

2013年度修士論文

CaBaCo₄O₇ 結晶における
誘電特性の不純物置換効果

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
B1278537 加野直明

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と交差相関	3
2.2 磁気構造により誘起される電気分極	4
2.2.1 spin current モデル	4
2.2.2 exchange striction モデル	5
2.2.3 p - d hybridization モデル	6
2.3 マルチフェロイック物質の紹介	8
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 (spin current モデル)	8
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 (exchange striction モデル)	12
2.3.3 $Sr_2CoSi_2O_7$ における磁気誘起電気分極 (p - d hybridization モデル)	14
2.4 $ABaCo_4O_7$ の結晶構造・磁気構造	16
2.5 $CaBaCo_4O_7$ の結晶構造・磁気構造	19
2.5.1 $CaBaCo_4O_7$ の結晶構造	19
2.5.2 $CaBaCo_4O_7$ の磁気構造	21
2.6 $CaBaCo_4O_7$ の異方的磁気特性・誘電特性	23
2.6.1 $CaBaCo_4O_7$ 単結晶における磁気特性	23
2.6.2 $CaBaCo_4O_7$ 単結晶におけるゼロ磁場下での電気磁気応答	25
2.7 $CaBaCo_4O_7$ への不純物置換による物性変化	26
2.7.1 $Ca_{1-x}Y_xBaCo_4O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$)	26
2.7.2 $CaBa_{1-x}K_xCo_4O_7$ ($0 \leq x \leq 0.1$)	28
2.7.3 $CaBaCo_{1-x}Zn_xO_7$ ($0 \leq x \leq 0.1$)	29
2.8 $CaBaFe_4O_7$ の結晶構造・磁気特性	30
2.9 本研究の目的	31
第3章 実験方法	33
3.1 単結晶試料作製	33
3.2 結晶構造解析	35
3.2.1 粉末 X 線回折実験	35
3.2.2 背面反射 Laue 法を用いた結晶軸の切り出し	36
3.2.3 結晶方位の確認	37

3.3	物性測定	39
3.3.1	交流複素誘電率測定	39
3.3.2	磁化測定	41
3.3.3	比熱測定	42
3.3.4	TG測定	44
第4章	CaBaCo₄O₇のCoサイトFe置換による磁気特性・誘電特性変化	45
4.1	CaBa(Co _{1-x} Fe _x) ₄ O ₇ (0 ≤ x ≤ 1.0)の磁気特性・誘電特性	45
4.2	CaBa(Co _{1-x} Fe _x) ₄ O _{7+δ} の酸素過剰及び欠損	56
4.3	CaBa(Co _{1-x} Fe _x) ₄ O ₇ (0 ≤ x ≤ 0.25)のまとめ	59
4.3.1	ゼロ磁場下でのCaBa(Co _{1-x} Fe _x) ₄ O ₇ (0 ≤ x ≤ 0.25)のまとめ	59
第5章	CaBaCo₄O₇のCaサイト及びBaサイトSr置換による磁気特性・誘電特性変化	61
5.1	(Ca _{1-x} Sr _x)BaCo ₄ O ₇ (0 ≤ x ≤ 0.05)の磁気特性・誘電特性	61
5.2	(Ca _{1-x} Sr _x)BaCo ₄ O ₇ (0 ≤ x ≤ 0.05)のまとめ	69
5.3	Ca(Ba _{1-x} Sr _x)Co ₄ O ₇ (0 ≤ x ≤ 0.05)の磁気特性・誘電特性	71
5.4	Ca(Ba _{1-x} Sr _x)Co ₄ O ₇ (0 ≤ x ≤ 0.05)のまとめ	78
第6章	本論文のまとめ	81
6.1	まとめ	81
6.2	今後の課題	83
	参考文献	85
	謝辞	88

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。

電気磁気効果の研究は古くから行われており、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]、1960年代には実験的に電気磁気効果が観測された [3–8]。しかし、観測された電気磁気効果はその大きさが小さい事もあり、応用上の観点から大きな研究分野としては発展しなかった。しかし、2003年に Kimura らによってマルチフェロイック物質である $R\text{MnO}_3$ (R :希土類イオン) 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 [9,10]。このマルチフェロ物質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。中でも近年発見された $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ は p - d hybridization に起因する電気分極が観測されており、室温で常磁性における induced moment により誘起された磁場誘起電気分極が発現することから注目されている [11]。

ここで言及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研究分野は世界中の研究者によって新しい物質群を開拓すべく、精力的に研究が行われている。

本研究では過去に磁気誘起電気分極が観測されたマルチフェロイックである $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ に着目した。これまでの研究から、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における磁気誘起電気分極は、二つの独立したメカニズムである p - d hybridization モデル [12] と spin current モデル [13] に起因して発現していると考えられている [14,15]。そこで、本研究では $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ に不純物を置換した単結晶を作成し、その磁気誘電特性の変化を調べて、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ におけるマルチフェロイック特性の向上を目指した。

第2章 研究背景

2.1 マルチフェロイック物質と交差相関

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の例にみられる交差相関物性が注目を集めている。

図2.1(上)にマルチフェロイックの概念図を示す。マルチフェロイック物質は複数の(反)強的な性質を有している為、従来の電荷あるいはスピンの自由度のみを使った2進法で実現されているメモリを電荷及びスピン両方の自由度を使った4進法に置き換えることで容量を増大させる等の応用が期待されている。また、図2.1(下)に赤(青)線で示したような「電場による電気分極の制御」や「磁場による磁化の制御」といった共役な結合のみならず、紫線で示した「磁場による電気分極の制御」や「電場による磁化の制御」といった非対角的な結合が期待できる。このような結合を交差相関と呼び、新規デバイスへの応用が期待されている。中でも図で示している「磁場(電場)」と「電気分極(磁化)」の結合を電気磁気効果と呼ぶ。

本研究では、巨大な電気磁気効果を示す新しいマルチフェロイック物質に着目し、不純物置換効果による磁気誘電特性の向上を目指した。

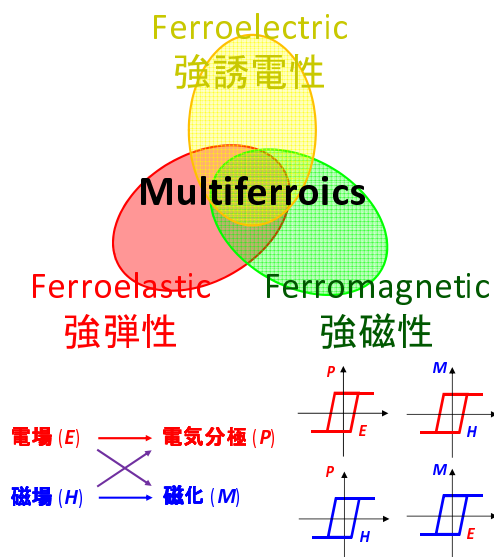


図 2.1: マルチフェロイック物質 (上) と交差相関 (下) の概念図。

2.2 磁気構造により誘起される電気分極

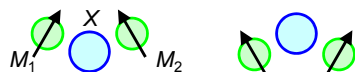
前節で示したようにマルチフェロイック物質における巨大電気磁気効果の発現には磁性と誘電性の非線形な強い結合が必要である。近年、その巨大電気磁気効果発現のメカニズムとして特異な磁気構造が電気分極を誘起するモデルが考えられている。そこで本節ではモデルを幾つか紹介する。

2.2.1 spin current モデル

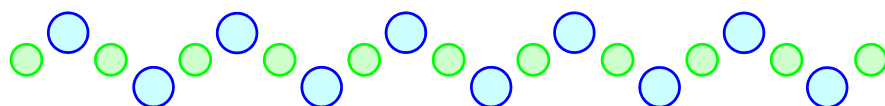
spin current モデル [13] によって説明される自発電気分極発現のメカニズムについて示す。このモデルは、Dzyaloshinskii-Moriya(DM) 相互作用の逆効果として考えることができる。DM 相互作用とは、遷移金属イオン M_1 と M_2 の中心から陰イオン X がずれている (反転対称性を破っている) とき、2つのスピンの傾きが平行や反平行から傾く相互作用である (図 2.2(a) 参照)。このときのスピンの傾きは陰イオンの変位方向によって決まる。

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ているとき角度に応じて陰イオンが変位するということになる。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、

(a) Dzyaloshinskii-Moriya Interaction



(b)



(c) Spiral

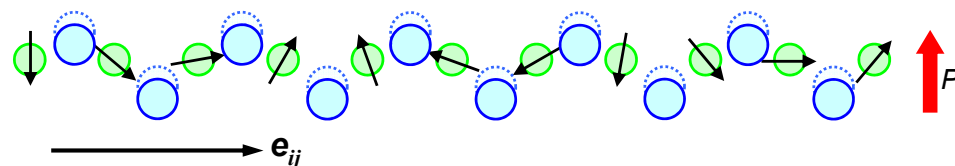


図 2.2: Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による自発電気分極発現のメカニズム。(a) は Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用を示しており、陰イオン X が反転中心からずれることで2つのスピンの傾きが完全に (反) 平行にならずスピン間に角度が生じる。(b) は自発電気分極を持たない結晶構造を示している。(c) は、スピンの傾く面と伝播ベクトル e_{ij} が平行な横滑りスパイラル磁性を持つ場合を示している。このような磁気構造では、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果が働き陰イオン X が一様にずれ自発電気分極が出現する。点線は変位前の陰イオン X の位置を示している。[16]

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、

$$P = A_1 e_{ij} \times (S_i \times S_j) \quad (2.1)$$

のよう書ける。ここで A_1 は比例定数である。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 2.3 において後述するように、 TbMnO_3 など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。

2.2.2 exchange striction モデル

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

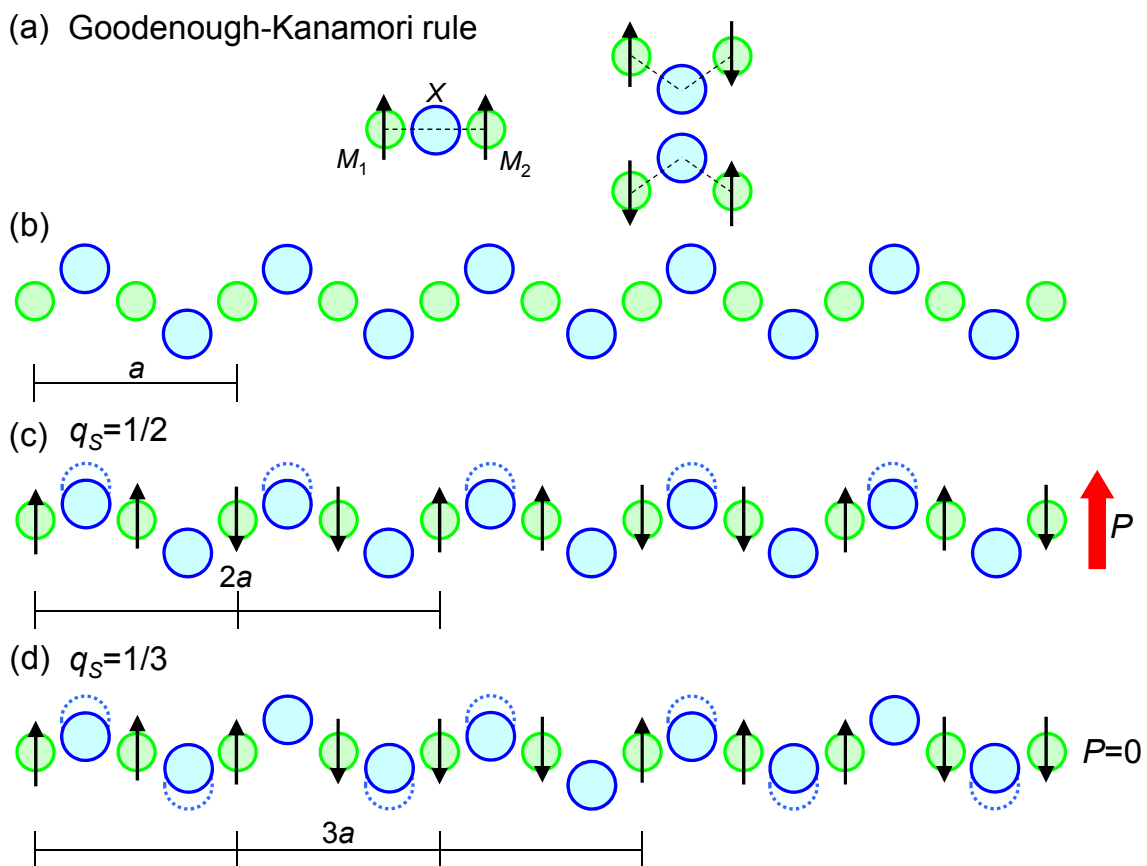


図 2.3: Goodenough-Kanamori 則の逆効果による自発電気分極発現のメカニズム。(a) は Goodenough-Kanamori 則を示しており、結合角とスピン間の相互作用の関係を表している。(b) は自発電気分極を持たない結晶構造を示している。(c)、(d) は、磁気変調波数 q_S が、(c) $1/2$ の場合、(d) $1/3$ の場合を示している。点線は変位前の X の位置を示している [16]。

換相互作用 $JS_1 \cdot S_2$ は、主に M_1 、 M_2 それぞれのスピン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 2.3(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、隣り合うスピンが強磁性的なときは、結合角が 180° に近くなるように陰イオンが変位する。一方、隣り合うスピンが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 2.3(d) のような結晶構造と磁気構造である場合など磁気構造が整合波数であっても、変位が打ち消し合って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。その大きさは

$$P = A_2 S_i \cdot S_j \quad (2.2)$$

で表される。ここで A_2 は比例定数である。このメカニズムによって説明される物質として、2.3 において後述するように、斜方晶 YMnO_3 などがあげられる。

2.2.3 p - d hybridization モデル

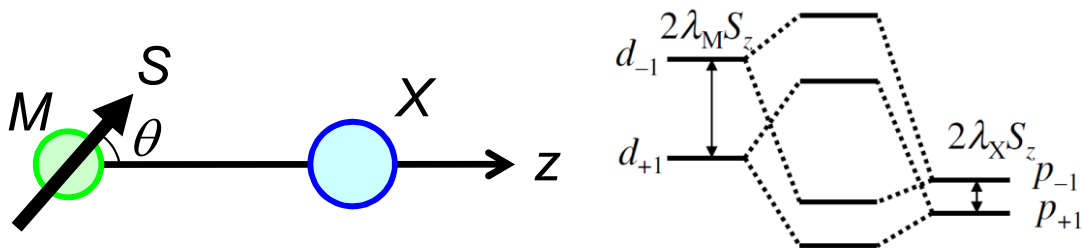


図 2.4: クラスタモデルと p - d 軌道の混成 [12]。 M は遷移金属イオン、 S はそのスピン、 X は陰イオン、 z は陰イオンの変位方向、 θ は z 軸とスピン S の成す角。 λ_M (λ_X) は M (X) イオンのスピン軌道相互作用定数、 $d(p)$ の下付き数字 ± 1 は分裂した $d(p)$ 軌道の l_z 、 S_z は z 方向のスピンの射影を表す [14]。

ここでは p - d hybridization モデル [12] 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 結合を図 2.4(左) のようなクラスタモデルで考える。その結合方向を z とする。スピン軌道相互作用に

^{*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。

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、 S は遷移金属イオン M のスピンの大きさ、 θ は結合方向 (z 軸) とスピン S との間の角度 (図 2.4 左)、 t_{pd} は $p-d$ 軌道間のトランスファー積分を表す。

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 M と周囲の陰イオン X_k 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。たとえば陰イオン X_k を頂点とする四面体構造中に磁性イオン M がある時、その X_k 方向への電気分極 P_k は

$$P_k = A_3 (S \cdot e_k)^2 e_k \quad (k = 1, 2, 3, 4) \quad (2.3)$$

で表される。ここで A_3 は比例定数、 S は磁性イオンのスピン、 e_k は磁性イオン M と陰イオン X_k を結ぶ方向の単位ベクトルである。2.3 式から分かる様に、磁場を $[100]$ 方向に印加した時、 P_k がすべて打ち消し合い、合計の P はゼロになる。磁場を $[110]$ 方向に印加した時、 P_1, P_2 は打ち消し合い、 P_3, P_4 の $-c$ 方向成分だけが残り、合計の P は $-c$ 方向に発現する。 $[010]$ 方向で再び P_k はすべて打ち消し合いゼロになり、 $[1\bar{1}0]$ 方向では、 $[110]$ 方向とは反対に合計の P は $+c$ 方向に発現する。このメカニズムによる物質として、2.3 において後述するように、 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ などがあげられる。

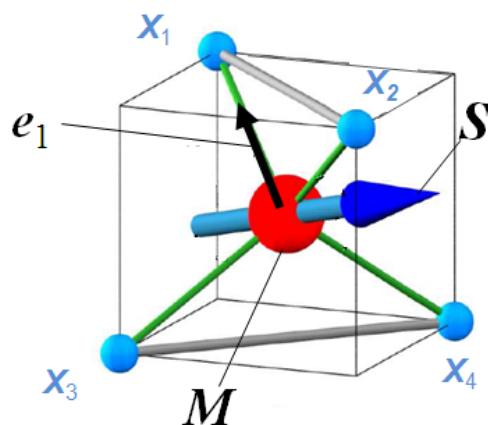


図 2.5: MX_4 四面体における各イオンの配置、磁性イオンのスピン、イオン間のベクトルの概念図 [17]。

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モデルによって説明されるマルチフェロイック物質の具体例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 (spin current モデル)

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 [9]。その結晶構造は図 2.6 (左) に示したような斜方晶歪み ($GdFeO_3$ 型歪み) を持ったペロブスカイト構造 (斜方晶 $Pbnm$) 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、斜方晶歪みを持ったペロブスカイト型構造になる。

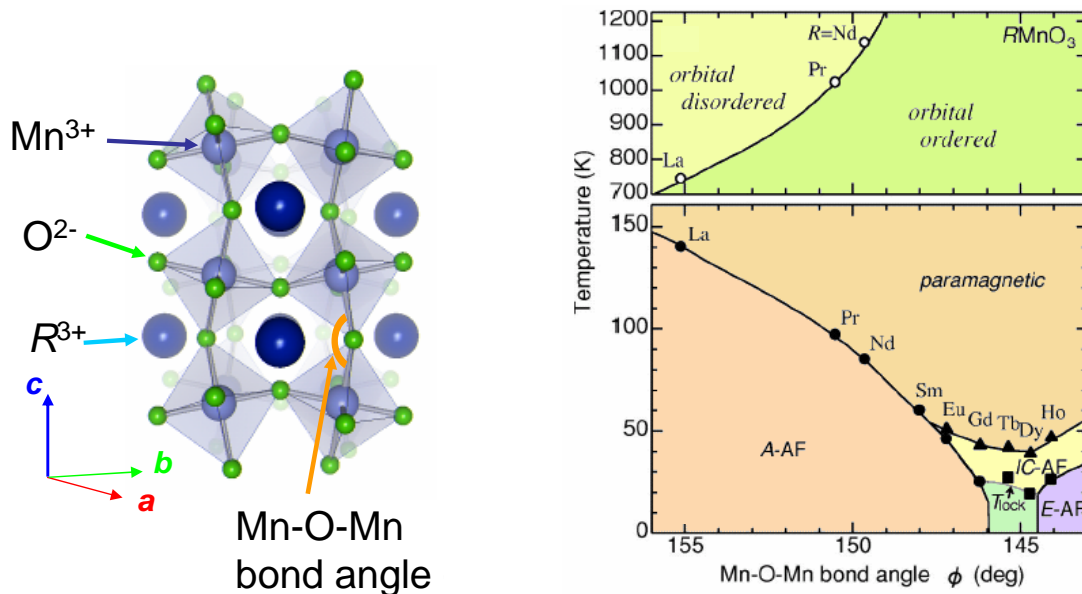


図 2.6: 斜方晶 ($Pbnm$) $RMnO_3$ の結晶構造 (左) と Mn-O-Mn ボンド角に対する磁気・軌道相図 (右) [9] を示す。

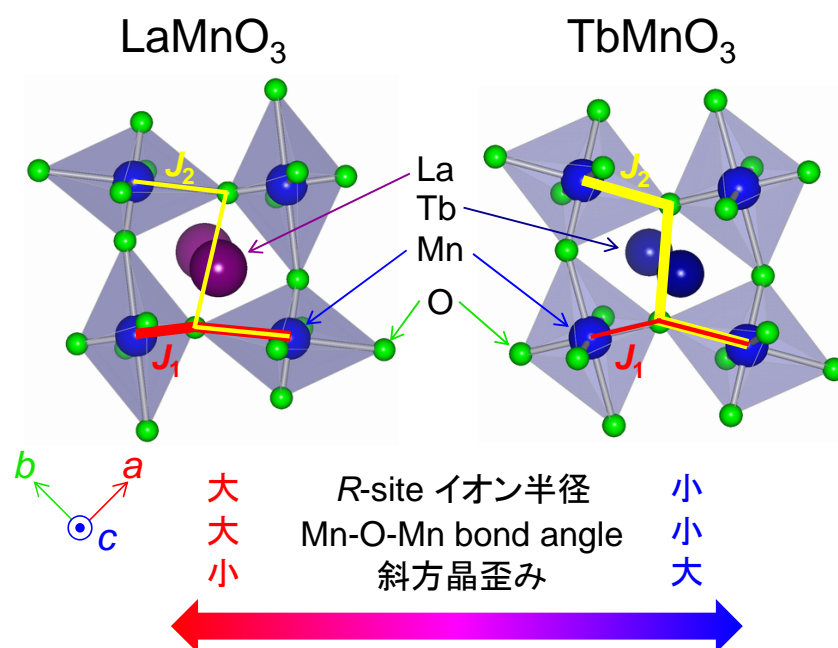


図 2.7: 斜方晶 RMnO_3 における R サイトイオンを変えた際の、磁性イオン間に生じる相互作用の変化の概念図 [14]。

RMnO_3 では R サイトのイオン半径を小さくしていく^{*2}と Mn-O-Mn ボンド角が小さくなり、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 軸方向の第二近接反強磁性相互作用 J_2 が強くなっている。その結果、最近接強磁性相互作用 J_1 と J_2 は競合してスピ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。

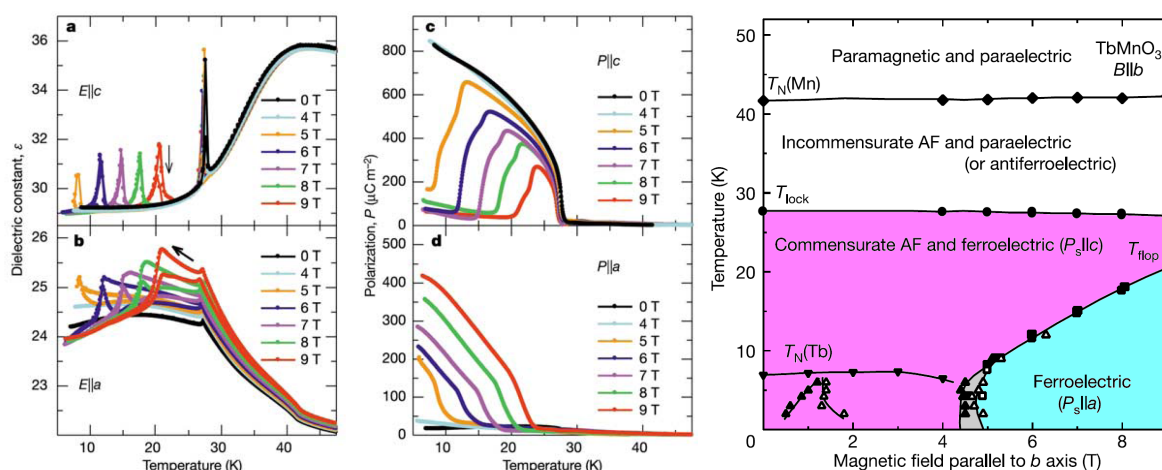


図 2.8: TbMnO_3 における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸及び c 軸方向の誘電率の温度依存性 (左、a、b)、 a 軸及び c 軸方向の自発電気分極の温度依存性 (中、c、d)、電気磁気相図 (右) [9]。

$R = \text{Tb}$ (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、 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いる。実際に TbMnO_3 においては強誘電相においてスパイラル磁気構造を持つことが確認されている (図 2.9 参照) [19]。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 効果では整合性 (commensurability) は重要ではない。

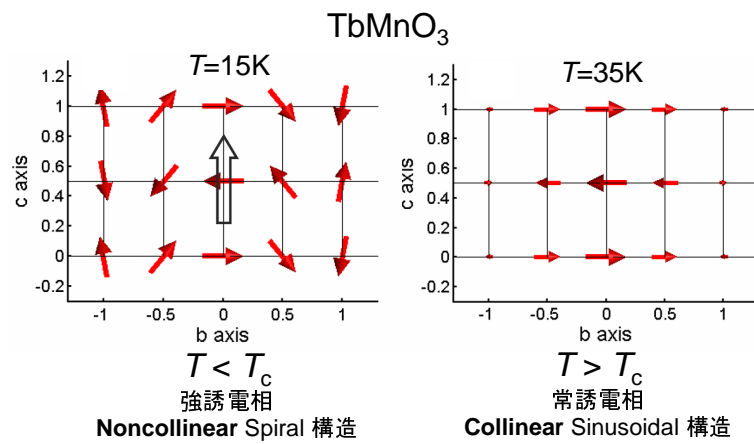


図 2.9: TbMnO₃ の強誘電相における非共線のスパイラル磁気構造 (左)、常誘電相における共線の正弦波反強磁性構造 (右) [19]。

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 (exchange striction モデル)

斜方晶 $RMnO_3$ は、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 モデル”によって強誘電性が誘起されると考えられている。

図 2.10 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 $[110]$ 方向に up-up-down-down のスピン配列になっている [20]。このとき、 ab 面内の格子の単位胞^{*4}に注目すると、 $-b$ 軸方向を向いているスピンの3つ、それらと反対方向を向いたスピンの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

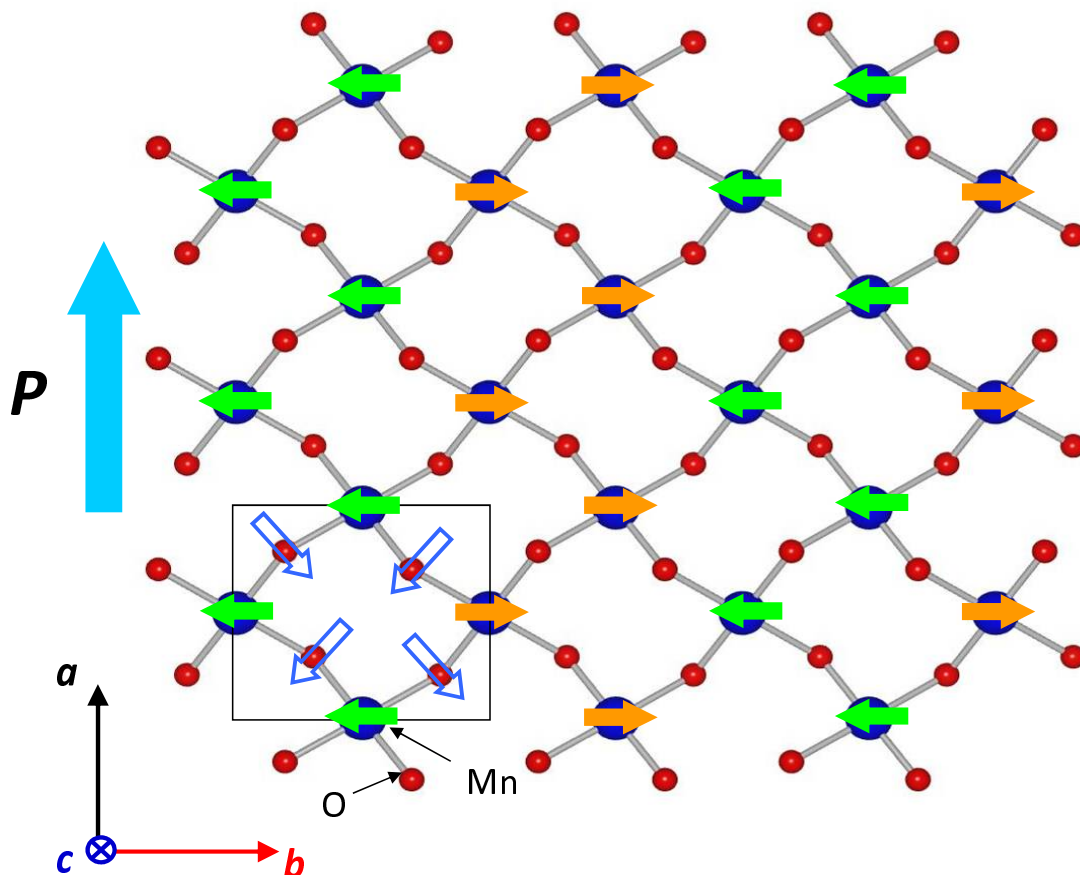


図 2.10: 斜方晶 $RMnO_3$ における E タイプ反強磁性による強誘電性発現のモデル。Mn(青丸) 上の矢印はスピンの向きを、O(赤丸) 上の白抜きの青の矢印は O の変位方向を表している。また四角で囲んだ部分は ab 面内の結晶格子の単位胞を表している [14]。

^{*4}スピン格子の単位胞は格子の単位胞の $1 \times 2 \times 1$ 倍。

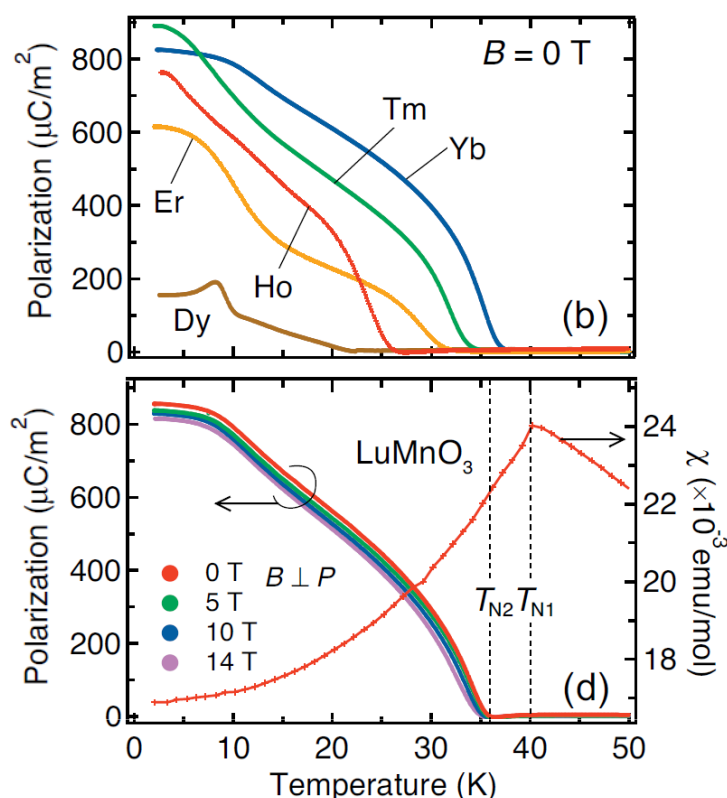


図 2.11: 斜方晶 $RMnO_3$ ($R=\text{Dy}-\text{Yb}$) 多結晶の電気分極の温度依存性 (上) と LuMnO_3 多結晶の電気分極、磁化率の温度依存性 (下) [21]。

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、自発電気分極 P が a 軸方向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的にも観測されている。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い斜方晶単相の試料を作製するのが困難になってくる。この様な理由から、 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。しかし、 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行われており、モデルから予想された a 軸方向に自発電気分極が実際に観測されている [22]。

2.3.3 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における磁気誘起電気分極 (p - d hybridization モデル)

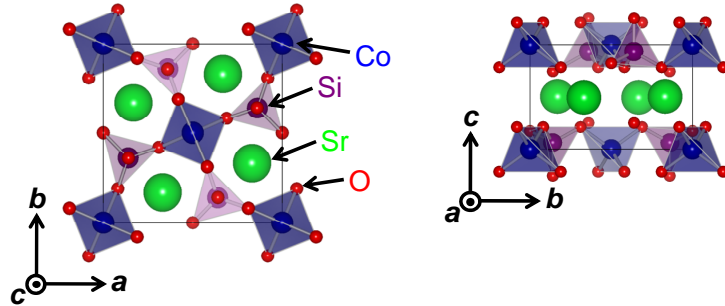


図 2.12: $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における結晶構造 [11]。

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ は図 2.12 に示したような中心対称を持たないオケルマナイト構造と呼ばれている構造を持っている。室温での空間群は $P\bar{4}2_1m$ であり、結晶構造の対称性 (点群) 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。この物質では図 2.13(a)、(b) に示したように 7K 以下で磁場誘起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しても電気分極の方向が反転せず、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振る舞いを見せる。また、磁場を 90° 回転すると電気分極が反転している。このように電場反転でなく磁場の 90° 回転による電気分極の反転は、他のマルチフェロイック物質では報告されていない。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。

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における磁場誘起電気分極の振る舞いは p - d hybridization モデルを適用する事で説明する事ができる [11]。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。 p - d hybridization モデルによると、 CoO_4 四面体に対して、Co スピンが頂点酸素を結んだ方向に平行に向いているとき、電気分極はその頂点酸素の方向を向く。その為、二つの頂点酸素に向かう電気分極を足し合わせると図 2.14(左) に示すように、電気分極は二つの頂点酸素の midpoint の方向 ($+c$) を向く事が分かっている。この様に 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 モデル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 四面体で図 2.14 の O1 と O2 を結ぶ方向とスピンの方向がほぼ平行で O3 と O4 を結ぶ方向とは垂直な位置関係となっている為、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 四面体に対するスピンの向きが 90° 回転し、図 2.14 の O3 と O4 を結ぶ線とスピンの方向がほぼ平行で O1 と O2 を結ぶ方向とは垂直な位置関係になる。その結果、 $-c$ 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 モデルにより説明できるという事を示唆している。

また、この系では常磁性状態、つまり、磁気転移温度より充分高温でも強磁場を印加す

ることで電気分極の発現が確認されている。図 2.15 に強磁場印加時の各温度での電気分極の温度依存性を示す。温度を上げていくと電気分極が小さくなっていくが、磁気転移温度 7K より充分高温の 30K、50K においても磁場印加により電気分極が発現している事が分かる。これは、強磁場により誘起された磁気モーメントが電気分極を発現させているためであると考えられている。

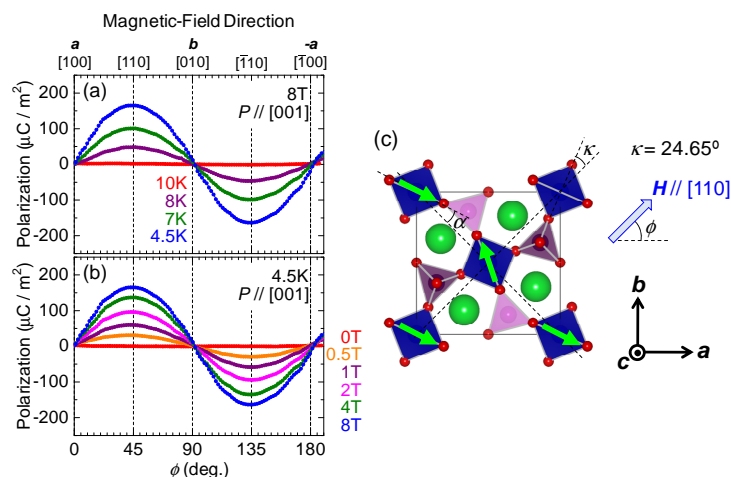


図 2.13: $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における 8T 印加時の各温度での電気分極の磁場回転依存性 (a)、4.5K での各磁場下での電気分極の磁場回転依存性 (b)、5K、8T で予想されるスピン構造 (c) [11]。

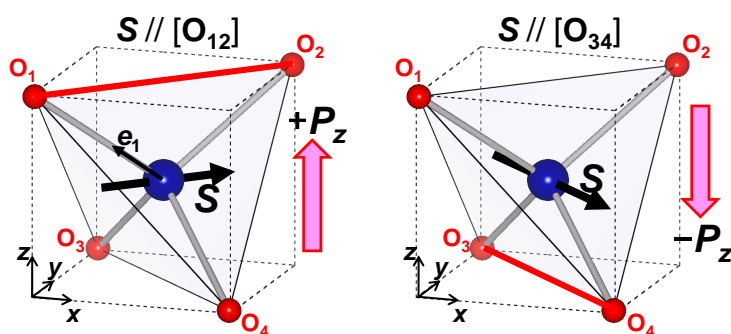


図 2.14: CoO_4 四面体に対するスピン方向と電気分極発現方向 [11]。

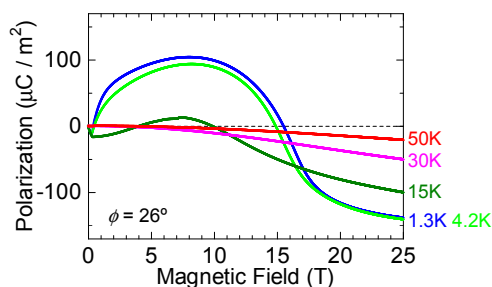


図 2.15: $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における強磁場印加時の各温度での電気分極の磁場依存性 [11]。

2.4 ABaCo_4O_7 の結晶構造・磁気構造

本研究対象の母物質である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は ABaCo_4O_7 ($A=\text{Ca}$ 、 Y 、ランタノイド) の物質群に属する。 ABaCo_4O_7 は CoO_4 四面体を有し、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・フ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 ABaCo_4O_7 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。

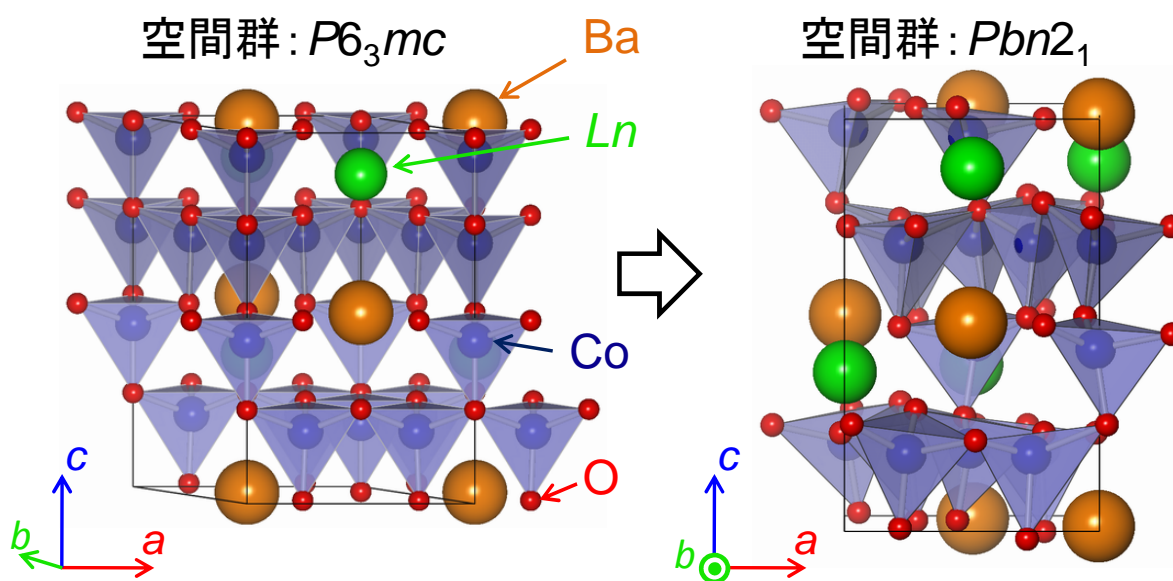


図 2.16: 六方晶 (左) と斜方晶 (右) の ABaCo_4O_7 。

ABaCo_4O_7 ($A=\text{Y}$ 、ランタノイド) は構造相転移温度 T_s 以上で図 2.16(左) に示したような六方晶構造を取る事が報告されている。構造相転移温度 T_s は A サイトイオンを Lu^{3+} 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 YBaCo_4O_7 では 313K にまで上昇する [25–27]。また構造相転移温度 T_s より低温では図 2.16(右) に示す様な斜方晶構造を取る。本研究対象である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 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。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。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るが、構造相転移温度以下ではカゴメ格子の CoO₄ 四面体のバックリングが大きくなる為^{*5}六方晶構造が消失し、空間群も $P6_3mc$ から $Pbn2_1$ へと変化する。また、ABaCo₄O₇ における空間群 $P6_3mc$ と $Pbn2_1$ は共に中心対称性を持たない点群 $6mm$ と $mm2$ に属しており、空間反転対称を破っている。その為、この構造において c 軸方向に自発電気分極が発現する事がわかる。

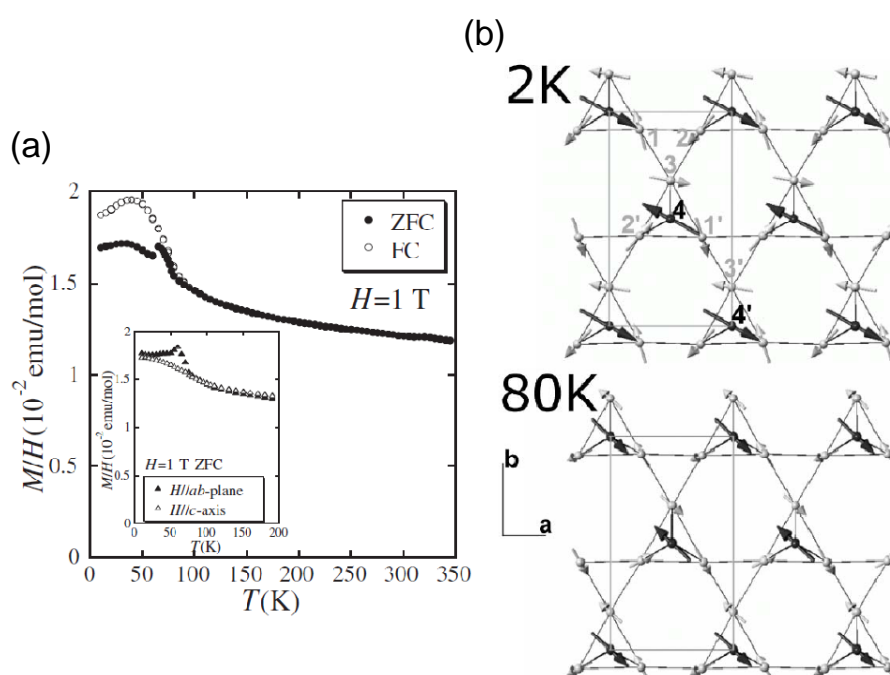


図 2.17: YBaCo₄O₇ の磁化の温度依存性 (a) [29] と 2K と 80K におけるスピン構造 (b) [30]。

図 2.17(a) に YBaCo₄O₇ の磁化の温度依存性、図 2.17(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 2.17(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 で磁気転移を見せると報告がある。YBaCo₄O₇ のスピン構造は図 2.17(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 軸成分が共線的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・フ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 [30]。

本研究対象の母物質である CaBaCo₄O₇ は近年発見された物質であり、低温から 400K

^{*5}三角格子は平らなままである [28]。

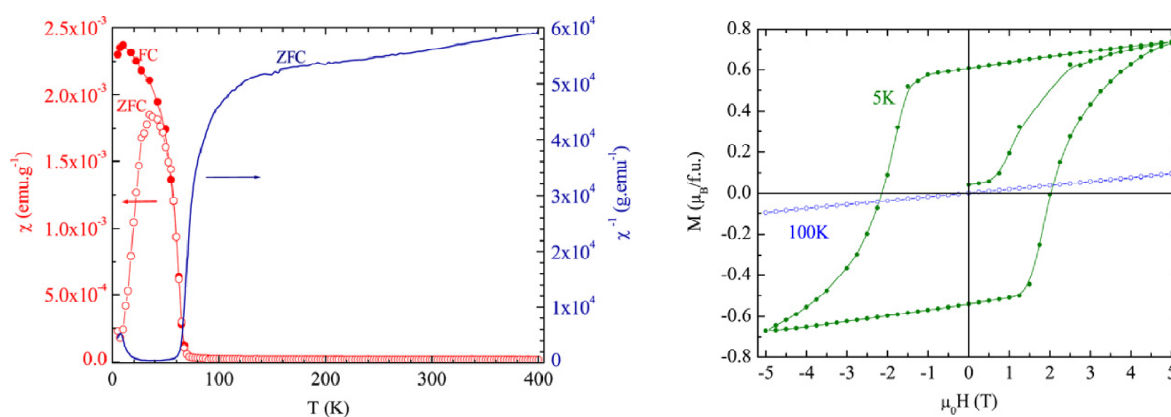


図 2.18: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁化と逆帯磁率の温度依存性 (左) と磁化の磁場依存性 (右) [31]。

までの温度領域で図 2.16(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 2.18(左) のように 64K にて磁化の立ち上がりを見せる。Co イオンのスピンの全て強磁性的に揃った場合 $11 \sim 13 \mu_B/\text{f.u.}$ 程度の磁化が観測されるはずであるが、この転移ではおよそ $1 \mu_B/\text{f.u.}$ 程度の磁化しか観測されていない。また図 2.18(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。また、粉末中性子回折実験によって磁気構造についても提唱されている。詳細については次節で紹介する。

2.5 CaBaCo₄O₇ の結晶構造・磁気構造

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。我々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、CaBaCo₄O₇ 結晶における電気磁気効果の発現を確認した [14,15]。本節では、CaBaCo₄O₇ の結晶構造、磁気構造について過去の報告から分かっていることを詳しく説明する。

2.5.1 CaBaCo₄O₇ の結晶構造

図 2.19 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三角格子層とカゴメ格子層が *c* 軸方向に交互に積層した構造となっている。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 Co1 イオンが、カゴメ格子層に Co2、Co3、Co4 イオンが存在する。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 価となる。また、三角格子層の Co1 イオンとカゴメ格子層の Co4 イオンが 3 価で、残りのカゴメ格子層の Co2、Co3 イオンが 2 価である。カゴメ格子層にある 3 価の Co4 イオンは酸素 O²⁻ と配位する (酸素の電子を 1 つ受け取る) ことで Co²⁺O⁻(3d⁷L) となり、三角格子層 (3 価) とカゴメ格子層 (2 価) とで電荷整列している [32]。

結晶の点群対称性は *mm2*(空間群: *Pbn2*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。また、結晶の対称性から圧電体として分類される事が分かる。

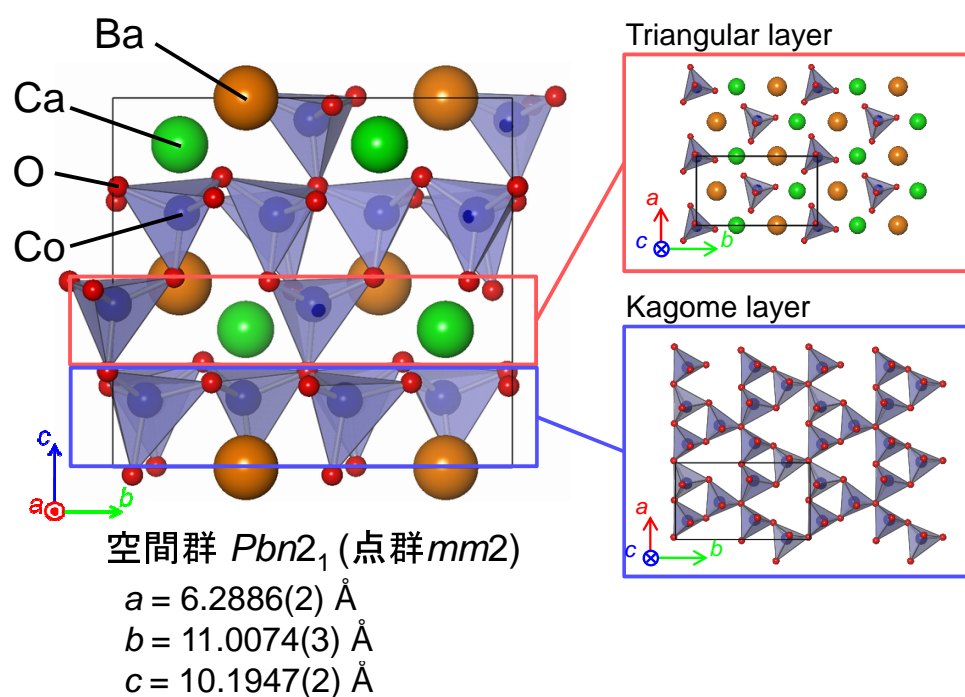


図 2.19: CaBaCo₄O₇ の結晶構造。黒い線はユニットセルを表している。結晶内の三角格子層、カゴメ格子層のみを示した図を右側に表わしている。

2.5.2 CaBaCo₄O₇ の磁気構造

図 2.20 に Co スピンの軌道、図 2.21 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 [32]。図 2.21 は見易さの観点から三角格子層 (a)、カゴメ格子層 (b) 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 サイト有しており、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 サイトと表記している。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。*+b* 軸方向を 0° としたとき、カゴメ格子層の Co2、Co3 サイトのスピンはおよそ ±30° の方向を向いており *b* 軸方向にジグザグなチェーンを形成している。磁化の大きさはそれぞれおよそ 1.5μ_B である。Co4 サイト上のスピンは全て *-b* 軸方向を向いており僅かに *a* 軸方向に傾いている。磁化の大きさはおよそ 2μ_B である。また、最近接の Co2、Co3 サイト上のスピンは打ち消しあうように配列している為、カゴメ格子層はトータルで *+b* 軸方向におよそ 1.46μ_B/f.u. の磁化を出している。Co1 サイトは最近接の Co2、Co3 サイト上のスピンは逆向きのスピンを持つ。磁化の大きさはおよそ 2.9μ_B であり、三角格子層はトータルで *-b* 軸方向におよそ 2.51μ_B/f.u. の磁化を出している。各 Co イオンのスピンの大きさは、結晶構造をもとに Bond Valence Sum から見積もった価数から算出した値である [32]。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* 軸成分はトータルとして *-b* 軸方向に 1.05μ_B/f.u. (=1.46–2.51μ_B/f.u.) 磁化を発現する。また、図 2.20 より、すべての Co スピンが強磁性的にそろった場合に 11~13μ_B/f.u. 程度観測されるため、この物質はフェリ磁性体であると報告されている。

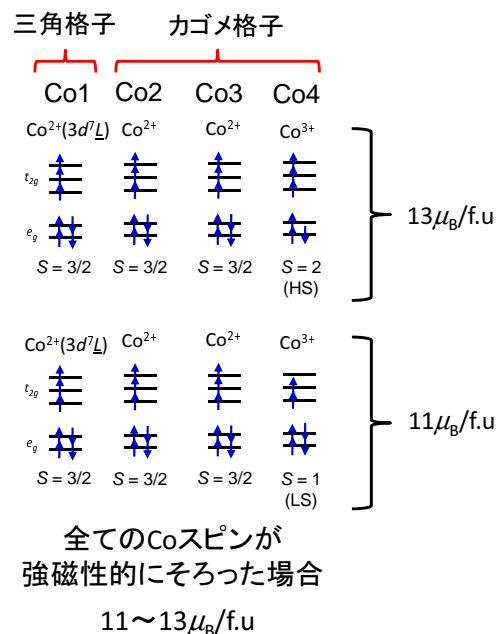


図 2.20: CaBaCo₄O₇ における Co スピンが全て強磁性的にそろった場合の軌道。

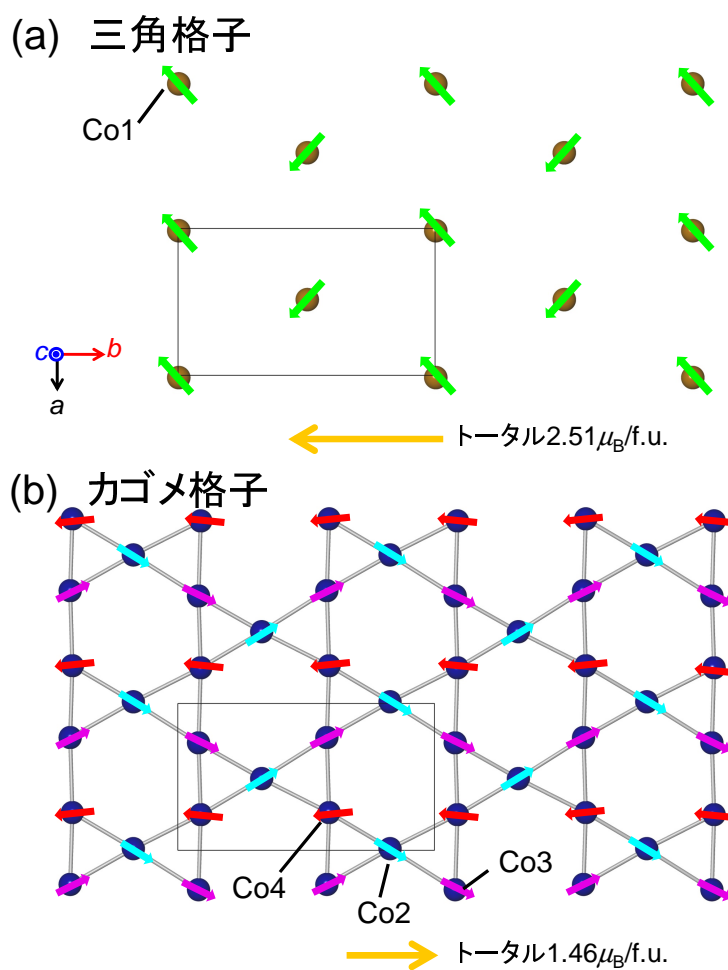


図 2.21: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における三角格子層 (a) とカゴメ格子層 (b) の磁気構造。矢印は Co $3d$ スピンを表している [32]。

2.6 CaBaCo₄O₇ の異方的磁気特性・誘電特性

ここでは CaBaCo₄O₇ 単結晶の異方的磁気特性・誘電特性について過去の報告から分かっていることを説明する。

2.6.1 CaBaCo₄O₇ 単結晶における磁気特性

図 2.22 に CaBaCo₄O₇ における各軸方向の磁化の温度依存性 (a) と磁場依存性 (b) を示す [15]。a 軸、b 軸、c 軸共に 64K で磁化が立ち上がる。a 軸方向と b 軸方向の磁化は同程度の大きさを示し、c 軸方向の磁化は a 軸方向と b 軸方向と比べ桁程小さい磁化を示す。図 2.22(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線形に変化している。a、b 軸の磁化が強磁性的なヒステリシスであるのに対し c 軸方向の磁化は反強磁性的な増加を示す。これは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と一致している。また b 軸方向の磁化の大きさも 0.1T 印加時の最低温でおよそ $1.05\mu_B/\text{f.u.}$ と粉末中性子回折実験の結果と一致している。転移温度も多結晶試料での転移温度と一致し、この転移はフェリ磁性転移と考えられている。

a 軸方向の磁化の大きさはゼロ磁場での磁気構造図 2.21 と異なりおよそ $0.95\mu_B/\text{f.u.}$ と大きいことから b 軸方向にあったフェリ成分が ab 面内で比較的容易に印加磁場方向 (a 軸) に回転する事が分かる。c 軸方向の磁化は 8T 磁場印加した場合、 $0.3\mu_B/\text{f.u.}$ の大きさである。このことから c 軸方向へ磁場を印加した場合はスピンは僅かに 1.4° 傾く程度で殆ど ab 面内に寝ている事が分かり、CaBaCo₄O₇ における ab 面が容易面であり、c 軸が困難軸であると考えられている。

図 2.23 に 4K での磁化の磁場依存性を示す [15]。 M_a 、 M_b は、フェリ磁性磁区 (ドメイン) の回転による急激な磁化の立ち上がりした後、線形な磁化の上昇が観測されている。55T の磁場印加により磁化はおよそ $2\mu_B/\text{f.u.}$ まで立ち上がり、また M_c も線形な磁化の上昇が見られ、55T の強磁場印加によって $1.3\mu_B/\text{f.u.}$ の磁化が観測されている。全ての軸で 55T の磁場印加による強磁性への磁気相転移はない。スピンの全て同じ方向を向いたときの磁化の大きさはおよそ $12\mu_B/\text{f.u.}$ であると予想される為、55T の磁場印加によってスピンは c 軸方向におよそ 5.7° 傾くことがわかる。55T の磁場印加によっても反強磁性相互作用が強く磁場方向に全てのスピンを向けることはできないと報告されている。

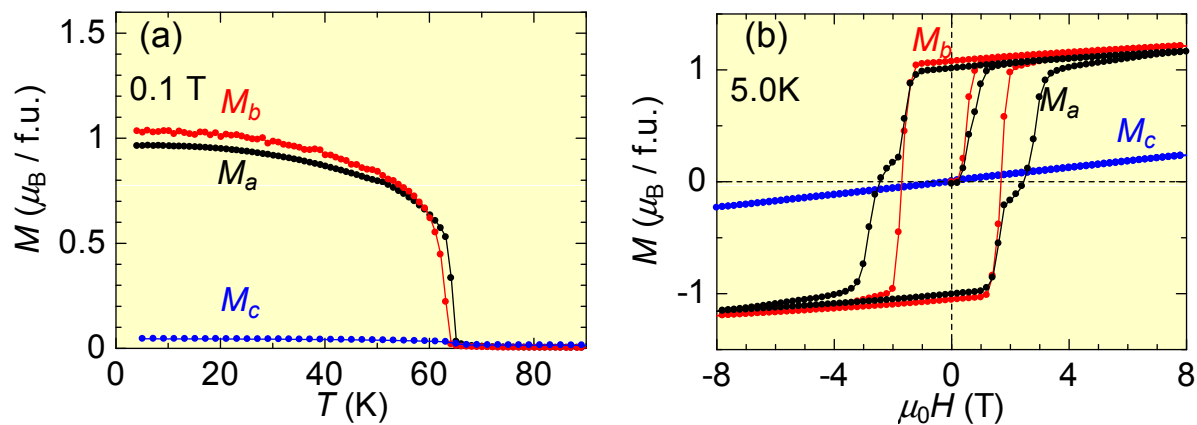


図 2.22: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における各軸方向の磁化の温度依存性 (a)、磁場依存性 (b) [15]。

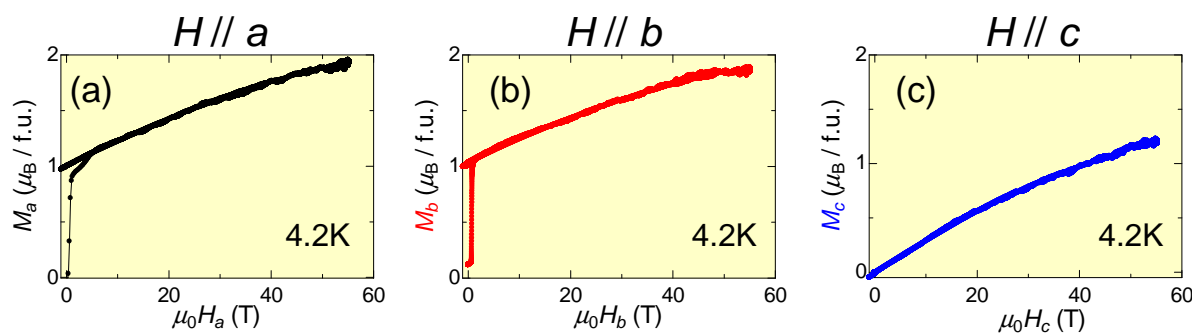


図 2.23: 超強磁場下での磁化の磁場依存性 [15]。

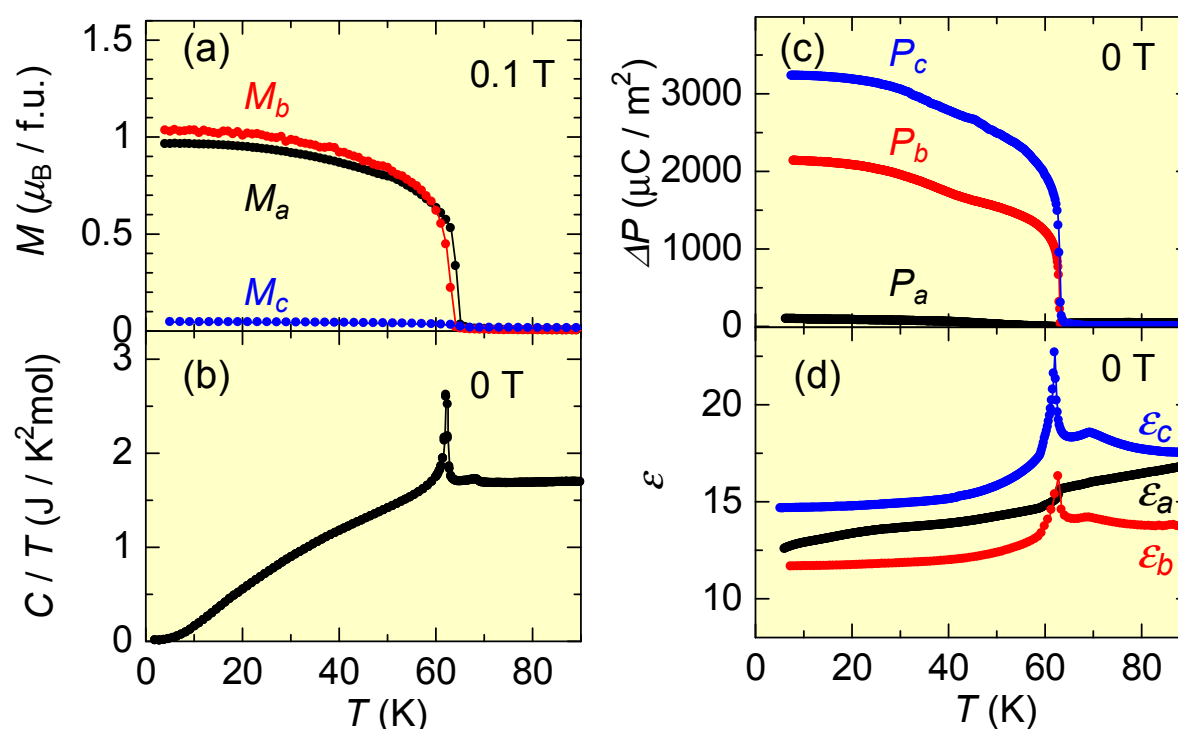
2.6.2 CaBaCo₄O₇ 単結晶におけるゼロ磁場下での電気磁気応答

図 2.24: CaBaCo₄O₇ ゼロ磁場下での磁化 (a)、比熱を温度で割った値 (b)、電気分極の変化量 (c)、誘電率 (d) の温度依存性 [15]。

ここでは CaBaCo₄O₇ のゼロ磁場下での誘電特性について説明する。図 2.24 に CaBaCo₄O₇ 結晶試料における磁化 (a)、比熱 (b)、電気分極の変化量 (c)、誘電率 (d) の温度依存性を示す [15]。比熱の温度依存性 (b) をみると、60K 付近に磁気転移に由来するピークと、磁化には変化が見られない 70K 付近で小さなこぶのような変化が観測されている。

電気分極の温度依存性 (c) より、フェリ磁性転移温度で *c* 軸方向、*b* 軸方向の電気分極の立ち上がりが観測され、*c* 軸方向の電気分極は磁気転移温度において、約 $3000 \mu\text{C}/\text{m}^2$ と他の磁気誘起強誘電体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立ち上がりが報告されている。

誘電率の温度依存性において、電気分極と同軸方向である、*b* 軸、*c* 軸において 60K 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が観測されている。70K での誘電転移は磁気転移、電気分極の変化を伴わないが比熱の温度依存性には小さなこぶとして観測されている。

2.7 CaBaCo₄O₇ への不純物置換による物性変化

近年、CaBaCo₄O₇ への不純物置換による物性変化の報告がされており、本節においてその幾つかを紹介していく。

2.7.1 Ca_{1-x}Y_xBaCo₄O_{7-δ} (0 ≤ x ≤ 0.1)

本節では、過去に当研究室にて観測された CaBaCo₄O₇ の Ca²⁺ サイトに Y³⁺ を置換する事でエレクトロドープを行った Ca_{1-x}Y_xBaCo₄O_{7-δ} における磁気特性、誘電特性について紹介する [14]。

酸素欠損量、Co の平均価数の決定

Ca _{1-x} Y _x BaCo ₄ O _{7-δ}		
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 2.1: Y 置換量、Ca_{1-x}Y_xBaCo₄O_{7-δ} の酸素欠損量 δ と Co 平均価数 [14]。

表 2.1 にヨウ素滴定法により得られた Ca_{1-x}Y_xBaCo₄O_{7-δ} 試料の酸素欠損量 δ、Co の平均価数を示す [14]。

Ca サイトに Y 置換を行った試料のヨウ素滴定の結果の報告から分かるように、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ことが報告されている [14]。

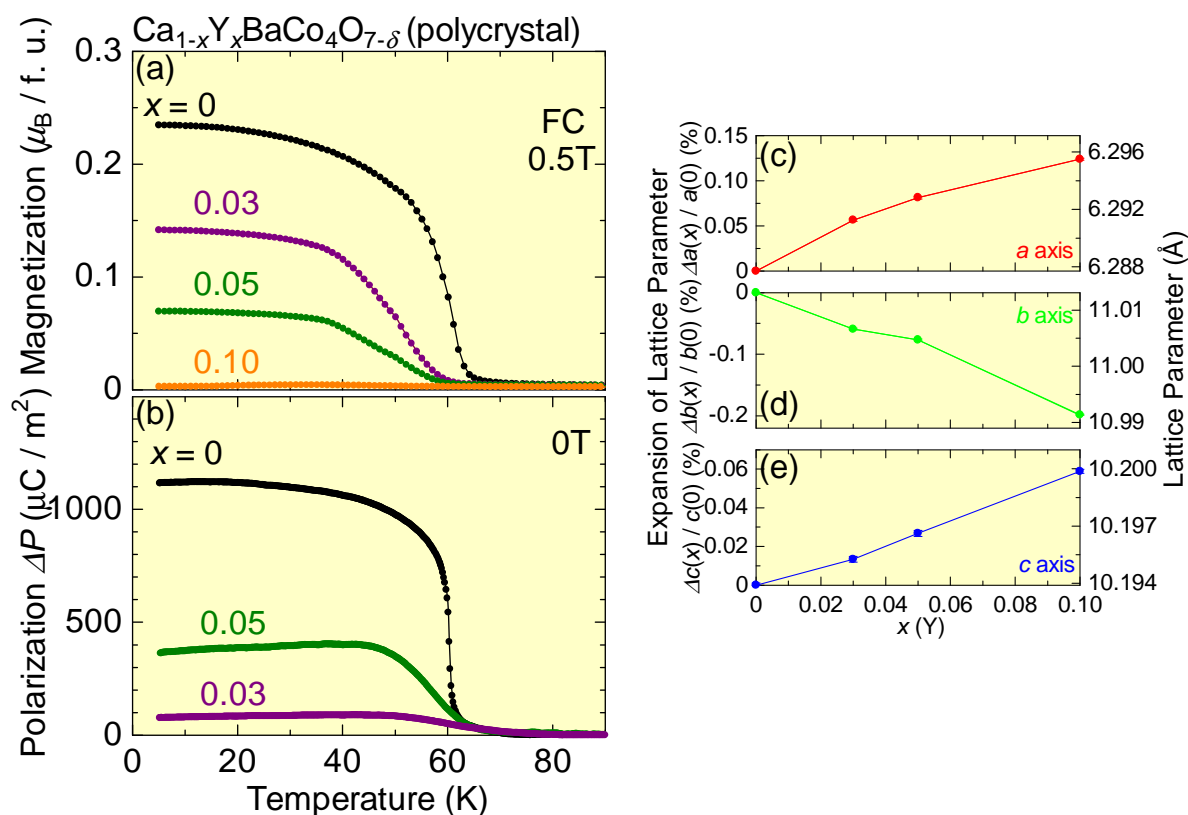
Ca_{1-x}Y_xBaCo₄O_{7-δ} における電気磁気効果

図 2.25: 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 [14]

図 2.25 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 [14]。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。図 2.25(a) の磁化の温度依存性をより、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る。図 2.25(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。以上のように、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ことが報告されている。

2.7.2 $\text{CaBa}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.1$)

本節では、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の Ba^{2+} サイトに K^{1+} を置換する事でホールドープを行った $\text{CaBa}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.1$) における磁気特性について紹介する [33]。

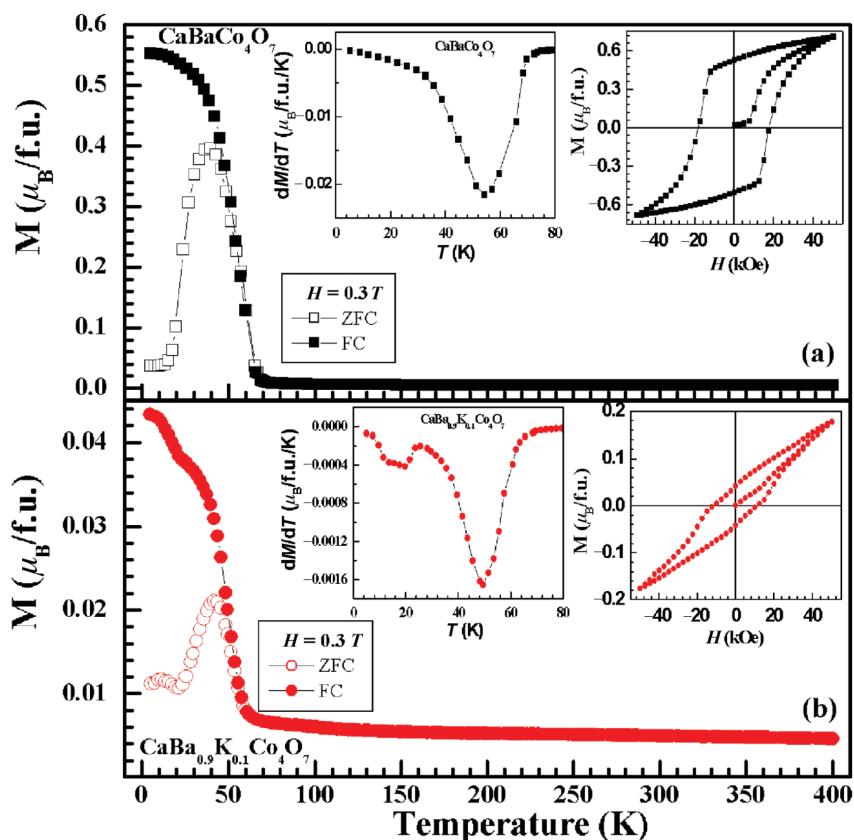


図 2.26: $\text{CaBa}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_7$ ($x = 0, 0.1$) の温度依存性 [33]。

図 2.26 に $\text{CaBa}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.1$) における磁化の温度依存性を示す [33]。温度依存性の結果から、K を Ba サイトに置換すると、磁気転移温度の低下が確認され、インセットの磁場依存性の結果から、5K での磁化が大きく減少する振舞いが見られる。

以上のように Ba を K で置換し Co の価数を 2.5 より増加させることでも、磁化が抑制される結果が報告されている。

2.7.3 CaBaCo_{1-x}Zn_xO₇ (0 ≤ x ≤ 0.1)

本節では、CaBaCo₄O₇ の Co サイトに Zn を置換した CaBaCo_{1-x}Zn_xO₇ (0 ≤ x ≤ 0.1) における磁気特性について紹介する [34]。

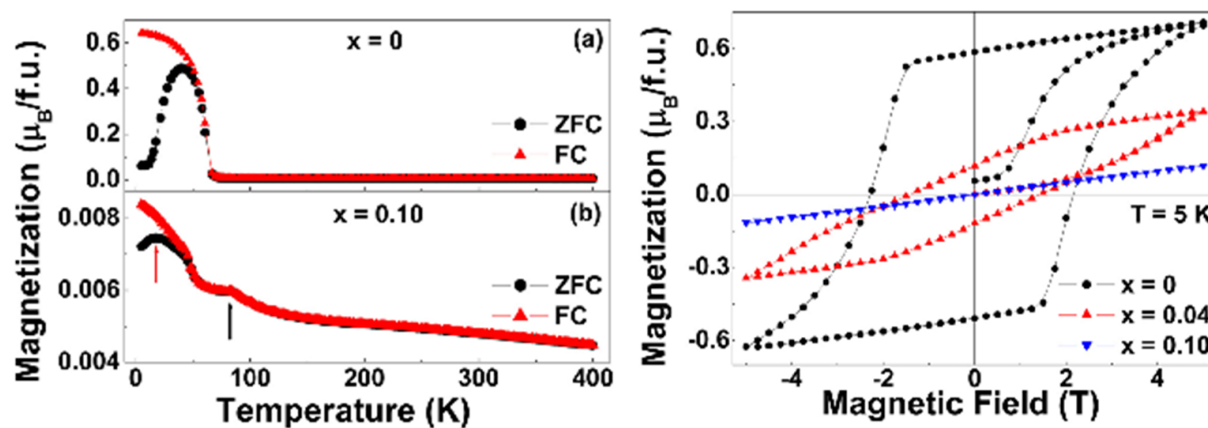


図 2.27: CaBaCo_{1-x}Zn_xO₇ (0 ≤ x ≤ 0.1) の温度依存性 (左)、磁場依存性 (右) [34]。

図 2.27 に CaBaCo_{1-x}Zn_xO₇ (0 ≤ x ≤ 0.1) における磁化の温度依存性と磁場依存性を示す [34]。Zn 置換量の増加と共に磁化が減少し、 $x = 0.1$ において、フェリ磁性相の消失が確認されている。また、 $x = 0.1$ の磁化の温度依存性において、 $\sim 80\text{ K}$ の磁化の振る舞いが印加磁場を増加しても変化しないことから、反強磁性相であると考えられている。

2.8 CaBaFe₄O₇ の結晶構造・磁気特性

本研究では、母物質の Co サイトに Fe を置換した試料における物性測定を行った。本節では、過去に行われた研究である CaBaCo₄O₇ の Co サイトを Fe で全置換した CaBaFe₄O₇ の結晶構造と磁気構造についての報告を紹介する [35]。

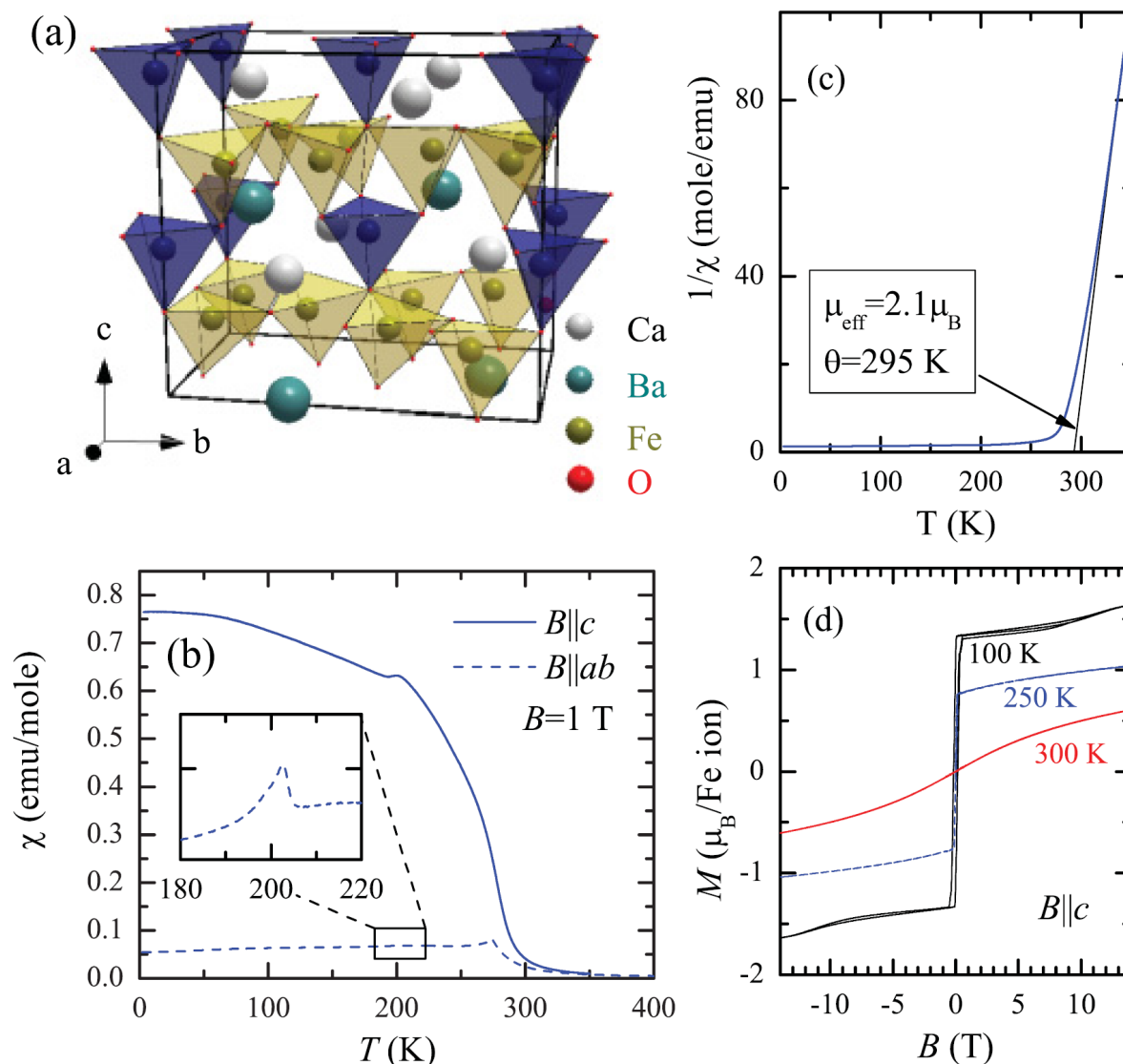


図 2.28: CaBaFe₄O₇ の結晶構造 (a)、磁化の温度依存性 (b)、逆帯磁率の温度依存性 (c)、磁化の磁場依存性 (d) [35]。

図 2.28(a) に結晶構造を示す [35]。FeO₄ 四面体が酸素イオンを頂点共有した三角格子層とカゴメ格子層が c 軸方向に交互に積層した構造となっており、本研究の母物質である CaBaCo₄O₇ と同様の結晶構造である。また、図 2.28(b)、(c) から、295 K において磁化の立ち上がりが確認され、逆帯磁率から得られた有効磁気モーメントは $2.1 \mu_B/\text{f.u.}$ となっており、全てのスピンの強磁性的に揃った場合に $14 \mu_B/\text{f.u.}$ 程度であることから、フェリ磁

性体であると考えられている。

以上の様に、本研究の母物質である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の Co サイトを Fe で全置換した $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ は、母物質と同様の結晶構造 (空間群) をもち、母物質に比べて高温である 295K においてフェリ磁性相に磁気転移するという報告がされている。しかし、これまでに誘電性についての報告はされていない。

2.9 本研究の目的

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は電気磁気効果を持ち、異方的磁気特性・誘電特性が明らかになってきた。さらに、置換効果の報告がされている。そこで本研究では、まだ調べられていない置換効果である、Co サイト Fe 置換による磁気特性・誘電特性の変化を研究目的 I とし、Ca サイト及び Ba サイト Sr 置換による磁気特性・誘電特性の変化を研究目的 II とした。以下にそれぞれの研究目的を詳細に述べる。

目的 I : Co サイト Fe 置換による磁気特性・誘電特性の変化

本研究の母物質である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の Co サイトを Fe で全置換した $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ において、母物質と同じ結晶構造をもち、母物質に比べて高温である 295K においてフェリ磁性相に磁気転移するという報告がされている。しかし、これまでに誘電性についての報告はされていない。そこで、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の Co サイトに Fe を置換することで、電気分極の増大や磁気転移温度の上昇を期待し、系統的な物性測定を行った。

目的 II : Ca サイト及び Ba サイト Sr 置換による磁気特性・誘電特性の変化

これまで、本研究の母物質である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の Ca サイトに Y を置換することによるエレクトロン・ドーピングや、Ba サイトに K を置換することによるホール・ドーピングが行われてきた。両者ともに、置換量の増加と共に、低温での磁化が抑制されて、一定の置換量でフェリ磁性が消滅する報告がされている。Ca のイオン半径が 0.99\AA 、Ba のイオン半径が 1.35\AA であるのに対し、Y は 0.93\AA 、K は 1.33\AA であり、エレクトロン・ドーピング、ホール・ドーピングとともに結晶構造にも影響を与えていると考えられている。しかし、Co の価数を変えずに結晶構造のみを変化させる不純物置換の研究は行われていない。そこで、母物質における誘電特性と Co 価数、結晶構造の関係を明らかにすることを目的とし、Ca と Ba と価数が等しく、イオン半径が Ca よりも大きく、Ba よりも小さい 1.13\AA である Sr をそれぞれのサイトに置換することで、Co の価数を変えずに結晶構造のみを変化させたときの磁気特性・誘電特性を調べた。

第3章 実験方法

3.1 単結晶試料作製

① 秤量及び混合

本研究に使用した単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 , BaCO_3 , Co_3O_4 , Sr_2CO_3 , Fe_2O_3 を目的の組成になるように電子天秤を用いて秤量し、メノウ乳鉢に移しエタノールを用い湿式混合を行った。次に調合した粉末をアルミナ製のろつぼに移し、空気雰囲気中で仮焼を行った。その後、乾式混合を行ってきた試料をゴム風船に均一になるように詰め、油圧プレス機を用いて $300 \sim 350 \text{ kgf/cm}^2$ 程度の圧力をかけ、直径約 6 mm、長さ約 100 mm の棒状に加圧形成した。加圧形成した試料を本焼し、焼結棒を得た。尚、仮焼・本焼の際に用いたシーケンスは図 3.1(a)(b) に示した。なお種結晶には 3.1(c) で示したシーケンスを使用した。

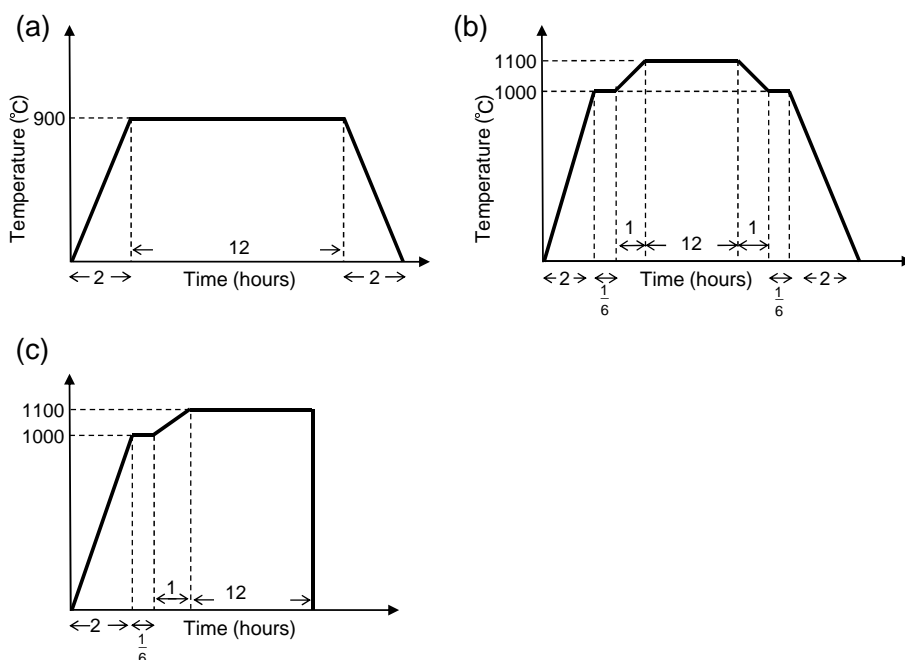


図 3.1: 仮焼 (a)、本焼 (b)、種結晶の本焼 (c) のシーケンスの例。

得られた焼結棒は浮遊帯域溶融 (FZ: Floating-Zone) 法を用いて成長させた。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3.2)。回転楕円体の焦点にあるハロゲンランプからの赤外線が、回転楕円体のもう一方の焦点に収束され、そこに位置する試料が熱せられる。熱せられ溶けた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方向に回転させている。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、溶融体が不安定である。しかし、圧縮空気圧 2.5 気圧の雰囲気下で主軸の成長速度を 0.2mm/h 以下、回転速度 10rpm と条件を整えることで単結晶試料を作製した。

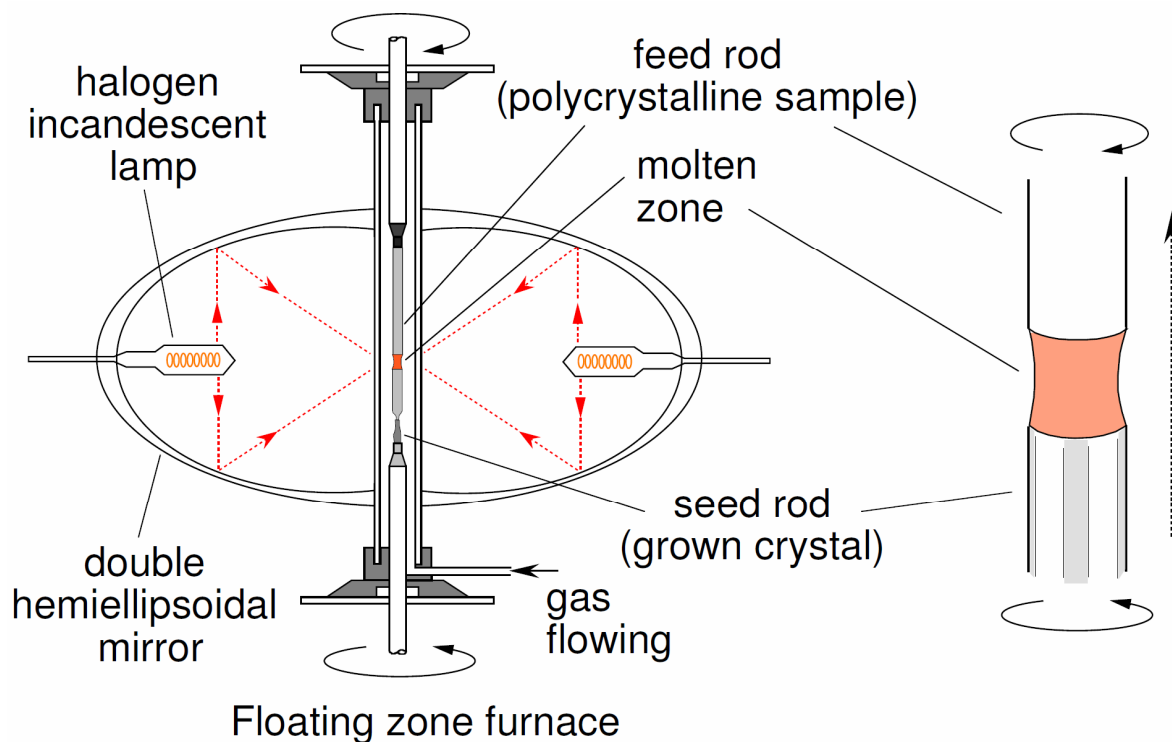


図 3.2: Floating Zone 炉の概念図 [14]。

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 WPPF 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、単結晶の方位の確認の際にはブルカー・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に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

ここでは粉末 X 線回折法の原理について説明する。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に波長 λ の単色 X 線を当てると、入射 X 線が Bragg の回折条件 ($2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$) を満足する角 θ だけ傾いていたとき X 線は回折される。粉末試料に X 線を当てた場合、試料中の結晶粒子の数は十分多く、各格子面は様々な方向を向いている為、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入射光を中心とする同心円状の回折模様、Debye リングをみる事ができる。今回の粉末 X 線回折実験では図 3.3(b) の様に検出器を円周状に沿って走査する事により、各 Debye 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。

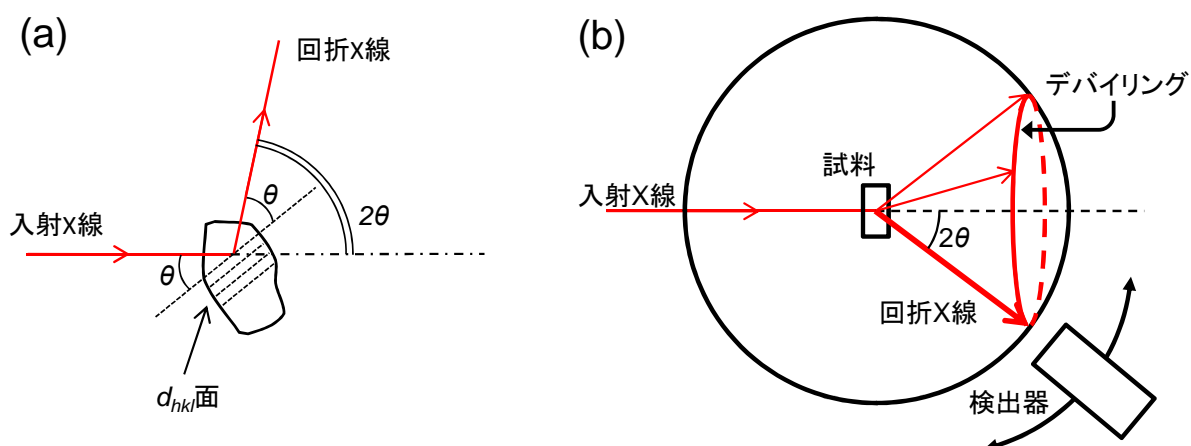


図 3.3: 単一の結晶面 d_{hkl} による X 線回折 (a) と粉末 X 線回折実験の基本原理 (b) [14]。

粉末 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 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、作製した単結晶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 $0.02^\circ(2\theta)$ で $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ の範囲で得た。

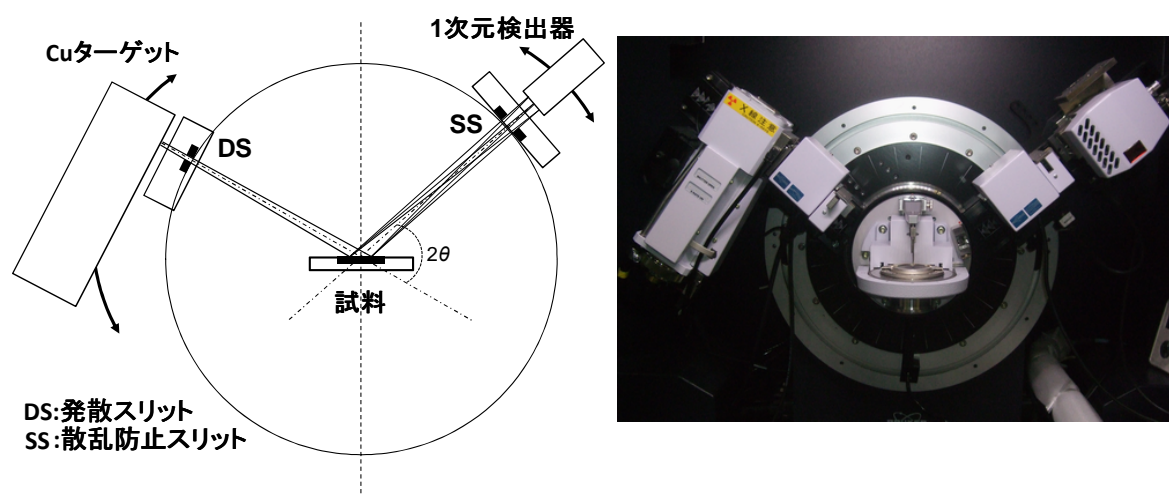


図 3.4: 粉末 X 線回折装置の概念図 (左) [14] と写真 (右)。

3.2.2 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。

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間隔 d_{hkl}, 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つの結晶主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。

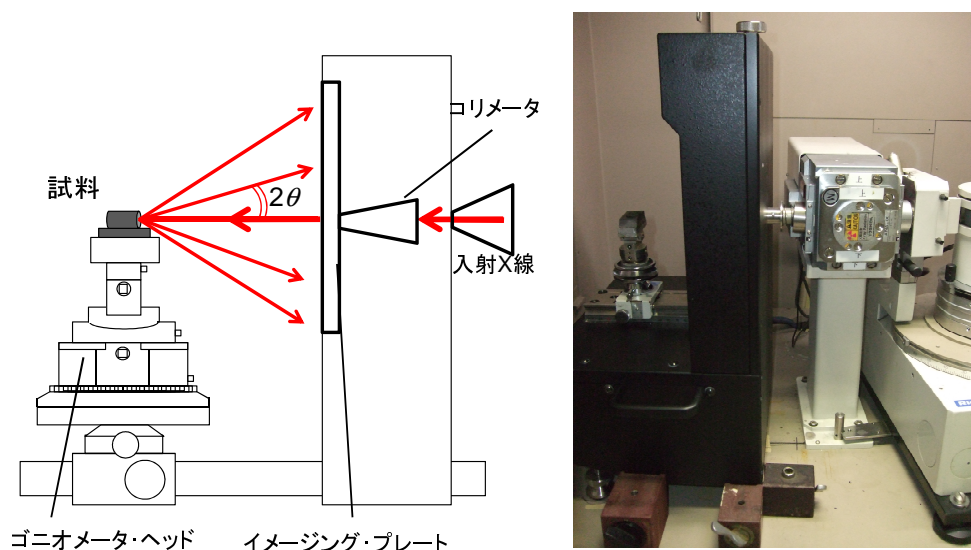


図 3.5: Laue 写真の測定配置 (左) [14]、イメージング・プレート及びゴニオメータの写真 (右)。

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、照射時間 2 ~ 4 分の条件で行った。図 3.6 Laue 写真のように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。

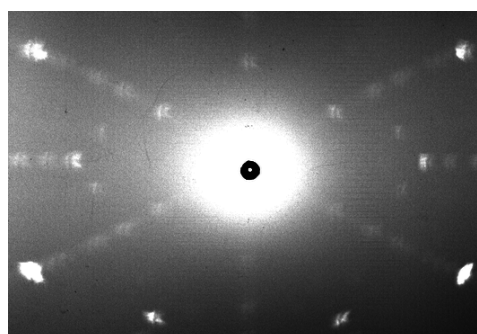


図 3.6: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 結晶の背面反射 Laue 写真。入射ビームは [001] に平行。

3.2.3 結晶方位の確認

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 を使用した。

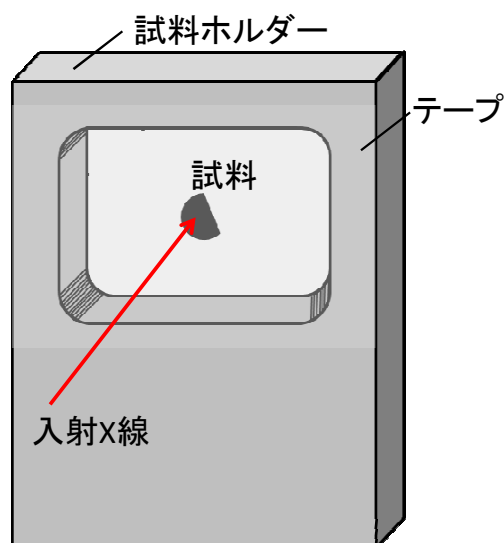


図 3.7: 試料の固定方法 [16]。

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 3.7)。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 40mA、管電圧 40kV、ステップ・スキャン方式 (ステップ幅 $0.02^\circ(2\theta)$)、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。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対応するピーク角度に 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。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、角度調整後、粉末 X 線と同様の $2\theta/\theta$ 測定を行った。

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、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 [16]。

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

$$\epsilon^* = \epsilon_r^* \epsilon_0 = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.1)$$

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

$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad (3.2)$$

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

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} = i\omega CV \quad (3.3)$$

が流れる。損失電流は

$$I_l = GV \quad (3.4)$$

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 3.8 のようになる。

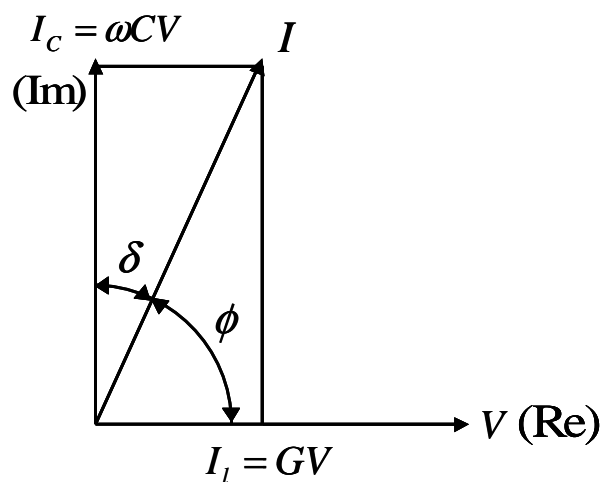


図 3.8: 電流と電圧関係 [16]。

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

$$I = I_c + I_l = (i\omega C + G)V \quad (3.5)$$

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 3.9 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

$$C = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} C_0 = \varepsilon'_r C_0 \quad (3.6)$$

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

$$\tan \delta = \frac{|I_l|}{|I_c|} = \frac{G}{\omega C} \quad (3.7)$$

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 (3.5) で表される全電流 I を式 (3.6) と式 (3.7) を用いて、

$$I = (i\omega\varepsilon'_r C_0 + \omega\varepsilon'_r C_0 \tan \delta)V \quad (3.8)$$

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

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r \quad (3.9)$$

と定義される。また、

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} \quad (3.10)$$

とおくと、式 3.8 は、式 3.1, 式 3.9, 式 3.10 から

$$I = (i\omega\varepsilon'_r + \omega\varepsilon'_r \tan \delta)C_0V = (i\omega\varepsilon'_r + \omega\varepsilon''_r)C_0V = i\omega\varepsilon_r^*C_0V \quad (3.11)$$

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

$$\varepsilon'_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} \quad (3.12)$$

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

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。

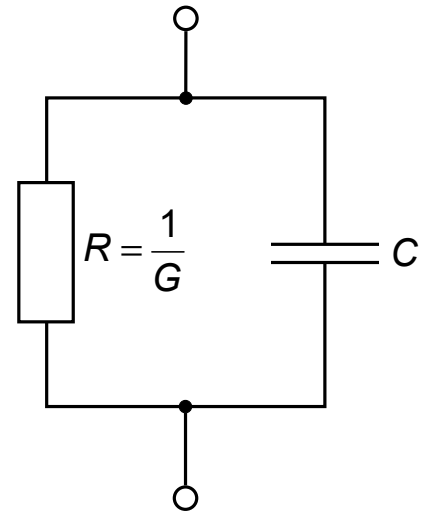


図 3.9: 等価回路 [16]。

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 の条件下で測定を行った。

3.3.2 磁化測定

PPMS

磁化測定には、Quantum Design 社製 PPMS(Physical Property Measurement System)-9T の交流帯磁率測定 (ACMS(AC/DC Magnetometry System)) オプションと振動試料型磁化測定 (VSM(Vibrating Sample Magnetometer)) オプションを使用した [16]。

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少な電圧の変化を検出し、磁化の大きさを見積もる。図 3.10(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 3.10(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、交流帯磁率測定 (ACMS) オプションでは図 3.10(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て、試料を固定したストローを ACMS 用のインサートに付け、PPMS-9T にセットし測定を行った。振動試料型磁化測定 (VSM) オプションでは、専用のサンプルホルダーに試料を同じくワニスで固定し、VSM 用のインサートにつけて、PPMS-9T にセットし、 40 Hz の振動数において磁化測定を行った。測定の温度範囲は $5 \sim 300 \text{ K}$ とした。

^{*1}本研究の母物質である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 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。

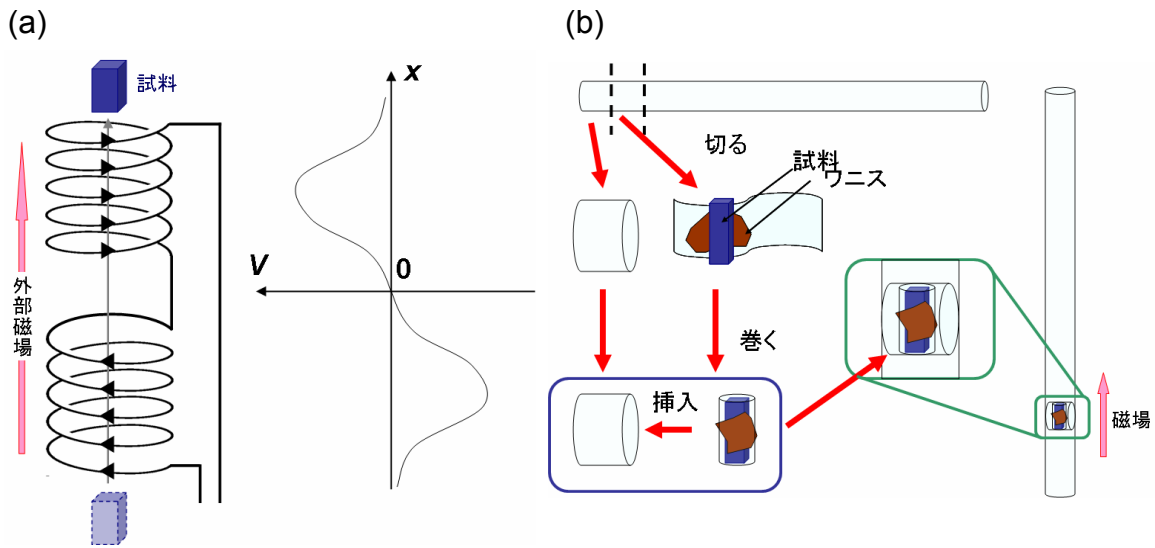


図 3.10: 磁化測定原理 (a)、磁化測定用試料の準備 (b) [16]。

3.3.3 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 [16]。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。

$$C_{\text{Total}} \frac{dT(t)}{dt} = -K_W(T(t) - T_b) + P(t) \quad (3.14)$$

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。

$$T(t) - T_b = T_0 \exp\left(\frac{-t}{C_{\text{Total}}/K_W}\right) \quad (3.15)$$

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。

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。

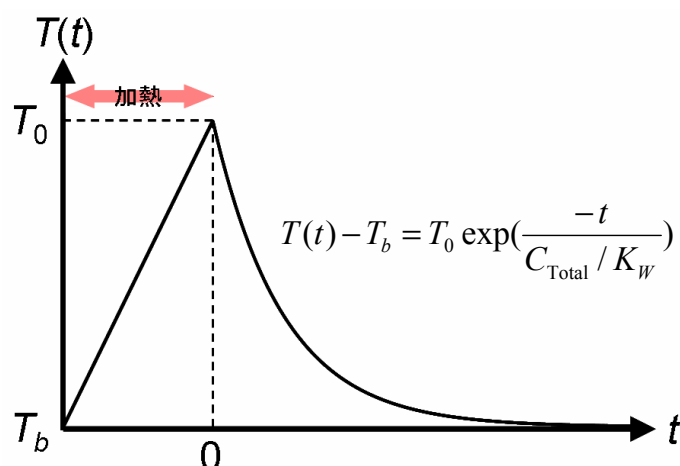


図 3.11: 緩和法による比熱測定の模式図 [16]。

図 3.12 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。

^{*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。

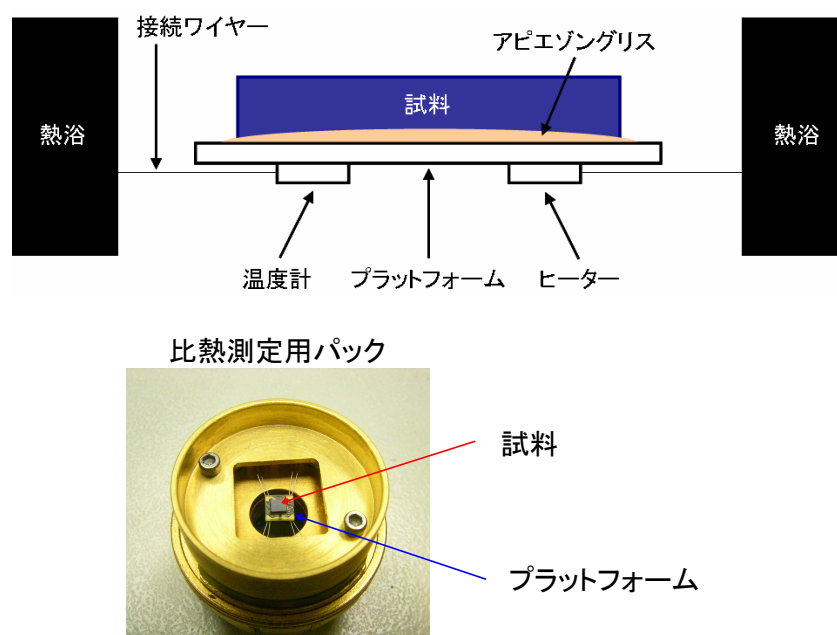


図 3.12: 比熱測定用パックの模式図とパックの写真 [16]。

3.3.4 TG 測定

試料の酸化や還元、熱分解を調べるために、TG(Thermo Gravimetry) 測定を行った。TGとは熱重量測定の略語であり、試料の温度を一定のプログラムによって変化または保持させながら、試料の質量を温度または時間の関数として測定する方法で、ヒーター内に試料用、基準物質用それぞれの天秤を対称に配置し、試料と基準物質の重量の差を計測するものである。今回は、板谷研究室の Thermo plus 2(リガク製) を用いて、基準物質に Al_2O_3 を使用し、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で、室温から 1200°C の範囲において、昇温及び降温測定を行った。

第4章 CaBaCo₄O₇のCoサイトFe置換による磁気特性・誘電特性変化

本章では CaBaCo₄O₇ の磁気相転移温度の上昇や電気分極の増大を目指し、Co サイトに Fe 置換を行った CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($0 \leq x \leq 1.0$) 単結晶試料の磁気特性と誘電特性を調べた結果について述べる。

4.1 CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($0 \leq x \leq 1.0$) の磁気特性・誘電特性

X 線構造解析

図 4.1 に室温における CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($0 \leq x \leq 1.0$) 単結晶試料の粉末 X 線回折パターン (a) と、 $0 \leq x \leq 0.25$ における格子定数 (b~d)、単位格子の体積 (e) の Fe 置換量依存性を示す。この粉末 X 線回折パターンや粉末 X 線構造解析の結果から、 $0 \leq x \leq 0.25$ において、目立った不純物のピークは確認されなかったが、 $x = 1.0$ のみ、ピークの振る舞いが大きく異なる結果が得られた。過去の論文では、本研究の母物質とエンド物質は共に、室温での空間群が $Pbn2_1$ 斜方晶 (orthorhombic) の結晶構造を持つことが報告されていた。今回、母物質の作製と同条件、同雰囲気中での作製を試みた $x = 1.0$ においては、図 4.1(a) の×印のように構造解析の際に $Pbn2_1$ に当てはまらない異なる空間群を持つ不純物相ピークが見られた。一方、 $0 \leq x \leq 0.25$ においては、母物質と同様に空間群を $Pbn2_1$ とした解析を行うことが出来た。この結果から、今回作製を試みた $x = 1.0$ においてのみ、空間群が異なっていることが分かる。同条件での作製において、過去の報告にある結晶構造を再現できなかったことから、酸素過剰または欠損が生じている可能性が考えられる。その場合、Co サイトに Fe 置換を行った一連の単結晶においても酸素量が変化している可能性が考えられる。

図 4.1(b~e) の結果から、 $12.5 (\%) \leq x$ を除いて、Fe 置換量の増加と共に、格子定数 a , c は一定の割合で増加し、 b は減少している振る舞いが確認された。また、vegard 則^{*1}により引いた赤線に注目すると、各軸それぞれ単調に増加し、 $x \leq 6.25 (\%)$ の a , c において、同様の振る舞いが観測された。単位格子の体積変化の結果についても、 $x \leq 6.25 (\%)$ において、vegard 則により内挿した赤線と同様の振る舞いとなっているのに対し、 $12.5 (\%) \leq x$ において、異なる振る舞いが確認された。単調に増加している原因に、Co²⁺、Co³⁺

^{*1}固溶体としての格子定数と溶媒が純粋であった時の格子定数との差が一般に溶質原子の濃度に比例することが vegard 則として知られている [37]。

のイオン半径が 0.74, 0.63Å であるのに対し、Fe²⁺、Fe³⁺ が 0.76, 0.64Å と大きいことと、酸素過剰または欠損が考えられる。また、 $x = 12.5$ (%) のピークの振る舞いに注目すると、他の $0 \leq x \leq 0.25$ のものと比べて、観測されているピークが全体的に高角側へシフトしていることが見て取れる。先ほどの議論から作製した一連の単結晶の酸素量に変化が生じている場合、 $x = 12.5$ (%) において、結晶の空間群を変えるほどではないが、酸素過剰または欠損の効果が大きく働いているのではないかと考えられる。

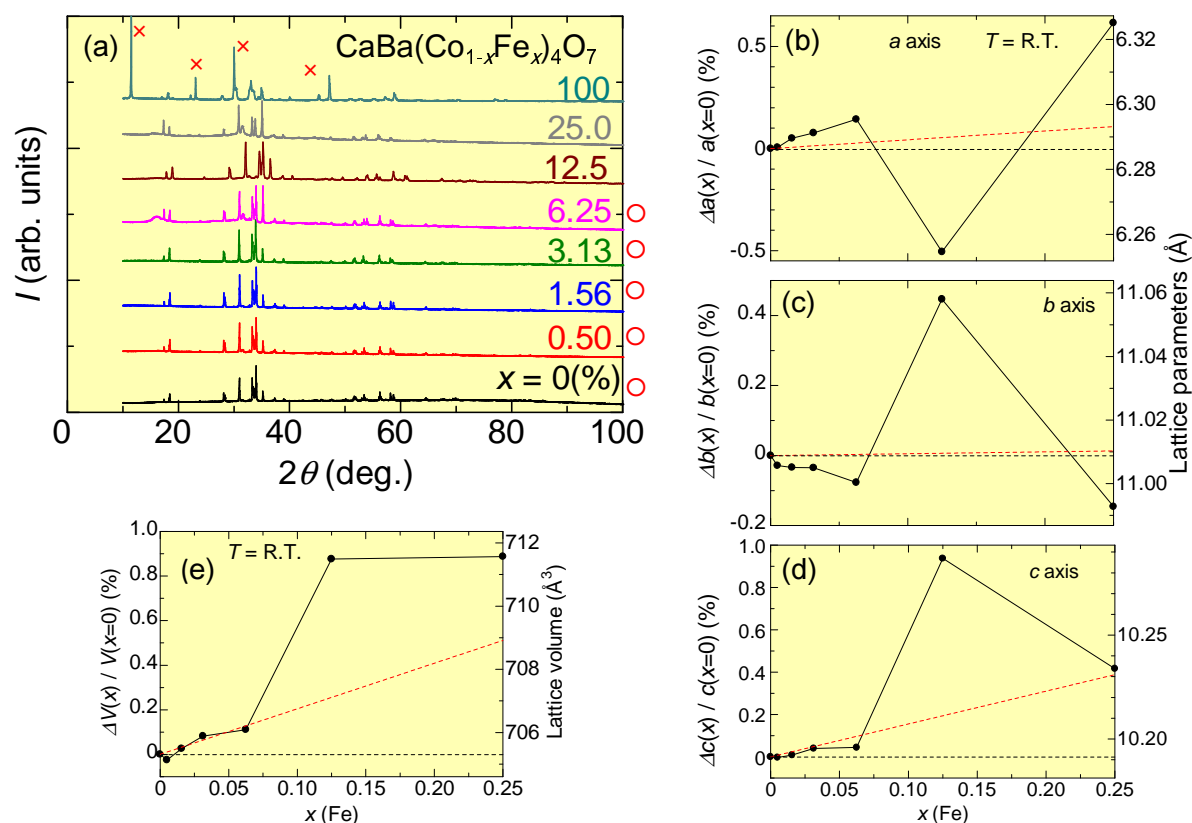


図 4.1: 室温における $\text{CaBa}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1.0$) の単結晶試料の粉末 X 線回折パターン (a) と、 $0 \leq x \leq 0.25$ における格子定数 (b ~ d)、単位格子の体積 (e) の Fe 置換量依存性を示す。(a ~ d) の赤破線は Vegard 則による内挿を表している [37]。

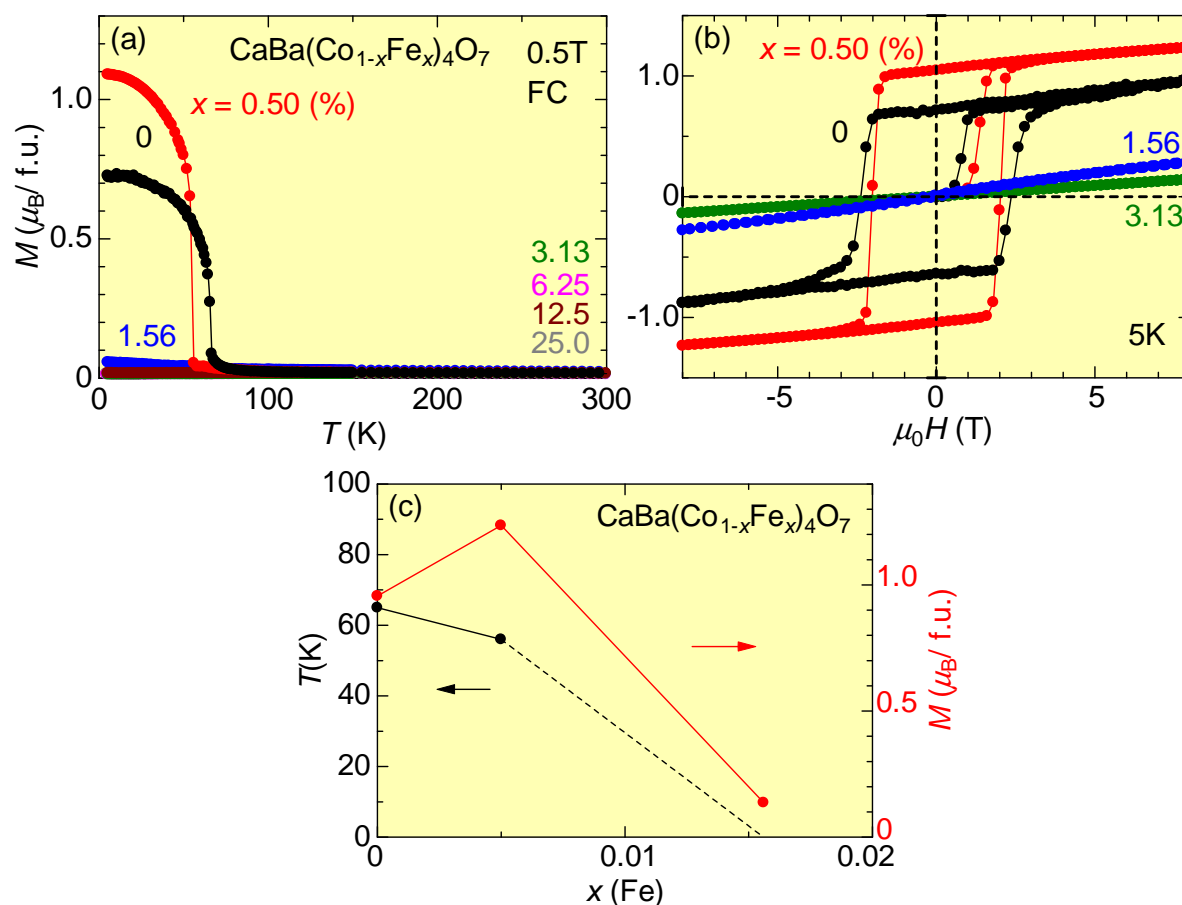
CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) の磁化の温度依存性及び磁場依存性

図 4.2: CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) 単結晶の昇温測定による磁化の温度依存性 (a)、5K での磁化の磁場依存性 (b) 及び磁化変化率が最大となる温度で定義した磁気相転移温度 (黒) と、5K, 8T での磁化 (赤) の Fe 置換量 x 依存性 (c)。

図 4.2 は、CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) 単結晶における磁化の温度依存性 (a)、5K での磁化の磁場依存性 (b) 及び磁気相転移温度 (黒) と、5K, 8T での磁化 (赤) の Fe 置換量 x 依存性 (c) を示している。図 4.2(a) は磁気相転移温度より十分に高温の 300K で 0.5T の外部磁場を印加し、磁場を印加したまま 5K まで温度を下げた後に、磁化を昇温過程で測定した (FC)。 $x = 0, 0.50$ (%) において、それぞれ 64K, 56K での急激な磁化の立ち上がりを観測し、 $x = 0$ は過去に報告されている母物質の磁気転移温度 [15] と一致する結果が得られた。また、図 4.2(b) の M - H 曲線から 5K, 8T での磁化はそれぞれ $0.96\mu_B$ /f.u.、 $1.24\mu_B$ /f.u. となった。Co イオンのスピンの全てが強磁性的に揃った場合 $10\sim 14\mu_B$ /f.u. 程度の磁化が観測されるはずであるため、フェリ磁性体であることが分かる。今回の測定の試料はすべてランダムカットによるために、磁化の正確な大きさの議論を行うのは難しいが、 $x = 0.50$ (%) の保磁力が $x = 0$ に比べて小さくなり、ソフトな磁性体の性質に近く振る舞いが観測された。一方、 1.56 (%) ≤ x において磁化が急激に減少し、磁化の温

度依存性において立ち上がりは観測されなかったことから、 $1.56 (\%) \leq x$ の Fe 置換においてフェリ磁性が消失したと考えられる。

CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($0 \leq x \leq 0.25$) の帯磁率と H/M の温度依存性

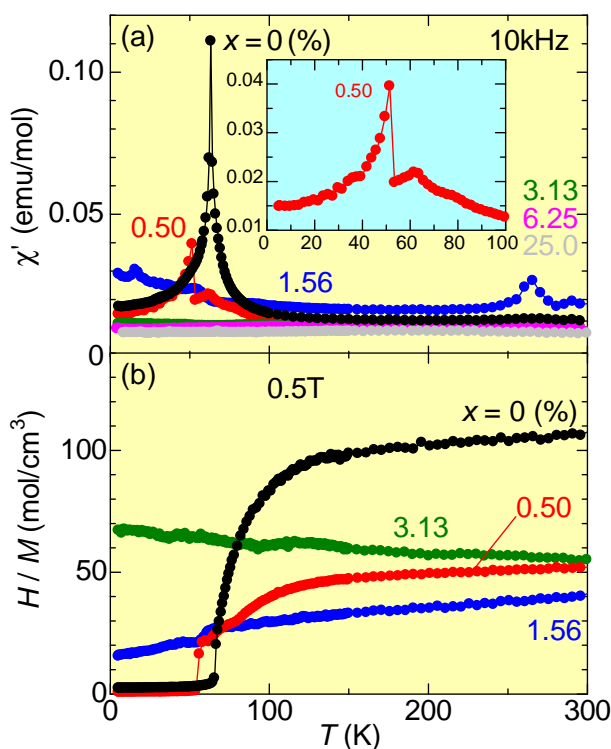


図 4.3: CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($0 \leq x \leq 0.25$) の 10kHz での交流帯磁率 (a)、0.5T での H/M (b) の温度依存性。(a) の挿入図は $x = 0.50$ (%) の拡大図。

CaBa(Co _{1-x} Fe _x) ₄ O ₇		
Fe 置換量 x (%)	$\mu_{\text{eff}}(\mu_{\text{B}}/\text{f.u.})$	$T_w(\text{K})$
0	11.6	-1848
0.50	12.4	-1067
1.56	12.2	-580

表 4.1: CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($0 \leq x \leq 0.0156$) の高温領域での H/M の温度依存性曲線の外挿から見積もった有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}}(\mu_{\text{B}}/\text{f.u.})$ とワイス温度 $T_w(\text{K})$ 。

図 4.3 は CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) の交流帯磁率 (a)、 H/M (b) の温度依存性を示している。表 4.1 に CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.0156) の高温領域での H/M の温度依存性曲線の外挿から見積もった有効磁気モーメント μ_{eff} ($\mu_B/\text{f.u.}$) とワイス温度 T_w (K) を示している。 $x = 0, 0.50$ (%) において、図 4.2(a) の磁化の立ち上がる温度と同温度において帯磁率のピークを観測した。これらの結果も、フェリ磁性転移に起因していることが分かる。また、 $x = 0.5$ (%) においては 61K においても小さなピークを確認し、 $x = 1.56$ (%) においては 15.5K にピークを観測した。表 4.1 より、ワイス温度は $x = 0, 0.50, 1.56$ (%) それぞれ -1848K、-1067K、-580.4K となり、転移温度と大きく異なることが分かる。母物質の結晶構造のところでも触れたが、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ことが予想される。また、 $x = 1.56$ (%) において、帯磁率の温度依存性に鋭いピークは確認されなかったが、キュリー・ワイス則に従う振る舞いを見せることから、フェリ磁性が消滅し反強磁性的に変化している可能性があると考えられる。一方、 3.13 (%) ≤ x においては帯磁率の温度依存性においてピークが観測されず、ワイス温度を外挿できないことから、磁気相転移が起きていないと考えられる。

CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) の比熱の温度依存性

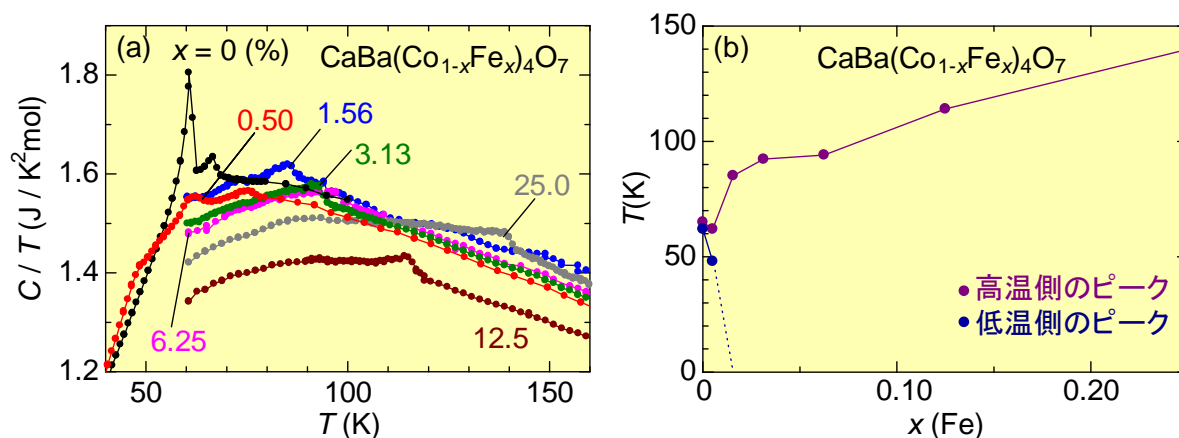


図 4.4: CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) の降温測定による比熱を温度で割った値の温度依存性 (a) と比熱ピーク温度の Fe 置換量 x 依存性 (b)。

図 4.4 に CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) の降温測定による比熱を温度で割った値の温度依存性 (a) と比熱ピーク温度の Fe 置換量 x 依存性 (b) を示している。図 4.4(b) の比熱ピーク位置は高温側のピークと低温側のピークをそれぞれ示したものである。 $x = 0, 0.50$ (%) において、低温側と高温側にそれぞれ比熱のピークを観測したが、 1.56 (%) ≤ x において、低温側のピークが消失し、高温側のピークは Fe 置換量 x の増加と共に高温へとシフトしていることが分かる。低温側のピークは磁化の温度依存性の測定において、磁化の立ち上がりが観測された温度と相関があるために磁気相転移に起因するピークである

と考えられる。一方、高温側のピークは磁化の温度依存性の測定との相関がみられなかったが、次の誘電率の温度依存性において相関のある特異点が観測されていることから、誘電転移に相関があるピークと考えられる。

CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($0 \leq x \leq 0.0625$) の誘電率の温度依存性

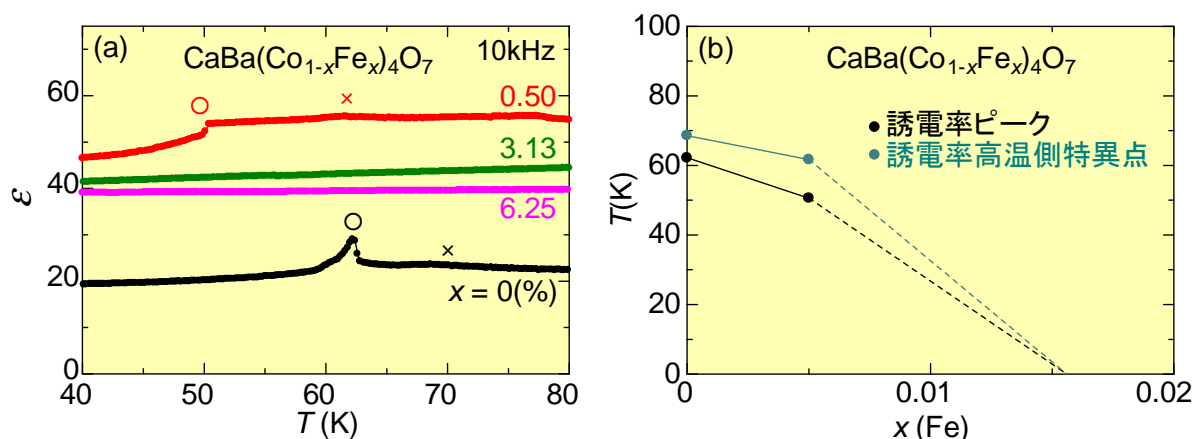
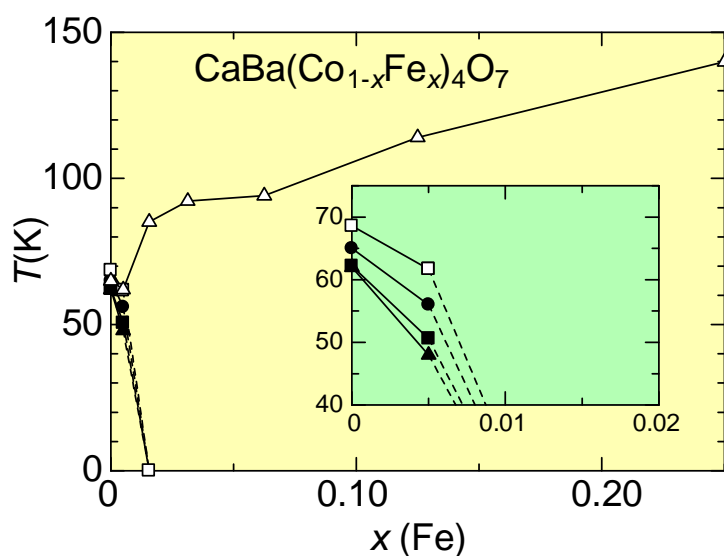


図 4.5: CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($0 \leq x \leq 0.0625$) の誘電率の温度依存性 (a) と誘電率ピーク温度の Fe 置換量 x 依存性 (b)。

図 4.5 に CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($0 \leq x \leq 0.0625$) の昇温測定による誘電率の温度依存性 (a) とピーク温度の Fe 置換量 x 依存性 (b) を示している。図 4.5(b) はピーク (●印) と特異点 (×印) をそれぞれ示している。 $x = 0, 0.50$ (%) において磁気転移と相関のあるピーク (○印) が低温側に観測され、 $x = 3.13, 6.25$ (%) においてピークの消失が観測された。また、磁気相転移と相関のあるピークより高温側に特異点 (×印) が観測された。前節の比熱の温度依存性においてもピークより高温側に特異点があることから誘電転移の前駆現象ではないかと考えられる。また、 $x = 0$ のピーク位置の温度は過去に報告された電気分極の立ち上がる温度 [15] と一致していることが確認された。Fe 置換量 $x = 0.50$ (%) においてピーク温度が 8K 程度低下するのが観測されたが、 $x = 1.56$ (%) においては、試料の電気抵抗率の値が低下してしまったために、正しい値を測定することが出来なかった。

ゼロ磁場下での CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) の Fe 置換量 x 依存性まとめ



- 磁化の変化率ピーク
- ▲ 低温側の比熱ピーク
- △ 高温側の比熱ピーク
- 誘電率ピーク
- 誘電率高温側特異点

図 4.6: CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) の磁化、比熱、誘電率の相転移温度の Fe 置換量 x 依存性を示す。ここで相転移温度は磁化の変化率ピーク、比熱ピークと誘電率ピークを示す温度として定義した。

図 4.6 に CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) の磁化、比熱、誘電率の相転移温度 Fe 置換量 x 依存性を示す。x = 0.50(%) において、それぞれの相転移温度が低下し、1.56(%) ≤ x において、磁化の立ち上がり、比熱ピークと誘電率ピークの消失が観測された。また、H/M の温度依存性において、3.13(%) ≤ x において、キュリー・ワイスの法則に従わない振る舞いが観測され、x = 1.56(%) に交流帯磁率の温度依存性において低温にピークが観測された。これらの結果から、x ≤ 0.50(%) において観測されたフェリ磁性がにおいて消失し、低温までの比熱測定が必要であるが x = 1.56(%) において反強磁性に変化していると考えられる。3.13(%) ≤ x において、非磁性に変化している。

CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($x = 0, 0.50(\%)$) の磁場効果

磁性と結合した誘電相転移が観測された $x = 0.50(\%)$ の外部磁場を印加した際の磁気特性・誘電特性を調べて、 $x = 0$ と比較を行った。その結果を述べていく。

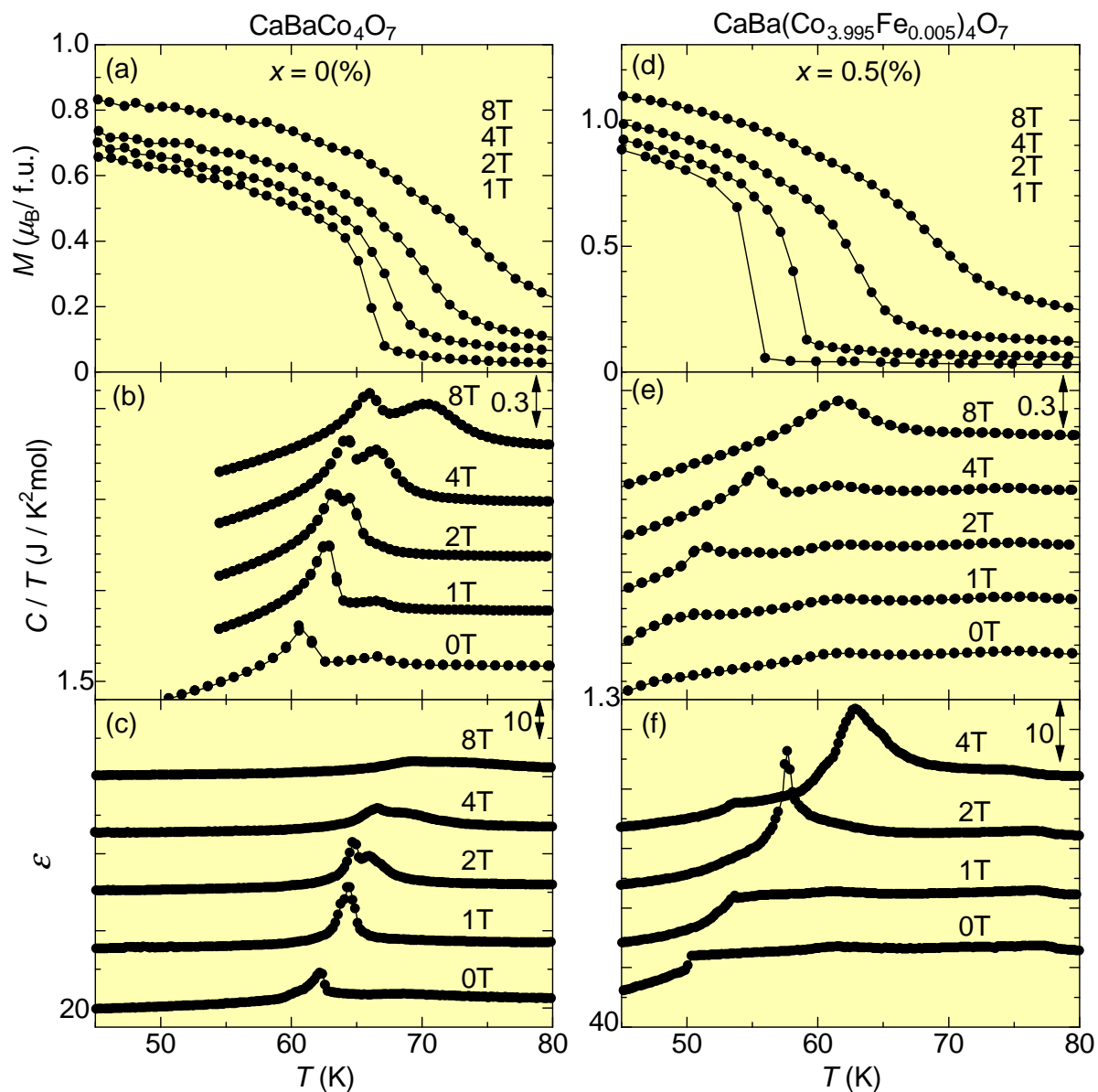


図 4.7: 磁場下での CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($x = 0$ (左列), $0.50(\%)$ (右列)) の磁化 (上段)、 C/T (中段)、誘電率の温度依存性 (下段)。

図 4.7 に外部磁場を印加した際の Fe 置換量 $x = 0, 0.50(\%)$ の磁化 (上段)、 C/T (中段)、誘電率の温度依存性 (下段) を示す。磁化の測定結果から、Fe 置換量 $x = 0, 0.50$ の両者において、外部磁場の増加と共に磁化の立ち上がる温度は高温側にシフトしていくことが分かる。また、1T での $x = 0, 0.50(\%)$ を比較すると、 $x = 0.50(\%)$ の磁化の立ち上がりの変化率が大きい振る舞いが見て取れる。比熱の測定結果から、両組成において比熱ピーク温度も外部磁場の増加と共に高温側にシフトしていくことが分かる。 $x = 0$ に注目すると、外部磁場の増加と共にピークが二つに割れていく振る舞いが見て取れる。また、 $x = 0.50(\%)$ の比熱ピークに注目すると、外部磁場の増加と共にピークが鋭くなる振る舞いが確認された。誘電率の測定結果より、両者において誘電率のピーク温度も外部磁場の増加と共に高温側にシフトすることが観測された。 $x = 0$ において、比熱ピークと同様に、誘電率ピークが二つに割れていくような振る舞いが観測された。これらの結果から $x = 0, 0.50(\%)$ の両組成において磁性と誘電性に結合があることが確認できた。また、 $x = 0.50(\%)$ の磁場効果において、0T, 1T の外部磁場下での磁化の立ち上がり方の大きさと誘電率のピークの飛び方が顕著であることと比熱のピークが見えづらいこと、磁化の温度依存性において、温度ヒステリシスが観測されたため、一次相転移的に変化していると考えられる。

CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($x = 0, 0.50(\%)$) の相転移温度の磁場依存性

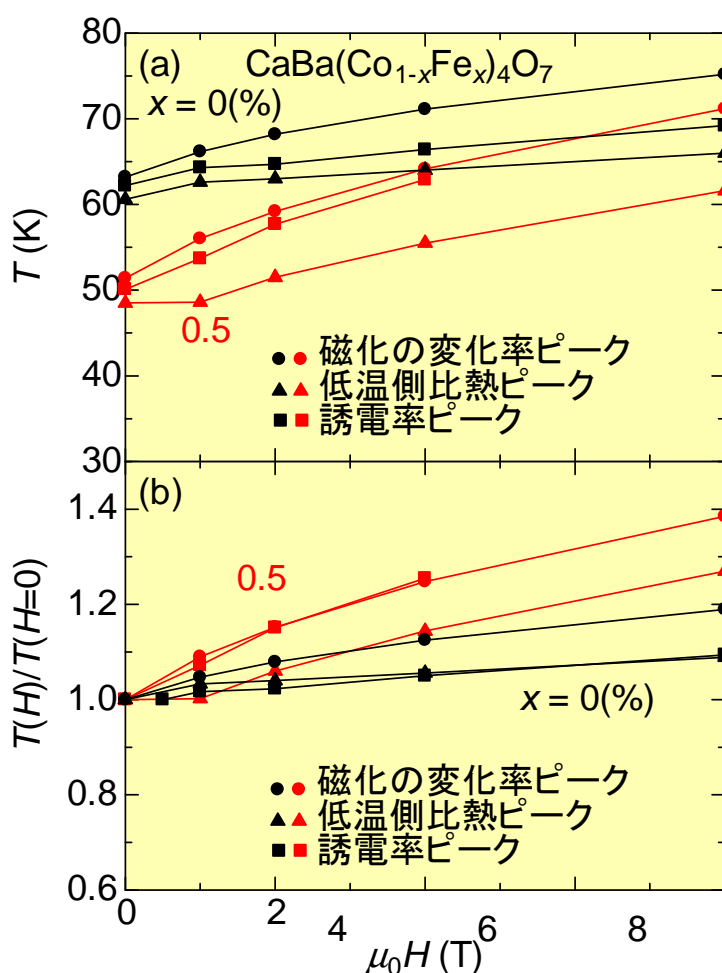


図 4.8: CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($x = 0$ (黒), $0.50(\%)$ (赤)) の磁化の変化率ピーク (●), 比熱ピーク (▲), 誘電率ピーク (■) の温度で定義した相転移温度 (a) とそれぞれの相転移温度の変化率 (b) の外部磁場依存性を示す。

図 4.8 に磁化、比熱、誘電率の相転移温度の外部磁場依存性を示す。Fe 置換量 $x = 0.50(\%)$ において、印加磁場の増加と共に二次相転移へと変化していく振る舞いが観測された。 $x = 0, 0.50(\%)$ のそれぞれの磁化、比熱、誘電率の相転移温度高温側へのシフトしていく増加量を比較すると、図 4.8(b) より、 $x = 0.50(\%)$ のほうが傾きが大きくなる振る舞いが確認された。この結果から、Fe 置換量 $x = 0.50(\%)$ により乱れを導入した磁気構造が外部磁場の増加によりスピンの乱れが修復され、不純物による乱れの効果が抑制されていると考えられる。

CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (x = 0, 0.50(%)) のマグネトキャパシタンス

ここでは、磁性と結合した誘電相転移が観測された $x = 0.50(\%)$ において、磁場印加によって誘電率が増加していると予想される磁気相転移温度直上での誘電率の磁場変化量であるマグネトキャパシタンスを示す。

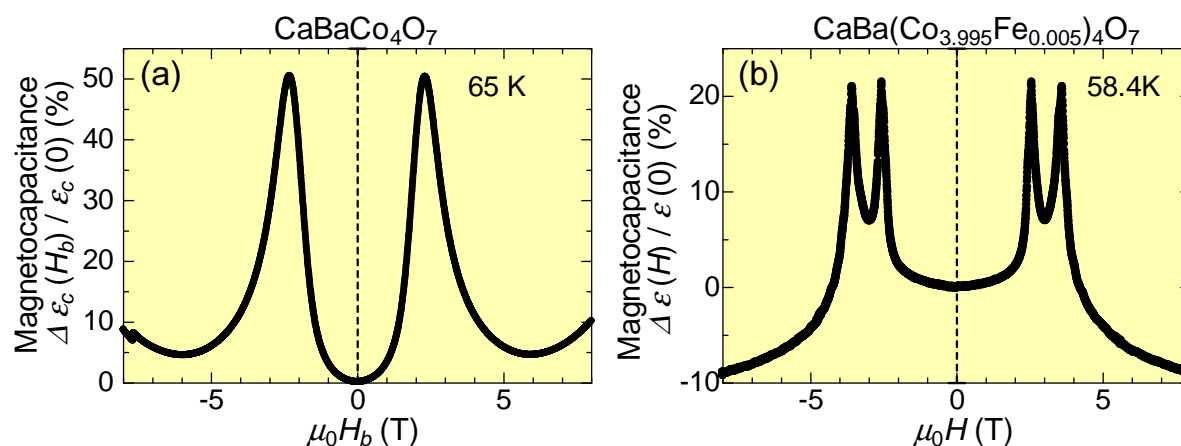


図 4.9: (a) に比較のために CaBaCo₄O₇ の誘電率の磁場変化量マグネトキャパシタンス [15]、(b) に CaBa(Co_{3.995}Fe_{0.005})O₇ の誘電率の磁場変化量マグネトキャパシタンスを示す。マグネトキャパシタンスとは磁場印加による誘電率の変化を表している物理量で、 $\Delta\varepsilon(H)/\varepsilon(0) = (\varepsilon(H) - \varepsilon(0))/\varepsilon(0)$ で定義した。

図 4.9(b) に CaBa(Co_{3.995}Fe_{0.005})O₇ の誘電率の磁場変化量であるマグネトキャパシタンスを示す。また、比較のために図 4.9(a) に、過去の報告から得られた CaBaCo₄O₇ のマグネトキャパシタンス [15] を示している。本研究の母物質である CaBaCo₄O₇ のマグネトキャパシタンスが 68K, 2.3T において最大で 50(%) であるのに対し、 $x = 0.50(\%)$ は 58.4K, 2.6T において 22(%) にとどまる結果となった。また、3.6T において、再び 20(%) までマグネトキャパシタンスが増加する振る舞いが確認された。母物質のマグネトキャパシタンスが、異方性測定による最も大きな値であるのに対し、今回の測定で得られた値はランダムカットであるため、異方性も考慮した場合、より大きなマグネトキャパシタンスが得られる可能性も考えられる。

4.2 CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O_{7+δ} の酸素過剰及び欠損

CaBaCo₄O₇ の磁気相転移温度の上昇や電気分極の増大を目指し、Co サイトに Fe 置換を行ったが、 $x \leq 1.56(\%)$ の置換量で大きく磁化が減少し、磁性と結合した誘電相転移も失われる結果となった。ここでは、このような物性の大きな変化が酸素過剰及び欠損による可能性を述べていく。

CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O_{7+δ} ($0 \leq x \leq 0.25$) の δ の温度依存性

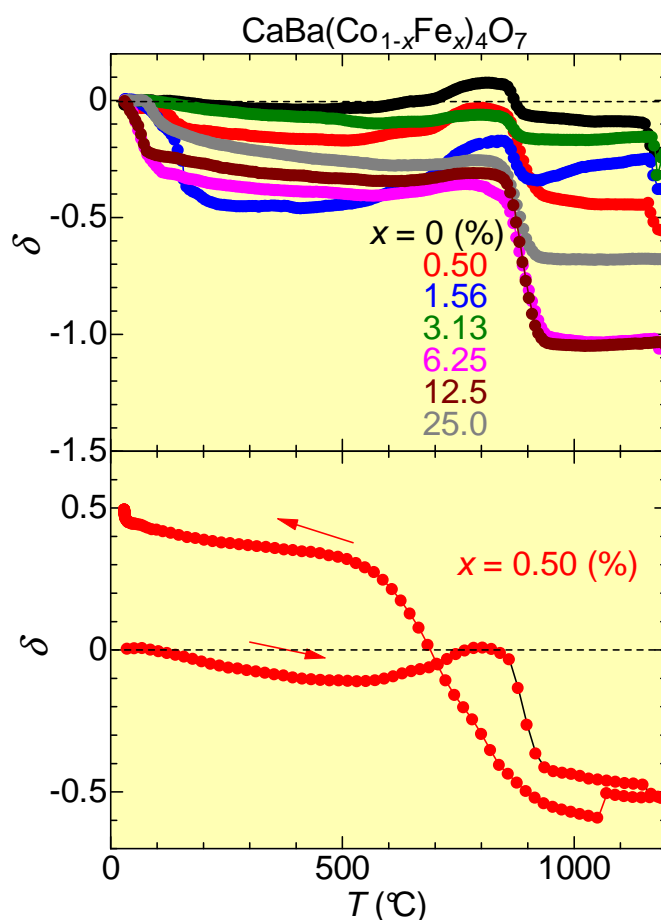


図 4.10: CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O_{7+δ} ($0 \leq x \leq 0.25$) と仮定した場合の、昇温測定から得られた酸素量 δ の温度依存性 (a)、 $x = 0.50(\%)$ の昇温、降温測定から得られた δ の温度依存性 (b) を示す。

図 4.10 に CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O_{7+δ} ($0 \leq x \leq 0.25$) と仮定した場合の、昇温測定から得られた δ の温度依存性 (a)、 $x = 0.50(\%)$ の昇温、降温測定から得られた δ の温度依存性 (b) を示している。また、過去の研究において、同条件での母物質の酸素数が 7 であるという報告のもと、今回は出発酸素数を 7 とした [14]。全ての組成において、同様の振る舞いを観測し、最大で $\delta = -1$ となった。900 ~ 1200 における δ の振る舞いを $x = 6.25, 12.5(\%)$

の $\delta = -1$ に合わせた時の出発酸素数の値において、組成依存による系統的な変化は見られなかった。また、昇温降温測定の結果から得られた $x = 0.50(\%)$ の振る舞いから、出発点と終着点での δ が異なるという結果が得られた。酸素数が6へと変化している場合、それに伴い Co サイトの価数は 2.5 価から 2 価へと変化することになり、母物質において、独立する Co 4 つのサイトがあり、2 つの Co²⁺ と 2 つの Co³⁺ で形成されていたスピン磁気構造が壊れてしまう可能性が考えられる。

CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O_{7+δ} のアニール処理による磁気特性変化

前節の結果から、作製した一連の単結晶において物性に影響を及ぼす酸素過剰及び欠損が起きている可能性が示唆されたことから、反強磁性に変化していると考えられる $x = 1.56(\%)$ の磁気特性の向上を目指し、酸化及び還元アニール処理を行った。また、酸化または還元のどちらが磁気特性を向上させるために有効であるか、磁気特性の変化から考えるために、フェリ磁性である $x = 0, 0.50(\%)$ においてもアニール処理を行った。それらの結果について述べていく。

図 4.11 に CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O_{7+δ} の酸化及び還元処理後の磁化の温度依存性 (a)(b)(c) と磁場依存性 (d)(e)(f) を示している。還元アニール処理を行ったものは、磁化が大きく増大し、 $M-H$ 曲線の振る舞いから強磁性的に変化する結果が観測された。これは、結晶中の Co、Fe イオンの還元効果が大きすぎるために金属として析出してしまったためであると考えられる。Co、Fe の合計を $10 \sim 14\mu_B/\text{f.u.}$ とした場合、 $6 \sim 7\mu_B/\text{f.u.}$ の磁化が観測されていることから、 $43 \sim 70(\%)$ の金属 Co 及び金属 Fe が析出していると考えられる。磁気転移温度においてフェリ磁性体に転移していると考えられる $x = 0, 0.50(\%)$ と、フェリ磁性が消滅し、反強磁性的に変化した $x = 1.56(\%)$ において、共に同様の振る舞いが観測された。また、酸化アニール処理を行ったものは、 $x = 0, 0.50(\%)$ において、磁化の温度依存性の結果から、フェリ磁性が消滅して反強磁性的に変化した。

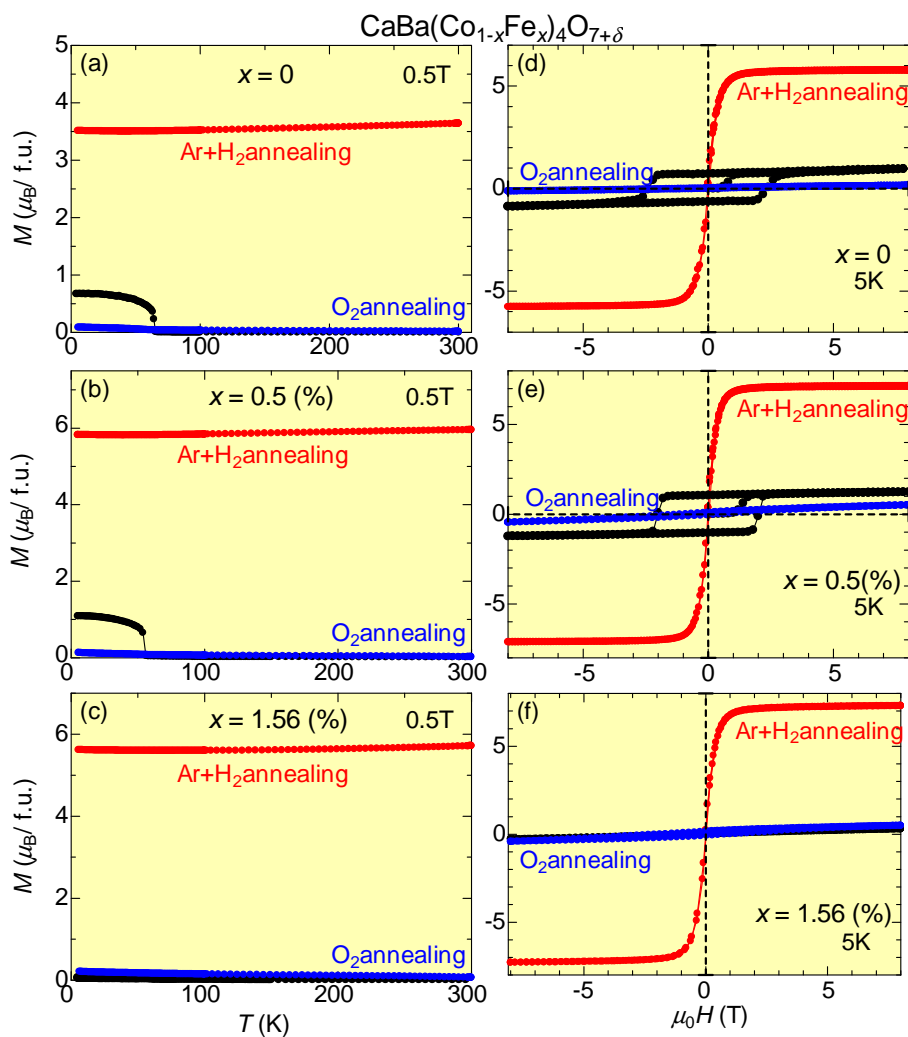


図 4.11: CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O_{7+δ} ($x = 0$ (上段)、0.50(%) (中段)、1.56(%) (下段)) の酸化及び還元処理後の磁化の温度依存性 (左列) と磁場依存性 (右列)。

4.3 CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) のまとめ

本章では、エンド物質が母物質と同様の結晶構造であり、275K という母物質に比べて高温のフェリ磁性転移温度を持つことから、CaBaCo₄O₇ の磁気転移温度の上昇や電気分極の増大を目指し、Co サイトに Fe を置換行つた CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ の磁化測定、誘電率測定の結果を示した。

4.3.1 ゼロ磁場下での CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) のまとめ

CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) の磁気特性変化

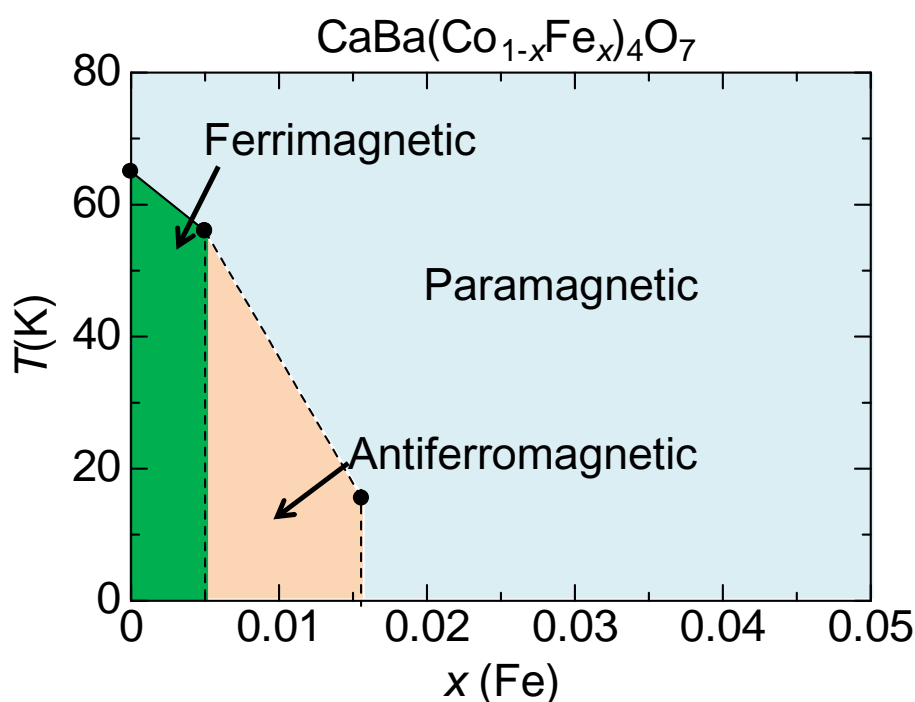


図 4.12: CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ の磁気相図を示す。黒丸は磁化の変化率ピークの温度で定義された磁気相転移温度である。

図 4.12 にゼロ磁場下での CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ の磁気相図を示している。x = 1.56 (%) の反強磁性転移温度は交流帯磁率のピーク位置の温度により決めたもので、実際に磁気相転移が起きているのか低温までの比熱測定が必要である。磁化の温度依存性の結果から Fe 置換量 x = 1.56 (%) において磁化が急激に減少し、弱強磁性的な磁化の立ち上がりは観測されなかった。磁性元素である Fe を Co サイトに置換したことで、x = 1.56 (%) においてフラストレートした磁気構造が反強磁性的に変化する。x ≤ 3.13(%) 以上の置換においては、フェリ磁性、反強磁性的な振る舞いが観測されず、磁気転移が失われていると考えられる。また、x = 0.50 (%) において磁気相転移温度の低下が観測された。

CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) の誘電特性変化

Fe 置換量 $x = 0.50(\%)$ において、フェリ磁性相転移温度の低下と共に誘電率のピーク温度の低下が観測され、磁性と誘電性の結合が確認された。磁化が鋭く立ち上がり、比熱ピークが見られず、温度ヒステリシスが観測されたため、一次相転移に変化していると考えられる。また、 $1.56(\%) \leq x$ において、フェリ磁性の消失とともに誘電率のピークは観測されなかった。一方、高温側の特異点は比熱にも同温度に特異点が観測されていることから、誘電転移の前駆現象であると考えられ、 $1.56(\%) \leq x$ において消失した。

CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O_{7+δ} の酸素過剰及び欠損の可能性

TG 測定より、全ての組成において、同様の振る舞いを観測し、最大で $\delta = -1$ となった。高温領域での δ がすべての組成で一致していると仮定した場合、室温での酸素量にずれが生じるため、酸素過剰または欠損が生じている可能性が考えられる。また、昇温降温測定の結果から、出発点と終着点での δ が異なるという結果が得られた。酸素過剰または欠損が生じている可能性があるために、酸化及び還元アニール処理を行ったところ、磁気特性を向上させることはできなかった。ヨウ素滴定、組成分析を行い酸素数を確かめることが重要であると考えられる。

CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (x = 0, 0.5(%)) の磁場効果

$x = 0.5(\%)$ の外部磁場下での磁化、比熱、誘電率の温度依存性の結果から、 $x = 0$ と同様に、印加磁場の増加と共に相転移温度が高温側へシフトしていく振る舞いと、一次転移から二次転移へ変化する振る舞いが観測された。また、相転移温度の上昇率は $x = 0.5(\%)$ の方が大きいことが分かった。

CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (x = 0, 0.5(%)) のマグネトキャパシタンス

$x = 0$ の異方性を考慮した最大のマグネトキャパシタンスが 50(%) であるのに対し、 $x = 0.5(\%)$ のランダムカットでの最大のマグネトキャパシタンスは 22(%) となった。異方性を考慮した場合、より大きなマグネトキャパシタンスを得られる可能性が考えられる。

第5章 CaBaCo₄O₇のCaサイト及びBaサイトSr置換による磁気特性・誘電特性変化

研究背景でも述べた様に、これまでに本研究の母物質である CaBaCo₄O₇ の Ca²⁺ サイトに Y³⁺ を置換することによるエレクトロン・ドーピングや、Ba²⁺ サイトに K⁺ を置換することによるホール・ドーピングが行われてきた。両者ともに、置換量の増加と共に、低温での磁化が抑制されて、一定の置換量でフェリ磁性が消滅する報告がされている [14, 33]。Ca²⁺ のイオン半径が 0.99Å、Ba²⁺ のイオン半径が 1.35Å であるのに対し、Y³⁺ は 0.93Å、K⁺ は 1.33Å であり、エレクトロン・ドーピング、ホール・ドーピングとともに結晶構造にも影響を与えていると考えられている。本章では、Ca²⁺ と Ba²⁺ と価数が等しく、イオン半径が 1.13Å である Sr²⁺ をそれぞれのサイトに置換することで、Co の価数を変えずに結晶構造を変化させたときの磁気特性・誘電特性の変化を調べた。

5.1 (Ca_{1-x}Sr_x)BaCo₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) の磁気特性・誘電特性

本節では、Ca サイトに Sr を置換したときの磁気特性・誘電特性の変化を述べていく。

X 線構造解析

図 5.1 に室温における (Ca_{1-x}Sr_x)BaCo₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) の単結晶試料の粉末 X 線回折パターン (a)、格子定数 (b~d) と単位格子体積 (e) の Sr 置換量依存性を示す。この粉末 X 線回折パターンから、x = 0.01, 0.02 において目立った不純物のピークは確認されなかった。この結果から、これらの組成において単相試料が作製できていると考えられる。一方、x = 0.05 において、2θ = 32.3°、46.2° において 0 ≤ x ≤ 0.02 には見られなかったピークが観測された (図 5.1(a) の × 印)。Sr 置換量による格子定数の変化を見ていくと、0 ≤ x ≤ 0.02 において Sr 置換量 x の増加とともに a、b、c は単調に増加し、x = 0.05 のみ、0 ≤ x ≤ 0.02 よりも大きな割合で a、c が増加し、b が減少していることが確認された。また、単位格子の体積の変化からも、0 ≤ x ≤ 0.02 において単調に増加しているのに対し、x = 0.05 のみ増加量が大きいことが分かる。Ca のイオン半径が 0.99Å であるのに対し、イオン半径が 1.13Å である Sr を置換することで単位格子の体積が系統的に大きくなっていると考えられるが、x = 0.05 においてのみ、急激な増加が確認された。この結果から、

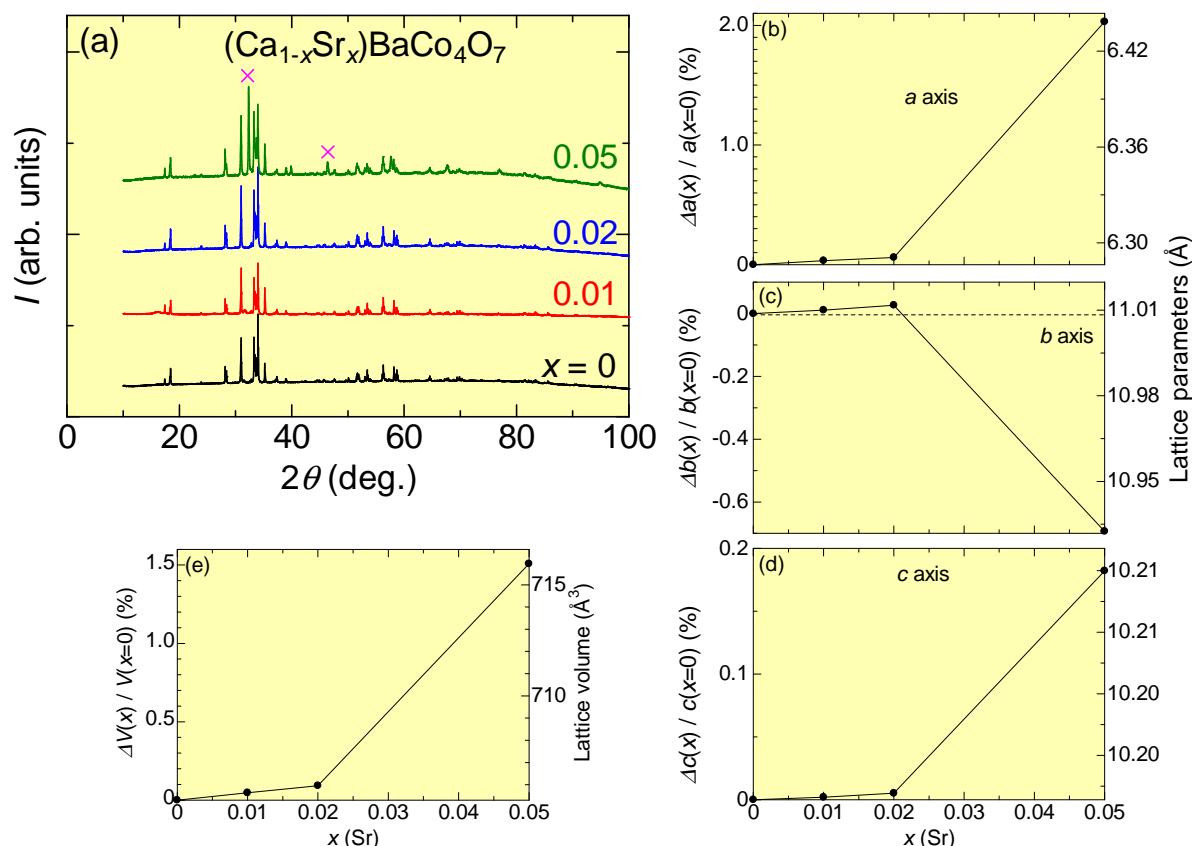


図 5.1: 室温における $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) 単結晶試料の粉末 X 線回折パターン (a) と格子定数 (b ~ d)、単位格子の体積 (e) の Sr 置換量依存性。

$0 \leq x \leq 0.02$ の Sr 置換に比べて、 $x = 0.05$ において不純物の析出または空間群 (対称性) の変化が起きている可能性が考えられる。

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の磁化の温度依存性及び磁場依存性

図 5.2 は、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の磁化の温度依存性 (a)、磁化の磁場依存性 (b)、磁気相転移温度 (黒) と、5K, 8T での磁化 (赤) の Sr 置換量 x 依存性 (c) を示している。 $x = 0.01, 0.02$ において、それぞれ 63K, 60K での急激な磁化の立ち上がりを観測し、母物質の $x = 0$ と比べると、それぞれの磁化の立ち上がる温度は、1K, 4K の低下が観測された。また、 $x = 0.05$ においては磁化の立ち上がりが消失することが確認できる。今回の測定は全て異方性を考慮しておらず、磁化の大きさや保磁場の大きさについて、正確な議論はできないが、ここからはランダム・カットで比較した際の母物質との差を述べていく。図 5.2(b) の $M-H$ 曲線から、 $x = 0.01, 0.02$ の 5K, 8T での磁化はそれぞれ $1.18\mu_B/\text{f.u.}$, $1.07\mu_B/\text{f.u.}$ となり、それぞれ $x = 0$ と比べて、 $0.22\mu_B/\text{f.u.}$, $0.11\mu_B/\text{f.u.}$ 程度の増加が観測された。Co イオンのスピンの全てが強磁性的に揃った場合 $10 \sim 14\mu_B/\text{f.u.}$ 程度の磁化が観測されるはずであるため、これらはフェリ磁性体であることが分かる。 $x \leq 0.05$

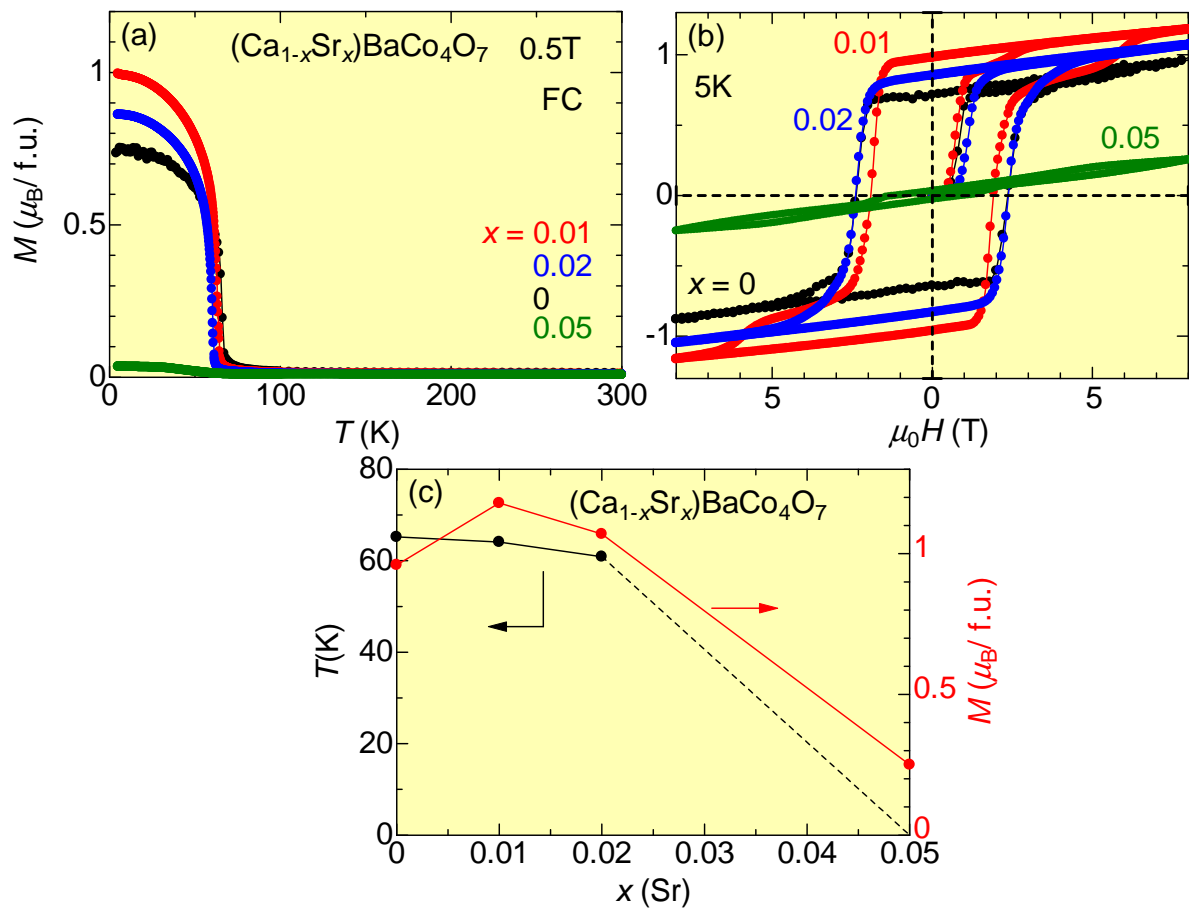


図 5.2: $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の磁化の温度依存性 (a)、磁化の磁場依存性 (b)。 (c) に磁化変化率が最大となる温度で定義した磁気相転移温度 (黒) と、5K, 8T での磁化 (赤) の Sr 置換量 x 依存性を示す。

においてフェリ磁性が消滅していることがわかる。また、 $x = 0.01$ の保磁力が $x = 0$ に比べて小さくなり、ソフトな磁性体の性質に近づく一方、 $x = 0.02$ の保磁力は $x = 0$ とほぼ等しいことが見て取れる。

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の H/M の温度依存性

図 5.3 は $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の H/M の温度依存性を示している。表 5.1 に高温領域での H/M 曲線の外挿から見積もったワイス温度と式量当たりの有効磁気モーメントを示している。ワイス温度は $x = 0.01, 0.02, 0.05$ でそれぞれ $-689\text{K}, -1445\text{K}, -1756\text{K}$ となり、転移温度と大きく異なることが分かる。母物質の結晶構造のところでも触れたが、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ことが予想される。また、 $x = 0.01, 0.02, 0.05$ の式量当たりの有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}}(\mu_{\text{B}}/\text{f.u.})$ はそれぞれ 8.6, 11.0, 10.8 となった。

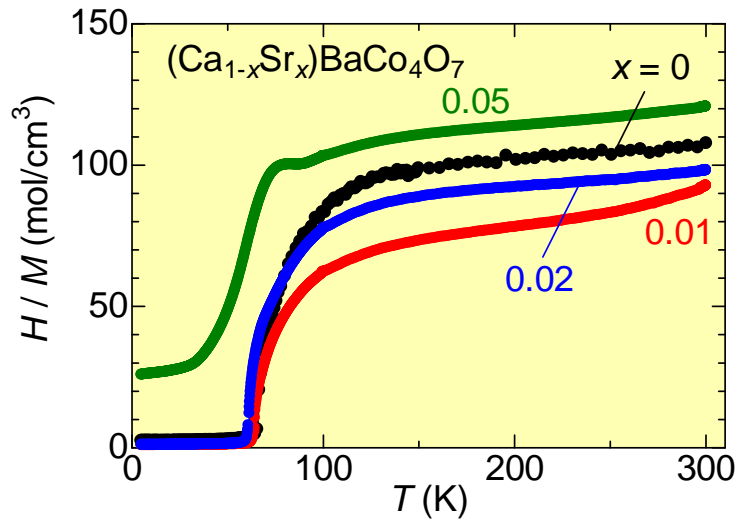


図 5.3: $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の H/M の温度依存性。

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$		
Sr 置換量 x	$\mu_{\text{eff}}(\mu_{\text{B}}/\text{f.u.})$	$T_w(\text{K})$
0.01	8.6	-689
0.02	11.0	-1445
0.05	10.8	-1756

表 5.1: $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の高温領域での H/M の温度依存性曲線の外挿から見積もった有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}}(\mu_{\text{B}}/\text{f.u.})$ とワイス温度 $T_w(\text{K})$ 。

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の比熱と誘電率の温度依存性

図 5.4 に $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の比熱を温度で割った値の温度依存性 (a)、および誘電率の温度依存性 (b)、(c) に相転移温度の Sr 置換量 x 依存性を示している。 $x = 0.01, 0.02$ それぞれにおいて、比熱のピーク、誘電率のピークが観測された。この結果から、 $x = 0$ と同様に $x = 0.01, 0.02$ において二次相転移が起きていることが確認できた。また、 $x = 0$ と同様に $x = 0.01, 0.02$ の比熱と誘電率のピークよりも高温側に特異点が観測された。図 5.4(c) より、Sr 置換量の増加とともに、それぞれのピーク位置と特異点はフェリ磁性相転移温度と同様に低温側にシフトし、フェリ磁性相が消失する $x = 0.05$ において比熱のピークが消失し、電気抵抗率が下がってしまったために、正しい誘電率を測定することが出来なかった。 Ca^{2+} と同じ価数である Sr^{2+} を置換したため、Co の価数は変化していないと考えられるが、作製試料において酸素過剰または欠損が起きていること、または電極の不具合が生じている可能性があるため、 $x = 0.05$ において再測定の必要性があると考えられる。

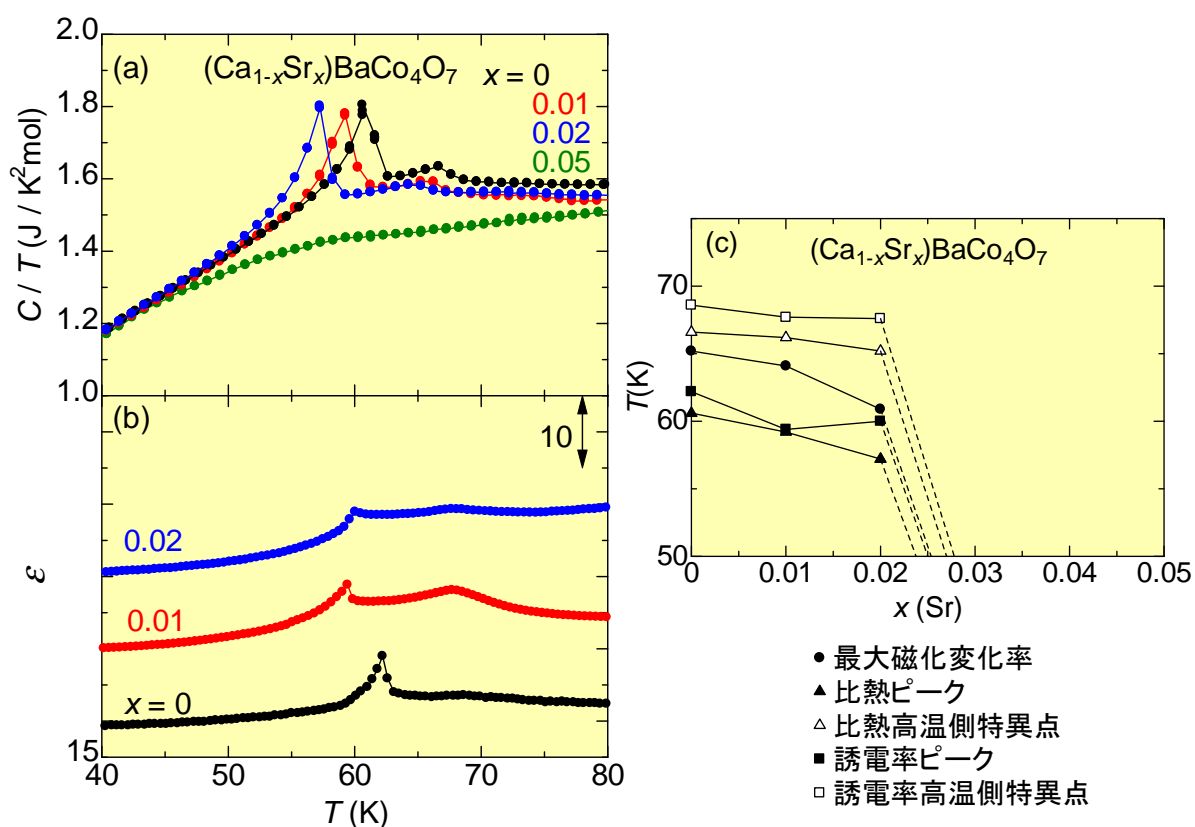


図 5.4: $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の比熱を温度で割った値の温度依存性 (a)、および誘電率 (b) の温度依存性、(c) に相転移温度の Sr 置換量 x 依存性を示す。ここで、相転移温度は磁化の変化率ピーク、比熱ピークと特異点、誘電率ピークと特異点を示す温度として定義した。

(Ca_{1-x}Sr_x)BaCo₄O₇ ($x = 0.01, 0.02$) の磁場印加効果

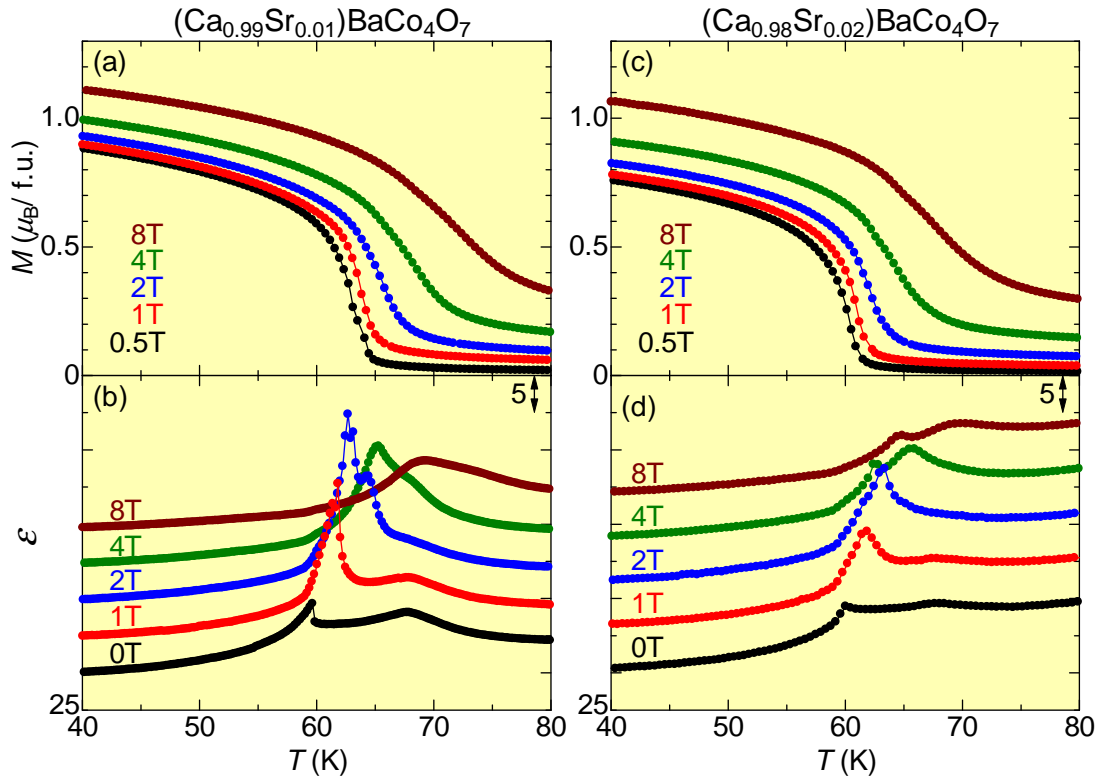


図 5.5: 磁場下での (Ca_{1-x}Sr_x)BaCo₄O₇ ($x = 0.01$ (左列), 0.02 (右列)) の磁化 (上段)、誘電率 (下段) の温度依存性。

図 5.5 に外部磁場を印加した際の (Ca_{1-x}Sr_x)BaCo₄O₇ ($x = 0.01$ (左列), 0.02 (右列)) の磁化 (上段)、誘電率 (下段) の温度依存性を示している。Sr 置換量 $x = 0.01, 0.02$ の両者において、印加磁場強度を増加させるのに従って、磁化の立ち上がる温度、誘電率のピーク温度は高温側にシフトすることが観測され、磁性と誘電性に結合があることが確認できた。また、図 5.5(d) より、 $x = 0.02$ の誘電率の外部磁場 4T, 8T での温度依存性の結果から、誘電率ピークが二つに割れていくような振る舞いが観測された。また、誘電率のピークより高温側の特異点は、印加磁場の増加と共にシフトするピークと重なるためなのか、確認が困難となった。

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($x = 0.01, 0.02$) の相転移温度の磁場依存性

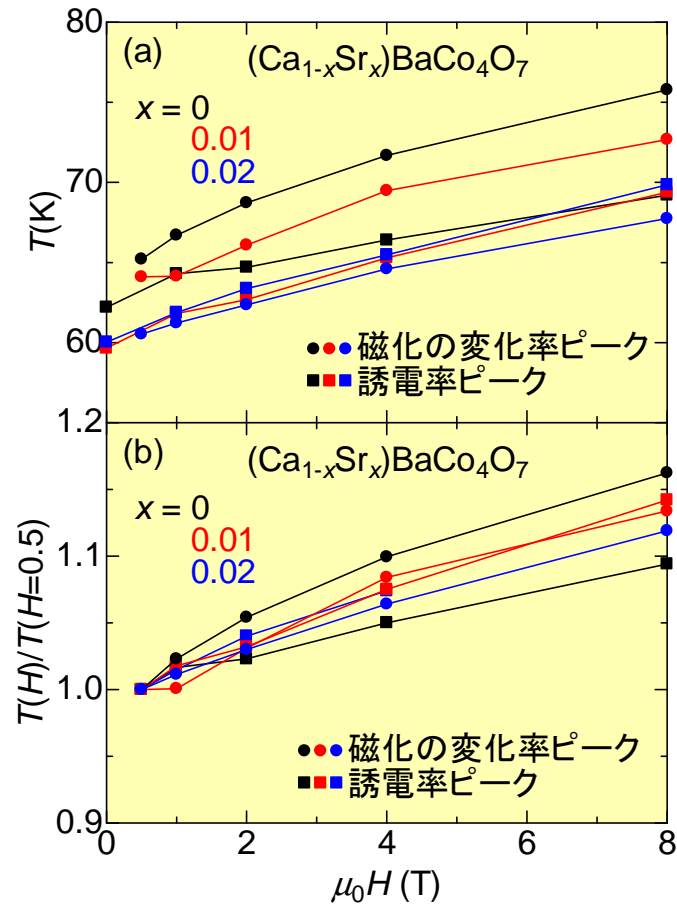


図 5.6: $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($x = 0$ (黒)、 0.01 (赤)、 0.02 (青)) の磁化の変化率ピーク (●)、誘電率ピーク (■) の温度で定義した相転移温度 (a) とそれぞれの相転移温度の変化率 (b) の外部磁場依存性を示す。

図 5.6 に $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($x = 0$ (黒)、 0.01 (赤)、 0.02 (青)) の相転移温度 (a) とそれぞれの相転移温度の変化率 (b) の外部磁場依存性を示している。磁化、誘電率の相転移温度は外部磁場の増加とともに高温側にシフトしていくことが分かる。図 5.6(b) より、相転移温度の増加率に注目すると、Co サイトに Fe を置換した $\text{CaBa}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_7$ ($x = 0.5$ (%)) の外部磁場の増加による相転移温度の増加率が母物質よりも大きい振る舞いが観測されたのに対し、Ca サイトへの Sr 置換 $x = 0.01, 0.02$ の相転移温度の増加率は母物質と同等であるという結果が得られた。

(Ca_{0.99}Sr_{0.01})BaCo₄O₇ のマグネトキャパシタンス

ここでは、磁性と結合した誘電転移が観測された $x = 0.01, 0.02$ のうちの、より大きな誘電率の変化率が期待される $x = 0.01$ において、誘電率の磁場依存性の結果から得られたマグネトキャパシタンスを示す。

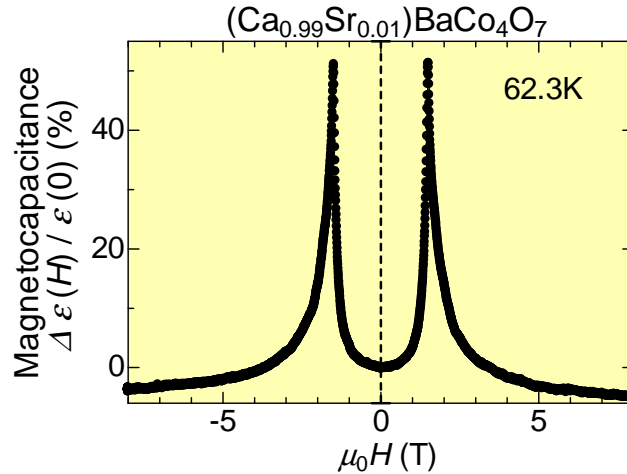


図 5.7: $(\text{Ca}_{0.99}\text{Sr}_{0.01})\text{BaCo}_4\text{O}_7$ の誘電率の磁場依存性。

図 5.7 に磁気相転移温度直上の 62.3K で測定した $(\text{Ca}_{0.99}\text{Sr}_{0.01})\text{BaCo}_4\text{O}_7$ の誘電率の変化量であるマグネトキャパシタンスの磁場依存性を示す。本研究の母物質である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ が 68K, 2.3T において、 $\Delta \varepsilon_c(H_b) / \varepsilon_c(0)$ が最大で 50(%) であるのに対し、 $(\text{Ca}_{0.99}\text{Sr}_{0.01})\text{BaCo}_4\text{O}_7$ は 62.3K, 1.8T において 51(%) という大きな値を観測した。母物質のマグネトキャパシタンスが、異方性測定による最も大きな値であるのに対し、今回の測定で得られた値はランダム・カットであるため、異方性も考慮した場合、より大きなマグネトキャパシタンスが得られる可能性があると考えられる。

5.2 (Ca_{1-x}Sr_x)BaCo₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) のまとめ

本節では、本研究の母物質である CaBaCo₄O₇ の Co の価数を変えずに結晶構造を変化させるために Ca サイトに Sr を置換を行った (Ca_{1-x}Sr_x)BaCo₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) 単結晶試料の磁気特性・誘電特性の変化を調べた。

(Ca_{1-x}Sr_x)BaCo₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.02) において、置換量増加と共に相転移温度低下

Ca のイオン半径が 0.99Å であるのに対し、イオン半径が 1.13Å である Sr を置換することで、0 ≤ x ≤ 0.02 において単位格子が単調に増加する。また、置換量の増加と共に磁化、比熱、誘電率の相転移温度が低下することが分かった。

(Ca_{1-x}Sr_x)BaCo₄O₇ (x = 0.05) においてフェリ磁性消失

x = 0.05 のみ単位格子の体積の増加量が大きい。また、フェリ磁性消失と共に磁性に結合した誘電転移、比熱ピークが消失する。x = 0.05 において固容限界を超えている可能性を考えられる。

(Ca_{1-x}Sr_x)BaCo₄O₇ (x = 0.01, 0.02) の磁場効果

外部磁場の印加と共に相転移温度は高温側にシフトしていく。また、外部磁場の印加による相転移温度の増加率は母物質と同等であることが分かった。

(Ca_{0.99}Sr_{0.01})BaCo₄O₇ のマグネトキャパシタンス

本研究の母物質である CaBaCo₄O₇ の異方性を考慮した最大のマグネトキャパシタンスが 50(%) であるのに対し、(Ca_{0.99}Sr_{0.01})BaCo₄O₇ のランダム・カットでの最大のマグネトキャパシタンスは 51(%) であり、母物質をわずかながら上回ることが分かった。

Ca サイト Y 置換との比較

イオン半径が 0.99Å である Ca²⁺ サイトに、イオン半径が 0.93Å である Y³⁺ を置換した (Ca_{1-x}Y_x)BaCo₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.10) において、x ≤ 0.05 において、磁化、電気分極の立ち上がり観測されているのに対し、Ca²⁺ と同じ価数であり、イオン半径が 1.13Å である Sr²⁺ 置換が x = 0.05 でフェリ磁性が消失した。このことから、イオン半径が Ca より小さい元素の置換よりも、Ca よりも大きな元素を置換した場合の方が、少量の置換によりフェリ磁性、誘電性を消失させてしまうと考えられる。

Co サイト Fe 置換との比較

Co サイトに Fe を置換した CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($0 \leq x \leq 0.25$) において、 $1.56 (\%) \leq x$ においてフェリ磁性相転移とそれに結合した誘電転移が消失したのに対し、Ca サイトに Sr を置換した (Ca_{1-x}Sr_x)BaCo₄O₇ ($x = 0.05$) において、フェリ磁性相転移とそれに結合した誘電転移の消失が確認された。この結果から、Ca サイトへの Sr 置換よりも Co サイト Fe 置換のほうが磁気構造に生じる影響が大きいと考えられる。

5.3 $\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の磁気特性・誘電特性

本節では Ba^{2+} サイトに Sr^{2+} を置換した $\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の磁気特性・誘電特性を述べていく。

X線構造解析

図 5.8 に室温における $\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の単結晶試料の粉末 X 線回折パターン (a)、格子定数 (b~d) と単位格子体積 (e) の Sr 置換量依存性を示す。この粉末 X 線回折パターンから、作製した全ての単結晶において、目立った不純物のピークは確認されなかった。この結果から、これらにおいて組成全領域において固溶す、単相試料が作製できていると考えられる。Sr 置換量による格子定数の変化を見ていくと、置換量 x の増加とともに a は単調に増加し、 b, c は単調に減少していることが確認された。また、単位格子の体積は Sr 置換量の増加と共に減少していることが観測された。 Ba^{2+} のイオン半径が 1.35\AA であるのに対し、イオン半径が 1.13\AA である Sr^{2+} を置換することで単位格子の体積が系統的に減少していると考えられる。

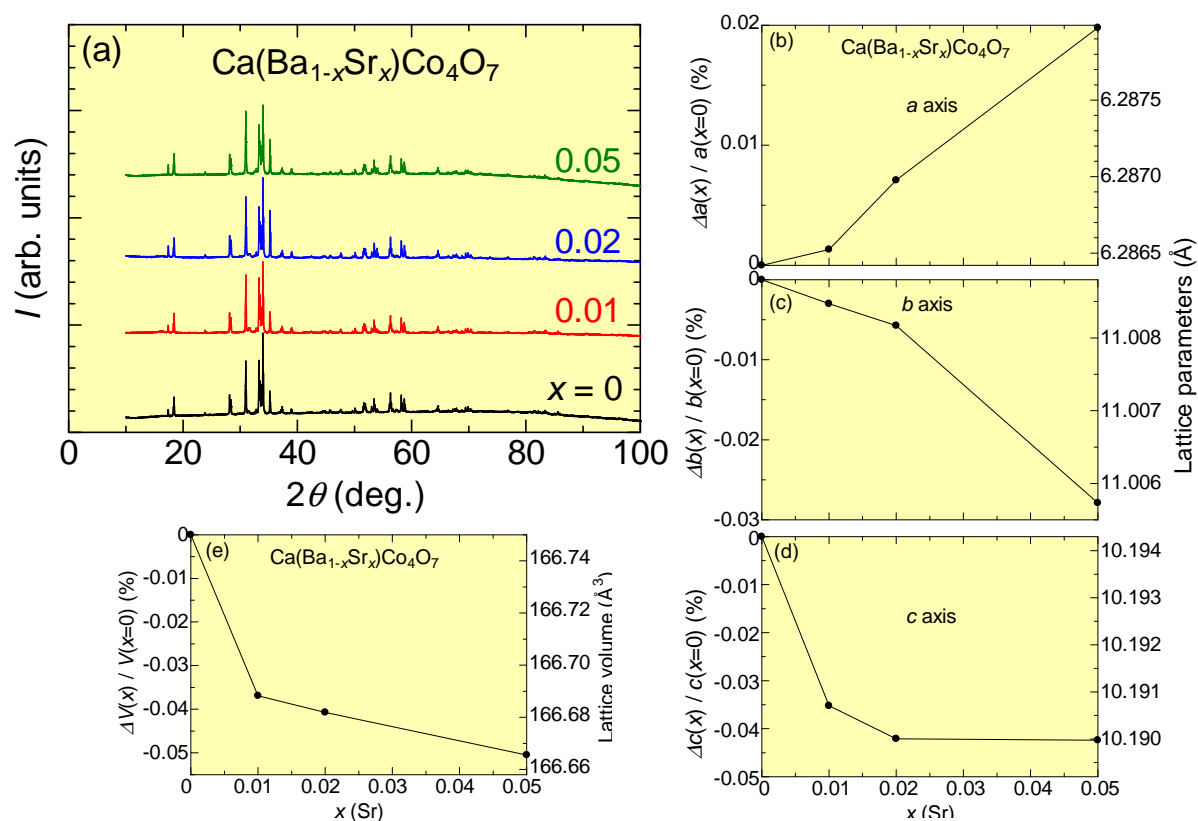


図 5.8: 室温における $\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の単結晶試料の粉末 X 線回折パターン (a) と格子定数 (b~d)、単位格子の体積 (e) の Sr 置換量依存性。

Ca(Ba_{1-x}Sr_x)Co₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) の磁化の温度依存性及び磁場依存性

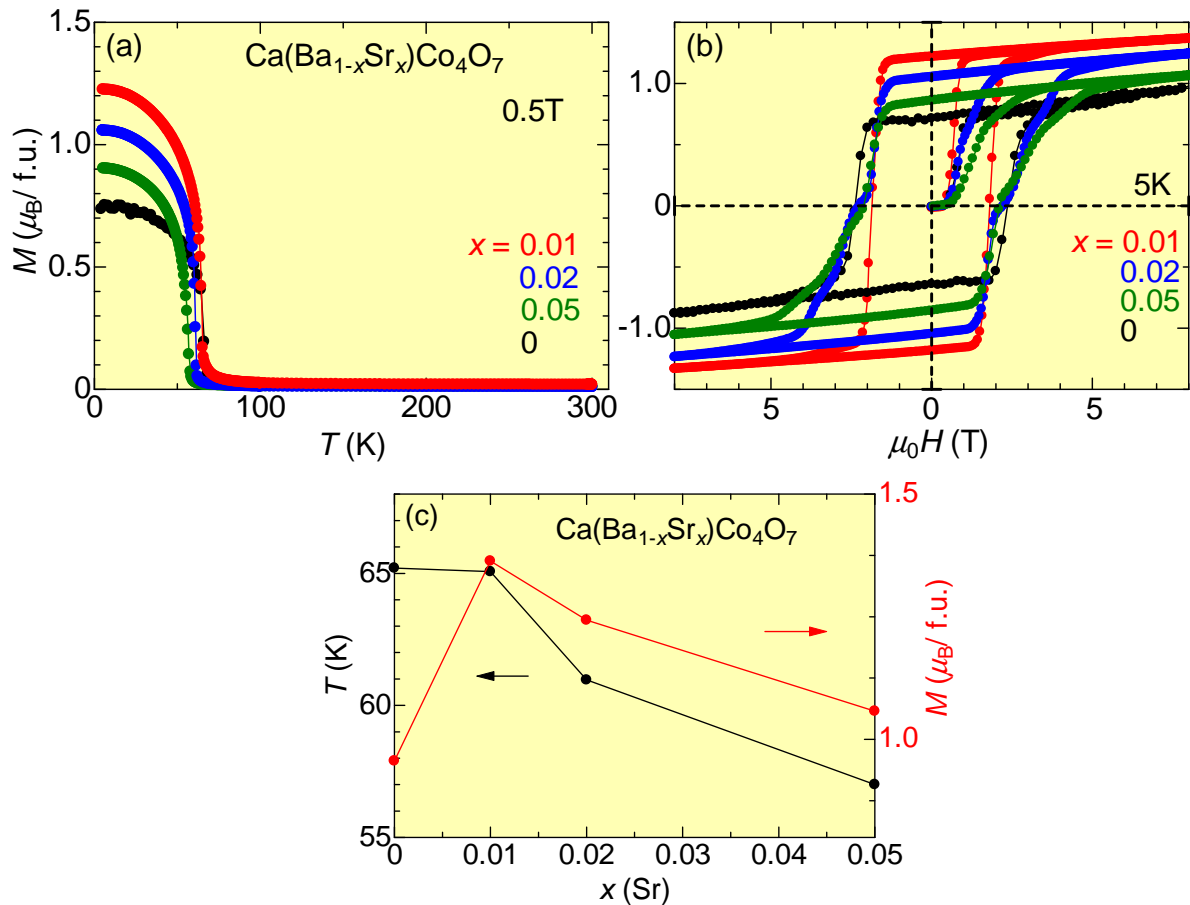
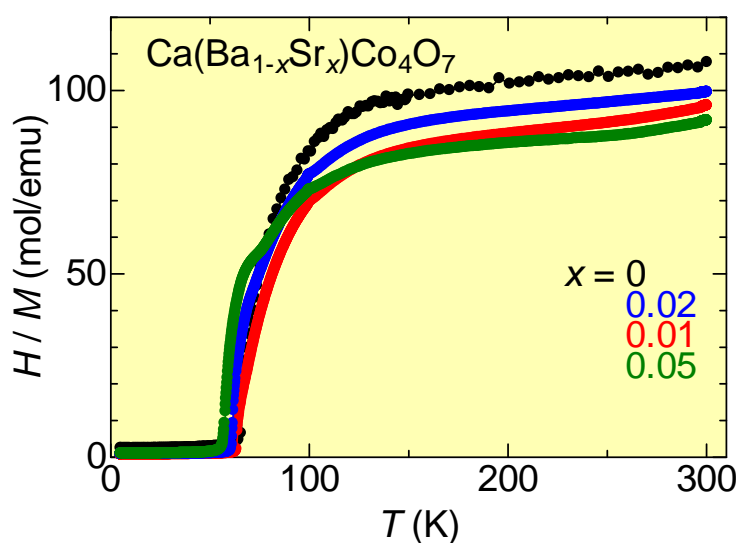


図 5.9: Ca(Ba_{1-x}Sr_x)Co₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) の磁化の温度依存性 (a)、磁化の磁場依存性 (b)。 (c) に磁化の変化率ピークの温度で定義した磁気相転移温度 (黒) と、5K, 8T での磁化 (赤) の Sr 置換量 x 依存性を示す。

図 5.9 は、Ca(Ba_{1-x}Sr_x)Co₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) の磁化の温度依存性 (a)、磁化の磁場依存性 (b)、磁気相転移温度 (黒) と、5K, 8T での磁化 (赤) の Sr 置換量 x 依存性 (c) を示している。x = 0.01, 0.02, 0.05 において、それぞれ 63K, 61K, 59K での急激な磁化の立ち上がりを観測し、x = 0 と比べて、それぞれの磁化の立ち上がる温度の 1K, 3K, 5K の低下が観測された。Ca サイトへの Sr 置換では x = 0.05 の置換量においてフェリ磁性が消失したのに対し、Ba サイトへの置換では、フェリ磁性の立ち上がりが消失せず、観測される結果となった。

$\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の H/M の温度依存性図 5.10: $\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の H/M の温度依存性。

$\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$			
Sr 置換量 x	$\mu_{\text{eff}}(\mu_{\text{B}}/\text{f.u.})$	$T_w(\text{K})$	
0.01	10.07	-1151	
0.02	10.82	-1446	
0.05	10.85	-1307	

表 5.2: $\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の高温領域での H/M の温度依存性曲線の外挿から見積もった有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}}(\mu_{\text{B}}/\text{f.u.})$ とワイス温度 $T_w(\text{K})$ 。

図 5.10 は $\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の H/M の温度依存性を示している。表 5.2 に高温領域での H/M 曲線の外挿から見積もったワイス温度と式量当たりの有効磁気モーメントを示している。ワイス温度は $x=0.01, 0.02, 0.05$ でそれぞれ $-1151\text{K}, -1446\text{K}, -1307\text{K}$ となり、転移温度と大きく異なることが分かる。母物質や他の不純物置換した組成と同様に、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ことが予想される。また、 $x=0.01, 0.02, 0.05$ の式量当たりの有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}}(\mu_{\text{B}}/\text{f.u.})$ はそれぞれ 10.07, 10.82, 10.85 となった。

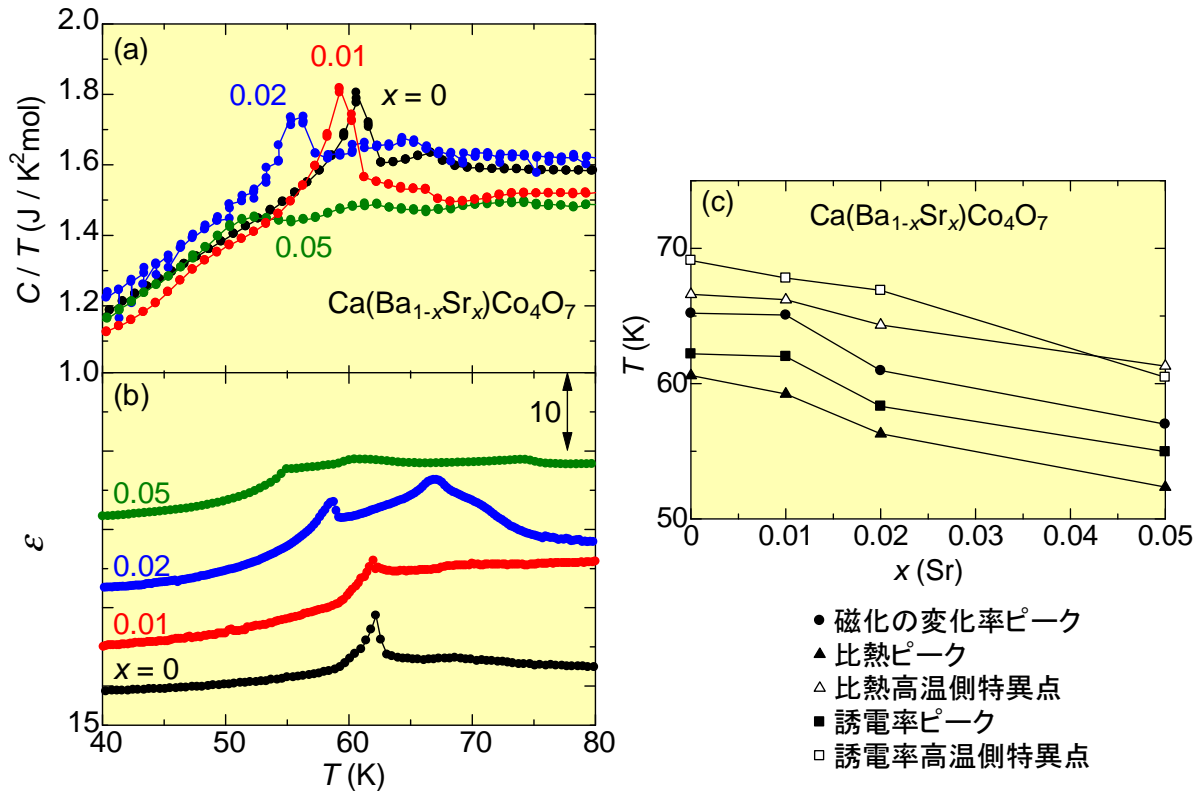
Ca(Ba_{1-x}Sr_x)Co₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) の比熱と誘電率の温度依存性

図 5.11: Ca(Ba_{1-x}Sr_x)Co₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) の比熱を温度で割った値の温度依存性 (a)、および誘電率 (b) の温度依存性、(c) に相転移温度の Sr 置換量 x 依存性を示す。ここで、相転移温度は、比熱ピークと特異点、誘電率ピークと特異点を示す温度として定義した。また、比較のため磁気相転移温度 (図 5.9) もプロットした。

図 5.11 に Ca(Ba_{1-x}Sr_x)Co₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) の比熱を温度で割った値の温度依存性 (a)、および誘電率の温度依存性 (b)、(c) に相転移温度の Sr 置換量 x 依存性を示している。全領域において、比熱のピーク、誘電率のピークが観測された。また、 $x = 0$ と同様に全ての組成において比熱と誘電率のピークよりも高温側に特異点が観測された。図 5.11(c) より、Sr 置換量の増加と共に、それぞれのピーク位置と特異点はフェリ磁性相転移温度と同様に低温側にシフトしていく振る舞いが確認された。Ca サイトへの Sr 置換ではフェリ磁性相が消失する $x = 0.05$ において比熱のピークが消失し、磁性と結合した誘電転移が消失したが、Ba サイトへの Sr 置換では、 $x = 0.05$ においても、フェリ磁性相転移、比熱ピーク、それに伴った誘電転移が観測された。

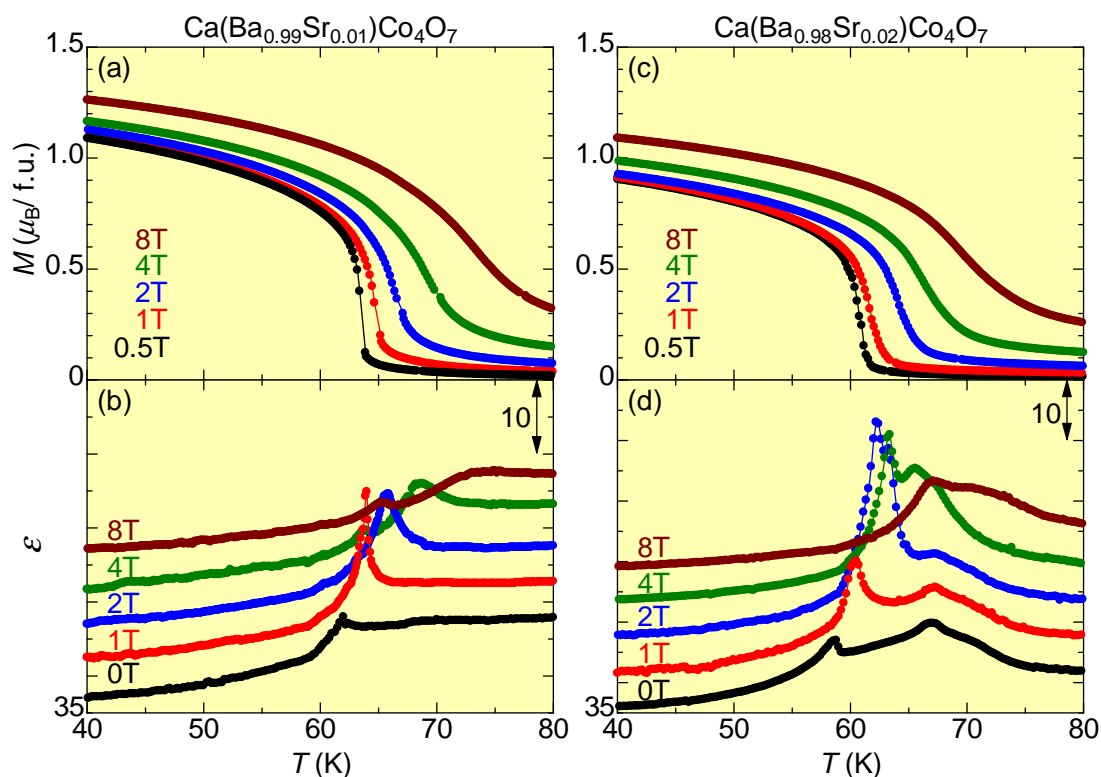
$\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($x = 0.01, 0.02$) の磁場印加効果

図 5.12: 磁場下での $(\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($x = 0.01$ (左列)、 0.02 (右列)) の磁化 (上段)、誘電率 (下段) の温度依存性。

図 5.12 に外部磁場を印加した際の $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($x = 0.01, 0.02$) の磁化 (a)(c)、比熱を温度で割ったも値 (b)(d) の温度依存性を示している。Sr 置換量 $x = 0.01, 0.02$ の両者において、磁化の立ち上がる温度、誘電率のピーク温度は印加磁場の増加に伴って高温側にシフトすることが観測され、磁性と誘電性に結合があることが確認できた。また、図 5.12(b)(d) より、 $x = 0.01, 0.02$ の両者において、誘電率の外部磁場 4T, 8T での温度依存性の結果から、誘電率ピークが二つに割れていくような振る舞いが観測された。また、誘電率のピークより高温側の特異点は、印加磁場の増加と共にシフトするピークと重なるためなのか、確認が困難となった。

Ca(Ba_{1-x}Sr_x)Co₄O₇ ($x = 0.01, 0.02$) の相転移温度の磁場依存性

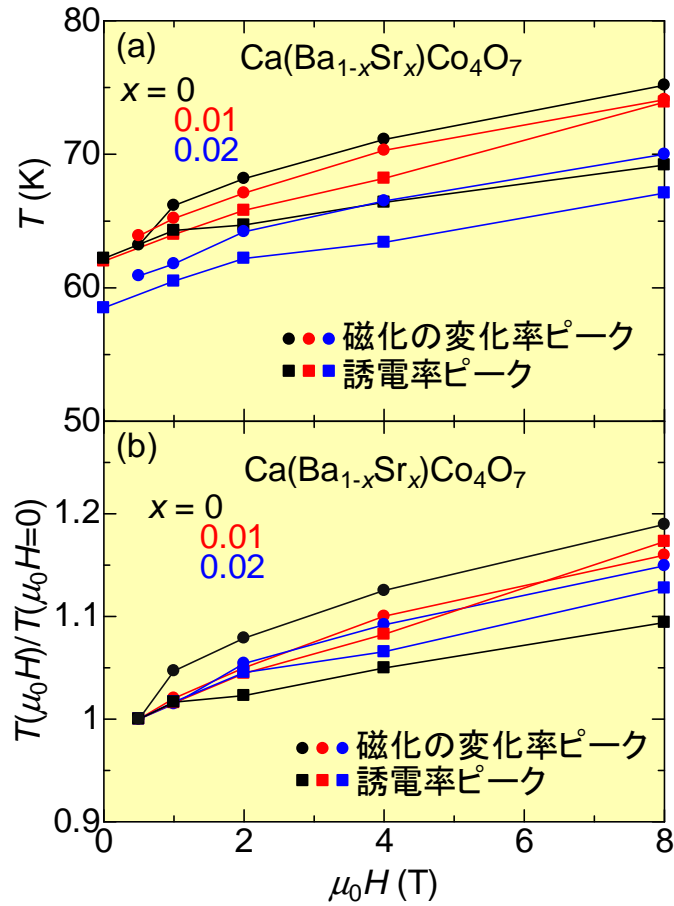


図 5.13: (Ca_{1-x}Sr_x)BaCo₄O₇ ($x = 0$ (黒)、0.01(赤)、0.02(青)) の磁化の变化率ピーク (●)、誘電率ピーク (■) の温度で定義した相転移温度 (a) とそれぞれの相転移温度の変化率 (b) の外部磁場依存性を示す。

図 5.13 に (Ca_{1-x}Sr_x)BaCo₄O₇ ($x = 0$ (黒), 0.01(赤), 0.02(青)) の相転移温度 (a) とそれぞれの相転移温度の変化率 (b) の外部磁場依存性を示している。磁化、誘電率の相転移温度は外部磁場の増加とともに高温側にシフトしていくことが分かる。図 5.13(b) より、相転移温度の増加率に注目すると、Co サイトに Fe を置換した CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ ($x = 0.5$ (%)) の外部磁場の増加による相転移温度の増加率が母物質よりも大きい振る舞いが観測されたのに対し、Ba サイトへの Sr 置換 $x = 0.01, 0.02$ の相転移温度の増加率は、Ca サイト Sr 置換と同様に、母物質と同等であるという結果が得られた。

Ca(Ba_{0.98}Sr_{0.02})Co₄O₇ のマグネトキャパシタンス

ここでは、磁性と結合した誘電転移が観測された $x = 0.01, 0.02, 0.05$ のうちの、より大きな誘電率の変化率が期待される $x = 0.02$ において、誘電率の磁場依存性の結果から得られたマグネトキャパシタンスを示す。

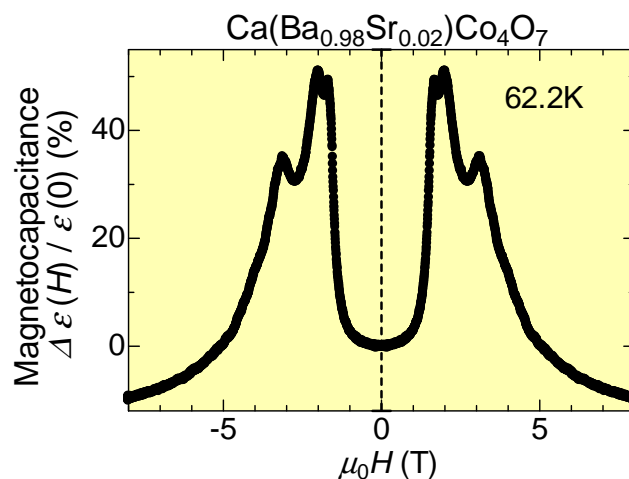


図 5.14: Ca(Ba_{0.98}Sr_{0.02})Co₄O₇ の誘電率の磁場依存性。

図 5.14 に磁気相転移温度直上の 62.3K で測定した Ca(Ba_{0.98}Sr_{0.02})Co₄O₇ の誘電率の磁場変化量であるマグネトキャパシタンスの磁場依存性を示す。本研究の母物質である CaBaCo₄O₇ のマグネトキャパシタンスが最大で 50(%)、CaBa(Co_{3.995}Fe_{0.005})O₇ のマグネトキャパシタンスが 22(%)、(Ca_{0.99}Sr_{0.01})BaCo₄O₇ のマグネトキャパシタンスが 51(%) であるのに対し、Ca(Ba_{0.98}Sr_{0.02})Co₄O₇ のマグネトキャパシタンスは 51(%) となり、母物質と Co サイトに Fe を置換したものを上回り、Ca サイトに Sr を置換したものと同等であることを観測した。母物質のマグネトキャパシタンスが、異方性測定による最も大きな値であるのに対し、今回の測定で得られた値はランダム・カットであるため、異方性も考慮した場合、より大きなマグネトキャパシタンスが得られるのではないかと考えられる。Ca サイト及び Ba サイトへの少量の Sr 置換によって、異方性を考慮した母物質の値を上回る結果が得られたことから、Co の価数を変化させずに結晶構造に乱れを導入することで誘電特性を向上させる可能性があるのではないかと考えられる。

5.4 Ca(Ba_{1-x}Sr_x)Co₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) のまとめ

本節では、本研究の母物質である CaBaCo₄O₇ の Co の価数を変えずに結晶構造を変化させるために Ba サイトに Sr を置換を行った Ca(Ba_{1-x}Sr_x)Co₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) の磁気特性・誘電特性の変化を調べた。

Ca(Ba_{1-x}Sr_x)Co₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) において、置換量増加と共に相転移温度の低下

Ba のイオン半径が 1.35Å であるのに対し、イオン半径が 1.13Å である Sr を置換することで、0 ≤ x ≤ 0.05 において単位格子が系統的に減少する。また、置換量の増加と共に相転移温度の低下することが分かった。

Ca(Ba_{1-x}Sr_x)Co₄O₇ (x = 0.01, 0.02) の磁場効果

外部磁場の印加と共に相転移温度は高温側にシフトしていく。また、外部磁場の印加による相転移温度の増加率は母物質と同等であることが分かった。

Ca(Ba_{0.98}Sr_{0.02})Co₄O₇ のマグネトキャパシタンス

本研究の母物質である CaBaCo₄O₇ の異方性を考慮した最大のマグネトキャパシタンスが 50(%) であるのに対し、Ca(Ba_{0.98}Sr_{0.02})Co₄O₇ のランダム・カットでの最大のマグネトキャパシタンスは 51(%) であり、母物質をわずかながら上回ることが分かった。

Ba サイト K 置換との比較

イオン半径が 1.35Å である Ba²⁺ サイトにイオン半径 1.33Å の K¹⁺ 置換を行い、Co の価数を増加させた Ca(Ba_{0.90}K_{0.10})Co₄O₇ と比較すると、Ba²⁺ サイトにイオン半径 1.13Å の Sr²⁺ を置換した Ca(Ba_{1-x}Sr_x)Co₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) では、ランダム・カットの測定であることと置換量が異なることから正確な議論はできないが、磁化の減少、相転移温度の低下は小さくなると予想される。これは、Co の価数を増加させることによる磁化減少、相転移温度低下の効果よりも、Co の価数を変えずに結晶構造のみを変化させることによる効果の方が小さいと考えられる。

Co サイト Fe 置換との比較

Co サイトに Fe を置換した CaBa(Co_{1-x}Fe_x)₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.25) において、1.56(%) ≤ x においてフェリ磁性相転移とそれに結合した誘電転移が消失したのに対し、Ba²⁺ サイトに Sr²⁺ を置換した Ca(Ba_{1-x}Sr_x)Co₄O₇ (0 ≤ x ≤ 0.05) において、フェリ磁性相転移とそれに結合した誘電転移が確認された。この結果から、Co サイト Fe 置換のほうが磁気構造に生じる影響が大きいと考えられる。

Ca サイト Sr 置換との比較

イオン半径が 0.99\AA である Ca^{2+} サイトに、イオン半径が 1.13\AA である Sr^{2+} を置換した $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) において、 $x = 0.05$ において、フェリ磁性相転移とそれに結合した誘電転移の消失が観測されているのに対し、 Ba^{2+} サイトにイオン半径 1.13\AA の Sr^{2+} を置換した $\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) において、フェリ磁性相転移とそれに結合した誘電転移が観測された。このことから、イオン半径が Ca よりも大きな元素を置換した場合の方が、イオン半径が Ba よりも小さい元素を置換した場合の方がよりも少量の置換によりフェリ磁性、誘電性を消失させてしまうと考えられる。また、Ca サイト及び Ba サイトへの少量の Sr 置換を行った組成において、母物質のマグネトキャパシタンスよりも大きな値を観測したことから、結晶構造のみを変化させることで、マグネトキャパシタンスを増加させることが出来ると考えられる。

第6章 本論文のまとめ

6.1 まとめ

本研究では、電気磁気効果を持ち、異方的磁気特性・誘電特性が明らかになってきた $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ への不純物置換による誘電特性の向上を目指し、Co サイト Fe 置換、Ca 及び Ba サイト Sr 置換を行い、磁気特性・誘電特性の変化を調べた。

Co サイト Fe 置換

$\text{CaBa}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.25$) において、 $x = 0.50$ (%) でのフェリ磁性相転移温度、磁性と結合した誘電相転移温度の低下を観測した。また、比熱ピークが見られず、交流帯磁率の鋭いピークと磁化の温度依存性において温度ヒステリシスが観測されたことから、一次相転移に変化していると考えられる。一方、 1.56 (%) $\leq x$ において、フェリ磁性と磁性と結合した誘電転移の消失が確認された。低温の比熱測定が必要であるが、 $x = 1.56$ (%) において、低温に交流帯磁率ピークが観測されたことから、反強磁性に変化していると考えられ、 3.13 (%) $\leq x$ において非磁性に変化していると考えられる。TG 測定より、全ての組成において、同様の振る舞いを観測し、高温領域での δ 酸素過剰または欠損が生じている可能性があるために、酸化及び還元アニール処理を行ったところ、磁気特性を向上させることはできなかった。ヨウ素滴定、組成分析を行い酸素数を確かめることが重要であると考えられる。

$x = 0.5$ (%) の外部磁場下での磁化、比熱、誘電率の温度依存性の結果から、 $x = 0$ と同様に、印加磁場の増加と共に相転移温度が高温側へシフトしていく振る舞いと、一次転移から二次転移へ変化する振る舞いが観測された。また、相転移温度の上昇率は $x = 0.5$ (%) の方が大きいことが分かった。 $x = 0$ の異方性を考慮した最大のマグネットキャパシタンスが 50(%) であるのに対し、 $x = 0.5$ (%) のランダム・カットでの最大のマグネットキャパシタンスは 22(%) となった。異方性を考慮した場合、より大きなマグネットキャパシタンスを得られる可能性が考えられる。

Ca サイト Sr 置換

Ca のイオン半径が 0.99\AA であるのに対し、イオン半径が 1.13\AA である Sr を置換した $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.02$) において、置換量の増加と共に単位格子体積が単調に増加し、フェリ磁性相転移温度、磁性と結合した誘電相転移温度が低下することが分かった。 $x = 0.05$ のみ単位格子の体積の増加量が大きく、フェリ磁性消失と共に磁性に結合した誘電転移、比熱ピークが消失することから、 $x = 0.05$ において固容限界を超えてい

る可能性を考えられる。また、 $x = 0.01, 0.02$ において、外部磁場の印加と共に相転移温度は高温側にシフトしていく。外部磁場の印加による相転移温度の増加率は母物質と同等であることが分かった。本研究の母物質である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の異方性を考慮した最大のマグネトキャパシタンスが 50(%) であるのに対し、 $(\text{Ca}_{0.99}\text{Sr}_{0.01})\text{BaCo}_4\text{O}_7$ のランダム・カットでの最大のマグネトキャパシタンスは 51(%) であり、母物質をわずかながら上回ることが分かった。

イオン半径が 0.99\AA である Ca^{2+} サイトに、イオン半径が 0.93\AA である Y^{3+} を置換した $(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.10$) において、 $x \leq 0.05$ において、磁化、電気分極の立ち上がり観測されているのに対し、 Ca^{2+} と同じ価数であり、イオン半径が 1.13\AA である Sr^{2+} 置換が $x = 0.05$ でフェリ磁性が消失した。このことから、イオン半径が Ca より小さい元素の置換よりも、Ca よりも大きな元素を置換した場合の方が、少量の置換によりフェリ磁性、誘電性を消失させてしまうと考えられる。Co サイトに Fe を置換した $\text{CaBa}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.25$) において、 $1.56(\%) \leq x$ においてフェリ磁性相転移とそれに結合した誘電転移が消失したのに対し、Ca サイトに Sr を置換した $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($x = 0.05$) において、フェリ磁性相転移とそれに結合した誘電転移の消失が確認された。この結果から、Ca サイトへの Sr 置換よりも Co サイト Fe 置換のほうが磁気構造に生じる影響が大きいと考えられる。

Ba サイト Sr 置換

Ba のイオン半径が 1.35\AA であるのに対し、イオン半径が 1.13\AA である Sr を置換した $\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) において、置換量の増加と共に単位格子体積が系統的に減少し、フェリ磁性相転移温度、磁性と結合した誘電相転移温度が低下することが分かった。また、 $x = 0.01, 0.02$ において、外部磁場の印加と共に相転移温度は高温側にシフトしていく。外部磁場の印加による相転移温度の増加率は母物質と同等であることが分かった。本研究の母物質である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の異方性を考慮した最大のマグネトキャパシタンスが 50(%) であるのに対し、 $\text{Ca}(\text{Ba}_{0.98}\text{Sr}_{0.02})\text{Co}_4\text{O}_7$ のランダム・カットでの最大のマグネトキャパシタンスは 51(%) であり、母物質をわずかながら上回ることが分かった。

イオン半径が 1.35\AA である Ba^{2+} サイトにイオン半径 1.33\AA の K^{1+} 置換を行い、Co の価数を増加させた $\text{CaBa}_{0.90}\text{K}_{0.10}\text{Co}_4\text{O}_7$ と比較すると、 Ba^{2+} サイトにイオン半径 1.13\AA の Sr^{2+} を置換した $\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) では、ランダム・カットの測定であることと置換量が異なることから正確な議論はできないが、磁化の減少、相転移温度の低下は小さくなると予想される。これは、Co の価数を増加させることによる磁化減少、相転移温度低下の効果よりも、Co の価数を変えずに結晶構造のみを変化させることによる効果の方が小さいと考えられる。Co サイトに Fe を置換した $\text{CaBa}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.25$) において、 $1.56(\%) \leq x$ においてフェリ磁性相転移とそれに結合した誘電転移が消失したのに対し、 Ba^{2+} サイトに Sr²⁺ を置換した $\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) において、フェリ磁性相転移とそれに結合した誘電転移が確認された。この結果から、Co サイト Fe 置換のほうが磁気構造に生じる影響が大きいと考えられる。一方、イオン半径が 0.99\AA である Ca^{2+} サイトに、イオン半径が 1.13\AA である Sr^{2+} を置換した $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{BaCo}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) において、 $x = 0.05$ において、フェリ磁性相転移とそ

れに結合した誘電転移の消失が観測されているのに対し、 Ba^{2+} サイトにイオン半径 1.13\AA の Sr^{2+} を置換した $\text{Ca}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.05$) において、フェリ磁性相転移とそれに結合した誘電転移が観測された。このことから、イオン半径が Ca よりも大きな元素を置換した場合の方が、イオン半径が Ba よりも小さい元素を置換した場合の方がによりも少量の置換によりフェリ磁性、誘電性を消失させてしまうと考えられる。また、Ca サイト及び Ba サイトへの少量の Sr 置換を行った組成において、母物質のマグネトキャパシタンスよりも大きな値を観測したことから、Co の価数を変えずに結晶構造のみを変化させることで、マグネトキャパシタンスを増加させることが出来ると考えられる。

6.2 今後の課題

焦電流測定

Co サイト Fe 置換、Ca サイトおよび Ba サイト Sr 置換を行った組成において、それぞれわずかな置換量の組成においてフェリ磁性と磁性と結合した誘電性が確認された。それぞれの電気分極を焦電流測定により確認する必要がある。

低温の比熱測定

Co サイトに Fe 置換を行った $\text{CaBa}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_7$ の $x = 1.56$ (%) において、低温側に帯磁率のピークが観測されたことから、反強磁性へ変化していると述べたが、実際に磁気相転移があるのか比熱の低温側の測定を行っていない。他の組成や、他の不純物置換を行った試料についても、フェリ磁性が消失し、どのような磁性に変化しているか詳細に調べるため、比熱の低温側の測定を行う必要がある。

中性子散乱実験

実際に予想される磁気構造を組成や温度によって変化するか中性子散乱実験により検証する必要がある。

ヨウ素滴定・組成分析

$\text{CaBa}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.25$) において、酸素過剰及び欠損の可能性があると考えられるため、ヨウ素滴定や組成分析により、酸素量を明らかにし、酸化または還元雰囲気での単結晶成長を行うことにより、磁気特性・誘電特性が向上する可能性があると考えられる。

異方性測定

今回の測定はすべてランダム・カットによるものであるため、異方性を考慮したうえで母物質との比較を行い、より詳細に議論する必要がある。

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*, Butterworth-Heinemann (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] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [10] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257201 (2004).
- [11] 赤木暢, 博士論文, 上智大学 (2011).
- [12] T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073702 (2007).
- [13] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [14] 江原瑞明, 修士論文, 上智大学 (2011).
- [15] H. Iwamoto, M. Ehara, M. Akaki, and H. Kuwahara, *J. Phys: Conf. Ser.* **400**, 032021(2012).
- [16] 赤木暢, 修士論文, 上智大学 (2008).
- [17] H. Murakawa, Y. Onose, S. Miyahara, N. Furukawa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 137202 (2010).
- [18] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 68**, 060403(R) (2003).

- [19] 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).
- [20] I. A. Sergienko, C. Sen, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 227204 (2006).
- [21] S. Ishiwata, Y. Kaneko, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **81**, 100411(R) (2010).
- [22] 人見真旦, 修士論文, 上智大学 (2010).
- [23] 金道浩一, *固体物理* **38**, 15 (2003).
- [24] 福島瞬, 修士論文, 上智大学 (2009).
- [25] V. Caignaert, A. Maignan, V. Pralong, S. Hebert, and D. Pelloquin, *Solid State Sci.* **8**, 1160 (2006).
- [26] N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda, A. N. Sokolov, and A. N. N. Vasiliev, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 98 (2006).
- [27] 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).
- [28] B. Raveau, V Pralong, V. Caignaert, A. Maignan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637**, 1079 (2011).
- [29] M. Soda, Y. Yasui, and T. Moyoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054707 (2006).
- [30] L. C. Chapon, P. G. Redaelli, H. Zheng, and J. F. Mitchell, *Phys. Rev. B* **74**, 172401 (2006).
- [31] V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan, and B. Raveau, *Solid State Commun.* **149**, 453 (2009).
- [32] V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy, C. Ritter, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **81**, 094417 (2010).
- [33] M. M. Seikh, T. Sarkar, V. Pralong, V. Caignaert, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **86**, 184403 (2012).
- [34] T. Sarkar, M. M. Seikh, V. Pralong, V. Caignaert, and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 232401 (2012).
- [35] N. Hollmann, M. Valldor, Hua Wu, Z. Hu, N. Qureshi, T. Willers, Y.-Y. Chin, J. C. Cezar, A. Tanaka, N. B. Brookes, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. B* **83**, 180405(R) (2011).
- [36] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).

[37] 物理学辞典 p.715 (1992).

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いましたこと、修士の学生が私のみであったことに配慮していただき、近い距離で丁寧にご指導くださいましたこと、心から感謝しております。様々な面で未熟であった私に対し、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ましたこと、重ねて御礼申し上げます。

現東京大学の赤木暢研究員には、研究に関する大変貴重なアドバイスや実験方法の指導などを数多く頂き、大変感謝しております。

研究室の先輩である中村亮太さん、岩元広樹さん、田所知也さん、眞下優さん、真野昌平さん、渡邊拓郎さん、出井良昂さんには大変お世話になりました。実験方法や、研究室での役割など、様々なことを一から教えて頂き、感謝しております。

学部時代の同輩の関田想平君、中村優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。

研究室の後輩である梶原凌君、仁科康佑君、森田誠君にも実験のサポート等大変お世話になり、感謝しております。修士1年生が在籍していなかったこともあり、後輩たちへの負担が大きかったと思います。

黒江晴彦准教授、後藤貴行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。また、実験装置をお貸しく下さいましたこと、重ねて御礼申し上げます。

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