸方向から見た図となっている。また磁性イオンである Co のみを表示している。前述の通り、CaBaCo₄O₇ は独立な Co サイトを 4 サイト有している。三角格子内の Co サイトを Co1 サイト、カゴメ格子内の Co サイトを Co2、Co3、Co4 サイトと表記する。CaBaCo₄O₇ における全てのスピンは *ab* 面内に寝ており、*c* 軸方向のスピンの成分は見られない。Co2、Co3 サイト上のスピンは *b* 軸方向にジグザグなチェーンを形成している。スピンの *b* 軸成分を見た場合、強磁性的に配列しており、*a* 軸成分を見た場合、反強磁性的に配列している。Co4 サイト上のスピンは全て $-b$ 軸方向を向いており^{*3}、最隣接の Co2、Co3 サイト上のスピンの *b* 軸成分とは打ち消しあっている。Co1 サイトは最隣接の Co2、Co3 サイト上のスピンの *b* 軸成分とは逆向きのスピンを持つ。この様に Co サイトごとに見た場合はスピンの *a* 軸成分は反強磁性的に配列し打ち消しあっており、*b* 軸成分は強磁性的に配列している。系全体で見た場合、各 Co サイトの *b* 軸成分は打ち消し合いトータルとして $-b$ 軸方向^{*4}に磁化を発現する様なフェリ磁性体であるという事がわかる。

また、Co2、Co3 サイトには Co²⁺(3d⁷) が選択的に入り、Co1、Co4 サイトには Co³⁺(3d⁶) と Co³⁺ が酸素と結合してリガンド状態を取っている Co²⁺(3d⁷L) が選択的に入り電荷秩序状態となっていることが報告されている⁴⁶。

4.1.3 CaBaCo₄O₇ 多結晶における電気磁気効果

CaBaCo₄O₇ における磁性と電導性

ここからは CaBaCo₄O₇ の物性について詳しく述べていく。なお、本研究で着目した CaBaCo₄O₇ は、室温での結晶構造の対称性から室温領域で既に自発電気分極を有している事が分かる。これより磁気転移温度 (60K) 近傍で観測された電気分極は、室温における自発電気分極からの差分として ΔP と表記している^{*5}。

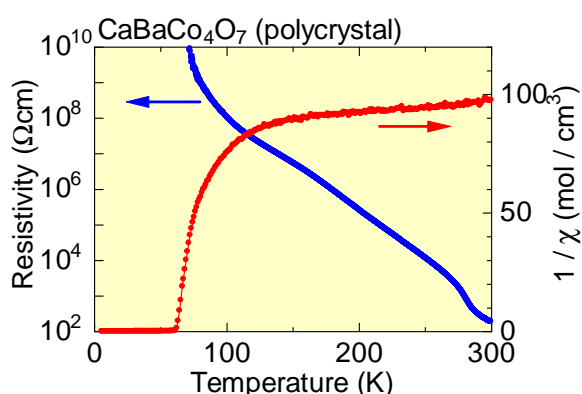


図 4.3: CaBaCo₄O₇ における電気抵抗率 (青線) と逆帯磁率 (赤線) の温度依存性。電気抵抗率は 0T、逆帯磁率は 0.5T 下で測定した。

*³ 僅かに *a* 軸方向に傾いている

*⁴ 厳密には *a* 軸成分の磁化も完全には打ち消されず、僅かに *a* 軸方向に磁化を持つ。よって系全体では $-b$ 軸方向から $-a$ 軸方向に 5° 傾いた方向に磁化を持つ。

*⁵ 焦電体結晶の温度を変化させると自発電気分極の大きさが変化し表面に電荷が現れる。本研究ではこの表面電荷である焦電流を計測し電気分極を見積もっている為に電気分極の変化量しかわからない。

図 4.3 に CaBaCo₄O₇ の電気抵抗率、逆帯磁率の温度依存性を示す。電気抵抗率を見ると、60K 付近で $10^9\Omega\text{cm}$ を超える高い値を示す絶縁体となっている。本研究では電気抵抗率が $10^8\Omega\text{cm}$ を超える様な高抵抗領域 (5K~100K) 以外の領域では、直流による伝導成分が無視できず、誘電率の値が異常に大きくなる。また焦電流測定でリーク電流を無視出来なくなる等の問題が生じてしまう為に、試料固有の誘電性の議論が出来なくなると考えた。よって本研究での誘電性の測定は高抵抗であると確認された領域 (100K 以下) のみで行った。

また、逆帯磁率の高温領域での外挿から Weiss 温度を見積もると -1706K となり、転移温度 60K と比較すると大きく異なる事が分かる。このことから、結晶構造の所でも触れたがカゴメ格子や三角格子などの幾何学的にフラストレートした結晶構造によって、スピンフラストレーションが起きている事が予想される。

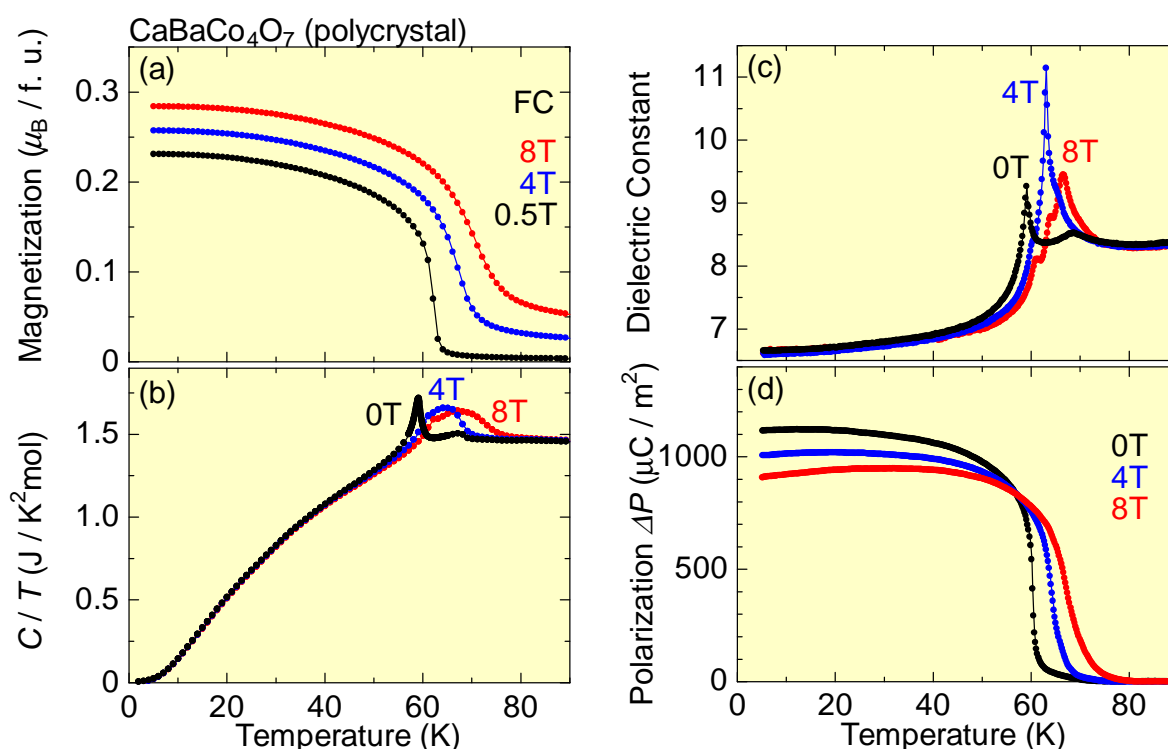
CaBaCo₄O₇ 多結晶における電気磁気応答

図 4.4: CaBaCo₄O₇ 多結晶試料におけるゼロ磁場および磁場下での磁化 (a)、比熱 (b)、誘電率 (c)、電気分極の変化量 (d) の温度依存性

図 4.4 に CaBaCo₄O₇ 多結晶試料における磁化 (a)、比熱 (b)、誘電率 (c)、電気分極の変化量 (d) の温度依存性を示す。磁化の温度依存性を見ると、0.5T 下では 60K 付近でフェリ磁性転移に起因する磁化の立ち上がりが確認出来る。

図 4.4(c) におけるゼロ磁場下での誘電率の温度依存性を見てみると 70K 付近においてカスプを見せ、60K において鋭いピークが見られ、2つの誘電転移を確認する事が出来る。60K の誘電率ピークは磁化のフェリ磁性転移温度と一致しているのがわかるが、70K 付近の誘電率の異常に対応する磁化の異常は見られない。しかし、ゼロ磁場における比熱の温度依存性 (図 4.4(b)) を見ると比熱においても 60K におけるピークの他に、70K 付近で異常が見られた。これにより、70K でも何らかの相転移が起きている事が分かり、従来の研究で報告されていたフェリ磁性転移の他に新たな誘電転移を確認する事が出来た。

図 4.4(d) の電気分極の変化量の温度依存性を見ると、ゼロ磁場下での電気分極も磁気転移温度近傍である 60K において変化を見せる。電気分極の変化量は約 1100 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ と多結晶試料における測定で得られた値^{*6}であることを考慮すると、比較的大きな電気分極の変化を観測出来た^{*7}。しかしながら、電気分極では誘電率で転移が確認された 70K 付近で

^{*6}多結晶試料では物性の異方性が平均化されて観測される。その為 CaBaCo₄O₇ の本来持つ電気分極よりも小さい値が観測されいと予測出来る。

^{*7}近年、他のマルチフェロイック物質で観測される磁気誘起の自発電気分極の大きさは TbMnO₃ $\approx 800\mu\text{C}/\text{m}^2$ 、CuFeO₂ $\approx 400\mu\text{C}/\text{m}^2$ 、CoCr₂O₄ $\approx 2\mu\text{C}/\text{m}^2$ である。

の異常は観測出来なかった。これは、60Kにおいて電気分極の変化量が大き過ぎる為に、70Kにおける電気分極の誘電転移がその変化の裾に隠れてしまった為か、もしくは、70Kの相転移は電気分極の変化を伴わない誘電転移であると考えられる。

この様に磁気転移温度で誘電率、電気分極共に変化を示す事から、この物質は磁性と誘電性の中に強い結合を持っているという事がわかる。また、磁場を4T、8Tと印加していく事で66K、70Kと磁気転移温度が上昇していく。それと同時に誘電率ピーク、電気分極の変化する温度も高温側にシフトしていく。この事からも、この物質では磁気転移と誘電転移が同一の相転移に起因するものであるという事が分かる。

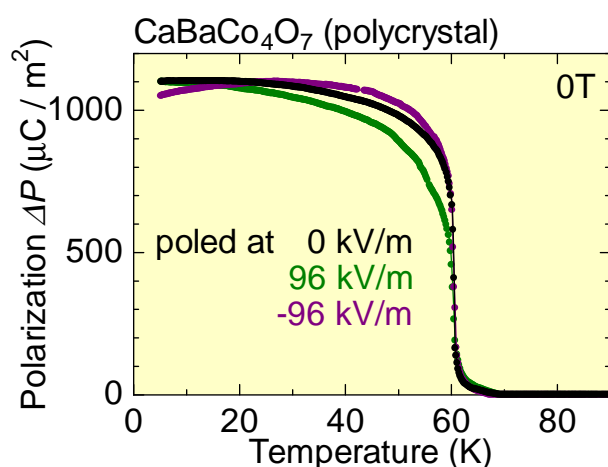


図 4.5: CaBaCo₄O₇ 多結晶におけるポーリング電場方向に対する電気分極の変化量の温度依存性。

図 4.5 にポーリング電場方向を変化させた際の電気分極の変化量の温度依存性を示す。これから、ポーリング電場方向を反転しても電気分極の方向は反転しない事が分かる。強誘電体の定義は「自発電気分極を持ち、その自発電気分極が電場によって反転出来る結晶」である。その為 CaBaCo₄O₇ を誘電体として考えた場合、強誘電体では無い事が分かる。また、ポーリング電場を全く印加しない場合でも電気分極の変化は観測された。

4.1.4 CaBaCo₄O₇ 多結晶試料における磁場依存性

図 4.6 に CaBaCo₄O₇ 多結晶試料における磁化 (a)、ゼロ磁場で規格化した誘電率 (b)、電気分極の変化量^{*8}の磁場依存性 (c) を示す。なお測定は最低温の 5.0K と、フェリ磁性転移温度近傍の 60.4K、64.1K、68.5K で行った。

図 4.6(a) の磁化の磁場依存性を見ると、5.0K では抗磁場が 2T と大きなヒステリシス曲線を見る事が出来る。全ての Co イオンのスピンの向きが強磁性的に揃っているとすると $11\mu_B/\text{f.u.} \sim 13\mu_B/\text{f.u.}$ の磁化が観測されるはずである^{*9}。しかし、実際の観測では磁場を 8T まで印加しても $0.36\mu_B/\text{f.u.}$ 程の大きさの磁化しか観測されなかった。このような弱強磁性的振る舞いは従来の報告通り、CaBaCo₄O₇ はフェリ磁性体であるという事を示唆している。そして、測定する温度を上げていくと磁場ヒステリシスが閉じていく振る舞いが見られる。64.1K では 1.6T 以上の磁場領域で、68.5K では 3.2T 以上の磁場領域でフェリ磁性転移に起因する小さな磁場ヒステリシスが観測出来る。次に図 4.6(b) のマグネトキャパシタンス^{*10}のグラフを見ると、5.0K では磁場を印加する事による誘電率の変化は観測されず、マグネトキャパシタンスは観測されない。しかし、60.4K、64.1K、68.5K ではマグネト

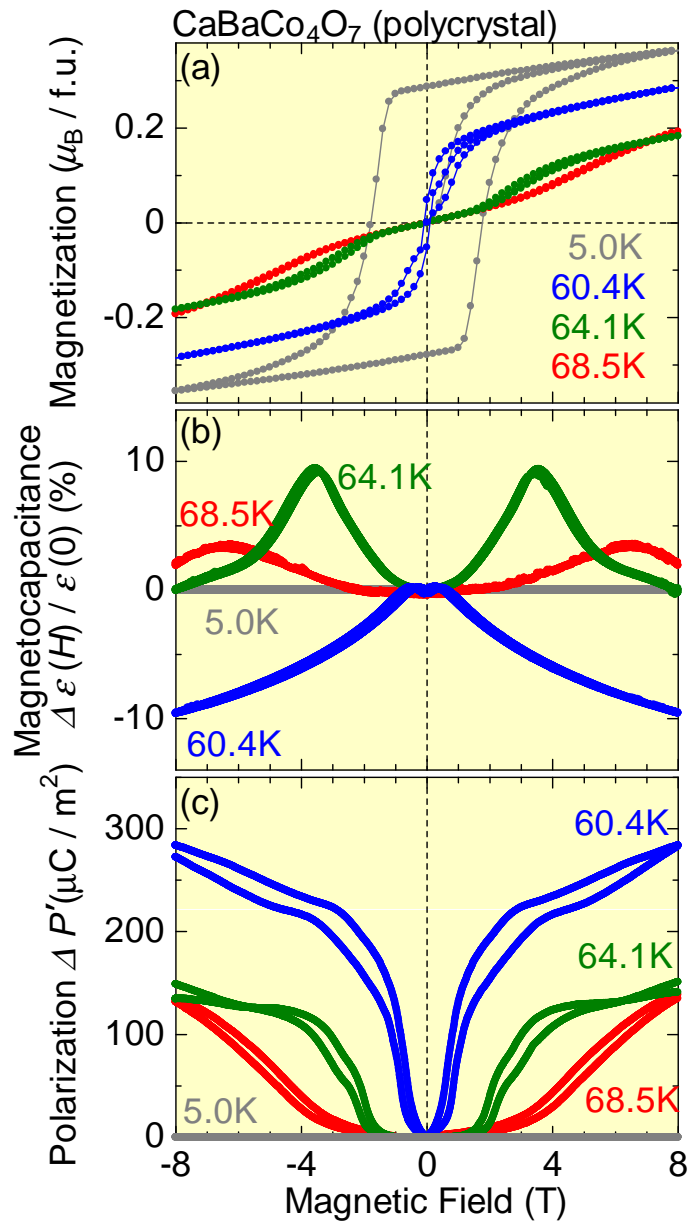


図 4.6: CaBaCo₄O₇ 多結晶試料における磁化 (a)、誘電率 (b)、電気分極の変化量 (c) の磁場依存性。

^{*8} 今回の測定で得られた電気分極の変化をグラフ上では $\Delta P'$ と表記している。 ΔP は前述の通り、室温で発現していると思われる自発電気分極との差分をあらわしており、 $\Delta P'$ は磁場印加により電気分極がゼロ磁場下からどの程度変化しているかを表したものである。式では $\Delta P'(B) = \Delta P(B) - \Delta P(0T)$ となる。

^{*9} CaBaCo₄O₇ は独立な Co サイトを 4 サイト有しており、2 つのサイトには Co²⁺ が入り、残り 2 サイトには Co³⁺ と Co²⁺ ($3d^7L$) が選択的に入っている。その際にスピン状態を (Co²⁺: $e_g^4 t_{2g}^3$, Co²⁺ ($3d^7L$): $e_g^4 t_{2g}^3$, Co³⁺ (HS): $e_g^3 t_{2g}^3$) と、 (Co²⁺: $e_g^4 t_{2g}^3$, Co²⁺ ($3d^7L$): $e_g^4 t_{2g}^3$, Co³⁺ (LS): $e_g^4 t_{2g}^2$) とすると、強磁性磁化がそれぞれ $13\mu_B/\text{f.u.}$ 、 $11\mu_B/\text{f.u.}$ と予測出来る。

^{*10} 磁場印加による誘電率の変化分を表している物理量で、式で表わすと $(\epsilon(H) - \epsilon(0T))/\epsilon(0T) \times 100$ となる。

キャパシタンスが見られ、60.4K、8Tで-10%程度、64.1K、3.5Tで+10%程に達し±10%のマグネトキャパシタンスが観測された。

続いて図4.6(c)の電気分極の磁場依存性のグラフを見ると、マグネトキャパシタンスと同様に5.0Kでは磁場印加による電気分極の変化は見られない。60.4K、64.1K、68.5Kでは磁場印加による電気分極の変化が観測され、磁化がヒステリシスを描く領域で電気分極の変化が見られた。

この様に磁場依存性のグラフから磁気転移温度近傍において磁化が強磁性的な磁場ヒステリシスを示す領域で誘電率、電気分極に磁場印加による変化が観測され、磁気転移温度近傍において電気磁気効果を確認する事が出来た。また、CaBaCo₄O₇では磁場、ポーリング電場を印加しない場合でも電気分極が変化するという結果が得られた。これは、磁気ドメイン、誘電ドメインを外場によって揃えなくても電気分極の発現する方向は単一に揃っていると言う事を示唆している。複数のドメインを結晶内に内包している多結晶でこの様にドメインを揃えることなく電気分極が一方向に変化を見せるという不思議な振る舞いがみられた。

4.2 Co 価数変化による物性変化

前節で $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ において磁性との結合が強い電気分極の変化を確認する事が出来、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は新規の電気磁気効果を有する物質である事が分かった。本節では $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における電気磁気効果のメカニズムの解明の為に Co イオンの平均価数を変化させることにより電気磁気応答にどのような影響を与えるかを調べた。Co イオンの平均価数を変える為に本研究では Ca^{2+} サイトに Y^{3+} を置換する事でエレクトロンドープを試みた $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ 試料を作製し電気磁気測定を行った。

4.2.1 酸素欠損量、Co の平均価数の決定

$\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$		
Y 置換量 x	δ	Co の平均価数
0	-0.09(7)	2.55(3)
0.03	-0.07(8)	2.52(3)
0.05	-0.01(7)	2.49(3)
0.1	0.17(7)	2.39(4)

表 4.1: Y 置換量、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ の酸素欠損量 δ と Co 平均価数。

表 4.1 にヨウ素滴定法により得られた $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ 試料の酸素欠損量 δ 、Co の平均価数を示す。この結果から $x=0$ の $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 試料は $\delta=-0.09$ と多少酸素が過剰に入っているという結果が得られた^{*11}。また、Ca サイトに Y 置換を行った試料の結果を見ると、酸素量が 7.0 より僅かにずれてしまっているが、Y を置換していく事で Co イオンの平均価数が系統的に減少していく結果が得られ、当初の目的であった Y 置換によるエレクトロンドープは成功したと言える。

^{*11}この結果から前節まで議論していた $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は本来 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7.09}$ と表記しなくてはならない。しかし、見易さの観点から $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ と統一して表記している。

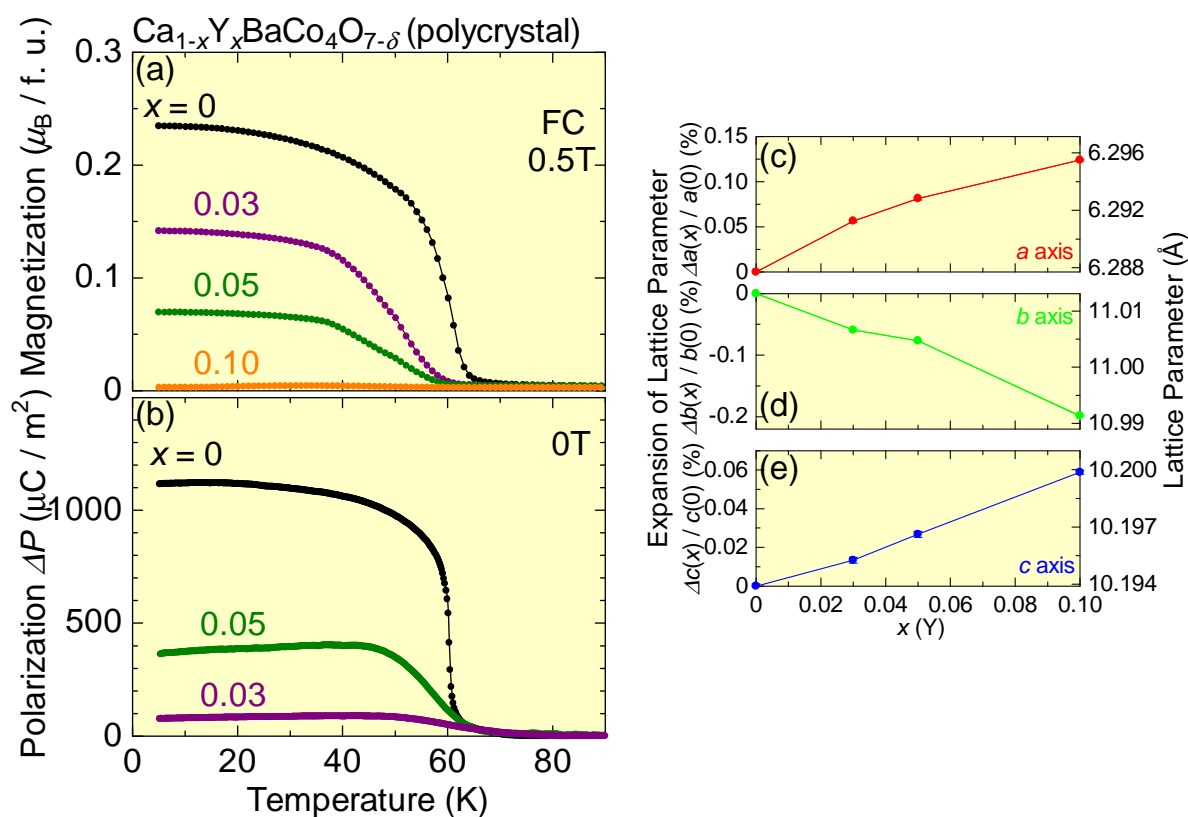
4.2.2 Ca_{1-x}Y_xBaCo₄O_{7-δ} における電気磁気効果

図 4.7: Ca_{1-x}Y_xBaCo₄O_{7-δ} 多結晶における磁化 (a)、電気分極の変化量 (b) の温度依存性と格子定数 a (c)、 b (d)、 c (e) の Y 置換量依存性

図 4.7 に Ca_{1-x}Y_xBaCo₄O_{7-δ} における磁化 (a)、電気分極の変化量 (b) そして Y 置換量に対する格子定数の変化 (c) ~ (e) を示す。まず、Y 置換量による格子定数の変化を見ると、Y を置換していく事により、格子定数 a 、 c は単調に増加、格子定数 b は単調に減少していく振る舞いが観測され、Ca サイトに Y が系統的に置換されている事を示唆する結果が得られた。図 4.7(a) の磁化の温度依存性を見ると、Y を置換していく事で磁気転移温度に変化は見られないが、低温での磁化が徐々に抑制されていく振る舞いが見られた。図 4.7(b) の電気分極の変化量の温度依存性から、Y を置換した $x=0.03$ 、 0.05 試料共に電気分極の立ち上がる温度はノンドープの試料に比べ変化は見られないが、低温での電気分極の変化は $x=0.03$ 、 0.05 試料共に抑制される結果となった。

Y を置換し Co の価数を 2.5 より減少させていく事で、磁化、電気分極が共に抑制される結果となった。なお $0.1 \leq x$ の領域では電気抵抗率の減少が見られ、測定の際に焦電流がリーク電流に隠れてしまい電気分極が見積もる事が出来なかった。

4.2.3 まとめ

本章では電気磁気効果を示す新規物質探索として着目した $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 多結晶試料における電気磁気測定の結果を示した。また、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における電気磁気効果の起源を探る為、Co の平均価数を変化させた $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ を作製し、物性への影響を示した。

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 多結晶

フェリ磁性転移温度である 62K でゼロ磁場下において電気分極の変化が観測された。また、磁気転移温度付近で観測された電気分極はポーリング電場に依存しない振る舞いを見せた。磁場を 8T まで印加していく事で磁気転移温度、電気分極が変化を見せる温度が同様に 8K 程度高温側にシフトする。これらの事実から $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ では磁気転移と誘電転移の間に強い相関がある事が分かる。また誘電率の温度依存性から磁気転移温度における誘電転移の他に 70K で誘電転移が見られた。70K では比熱も同様に異常が見られるが電気分極、磁化に関しては相転移を示唆する様な異常は見られなかったが、こちらの転移に関しては詳細は分からなかった。

また、磁気転移温度近傍で磁場を印加していく事により、誘電率、電気分極に変化が起きる事を観測し、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における電気磁気応答を確認した。

$\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ 多結晶

Y を置換していく事により、低温における磁化、電気分極の大きさが徐々に抑えられていく振る舞いを観測した。Y 置換により磁化の大きさ、Co の価数とが変化している為、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における電気分極の立ち上がりは Co イオンの平均価数が 2.5 の電荷秩序状態、もしくは磁気構造と関係している事を示唆する結果が得られた。

第5章 CaBaCo₄O₇単結晶における電気磁気効果

5.1 CaBaCo₄O₇単結晶における電気磁気効果

前章ではCaBaCo₄O₇多結晶においてフェリ磁性転移温度で誘電物性の変化を観測し、電気磁気応答を示すことを述べた。しかしながらその電気磁気応答の起源は明らかにはなっていない。CaBaCo₄O₇はカゴメ格子層、三角格子層が c 軸方向に積層した結晶構造を持ち、磁気構造もCoのスピンの全てが ab 面内に寝ていて二次元性の高い結晶・磁気構造を有している。このことから物性に異方性がある事が予想される。しかしながら、CaBaCo₄O₇は単結晶の作製が非常に困難であり今まで異方的な測定が行われたという報告はない。本研究ではFZ法により良質な単結晶試料の作製に成功し異方性を考慮した詳細な物性測定を行った。本章ではCaBaCo₄O₇単結晶における物性測定の結果を示す。

5.1.1 CaBaCo₄O₇単結晶における磁気特性

図5.1にCaBaCo₄O₇における磁化の温度依存性(a)と磁場依存性(b)を示す。磁化の温度依存性を見ると a 軸、 b 軸、 c 軸共に63Kで立ち上がりを見せる。磁化の大きさは a 軸、 b 軸方向は同程度の大きさを示し、 c 軸方向の磁化は a 軸、 b 軸方向と比べ桁程小さい磁化を示す。

図5.1(b)の磁場依存性のグラフを見ると a 軸方向は強磁性的な磁場ヒステリシスを見せ、2T付近で多段転移が観測される。 b 軸方向の磁化も a 軸方向と同様に磁場ヒステリシスを見せるが a 軸方向で見られた多段転移は見られない。 c 軸方向の磁化は印加磁場に対して殆どリニアに変化している。

これらの結果から印加する磁場方向に対しCoイオンのスピンのどの様に变化しているか予想したものが図5.1(c)である。 a 、 b 軸の磁化に対し c 軸方向の磁化の大きさが極端に小さいことから、過去に行われた粉末中性子回折実験の全てのCoイオンのスピンは ab 面内に寝ているという報告を支持する結果が得られている事が分かる。また $M-H$ 曲線から a 軸、 b 軸方向に磁場を印加した時は磁場印加に対してフェリ磁性ドメインが揃う振る舞いが見て取れる。 c 軸方向の磁化は8T磁場印加した場合、 $0.1\mu_B/f.u.$ の大きさである。Coイオンのスピンの全てが一方向に揃った場合 $10\sim 14\mu_B/f.u.$ 程の磁化が観測されるはずなので、 c 軸方向へ磁場を印加した場合はスピンは^{*1}僅かに c 軸方向へ傾く程度で殆ど ab 面

^{*1}磁化の大きさから c 軸方向に磁場を印加する事でどの程度傾いたかを計算すると、8T印加した場合、 0.9° 程傾いている。

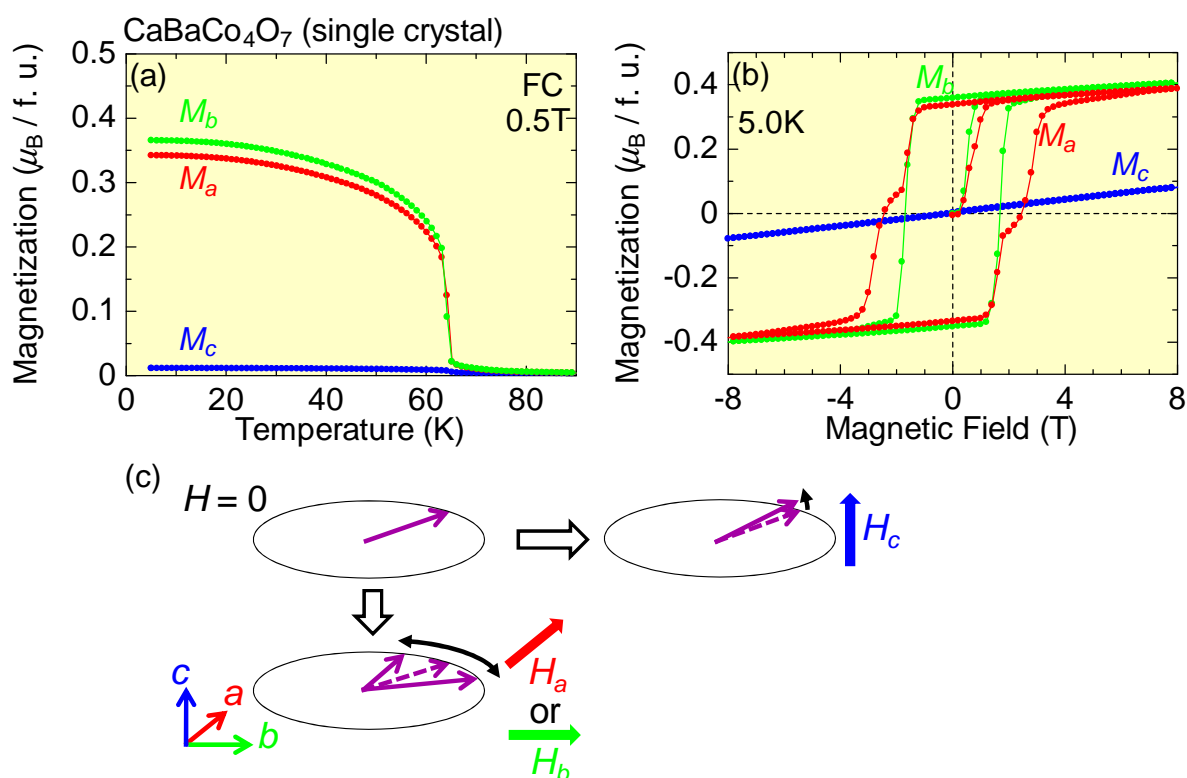


図 5.1: CaBaCo₄O₇ 単結晶における磁化の温度依存性 (a)、磁場依存性 (b) と印加磁場に対し予想される Co イオンのスピンの振る舞い (c) を示す。

内に寝ている事が分かる^{*2}。

^{*2} a 、 b 方向に磁場を 8T 印加した場合も磁化の大きさは a 、 b 軸共に $0.4\mu_B/f.u.$ とスピンの強磁性的に揃った場合に比べ小さな値だが、 a 、 b 軸方向は独立した Co サイトによって形成される副格子間で磁気モーメントが打ち消されている為この様な小さな値となっている事が予想される。

5.1.2 CaBaCo₄O₇ 単結晶におけるゼロ磁場下での電気磁気応答

図 5.2 に CaBaCo₄O₇ 単結晶における a 、 b 、 c 軸方向の磁化 (a)、誘電率 (b)、電気分極の変化量 (c) のゼロ磁場下*³での温度依存性を示す。

まず、 c 軸方向の誘電率を見ると、多結晶試料での測定で得られた誘電率と同様にフェリ磁性転移温度近傍である 60K においてピークを持ち、70K 付近に緩やかな山を持つ振る舞いが見られた。電気分極はフェリ磁性転移温度付近で変化する振る舞いを見せ、その大きさは約 $3300\mu\text{C}/\text{m}^2$ と他のマルチフェロイック物質における電気分極の大きさと比べ非常に大きな電気分極の変化が観測された。

次に、 b 軸方向の誘電性に注目する。誘電率の温度依存性から、 c 軸方向の誘電率の振る舞いと同様に、60 K で鋭いピークを持ち、70K 付近で緩やかな山を持つという二つの誘電転移を観測した。電気分極も c 軸方向と同様にフェリ磁性転移温度近傍で変化を見せる。その大きさは低温で約 $2000\mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度に達する。

最後に a 軸方向の誘電性を見ると、誘電率は b 軸、 c 軸とは異なり 70K 付近の誘電転移は見られない。また、60K で変異点を見せるだけで b 軸、 c 軸で見られた様な誘電率ピークは見られない。また、電気分極も 60K で変化を見せるが、大きさは b 軸、 c 軸方向の電気分極と比べ 2 桁程小さく、とても小さな変化である。他の軸に比べ a 軸方向の電気分極の変化は小さいことから a 軸方向には電気分極は発現していないと考えられる。

これらの結果から b 軸、 c 軸方向ではフェリ磁性転移温度で電気分極の変化、誘電率のピークが見られ、磁性と誘電性の強い結合を示唆する結果が得られた。 a 軸方向は誘電率

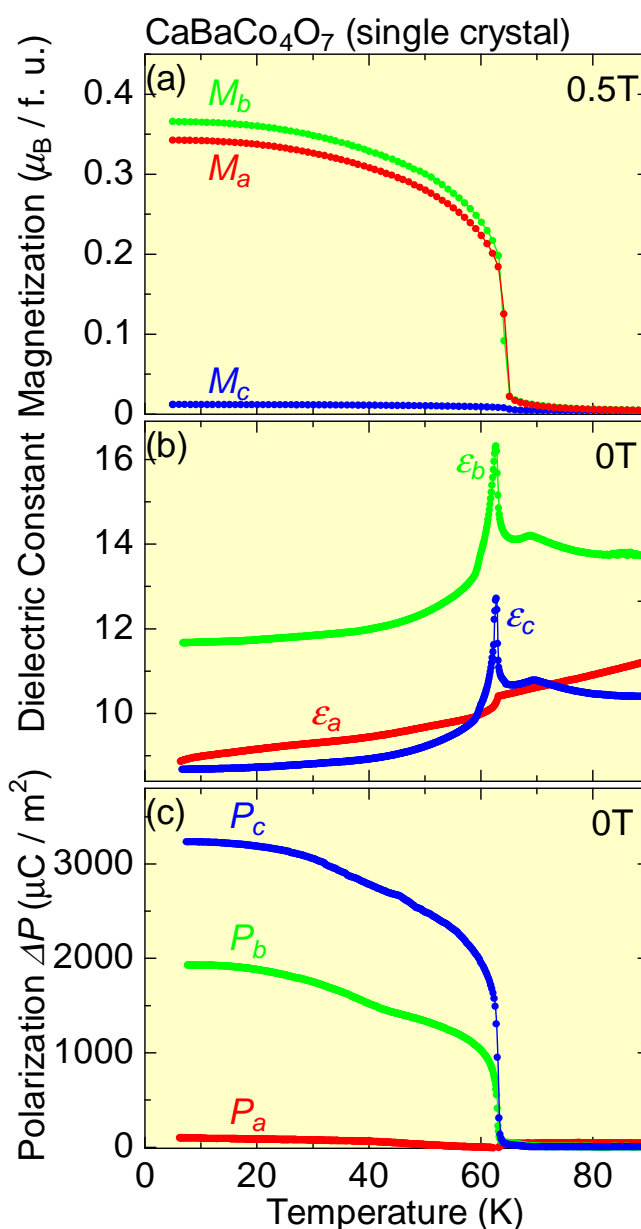


図 5.2: CaBaCo₄O₇ 単結晶における a 、 b 、 c 軸方向の磁化 (a)、誘電率 (b)、電気分極の変化量 (c) の温度依存性。

*³磁化の温度依存性は全て 0.5T 下で測定を行った。磁化の磁場依存性のグラフをみる限り、0.5T 付近では磁化は磁場に対してリニアに変化していて、図 5.1 における磁化はゼロ磁場の極限として考えて問題ない。

のピークは観測されず、電気分極の変化も非常に小さく誘電性の変化が見られなかった^{*4}。

5.1.3 CaBaCo₄O₇ 単結晶における電気磁気応答の磁場依存性

ここでは、*a* 軸、*b* 軸、*c* 軸方向に磁場を印加した場合の電気分極の振る舞いについてみていく。*a* 軸方向の電気分極については磁場を印加した場合も変化は見られなかったので割愛している。

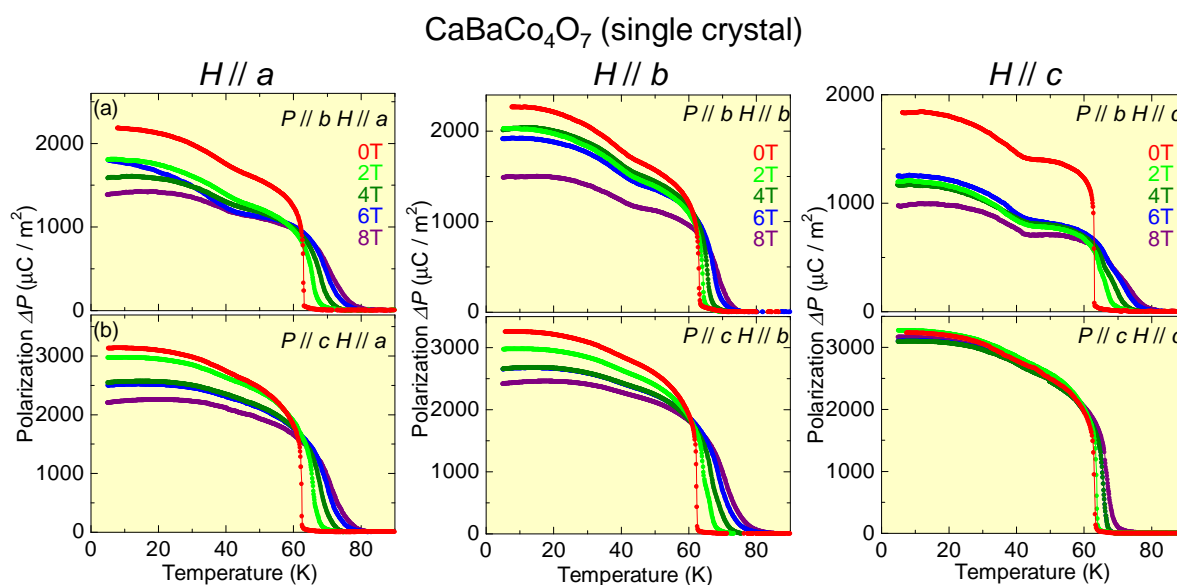


図 5.3: CaBaCo₄O₇ 単結晶における *a* 軸方向に磁場を印加した *b* 軸方向の電気分極 (a) と *c* 軸方向の電気分極 (b)、*b* 軸方向に磁場を印加した *b* 軸方向の電気分極 (c) と *c* 軸方向の電気分極 (d)、*c* 軸方向に磁場を印加した *b* 軸方向の電気分極 (e)、*c* 軸方向の電気分極 (f) の温度依存性を示す。

図 5.3 に *a* 軸、*b* 軸、*c* 軸方向に磁場を印加した場合の *b* 軸、*c* 軸方向の電気分極の変化量の温度依存性を示す。*a* 軸方向に磁場を印加した場合、*b* 軸、*c* 軸方向の電気分極が変化を示す温度は高温側に 15K 程上昇する。*b* 軸方向に磁場を印加すると、*b* 軸方向の電気分極が変化する温度は 8K 程高温側に上昇し、*c* 軸方向の電気分極は *a* 軸方向に磁場を印加した時と同様に変化を見せる温度が 15K 程高温側にシフトする。*c* 軸方向に磁場を印加した場合は *b* 軸方向の電気分極は 15K 程高温側にシフトし、*c* 軸方向の電気分極の変化する温度は 8K 程高温側にシフトする。この様に各軸方向に磁場を印加する事で *b* 軸、*c* 軸共に電気分極の変化を見せる温度が高温側にシフトする。磁場印加方向を $P \perp H$ となる様にした場合は $P // H$ とした場合に比べ誘電転移温度がより高温側にシフトするという結

^{*4}*a* 軸方向の電気分極は大きさが $50 \mu\text{C}/\text{m}^2$ と *b* 軸、*c* 軸方向の電気分極の大きさに比べ非常に小さい値が観測されている。これは、単結晶試料の切り出しの際には数°の誤差が生じてしまい *b* 軸、もしくは *c* 軸方向の電気分極の射影を観測してしまっていると考えられる為、誘電率のピークも観測されないことから *a* 軸方向には電気分極が発現していないと結論した。

果が得られた。

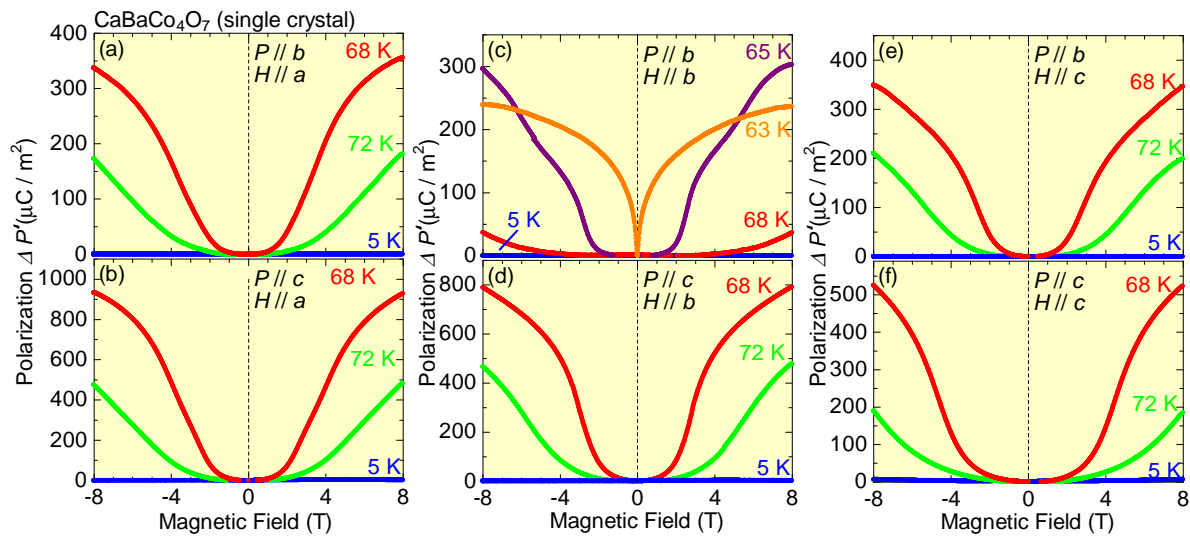


図 5.4: CaBaCo₄O₇ 単結晶における a 軸方向に磁場を印加した b 軸方向の電気分極 (a) と c 軸方向の電気分極 (b)、 b 軸方向に磁場を印加した b 軸方向の電気分極 (c) と c 軸方向の電気分極 (d)、 c 軸方向に磁場を印加した b 軸方向の電気分極 (e)、 c 軸方向の電気分極 (f) の磁場依存性を示す。

図 5.4 に CaBaCo₄O₇ 単結晶における電気分極の磁場依存性を示す。図 5.4(a)、(b)、(d)、(e) は図 5.3 で示した磁場下での電気分極の変化の温度依存性で、磁場印加による誘電転移温度の高温側へのシフトが大きかった $P \perp H$ 配置であり、図 5.4(c)、(f) は $P // H$ 配置である。 $P \perp H$ 配置のグラフにおいて、72K では 2.5T で磁場印加による誘電転移が起きている事が分かる。68K においては 1.0T で磁場印加による電気分極の変化が見てとれる。なお、5K における磁場印加による電気分極の変化は見られない。 $P // H$ 配置のグラフでは b 軸方向の電気分極に b 軸方向に磁場を印加した場合 (図 5.4(c)) は、68K では 5.2T で、65K においては 1.6T で誘電転移が起きているのがわかり、 c 軸方向の電気分極に c 軸方向に磁場を印加した場合 (図 5.4(f)) では 72K において 3.0T で、68K では 1.6T 程で磁場印加による誘電転移が起きている事が分かる。

これらの結果から 68K、72K と磁気転移温度近傍で温度を固定した時、磁場印加方向を $P \perp H$ となる様にした場合は $P // H$ の場合に比べ、より低磁場で誘電転移が起こる事が確認出来る。

また、磁場を + 方向と - 方向に印加した場合 b 軸、 c 軸方向の電気分極はどちらも + 方向に変化する。この事から磁気転移温度近傍で電気分極の変化する方向は磁場方向によらず一定であるという事が分かる。

図 5.4 から磁場による電気分極の変化は磁気転移温度近傍でのみ観測された事から、図 5.3 や図 5.4 でみられた誘電転移は磁場印加による常磁性-フェリ磁性転移に起因するものと理解出来る。そのため、磁場を印加する事により磁気転移温度が高温側に上昇する変化

を見せ、誘電転移もその影響を受け磁場印加によって高温側にシフトしたと思われる。

5.1.4 まとめ

本章では得られた単結晶試料の異方性を考慮した磁気誘電測定を行う事で、異方的な磁気物性と電気磁気応答について調べた。

CaBaCo₄O₇ 単結晶における磁気特性

a 軸、 b 軸の磁化は 63K でフェリ磁性転移に起因する立ち上がりを見せ、強磁性的な磁場ヒステリシスも観測された。 c 軸方向の磁化は a 軸、 b 軸方向の磁化よりも一桁程小さく、磁場ヒステリシスも確認出来ない。この事から CaBaCo₄O₇ におけるスピンは ab 面内に寝ており、数 T の磁場を印加してもスピンは ab 面内で寝ていて c 軸方向にはわずかに傾くだけであるという結果が得られた。

CaBaCo₄O₇ 単結晶における電気磁気応答

電気分極は b 軸、 c 軸に誘電率のピークと共に立ち上がりを見せ、磁場を印加する事で電気分極の立ち上がる温度は b 軸、 c 軸共に高温側にシフトする振る舞いが見られた。その際 $P \perp H$ となる様に磁場を印加した場合 $P // H$ 方向に磁場を印加するよりも電気分極が変化する温度がより高温側にシフトする振る舞いが見られた。また磁気転移温度近傍で温度を固定した電気分極の磁場依存性から、 $P \perp H$ となる様に磁場を印加した場合は $P // H$ 方向に磁場を印加した場合より低磁場で誘電転移を起こすという結果が得られた。これは、磁場印加方向によって磁場印加による誘電転移温度の変化に大小があるので、磁気転移温度で温度を固定した場合、誘電転移磁場にも大小ができる為であると理解できる。

第6章 考察

6.1 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における電気磁気効果の起源に対する考察

今まで得られた結果から $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における電気磁気応答がどのような起源で発現しているのかを考察する。

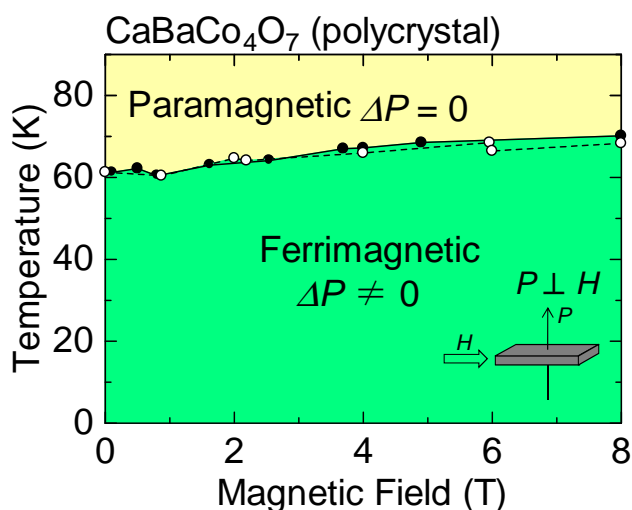


図 6.1: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における電気磁気相図。図中の白丸は誘電測定より、黒丸は磁気測定より見積もった転移温度である。また、全ての転移温度は多結晶における測定から見積もった。

4章と5章に示した実験結果から $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ においてフェリ磁性転移温度で電気分極の変化が観測され、磁性と誘電性の強い結合を示唆する結果が得られた。

図 6.1 に $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における電気磁気相図を示す。この相図から磁気転移温度と電気分極の発現する温度は同様に磁場印加することで高温側へとシフトしていくのがわかる。この事からも、磁気転移と誘電転移は同一の相転移に起因するものであり磁気転移温度と誘電転移温度の一致は偶然に依るものではないという事が分かる。また、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における電気分極は磁場、ポーリング電場を印加しない場合でもフェリ磁性転移温度で変化が観測される。これは磁気ドメインや分極ドメインを揃えなくても電気分極の発現する方向が決まっていると考える事が出来る。

これらの情報から $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における電気分極発現の起源を考察してみる。 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ では前述の通り磁性と誘電性の強い結合をもつことを示す結果が見られる為、観測された電気分極は磁気誘起による電気分極の可能性が考えられる。磁気誘起の電気分極の説明としては2章で述べたように、「spin current」、「exchange striction」そして「*p-d* hybridization」と3つのモデルが考えられる。 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における磁気構造は図 4.2 に示してある。この磁気構造では結晶構造に対して「exchange striction」モデルに

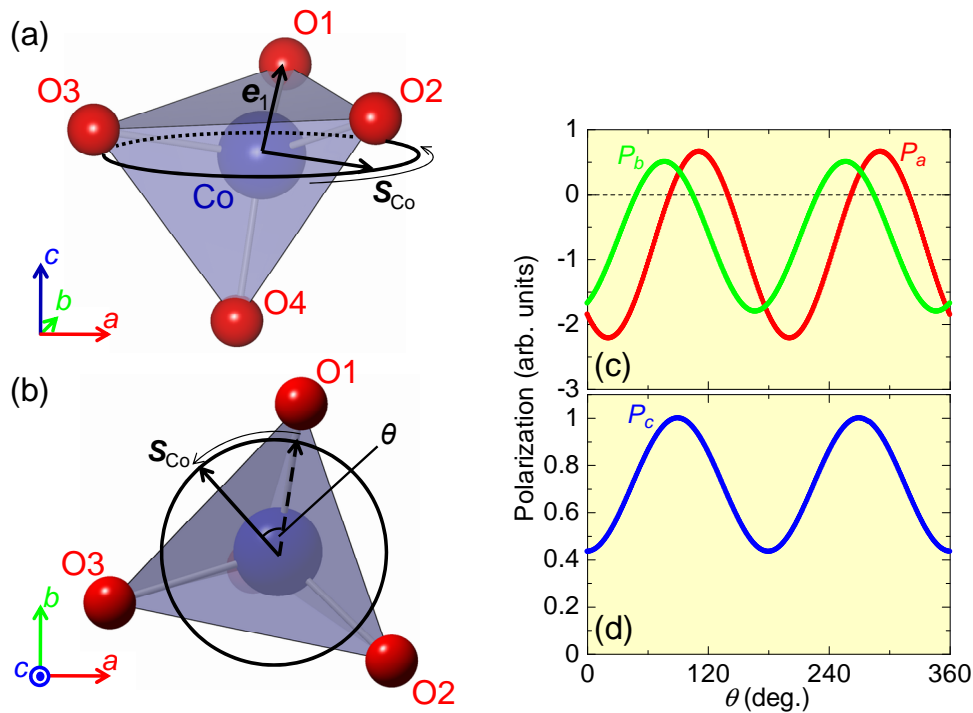


図 6.2: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における CoO_4 四面体における p - d hybridization モデルの適用 (a)、(b) と p - d hybridization モデルによって見積もられた CoO_4 四面体が発現する a 軸と b 軸方向の電気分極の θ 依存性 (c)、 c 軸方向の電気分極の θ 依存性 (d) を表す。 θ はスピンの傾きを表わしている。

よる電気分極を発現する様なスピン変調波数を持っていない。またどのスピン伝搬方向を取って見ても一定のスピンカイラリティを持つようなスピン変調は見られない為、スパイラル面方向とスピンの伝搬方向に起因する「spin current」モデルも適用出来ない。

そこで、磁性イオンの持つスピンの向きと周りの陰イオンの位置関係に起因する「 p - d hybridization モデルによる電気分極の発現」を考える。まず始めに系全体にこのモデルの適用を考えるのではなく、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ を構成する基本単位である CoO_4 四面体へモデルを適用し、Co イオンのスピンの向きによってどの様に電気分極の振る舞いが変化していくのかを検証する。

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における Co イオンのスピンの向きは図 5.1 で示したように ab 面内に寝ていて、数 T の磁場印加では c 軸方向には倒れないという結果が得られている。そこで p - d hybridization を適用するモデルとしてスピンは必ず ab 面内に倒れているとする。その条件の元で、図 6.2(a)、(b) に示すように CoO_4 四面体に対してスピンの向きが ab 面内で様々な方向である際に、電気分極の振る舞いがどの様になるのかを計算した。

図 6.2(c) に p - d hybridization モデルによって見積もられた a 、 b 軸方向の電気分極の振る舞いを示す。これからスピンの向きが ab 面内で回転する事により a 、 b 軸方向の電気分極は共に正負に反転している事が分かる。系全体としては、 ab 面で様々な方向のスピンがあるため、打ち消しあっていると考えられる。

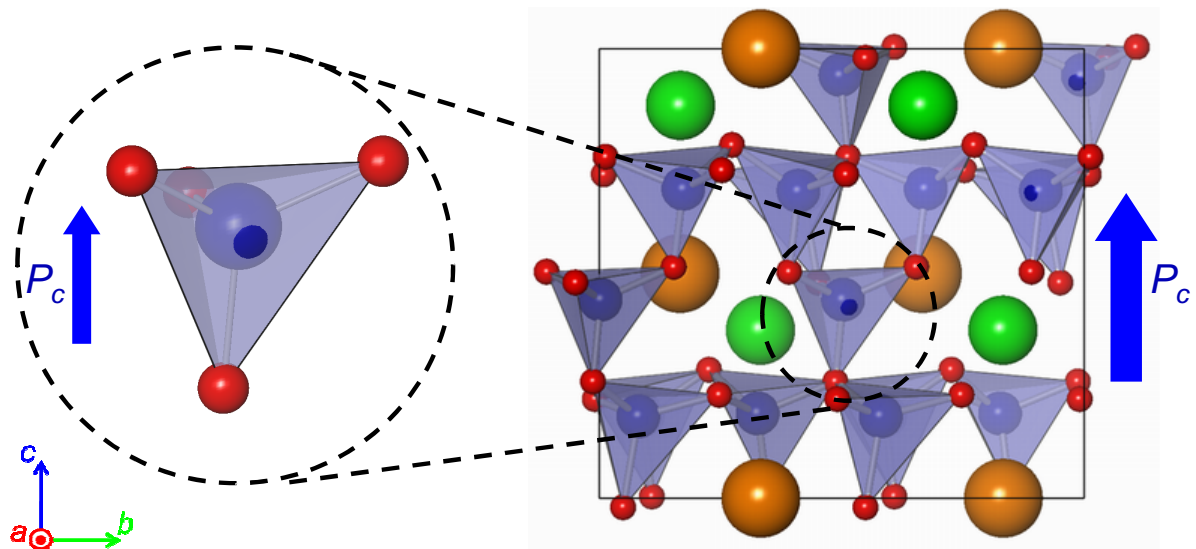


図 6.3: CaBaCo₄O₇ における c 軸方向の電気分極発現の概念図。

図 6.2(d) には p - d hybridization モデルによって見積もられた c 軸方向の電気分極の振る舞いを示している。 c 軸方向の電気分極は θ により大きさに変化は見られるが、正の方向にのみ電気分極が発現している事が分かる。 p - d hybridization モデルを考えた場合、発現する電気分極の方向は磁性イオンから各酸素イオンへのベクトル上に電気分極が発現する。つまり、 c 軸方向の電気分極を考えた場合、Co から O1、O2、O3 イオン間の電気分極は $+c$ 方向に、Co から O4 イオン間の電気分極は $-$ 方向に発現する。電気分極の大きさはスピンベクトル S_{Co} と磁性イオンから酸素イオンへの単位ベクトル e_i の内積の二乗 $(S_{Co} \cdot e_i)^2$ に比例する。Co と O の位置関係を見ると Co の $-c$ 方向に O4 が存在している。今スピンは ab 面内に寝ていると仮定している為、 $(S_{Co} \cdot e_4)^2$ の大きさは $(S_{Co} \cdot e_i)^2$ ($i = 1 \sim 3$) に比べ非常に小さくなる。この事から CoO₄ 四面体全体で見ると各 Co サイトのスピンの ab 面内でどこを向いたとしても c 軸方向の電気分極は必ず $+c$ 方向に発現する事が分かる。

この結果を元に系全体への p - d hybridization モデルの適用を考えてみる。図 6.3 に系全体における p - d hybridization モデルを適用した際の c 軸方向の電気分極発現の概念図を示す。図 6.3 中には a 軸方向と b 軸方向の電気分極については表わしていない。これは a 、 b 軸方向の電気分極は前述の通りモデル計算を行う事で θ の変化により正負の反転が起きると見積もる事が出来る。CaBaCo₄O₇ はフェリ磁性体であり、各 Co のスピンの ab 面内で様々な方角を向く磁気構造となっている。これにより、各 CoO₄ 四面体はそれぞれ a 軸、 b 軸方向に正負様々な大きさの電気分極を発現し、系全体で見た場合 a 軸、 b 軸方向の電気分極がどの様になっているかの予測が困難である為である。

図 6.3 に示す様に CaBaCo₄O₇ を形成する全ての CoO₄ 四面体は Co と 4 つの O の位置関係が図 6.2(a) で示した仮定した様な CoO₄ 四面体と同様^{*1}である事が分かる。前述の通

^{*1}Co に対し $-c$ 方向の近い所に一つの O が配置され、 $+c$ 方向に Co を挟み 3 つの O が配置される様な位置関係。

り、全ての Co のスピンは ab 面に寝ている為、全ての CoO_4 四面体は前述の理由から c 軸に沿った電気分極は $+c$ 方向を向いていると考える事が出来る。また、この様な系に数 T の磁場印加しても、全ての Co イオンは磁場によるキャントは起こるものの、一方向には揃わずに ab 面内で様々な方向を向くと考えられる為、 c 軸方向に発現している電気分極の向きに変化は見られないという事が分かる。

今までに議論してきた計算を実際に図 4.2 に示した $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ のゼロ磁場での磁気構造に適用し、各軸方向の電気分極を計算すると a 軸方向の電気分極は c 軸方向の電気分極に比べ $1/8$ 程の大きさで、 b 軸方向の電気分極は c 軸方向の電気分極の大きさに比べ $1/40$ 程の大きさで電気分極が発現すると見積もる事が出来る。これはゼロ磁場下での電気分極の変化量の温度依存性 (図 5.2(c)) において c 軸方向に大きな電気分極の変化量を観測した事は良く説明しているが、 a 軸方向で電気分極の変化が殆ど観測されなかった点、 b 軸方向では c 軸方向の電気分極に対し約 $2/3$ 程の大きさの電気分極が観測された点については説明できていない。

また、ここで議論した $p-d$ hybridization model による電気分極の振る舞いは $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ で観測された磁気ドメイン、誘電ドメインを揃えなくても c 軸方向に電気分極が立ち上がる振る舞いや、磁性と誘電性の結合が見られるのにも関わらず磁場印加による電気分極フロップ等の振る舞いが見られない^{*2}点をよく説明しており、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における電気分極発現の起源は「 ab 面内にスピンの寝ており、数 T の磁場ではスピン方向を ab 面以外に変化させるのが難しい」、「結晶内の CoO_4 四面体の向きが一方向に揃っている」という二つの条件が満たされている事により $p-d$ hybridization model による磁気誘起のマクロな電気分極が発現していると考えられる。このように磁気秩序により電気分極が誘起されていることから、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は新しいマルチフェロイック物質であるといえる。

6.1.1 まとめ

本章では $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 多結晶、単結晶試料によって得られた結果を元に、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における電気磁気応答の起源の解明を目指した。

CaBaCo₄O₇ における電気磁気効果の起源に対する考察

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における電気分極の立ち上がりは Co のスピンの ab 面内に寝ているというスピン構造に「 $p-d$ hybridization」のモデルを適用する事で、 a 軸、 b 軸方向の電気分極の振る舞いは説明できていないものの、 c 軸方向の電気分極の変化や、「磁場反転によっても電気分極の方向が反転しない」、「磁気ドメイン、誘電ドメインを揃えなくても電気分極が一方向に立ち上がる」といった磁気誘起の電気分極としては珍しい振る舞いを説明できるという事が分かった。

^{*2}多くのマルチフェロイック物質で観測される磁気誘起の電気分極は、特異なスピン構造が電気分極を誘起しており磁場印加により磁気構造が変化する事で電気分極フロップ等の変化を見せる。

第7章 本論文のまとめ

7.1 まとめ

Ca_{1-x}Y_xBaCo₄O_{7-δ} 多結晶における電気磁気効果 (4章)

本研究では新規に電気磁気効果を有する物質群の開拓の為、低い結晶対称性とフラストレートしたスピン構造を持つ CaBaCo₄O₇ に着目し電気磁気測定を行った。

CaBaCo₄O₇ 多結晶でフェリ磁性転移温度 (60K) 近傍で電気分極の変化、誘電率のピークを確認した。また、磁場印加により磁気転移温度が高温側にシフトしていくのに合わせ、誘電率がピークを示す温度と電気分極が変化する温度も高温側にシフトした。この事から CaBaCo₄O₇ では磁性と誘電性の結合が強く、磁気転移と誘電転移が同一の相転移に起因するものであるという事が確認出来た。誘電率は磁気転移温度以外にも 70K にて誘電転移を示唆する異常を見せたが、こちらの転移については比熱にも同様の転移が確認出来ただけで、詳細は明らかになっていない。また、磁気転移温度近傍で確認された電気分極は磁場、ポーリング電場を印加しない場合でも変化が見られ、電気分極が発現する方向は磁気ドメイン、誘電ドメインを揃えることなく決まるという事が分かる。

CaBaCo₄O₇ において観測された電気磁気応答のメカニズムを解明する為に Ca サイトに Y を置換したエレクトロンドープを試みた Ca_{1-x}Y_xBaCo₄O_{7-δ} 多結晶を作製する事で、Co の平均価数変化が電気磁気応答にどのような影響を与えるかを調べた。Y を置換していく事で磁化の大きさ、電気分極の変化量ともに抑制される結果が得られた。Y 置換する事によって、格子定数、Co の平均価数、磁化の大きさと様々なパラメータが変化してしまい、どのパラメータが電気分極の振る舞いに変化を与えたのかを議論する事は出来なかった。

CaBaCo₄O₇ 単結晶における電気磁気効果 (5章)

CaBaCo₄O₇ 多結晶にて確認された電気磁気応答の起源を探る為に CaBaCo₄O₇ 単結晶を作製し電気磁気測定を行った。

a 軸、*b* 軸方向の磁化は 63K でフェリ磁性転移に起因する立ち上がりが観測され、*c* 軸方向の磁化も 63K で同様に立ち上がりを見せるがその大きさは *a* 軸、*b* 軸に比べ桁程小さい。また、*M-H* 曲線から *a* 軸、*b* 軸方向の磁化は磁場ヒステリシスを描くのに対し、*c* 軸方向の磁化は磁場に対してリニアに変化を見せる。この事から、CaBaCo₄O₇ における Co イオンのスピンの振る舞いは *ab* 面内に寝ており、数 T の磁場ではスピンを *ab* 面内から変化させるのは難しいという事が分かった。

単結晶における異方性を考慮した誘電測定から、 b 軸、 c 軸方向に磁気転移温度近傍で誘電率ピークと、電気分極の変化を観測した。 a 軸方向では誘電転移に起因する変化は見られなかった。また、多結晶と同様に磁場印加によって電気分極の変化を見せる温度が高温側に上昇する振る舞いが見られた。磁気転移温度近傍で磁場を + 方向、- 方向と反転しても b 軸、 c 軸方向の電気分極はどちらも + 方向に変化を見せた。磁場印加による電気分極の変化は磁気転移温度近傍のみで観測されるため、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ でみられる誘電転移は常磁性-フェリ磁性転移に起因するものと理解できる。

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における電気磁気効果の起源に対する考察 (6 章)

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ において観測された電気磁気応答がどのような起源で発現しているかを考察した。「 ab 面内にスピンの向きが寝ており、数 T の磁場ではスピンの向きを変えるのが難しい」、「結晶内の CoO_4 四面体の向きが一方向に揃っている」という事を考慮する事で $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における c 軸方向の磁気転移温度での電気分極の変化は $p-d$ hybridization model によって説明する事が分かった。これによって「磁場反転によっても電気分極の方向が反転しない」、「磁場、ポーリング電場を印加しない場合でも電気分極が一方向に立ち上がる」等の特異な振る舞いを説明できることが分かった。しかしながら、 a 軸、 b 軸方向の電気分極の振る舞い等 $p-d$ hybridization model では説明できない様な振る舞いもまだ残されている。

7.2 今後の課題

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 結晶の低温、磁場下での磁気構造を観察する事で、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ において $p-d$ hybridization model で説明出来ない点を明らかにしていく。

また、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における磁気転移温度での電気分極の変化が $p-d$ hybridization model により説明できるなら、ほぼ同様の結晶構造を持つ他の ABaCo_4O_7 物質においても電気分極の立ち上がりを確認出来ると予測出来るので、 ABaCo_4O_7 物質群において新たに電気磁気効果を示す物質を探索していく。

参考文献

- [1] P. Curie, *J. Physique* **3** 393 (1894).
- [2] L. D. Landau, E. M. Lifshits, and L. P. Pitaevskii, *Electrodynamics of Continuous Media*, Reed Educational and Professional Pub. (1984).
- [3] D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **10** 708 (1960).
- [4] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426** 55 (2003).
- [5] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* **442** 17 (2006).
- [6] W. F. Brown, Jr, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman, *Phys. Rev.* **168** 574 (1968).
- [7] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95** 057205 (2005).
- [8] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, and A. P. Ramirez, *Nat. Mater.* **7** 291 (2008).
- [9] T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **94** 137201 (2005).
- [10] R. E. Newnham, J. J. Kramer, W. A. Schulze, and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **49** 6088 (1978).
- [11] K. Siratori and E. Kita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 1443-1448 (1980).
- [12] K. Saito and K. Kohn, *J. Phys. Condens. Matter* **7** 2855-2863 (1995).
- [13] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **92** 257201 (2004).
- [14] 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).
- [15] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. B* **73** 220401(R) (2006).
- [16] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J. -P. He, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **96** 207204 (2006).

- [17] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **97** 097203 (2006).
- [18] M. Kenzelmann, G. Lawes, A. B. Harris, G. Gasparovic, C. Broholm, A. P. Ramirez, G. A. Jorge, M. Jaime, S. Park, Q. Huang, A. Ya. Shapiro, and L. A. Demianets, *Phys. Rev. Lett.* **98** 267205 (2007).
- [19] S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang, and S. -W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **98** 057601 (2007).
- [20] Y. Naito, K. Sato, Y. Yasui, Y. Kobayashi, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 023708 (2007).
- [21] S. Jodlauk, P. Becker, A. J. Mydosh, D. I. Khomskii, T. Lorenz, V. S. Streltsov, C. D. Hezel, and L. Bohaty, *J. Phys. Condens. Matter.* **19** 432201 (2007).
- [22] S. Seki, Y. Onose, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **101** 067204 (2008).
- [23] K. Singh, A. Maignan, C. Martin, and Ch. Simon, *Chem. Mater.* **21** 5007 (2009).
- [24] H. Murakawa, Y. Onose, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **103** 147201 (2009).
- [25] A. Daoud-Aladine, B. Kundys, C. Martin, P. G. Radaelli, P. J. Brown, C. Simon, and L. C. Chapon, *Phys. Rev.* **B 80** 220402(R)
- [26] S. Seki, T. Kurumaji, S. Ishiwata, H. Matsui, H. Murakawa, Y. Tokunaga, Y. Kaneko, T. Hasegawa, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 82** 064424 (2010).
- [27] T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073702 (2007).
- [28] 赤木 暢, 修士論文, 上智大学 (2008).
- [29] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 68** 060403(R) (2003).
- [30] 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).
- [31] I. A. Sergienko, C. Sen, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **97** 227204 (2006).
- [32] S. Ishiwata, Y. Kaneko, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 81** 100411(R) (2010).
- [33] 人見 真旦, 修士論文, 上智大学 (2010).
- [34] 赤木 暢, 博士論文, 上智大学 (2011).
- [35] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kito, *Nature* **436** 1136 (2005).

-
- [36] M. A. Subramanian, T. H. J. Chen, N. S. Rogado, T. G. Calvarese, and A. W. Sleight, *Adv. Mater.* **18** 1737 (2006).
- [37] J. V. D. Brink and D. I. Khomskii, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 434217 (2008).
- [38] V. Caignaert, A. Maignan, V. Pralong, S. Hebert, and D. Pelloquin, *Solid State Sci.* **8** 1160 (2006).
- [39] N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda, A. N. Sokolov, and A. N. N. Vasiliev, *J. Magn. Magn. Mater.* **300** 98 (2006).
- [40] A. Huq, J. F. Mitchell, H. Zheng, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, K. S. Knight, and P. W. Stephens, *J. Solid, State Chem.* **179** 1125 (2006).
- [41] M. Soda, Y. Yasui, and T. Moyoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 054707 (2006).
- [42] L. C. Chapon, P. G. Redaelli, H. Zheng, and J. F. Mitchell, *Phys. Rev. B* **74** 172401 (2006).
- [43] 永長 直人, 十倉 好紀, *日本物理学会誌* **64**, 413-421 (2009).
- [44] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford Univ. Press, Oxford Chap.1 (1993).
- [45] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, 130 15-20 (2007).
- [46] V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan, and B. Raveau, *Solid State Commun.* **149** 453 (2009).
- [47] V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy, C. Ritter, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **81** 094417 (2010).

謝辞

本研究を遂行するにあたって、多くの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。物理に関すること以外にも、研究者として、また社会人としてどうあるべきかなど数多くのことを指導して頂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致します。

東邦大学磁気物性研究室の赤星大介講師には、学部生4年時、修士1年時と2年間、研究に関する大変貴重なアドバイスを数多くして頂き、大変感謝しております。

研究室の先輩である赤木暢さん、田先雷太さん、福島瞬さん、人見真旦さん、戸澤純一郎さんには、大変お世話になりました。赤木さんには、マルチフェロイックという研究分野について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。人見さんには研究に対する取り組み方、発表作法等に関して多くの助言をして頂きました。

同輩の井土ゆかりさん、中島健太郎君、中山隼吾君、宮内康宏君とは、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。特に井土さん、中山君、宮内君とは修士課程を含め3年間を一緒に研究室で過ごしたということもあり、大変お世話になりました。皆のおかげで学会発表や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。

研究室の後輩である岩元広樹君、川西庸平君、中村亮太君、富永奈穂子さん、尾上慎太郎君、草野大悟君、田所知也君、眞下優君、眞野昌平君、渡邊拓郎君にも実験のサポート等大変お世話になりました。

関根智幸教授、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。

最後に、大学院進学という道を支持してくれた両親、学部・大学院での研究生活を支えてくださった家族・友人に心から感謝致します。