

2015 年度修士論文

CaBaM_4O_7 ($M=(\text{Co}, \text{Fe})$)単結晶における
電気磁気特性

理工学研究科 物理学専攻
博士前期課程
物質科学研究室
B1478569 梶原凌

目次

第 1 章 序論.....	3
1.1 緒言.....	3
第 2 章 研究背景.....	4
2.1 マルチフェロイック物質と交差相関.....	4
2.2 磁性により誘起される電気分極.....	5
2.2.1 spin current モデル.....	5
2.2.2 exchange striction モデル.....	6
2.2.3 <i>p-d</i> hybridization モデル.....	7
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) 9	
2.3.2 斜方晶 $RMnO_3$ における <i>E</i> タイプ反強磁性相での強誘電性(exchange striction モデル) 13	
2.3.3 $Sr_2CoSi_2O_7$ における磁気誘起電気分極(<i>p-d</i> hybridization モデル).....	15
2.4 $CaBaCo_4O_7$ の結晶構造・磁気構造.....	18
2.4.1 $CaBaCo_4O_7$ の結晶構造.....	18
2.4.2 $CaBaCo_4O_7$ の磁気構造.....	19
2.5 $CaBaCo_4O_7$ の異方的磁気特性・誘電特性.....	21
2.5.1 $CaBaCo_4O_7$ 単結晶における異方的磁気特性.....	21
2.5.2 $CaBaCo_4O_7$ 単結晶における誘電特性.....	23
2.5.3 $CaBaCo_4O_7$ の磁気点群と電気磁気テンソル.....	23
2.6 $CaBaFe_4O_7$ の結晶構造・磁気特性.....	25
2.7 本研究の目的.....	26
第 3 章 実験方法.....	27
3.1 結晶試料作製.....	27
3.1.1 $CaBaCo_4O_7$ 単結晶作製方法.....	27
3.1.2 $CaBaFe_4O_7$ 多結晶試料作製方法.....	28
3.2 結晶構造解析.....	31
3.2.1 粉末 X 線回折実験.....	31
3.2.2 粉末 X 線 Rietveld 構造解析.....	32
3.2.3 背面反射 Laue 法を用いた結晶軸の切り出し.....	34
3.2.4 結晶方位の確認.....	35
3.3 物性測定.....	36
3.3.1 交流複素誘電測定.....	36

3.3.2	焦電流測定	38
3.3.3	磁化測定	40
3.3.4	比熱測定	41
3.3.5	MPMS 測定	42
第 4 章	CaBaCo ₄ O ₇ の電気磁気特性	43
4.1	CaBaCo ₄ O ₇ 単結晶における磁化の電場依存性	44
4.1.1	磁化の電場依存性($M \perp c, E // c$)	44
4.1.2	磁化の電場依存性($M // b, E // c$)	46
4.1.3	磁化の電場依存性($M // c, E // b$)	48
4.1.4	磁化の電場依存性のまとめ	50
4.2	CaBaCo ₄ O ₇ 単結晶における電気分極の磁場依存性	51
4.2.1	ΔP_a の磁場依存性(β_{113})	51
4.2.2	ΔP_b の磁場依存性($^H \alpha_{23}, \beta_{223}$)	52
4.2.3	ΔP_c の磁場依存性	54
4.2.4	$^H \alpha$ の考察	58
4.2.5	β の考察	59
第 5 章	CaBaFe ₄ O ₇ の磁気・誘電特性	60
5.1	CaBaFe ₄ O ₇ 多結晶における磁気特性	60
5.2	CaBaFe ₄ O ₇ 多結晶における誘電特性	62
5.3	CaBaFe ₄ O ₇ 多結晶の磁気・誘電特性のまとめ	64
第 6 章	本論文のまとめ	65
6.1	まとめ	65
6.2	今後の課題	66
	参考文献	68
	謝辞	69

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は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。

電気磁気効果とは、「電場による磁性の制御」、「磁場による誘電性の制御」といった応答現象のことを指し、古くから研究がおこなわれており、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]、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[3-8]。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「磁場による電気分極フロップ」という従来のモデルでは説明が出来ない様な巨大な電気磁気効果が観測された[9,10]。この特異な電気磁気効果を用いれば電場制御スピン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。

この様な背景の下、マルチフェロイック物質の研究が精力的におこなわれている。その種類は様々であり、「磁場誘起自発電気分極フロップ : TbMnO_3 [9,10]」をはじめ、「磁場誘起自発電気分極反転 : CoCr_2O_4 [11]」や「磁場誘起自発電気分極回転 : $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [12]」など様々な効果が観測されている。そこで本研究では過去に磁場誘起電気分極が観測されたマルチフェロイック物質である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 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注目を集めている。また、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の Co サイトに Fe を全置換した $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ にも注目した。 $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ は 295 K でフェリ磁性転移を起こすため、室温マルチフェロイックが期待できる。そこで、本研究では、 CaBaM_4O_7 ($M = \text{Co}, \text{Fe}$) を作製し、その電気磁気効果を調べることによってマルチフェロイック物質としての性質を調べた。

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と呼ばれる交差相関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、青線で示した「磁場による電気分極の制御」や「電場による磁化の制御」といった交差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、 CaBaM_4O_7 ($M = \text{Co}, \text{Fe}$) 単結晶の電気磁気特性に着目し、電気分極の磁場依存性と磁化の電場依存性を測定した。

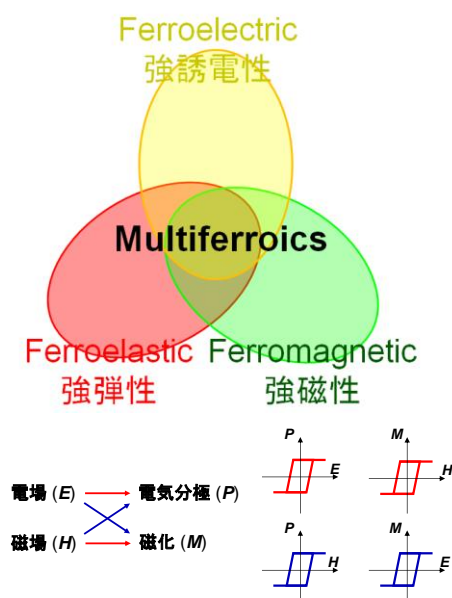


図 2.1: マルチフェロイック(上)と交差相関(下)の概念図[13]。

2.2 磁性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。そこで本節では磁性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 モデル

spin current モデル[14]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て、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

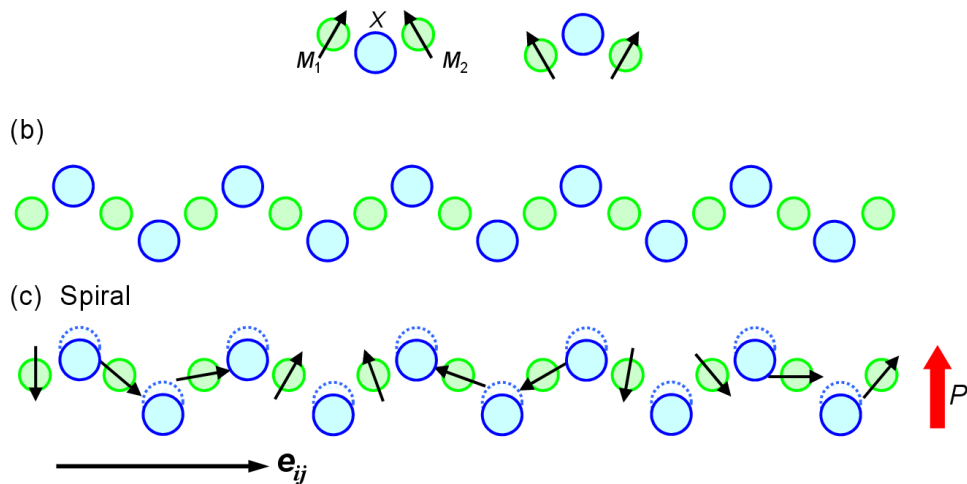


図 2.2: Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による自発電気分極発現のメカニズム。(a)は Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用を示しており、陰イオン X が反転中心からずれることで2つのスピンの完全に(反)平行にならずスピン間に角度が生じる。(b)は自発電気分極を持たない結晶構造を示している。(c)は、スピンの回転する面と伝播ベクトル e_{ij} が平行な横滑りスパイラル磁性を持つ場合を示している。このような磁気構造では、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果が働き陰イオン X が一様にずれ自発電気分極が出現する。点線は変位前の陰イオン X の位置を示している[15]。

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($\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$)とその伝播ベクトル \mathbf{e}_{ij} によって決まり、

$$\mathbf{P} = A_1 \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (2.1)$$

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、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。具体的な物質の例については 2.3 節で述べる。

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

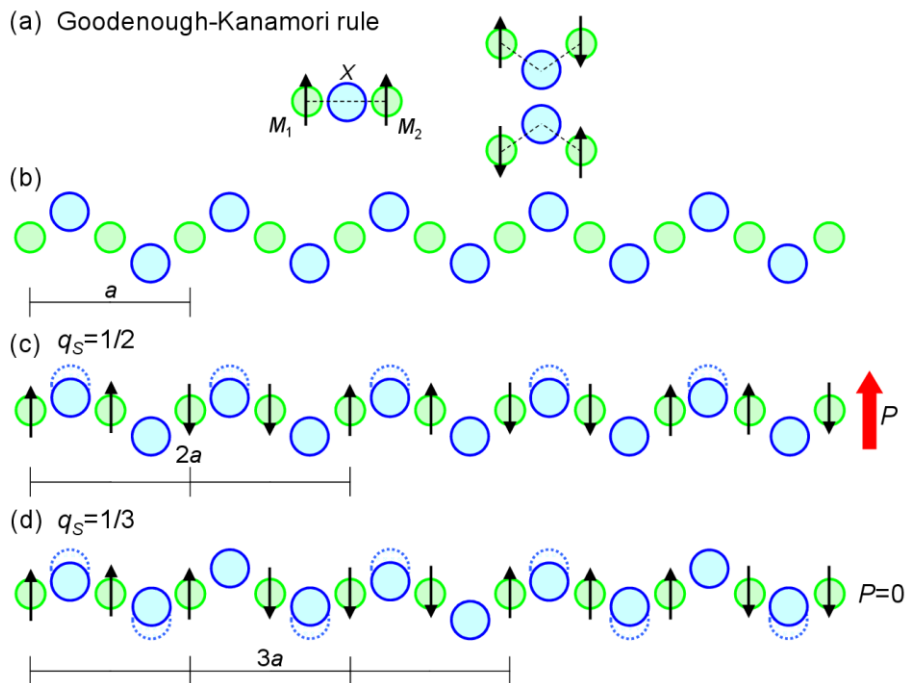


図 2.3: Goodenough-Kanamori 則の逆効果による自発電気分極発現のメカニズム。(a)は Goodenough-Kanamori 則を示しており、結合角とスピン間の相互作用の関係を表している。(b)は自発電気分極を持たない結晶構造を示している。(c)、(d)は、磁気変調波数 q_s が、(c)1/2 の場合、(d)1/3 の場合を示している。点線は変位前の X の位置を示している[16]。

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° に近いのか 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 が変化するとする。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それぞれ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。

2.2.3 p - d hybridization モデル

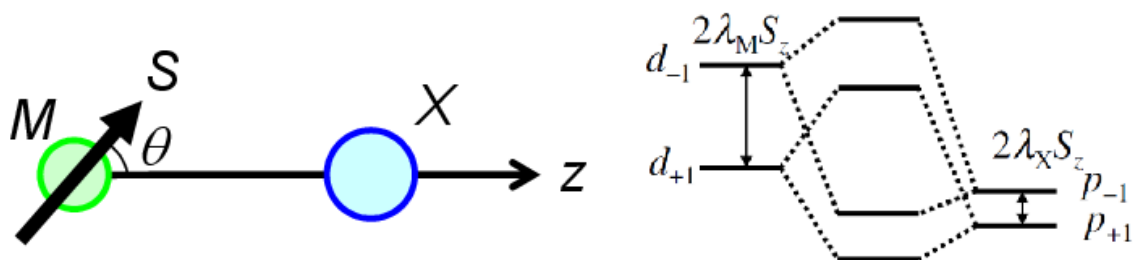


図 2.4: クラスタモデルと p - d 軌道の混成[15]。 M は遷移金属イオン、 S はそのスピン、 X は陰イオン、 z は陰イオンの変位方向、 θ は z 軸とスピン S の成す角。 λ_M (λ_X) は M (X) イオンのスピン軌道相互作用定数、 $d(p)$ の下付き数字 ± 1 は分裂した $d(p)$ 軌道の l_z 、 S_z は z 方向のスピン射影を表す[17]。

ここでは p - d hybridization モデル[18]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_z 軌道との π 結合を 2 つのイオンの図 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よって M (X) イオンの t_{2g} (p_z) 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

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 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。たとえば四面体構造中に磁性イオンがある時、その電気分極は

$$\mathbf{P} = \sum_{k=1}^4 A_3 (\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}_k)^2 \mathbf{e}_k \quad (2.3)$$

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、 \mathbf{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。

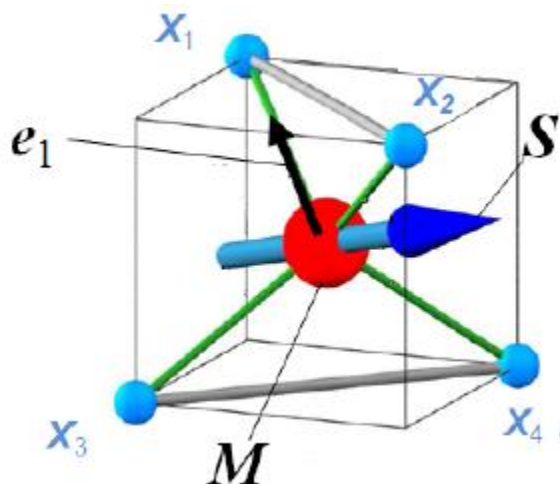


図 2.5: MX_4 四面体における各イオンの配置、磁性イオンのスピン、イオン間のベクトルの概念図[19]。

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 (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。

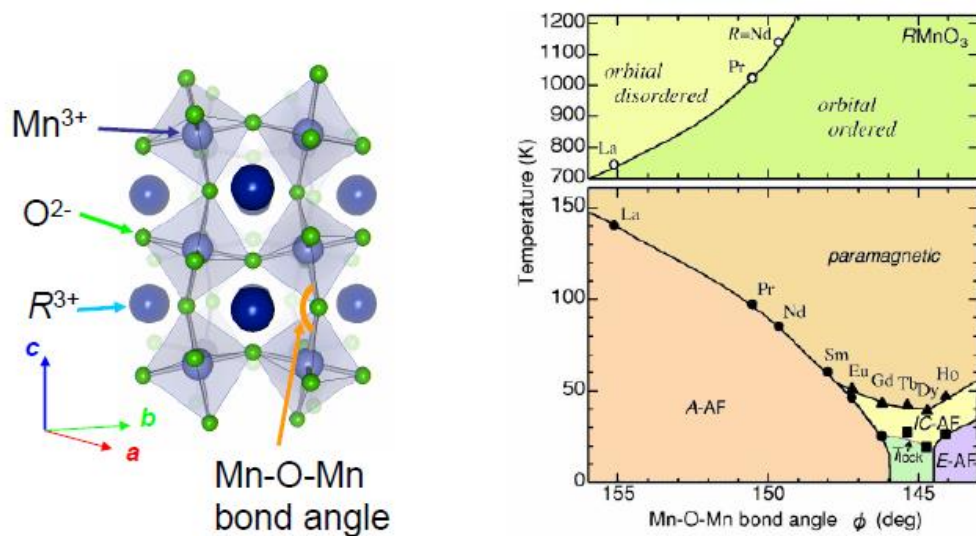


図 2.6: 斜方晶($Pbnm$) $RMnO_3$ の結晶構造(左)と $Mn-O-Mn$ ボンド角に対する磁気・軌道相図(右)[9]を示す。

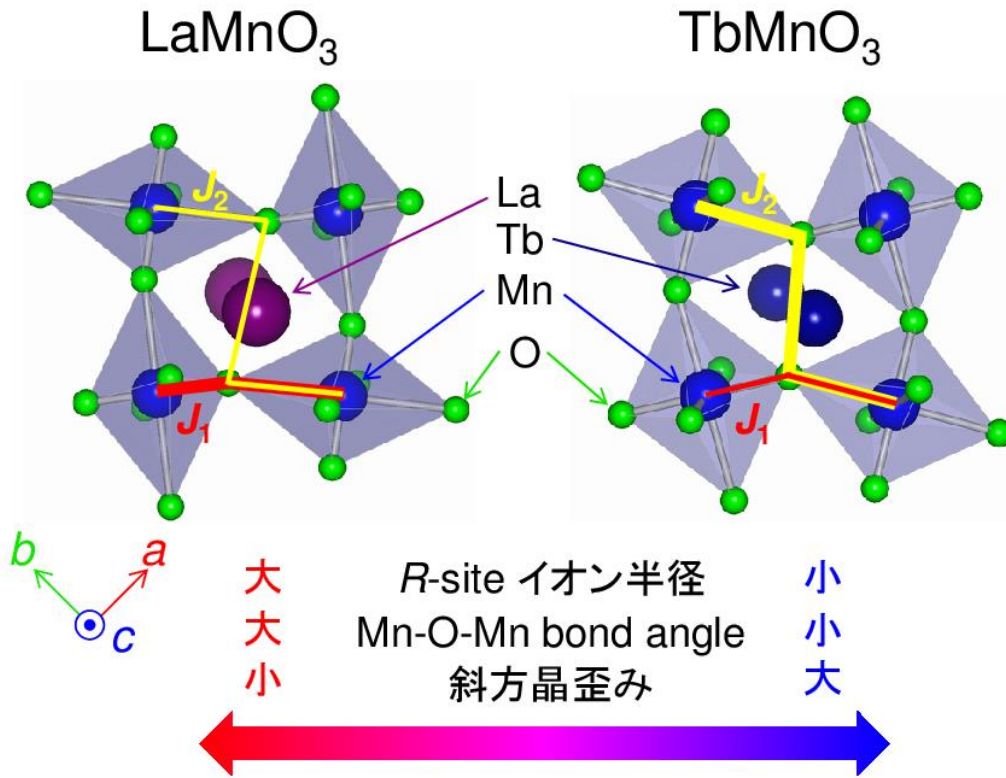


図 2.7: 斜方晶 $RMnO_3$ における R サイトイオンを変えた際の、磁性イオン間に生じる相互作用の変化の概念図[16]。

$RMnO_3$ では R サイトのイオン半径を小さくしていくと 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 \sim スパイラル反強磁性 $\sim E$ タイプ反強磁性と多彩な磁気秩序相を示す。

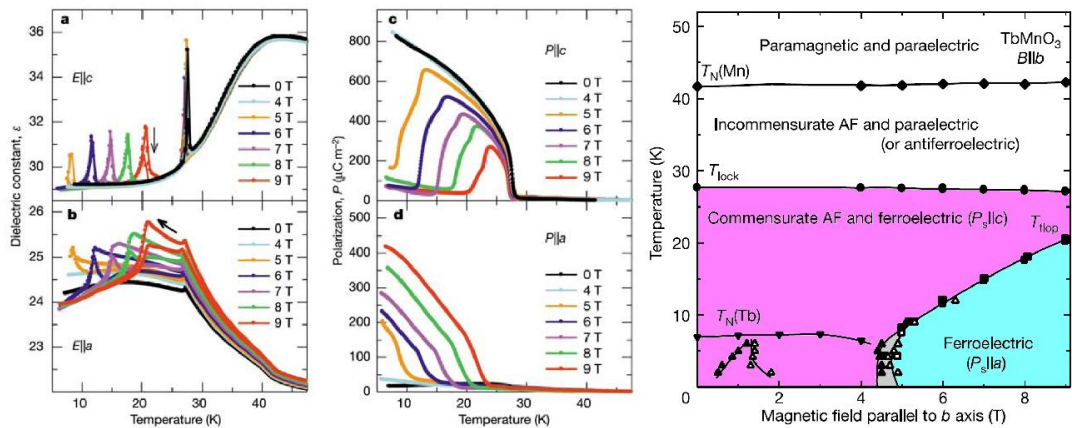


図 2.8: TbMnO_3 における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸及び c 軸方向の誘電率の温度依存性(左 a、b)、 a 軸及び c 軸方向の自発電気分極の温度依存性(中、c、d)、電気磁気相図(右) [9]。

$R = \text{Tb}(\text{TbMnO}_3)$ 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、 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)[20]。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。

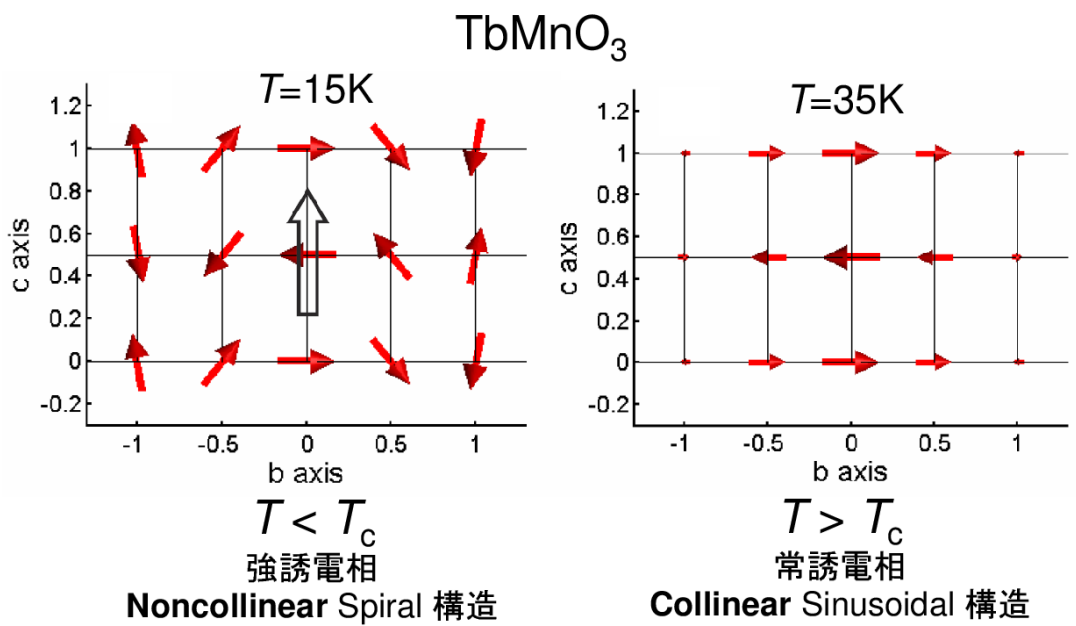


図 2.9: TbMnO₃の強誘電相における非共線的スパイラル磁気構造(左)、常誘電相における共線的正弦波反強磁性構造(右) [20]。

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 ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) 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”によって自発電気分極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[21]。このとき、 ab 面内の格子の単位胞に注目すると、 $-b$ 軸方向を向いているスピンの数が 3 つ、それらと反対方向を向いたスピンの数が 1 つ存在している。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、自発電気分極 \mathbf{P} が a 軸方向に発現することになる。

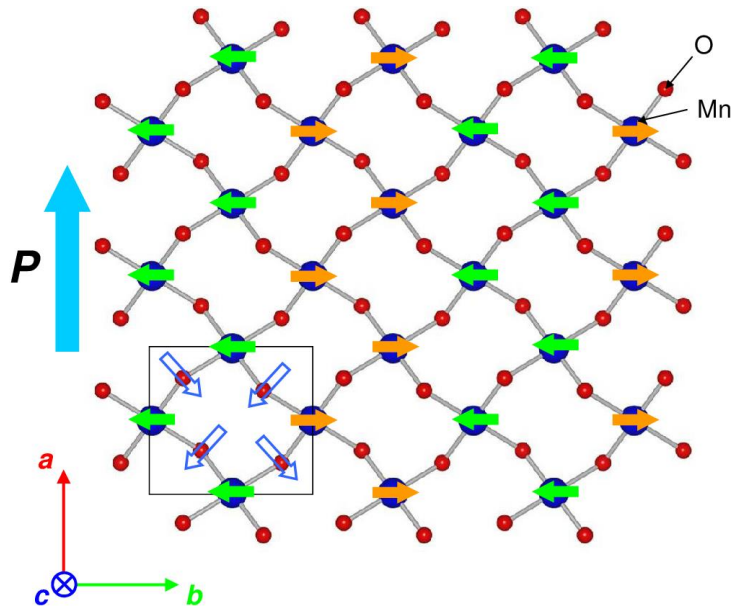


図 2.10: 斜方晶 $RMnO_3$ における E タイプ反強磁性による強誘電性発現のモデル。Mn(青丸)上の矢印はスピンの向きを、O(赤丸)上の白抜きの青の矢印は O の変位方向を表している。また四角で囲んだ部分は ab 面内の結晶格子の単位胞を表している[16]。

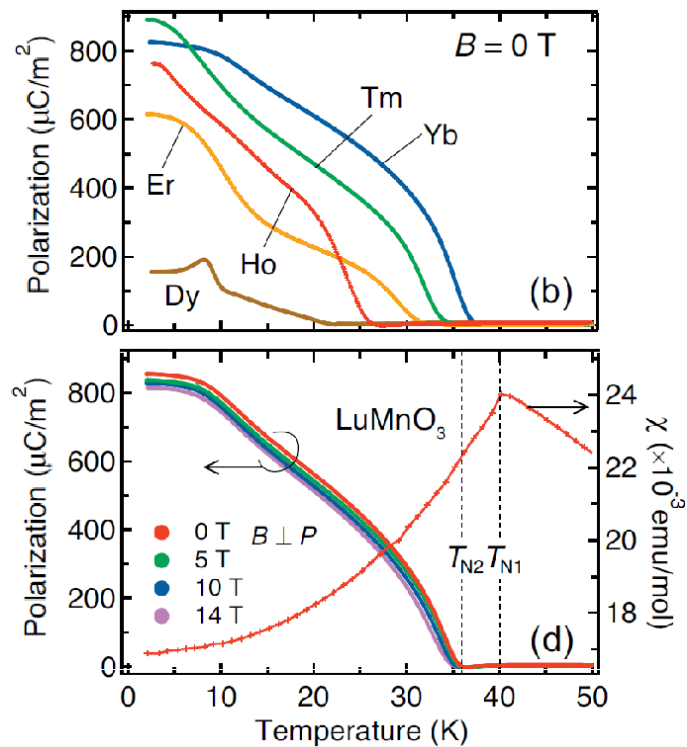


図 2.11: 斜方晶 $RMnO_3$ ($R = \text{Dy-Yb}$) 多結晶の電気分極の温度依存性(上)と LuMnO_3 多結晶の電気分極、磁化率の温度依存性(下)[22]。

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。この様な理由から、 E タイプ反強磁性相を基底状態に持つ斜方晶 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、 a 軸方向に自発電気分極が観測されている[23]。

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)

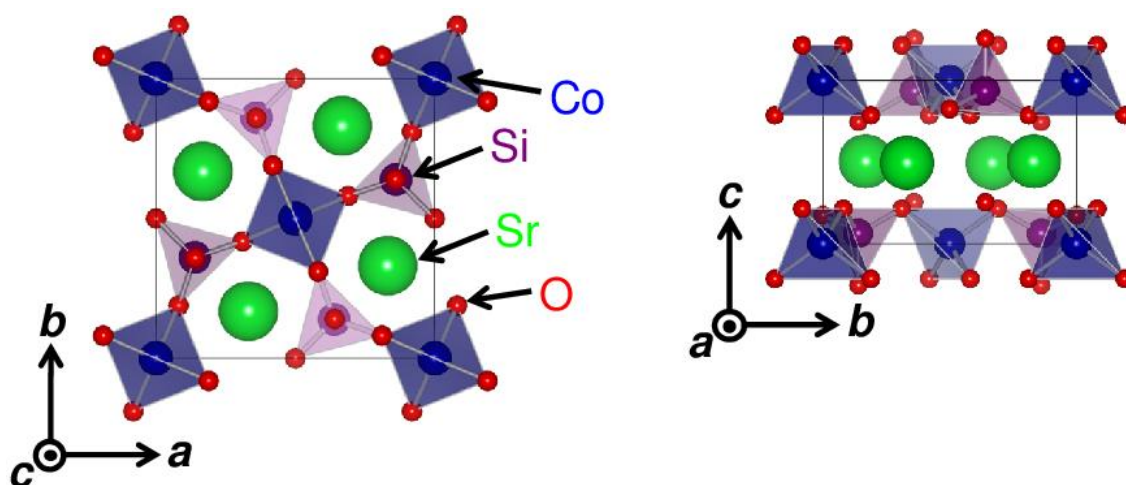


図 2.12: $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における結晶構造[15]。

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 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る構造を持っている。室温での空間群は $\bar{P}4_2m$ 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 7 K 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

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[15]。図 2.13(c)に 5 K で磁場を[110]方向に 8 T 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中点の方向(+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 O_1 と O_2 を結ぶ方向とスピンの方向がほぼ平行で O_3 と O_4 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 O_3 と O_4 を結ぶ線とスピンの方向がほぼ平行で O_1 と O_2 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 7 K より充分高温の 30 K, 50 K 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。

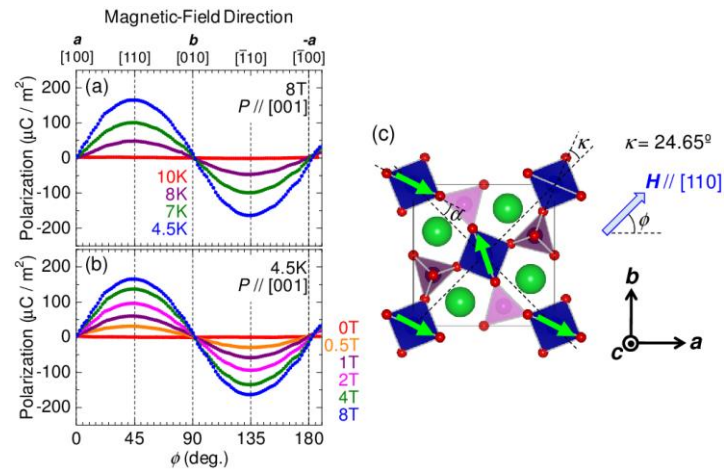


図 2.13: $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における 8 T 印加時の各温度での電気分極の磁場回転依存性(a)、4.5 K での各磁場下での電気分極の磁場回転依存性(b)、5 K、8 T で予想されるスピン構造(c)[15]。

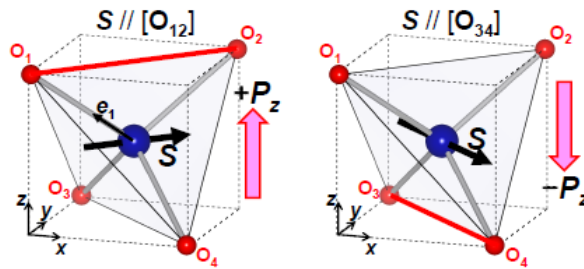


図 2.14: Co 四面体に対するスピン方向と電気分極発現方向[15]

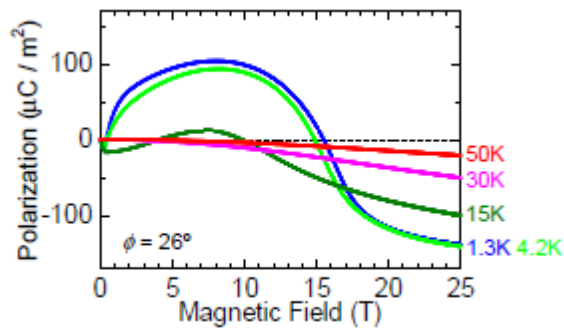


図 2.15: $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における強磁場印加時の各温度での電気分極の磁場依存性[15]

2.4 CaBaCo₄O₇の結晶構造・磁気構造

前節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結晶において電気磁気効果の発現を発見した[16, 25]。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。

2.4.1 CaBaCo₄O₇の結晶構造

図 2.16 に CaBaCo₄O₇ の室温における結晶構造を示す。CaBaCo₄O₇ は CoO₄ 四面体を有し、幾何学的にフラストレート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[25]。

CaBaCo₄O₇ の室温以下の温度範囲では斜方晶構造でしか確認されていない。六方晶構造、斜方晶構造ともに三角格子層、カゴメ格子層が *c* 軸方向に交互に積層している結晶構造になっているが、室温以下ではカゴメ格子の CoO₄ 四面体のフラストレーションが大きくなるため、そのフラストレーションを解消するために六方晶構造が消失し、斜方晶構造になる。結晶の点群対称性は *mm*2(空間群：*Pbn*2₁)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。

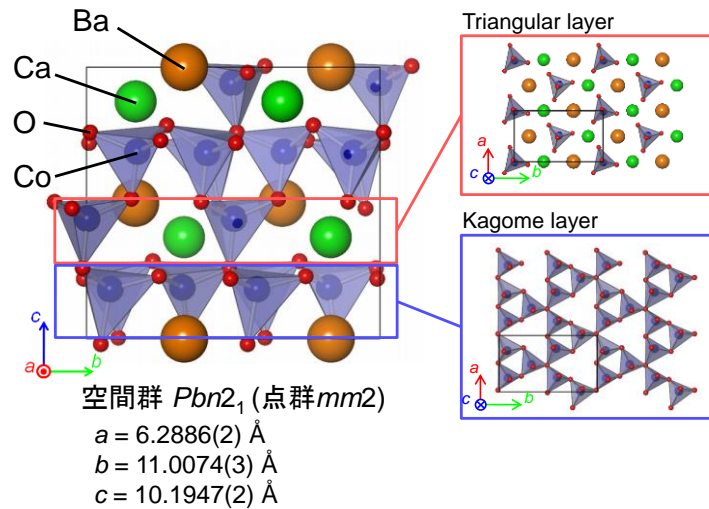


図 2.16: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の結晶構造。黒い線はユニットセルを表している。結晶内の三角格子層、カゴメ格子層のみを示した図を右側に表わしている[16]。

2.4.2 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁気構造

図 2.17 に Co のスピン配置、図 2.18 に過去の中性子回折実験で報告された 4 K における $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁気構造を示す[25]。図 2.18 は三角格子層(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。また見易さの観点から磁性イオンである Co のみを表示している。前述の通り、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は独立な Co サイトを 4 サイト有しており、ユニットセル内に三角格子内の Co サイトを Co1 サイトが 2 サイト、カゴメ格子内の Co サイトを Co2、Co3、Co4 サイトが 2 サイトあり、合計 8 サイト存在している。 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 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 $\pm 30^\circ$ 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 $1.5 \mu_B$ 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 $2 \mu_B$ である。また、最近接の Co2、Co3 サイト上のスピンと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 $1.46 \mu_B/\text{f.u.}$ の磁化を出している。Co1 サイトは最近接の Co2、Co3 サイト上のスピンとは逆向きのスピンを持つ。磁化の大きさはよそ $2.9 \mu_B$ であり、三角格子層はトータルで $-b$ 軸方向におよそ $2.51 \mu_B/\text{f.u.}$ 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[26]。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 $1.05 \mu_B/\text{f.u.}$ ($= 1.46 - 2.51 \mu_B/\text{f.u.}$) のW磁化を発現する。また、図 2.17 より、すべての Co スピンが強磁性的にそろった場合に $11 \sim 13 \mu_B/\text{f.u.}$ 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。

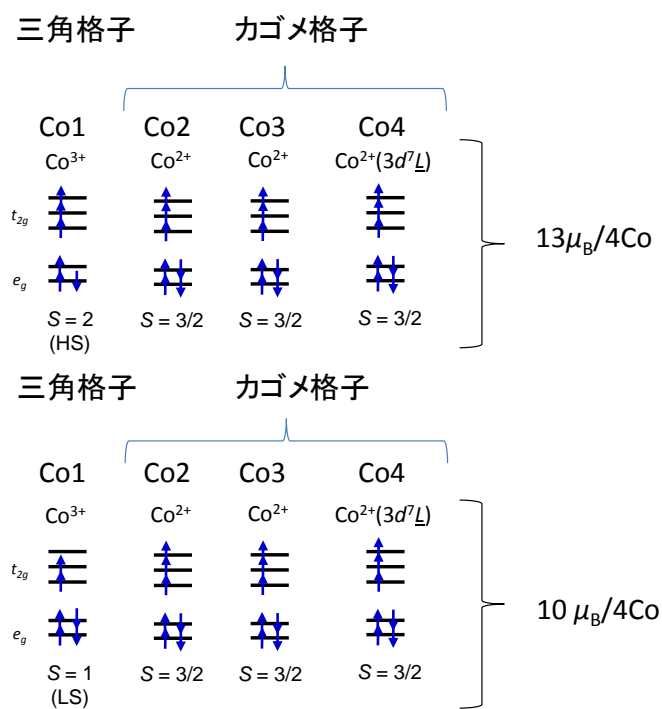


図 2.17: CaBaCo₄O₇における Co スピンがすべて強磁性的にそろった場合の軌道。

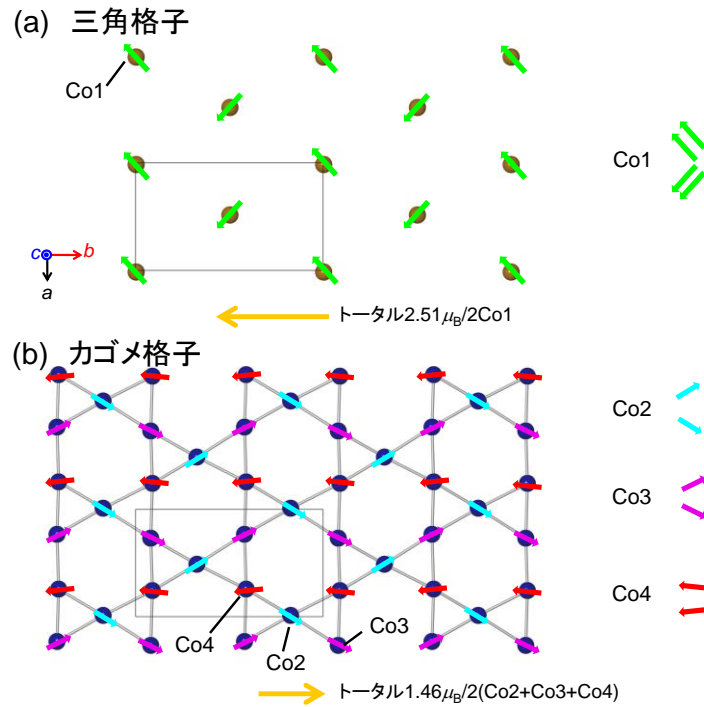


図 2.18: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における三角格子層(a)とカゴメ格子層(b)の磁気構造。矢印は $\text{Co}3d$ スピンを表している[26]。

2.5 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の異方的磁気特性・誘電特性

ここでは $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 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。

2.5.1 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 単結晶における異方的磁気特性

図 2.19 に $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 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[25]。 a 軸、 b 軸、 c 軸共に 64 K 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 2.19(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、2 T 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 0.1 T 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 2.18 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 8 T 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、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 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 2.20 に 4 K での磁化の磁場依存性を示す[25]。 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、線形な磁化の上昇が観測されている。55 T 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、55 T 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 55 T 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、55 T 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。55 T 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。

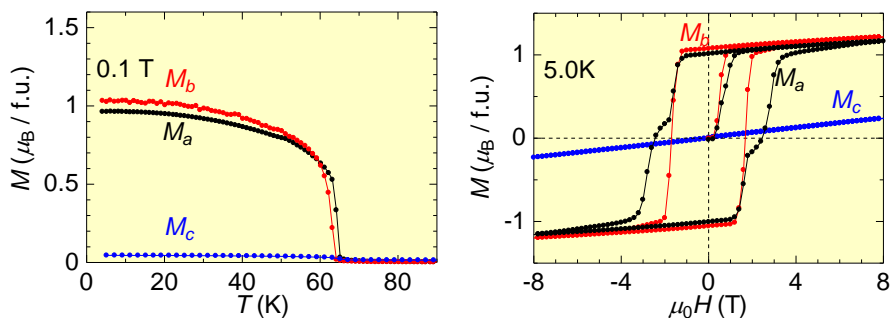


図 2.19: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における各軸方向の磁化の温度依存性(a)、磁場依存性(b) [25]。

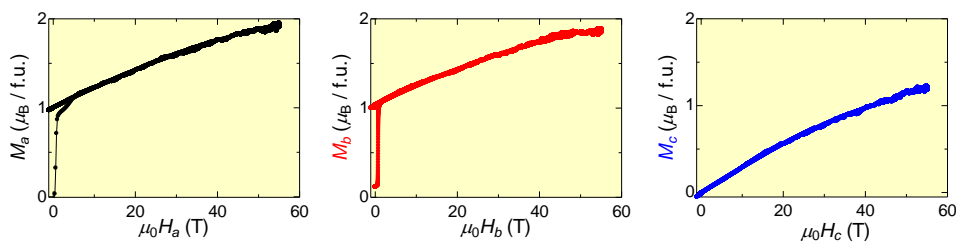


図 2.20: 強磁場下での磁化の磁場依存性[25]。

2.5.2 CaBaCo₄O₇ 単結晶における誘電特性

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 2.21 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[25]。比熱の温度依存性(b)をみると、60 K 付近にフェリ磁性転移に由来するピークと、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。電気分極の大きさは室温での電気分極(*P*)からの電気分極の変化量(ΔP)を指す。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 60 K で鋭いピークを持ち、70 K 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。70 K 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。これは誘電転移の前駆現象ではないかと考えられる。

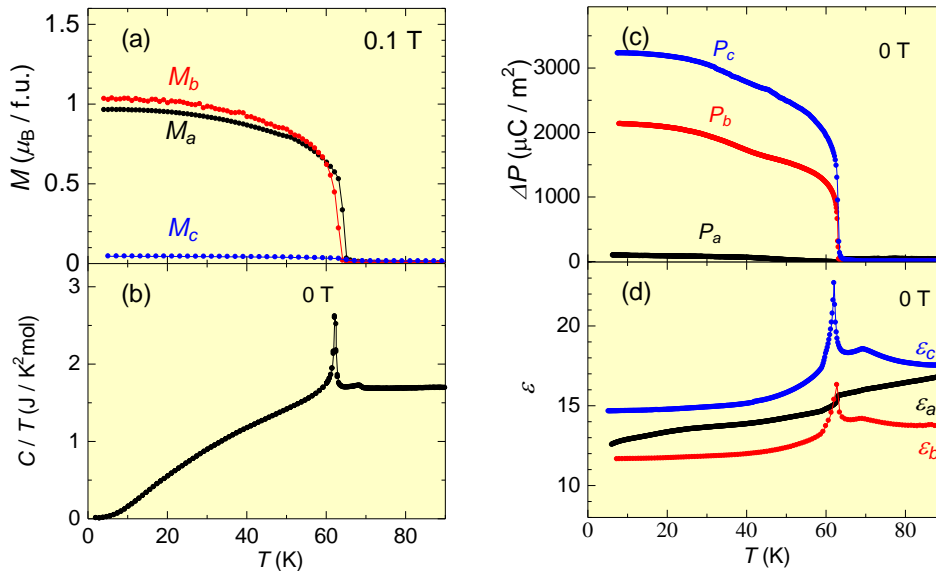


図 2.21: CaBaCo₄O₇ 磁場 0.1 T 印加時の磁化(a)、ゼロ磁場下の比熱を温度で割った値(b) 電気分極の変化量(c)、誘電率(d)の温度依存性[25]。

2.5.3 CaBaCo₄O₇ の磁気点群と電気磁気テンソル

本研究では、CaBaCo₄O₇ における点群、磁気点群と電気磁気テンソルの関係について調べた。CaBaCo₄O₇ の空間群(点群)は $Pbn2_1(mm2)$ 、磁気点群は $m'm2'$ であり、このことから電気磁気テンソルのなかで α_{32} , α_{23} , β_{311} , β_{322} , β_{333} , β_{113} , β_{223} が非ゼロと予測されている

る。

本節では、過去に行われた研究である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の電気分極の磁場依存性と電気磁気テンソル α_{32} , β_{322} の温度依存性についての報告をする。

図 2.22 に $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における c 軸方向に磁場印加した際の b 軸方向の電気分極の変化の磁場依存性を示す[27]。フェリ磁性転移近傍で電気分極の変化が大きくなり、62.5 K と 65 K でヒステリシスが見られる。各温度で $P_c = \alpha_{32}H_b + 1/2 \beta_{322}H_b^2$ を用いて +3 T \rightarrow -3 T の範囲でフィッティングを行い求めた α_{32} , β_{322} を図 2.23 に示す。60 K で α_{32} は最大値 764 ps/m, 65 K で β_{322} は最大値 2.0(3) fs/A をとっている。

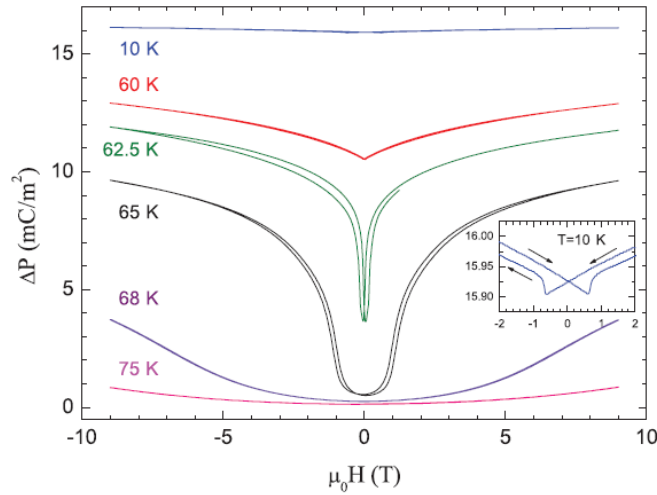


図 2.22: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における c 軸方向に磁場印加した際の b 軸方向の電気分極の変化の磁場依存性を示す[26]。

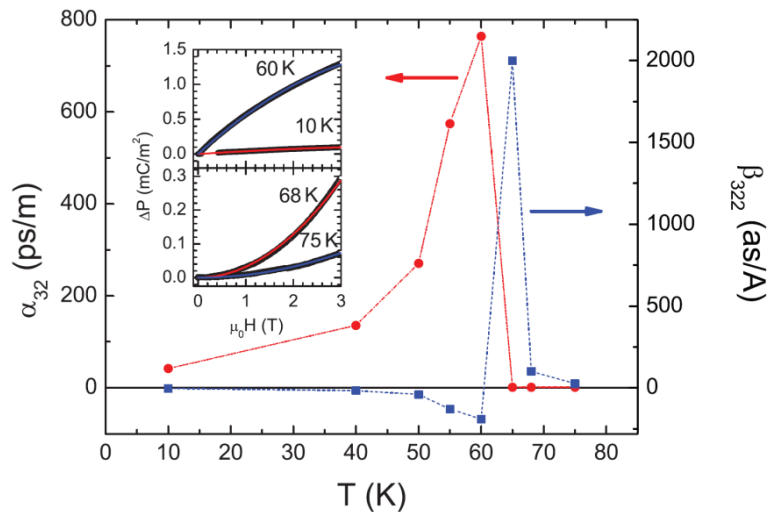


図 2.23: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の b 軸方向に磁場を印加した際の c 軸方向の電気分極の変化(上)と α_{32} , β_{322} の温度依存性(下)[27]。インセットは電気分極の磁場依存性測定を各温度、0 T \rightarrow +3 T の範囲で式 $\Delta P_c = \alpha_{32}H_b + 1/2 \beta_{322}H_b^2$ を用いてフィッティングを行ったもの。

2.6 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 を全置換した CaBaFe₄O₇ 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 CaBaFe₄O₇ の結晶構造と磁気構造についての報告を紹介する。

図 2.24(a)に結晶構造を示す[28]。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 と同様の結晶空間群 *Pbn*2₁ である。また、図 2.24(b)、(d)から、295 K において磁化の立ち上がりが確認され、100 K における磁化の磁場依存性から 14 T で $7 \mu_B/4\text{Fe}$ 程度、全てのスピンの強磁性的に揃った場合に $14 \mu_B/4\text{Fe}$ 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。このように、CaBaFe₄O₇ は母物質に比べて高温である 295 K 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。

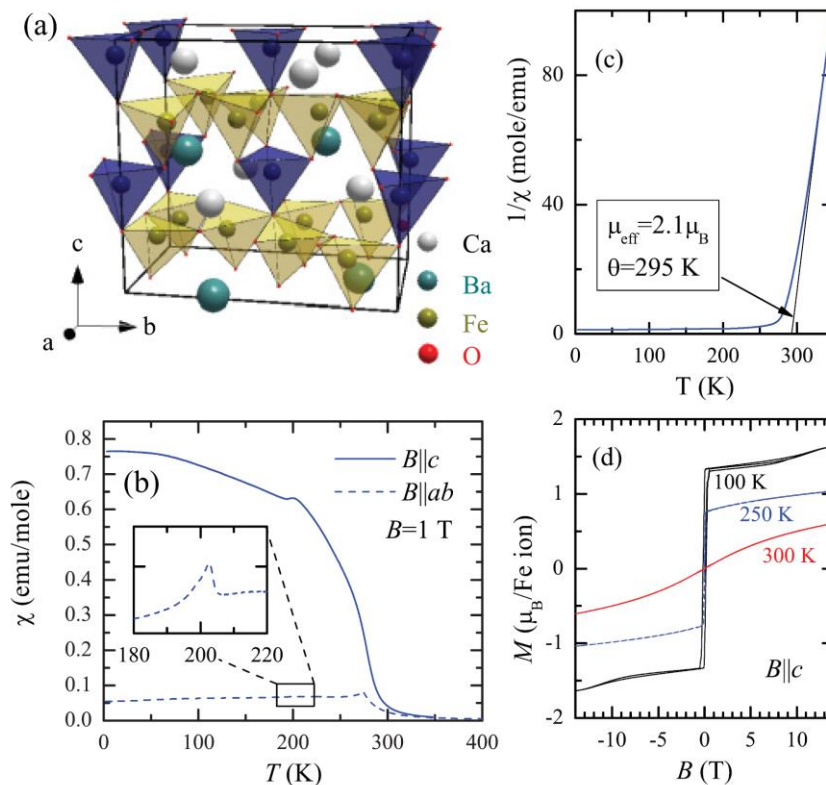


図 2.24: CaBaFe₄O₇ の結晶構造(a)、磁化の温度依存性(b)、逆帯磁率の温度依存性(c)、磁化の磁場依存性(d) [28]。

2.7 本研究の目的

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ のこれまでの研究で異方的磁気特性・誘電特性が明らかになってきた。そこで本研究では、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の空間群(点群)、磁気点群の観点から電気磁気効果を探ることを研究目的 I とし、まだ調べられていない、 $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ 磁気特性・誘電特性を研究目的 II とした。

以下にそれぞれの研究目的を述べる。

目的 I : $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の空間群(点群)、磁気点群の観点から調べた電気磁気効果

これまでの研究で、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の異方的磁気特性・誘電特性が明らかになったが、点群や磁気点群に着目した研究は行われていなかった。そこで本研究は $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の非ゼロの電気磁気テンソルを調べるために電気分極の磁場依存性と磁化の電場依存性を測定した。

目的 II : Co サイト Fe 全置換した $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ 試料における磁気特性・誘電特性

$\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ は酸素が入りやすく、Fe の析出も起きやすいため作製が困難であったが、仮焼を Ar 雰囲気で行い、真空封管法を用いて本焼を行うことで多結晶試料を作製するに成功した。本研究では、 $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ 多結晶の磁化の温度依存性、磁場依存性と誘電率の温度依存性、磁場依存性と電気分極の変化の温度依存性、磁場依存性を測定することで磁気特性・誘電特性を調べた。

第3章 実験方法

3.1 結晶試料作製

3.1.1 CaBaCo₄O₇ 単結晶作製方法

① 秤量及び混合

本研究に使用した CaBaCo₄O₇ 単結晶は以下の方法で作製した。初めに出発物質である CaCO₃, BaCO₃, Co₃O₄ を目的の組成比となるように電子天秤を用いて秤量し、メノウ乳鉢に移し、エタノールを使用した湿式混合法を行った。原料粉末を十分に混合し、エタノールを蒸発させたあと混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2回行った。その後乾式混合を行い出来た試料をゴム風船に均一になるように詰めた。まっすぐな棒にするためにゴム風船を紙で巻き、油圧プレス機を用いて約 1000 kgf/cm² 程度の圧力をかけ、直径約 6 mm、長さ約 80 mm の棒状に加工形成した。加工形成した試料を本焼し、焼結棒を得た。尚仮焼・本焼の際に使用したシーケンスは図 3.1(a)(b)に示した。

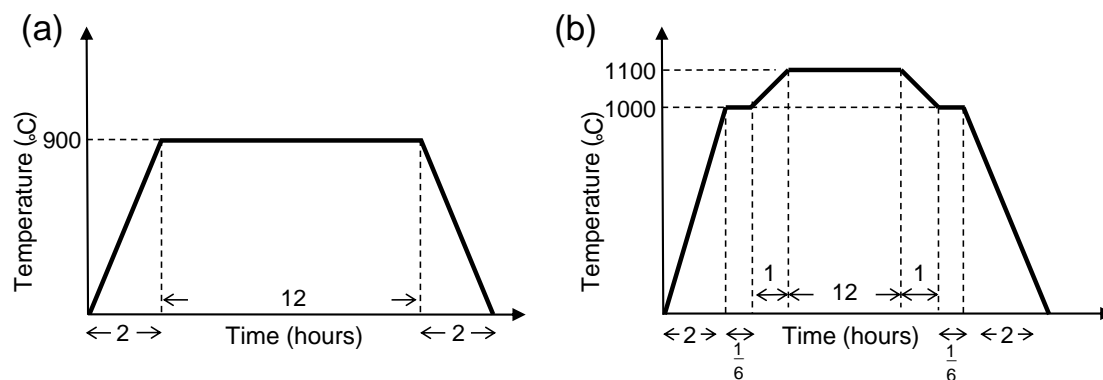


図 3.1: CaBaCo₄O₇ の仮焼(a)、本焼(b)のシーケンスの例。

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の赤外線加熱単結晶製造装置(SC-M15HD)を使用した。ここでは構成及び原理について簡単に説明する。本装置の本体の主要部分は熱源であるハロゲンランプ、ハロゲンランプからの赤外線を反射させる回転楕円面鏡、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熔融帯が形成される。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熔融帯の位置が変化し、焦点からずれた部分が冷えることにより結晶化する。この時上下の主軸は熔融帯を安定に保つため、及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、単結晶成長は密閉した石英管内で行うため、結晶成長の雰囲気制御が可能である [16]。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、熔融体が不安定である。しかし、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は圧縮空気圧 3.5 atm の雰囲気下で主軸の移動速度を 0.75 mm/h、回転速度 10 rpm と条件を整えることで単結晶試料を作製した。

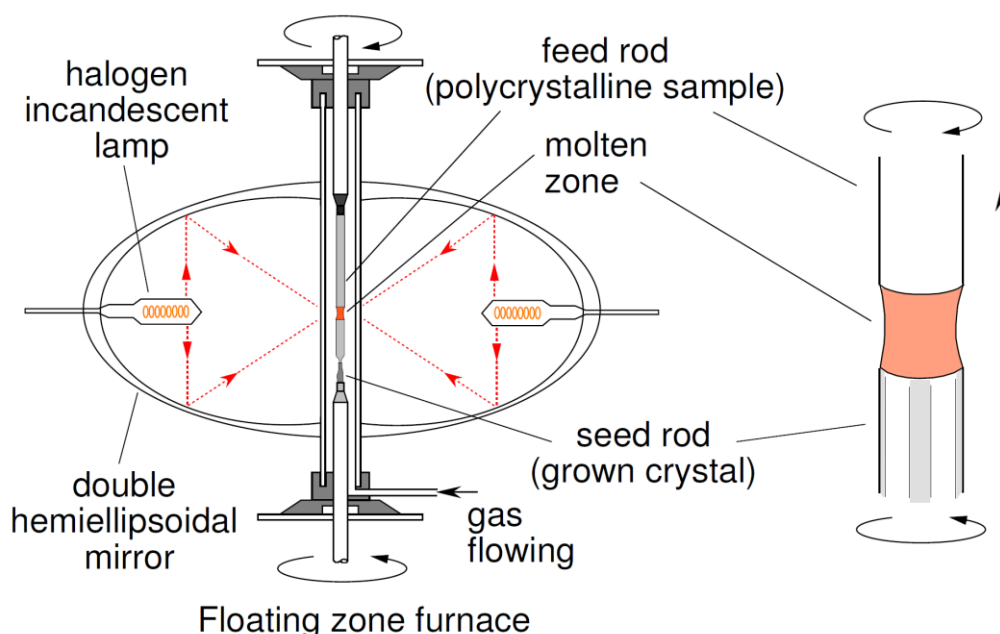


図 3.2: Floating Zone 炉の概念図[16]。

3.1.2 $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ 多結晶試料作製方法

本研究に使用した $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ 多結晶は酸素が入りやすく、Fe の析出も起きやすいため、仮焼を Ar 雰囲気で行い、本焼は真空封管法を用いて作製した。以下に詳細な作製方法を示す。初めに出発物質である CaCO_3 , BaCO_3 , FeO , Fe_2O_3 を目的の組成比となるように電子天秤を用いて秤量し、メノウ乳鉢に移し、エタノールを使用した湿式混合法を行った。原料粉末を十分に混合し、エタノールを蒸発させたあと混合した粉末をアルミナ製のろつばに移し、Ar 雰囲気中で仮焼を 1 回行った。その後乾式混合を行い出来た試料をゴム風船に均一になるように詰めた。圧粉金型を用いて直径約 5.5 mm のペレット状に成形した。

焼成は真空封管法を用い、酸素量の制御を行った。真空封管法には石英管とアルミナ管を使用した。アルミナ管を用いたのは、試料が石英管と接触した状態で焼成されることで、試料と石英管が反応する事を避けるためである(図 3.3)。

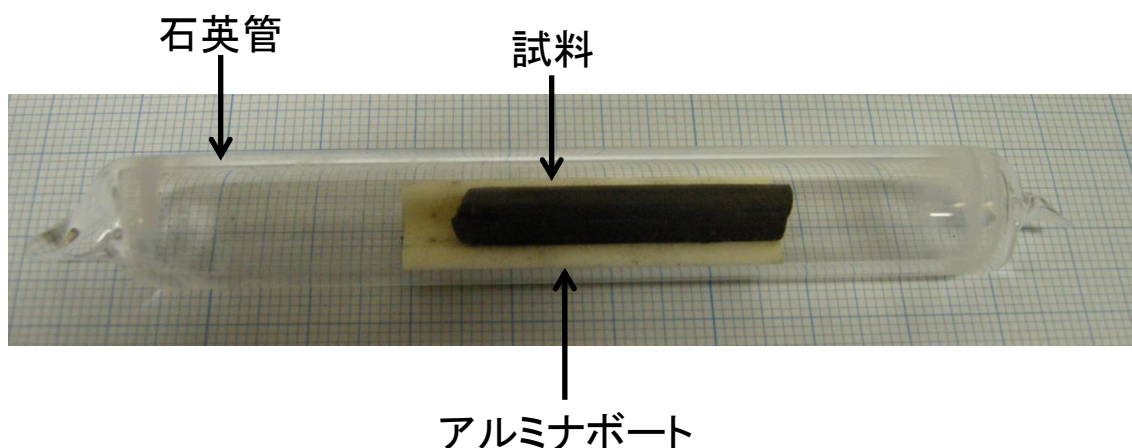
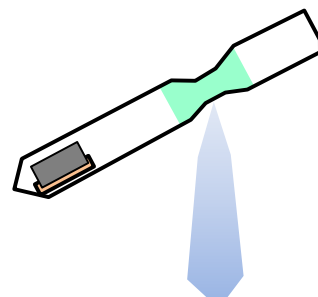
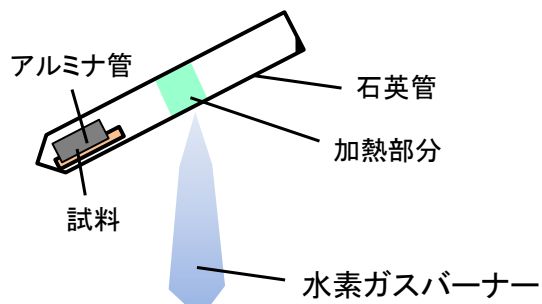


図 3.3: 石英管と試料。

試料をアルミナボートに入れ石英管に封入した後、石英管を水素ガスバーナーを用いて変形させ、内部を真空にした。手順については以下の通りである(図 3.4)。試料の入った石英管の中心部分を、まわしながら熱して左右に引っ張ることで、管を細くする。そして試料の入った石英管の口に真空グリスを塗り、真空ポンプにつなげたゴムチューブに挿入する。真空に引きながら石英管の全体を炙り、水分やエタノールなどの不純物を取り除く。この際にエタノールなどの不純物が残っていると、石英管を熱したときに石英管と反応し、管が黒くなり、反応し続けるために管内を真空にできなくなる。さらに、最悪の場合、高温で焼成させた時に石英管が破裂する恐れがあるので念入りに行う。1時間程度、真空に引いた後、先ほど細くした所を熱し、真空を保ちつつ石英管を溶かし切り、封じる。石英管内が真空に保てていないと組成比の変化や、破裂の危険があるので、真空の確認のため石英管の壁面を熱する。もし、管内が真空であれば、熱した部分が大気圧によって内側に凹むので、真空状態であることを確認できる。真空封管した石英管は電気炉を用いて焼成した。焼成したのち $\text{Ar} + \text{H}_2(4\%)$ で還元を行った。基本的な仮焼、本焼、アニールの温度シーケンスを図 3.5 に示す。

① 石英管を扱いやすくするために先端に石英管を付ける

② 石英管を熱して伸ばし管を細くする



③ 真空ポンプで真空に引きながら管を封じる

④ 管内が真空状態になっているか壁面を熱し、凹むかを確認

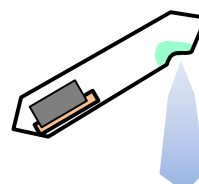
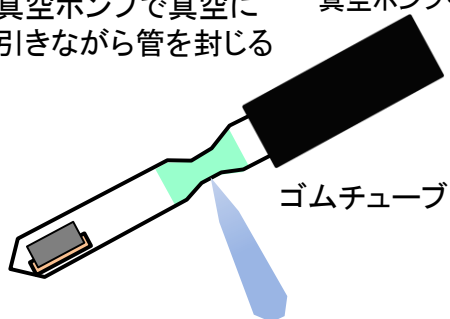


図 3.4: 石英管を使用した真空封管法の手順。

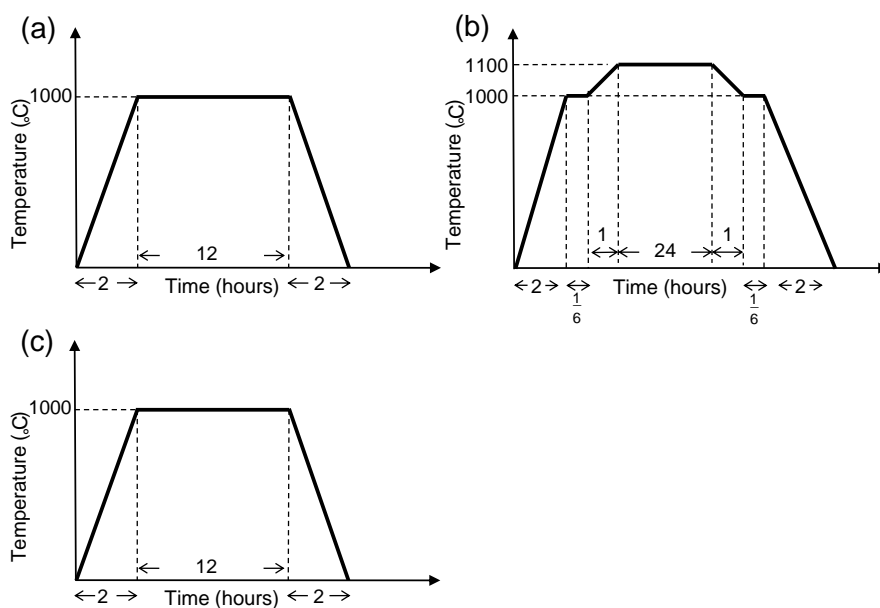


図 3.5: $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ の仮焼(a)、本焼(b)、アニール(c)のシーケンスの例。

3.2 結晶構造解析[16]

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、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、 n は整数とすると、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 リングをみることができる。今回の粉末 X 線回折実験では図 3.6(b)の様に検出器を円周状に沿って走査することにより、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。

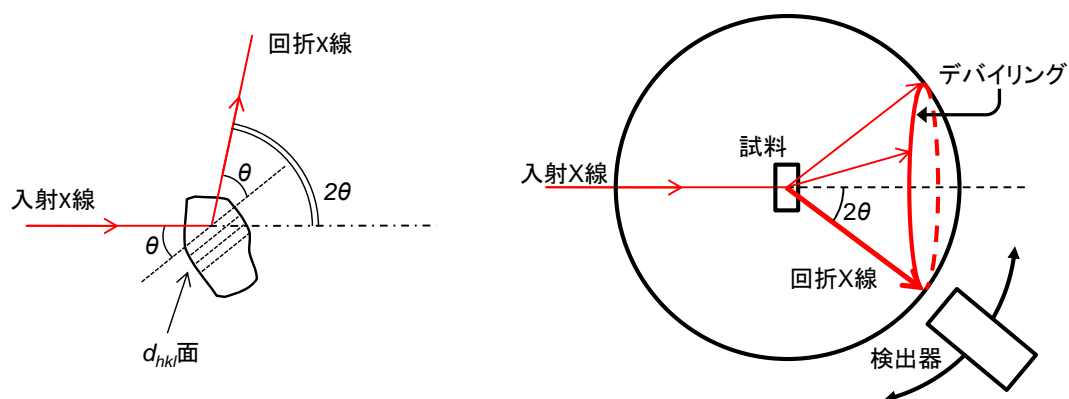


図 3.6: 単一の結晶面 d_{hkl} による X 線回折(a)と粉末 X 線回折実験の基本原理(b)。

粉末 X 線回折装置の概念図を図 3.7 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 40 mA、電圧 40 kV 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 $0.02^\circ(2\theta)$ で $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ の範囲で得た。

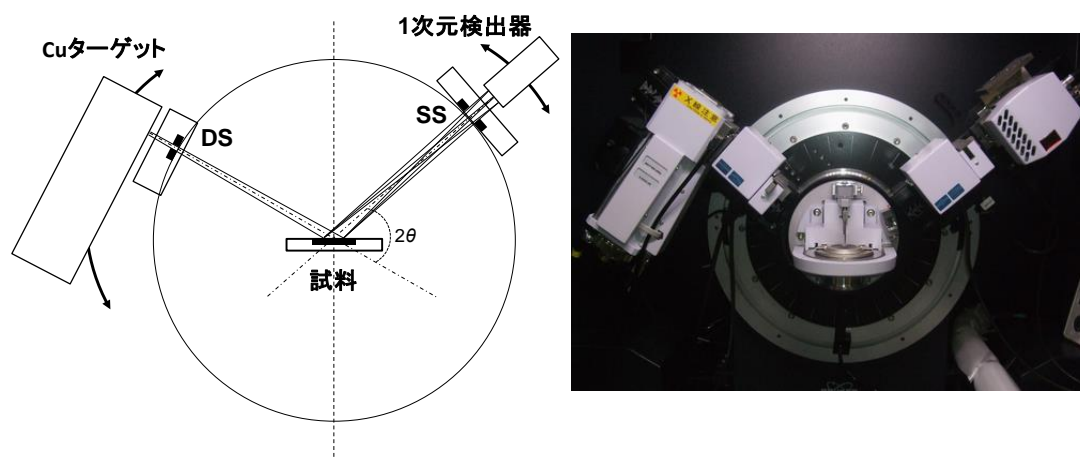


図 3.7: 粉末 X 線回折装置の概念図(左)と写真(右)。

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: $2\theta_i$)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。

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

(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 $y_b(2\theta)$ の和

$$I_{\text{obs}}(2\theta) = I_{\text{obs}}(\theta_{\text{obs}}) I(\theta_{\text{obs}}) I(\theta_{\text{obs}}) \sum_K m_K |F(hkl)|^2 I(\theta_{\text{obs}}) I(\Delta 2\theta_{\text{obs}}) + I_{\text{bg}}(2\theta_{\text{obs}}) \quad (3.2)$$

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、 $F(hkl)$ 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。

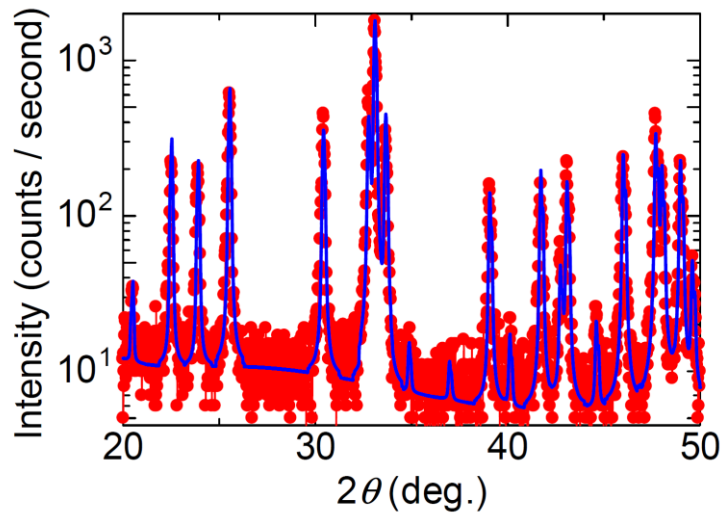


図 3.8: CaBaCo₄O₇ 単結晶における Rietveld 法によって求めた理論曲線 (青線) と実測による粉末 X 線回折強度パターン (赤丸) の比較。

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[31]としては以下に示す信頼度因子が用いられる。

$$R_p = \left[\frac{\sum w_i |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|^2}{\sum w_i I_{\text{calc}}^2} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} = \left[\frac{\sum \Delta_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

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 Topas を使用した。

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。

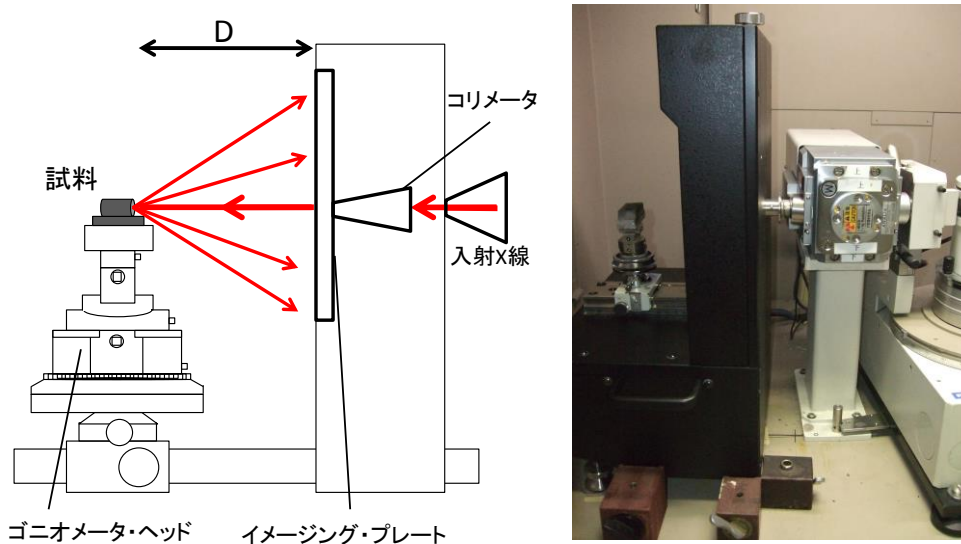


図 3.9: Laue 写真の測定配置(左)、イメージングプレート及びゴニオメータの写真(右)。

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。

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 30 mA、管電圧 30 kV、照射時間 2~4 分の条件で行った。図 3.10 では Laue 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。

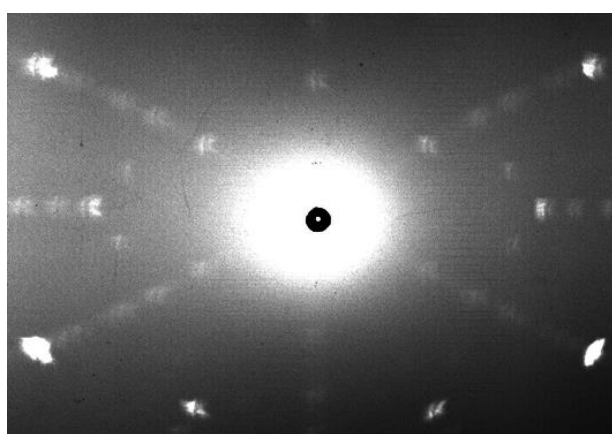


図 3.10: CaBaCo₄O₇ 結晶背面反射 Laue 写真。
入射ビームは[001]に平行。

3.2.4 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。ロッキングカーブ測定法の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

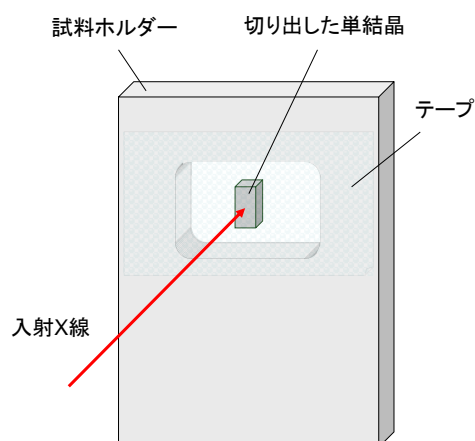


図 3.11: 試料の固定方法。

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、いわゆるロックン
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 3.11)。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、ロックンカーブ測定法(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 40 mA、
管電圧 40 kV、ステップスキャン方式(ステップ幅 $0.02^\circ(2\theta)$)、計数時間 1 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 2
 θ 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 [16]

ここでは、本研究で行った物性測定 (交流複素誘電率測定、焦電流測定、磁化測定、高
磁場中測定、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。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

$$\epsilon^* = \epsilon_0 \epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.6)$$

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

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon' \epsilon'' \quad (3.7)$$

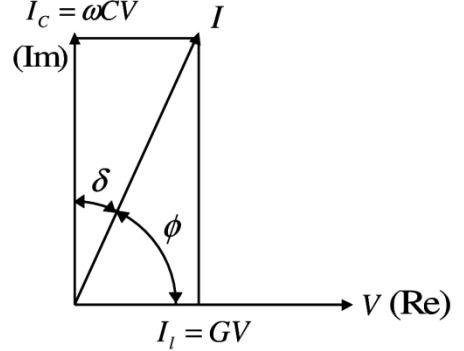
を印加すると、印加電圧に対して 90°位相の進んだ充電電流

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = \omega Q \sin \omega t = \omega C V \cos \omega t \quad (3.8)$$

が流れる。ここで Q は電荷を表す。損失電流 I_l は

$$I_l = GV \quad (3.9)$$

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 3.12 のようになる。



すなわち、このコンデンサーに流れる全電流は、充電電流と損失電流の和は

$$I = I_c + I_l = (i\omega C + G)V \quad (3.10)$$

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 3.13 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

$$C = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} C_0 = \epsilon' \epsilon_0 C_0 \quad (3.11)$$

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

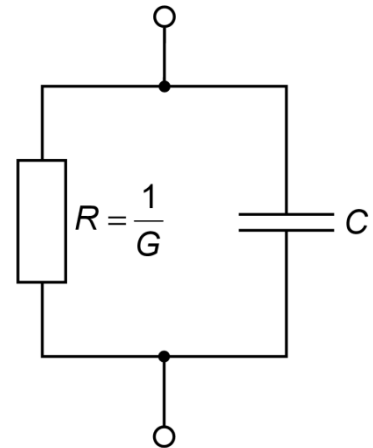


図 3.13: 等価回路[16]。

$$\tan \delta = \frac{|I_l|}{|I_c|} = \frac{G}{\omega C} \quad (3.12)$$

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 (3.10) で表される全電流 I は式 (3.11) と式 (3.12) を用いて、

$$I = (i\omega \epsilon' \epsilon_0 + \epsilon'' \epsilon_0 \tan \delta) \epsilon_0 V \quad (3.13)$$

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

$$\epsilon_r^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.14)$$

と定義される。また、

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.15)$$

とおくと、式 (3.13) は、式 (3.6), 式 (3.14), 式 (3.15) から

$$V = (i\epsilon'\epsilon_0 + \epsilon''\epsilon_0 \tan \delta) V_0 = (i\epsilon'\epsilon_0 + \epsilon''\epsilon_0) V_0 = i\epsilon''\epsilon_0 V_0 \quad (3.16)$$

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

$$\epsilon'_r = \frac{C}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \quad (3.17)$$

$$\epsilon''_r = \frac{G}{\omega\epsilon_0} = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} \quad (3.18)$$

を実験から求めた。今後、複素誘電率の実部 ϵ' を真空の誘電率 ϵ_0 で割った無次元量の比誘電率 ϵ'_r のことを誘電率 ϵ と記述することにする。次に、測定方法について述べる。複素誘電率測定に用いる試料は、厚さ 0.5 mm 程度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 CaBaM_4O_7 ($M = \text{Co}, \text{Fe}$) 試料の測定には、昇降温レート $\pm 2 \text{ K/min}$ で温度範囲 5 ~ 100 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 焦電流測定

試料の自発電気分極の測定には、強誘電体が持つ焦電性を利用した。定常状態では、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、インサートを JMT 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 ~ 100 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、LakeShore 社製 340 Temperature Controller で制御した。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 Q 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印加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 以下に下げた後（本研究では 5 K まで下げた）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（30 分程度）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。

$$i_p = \frac{dQ}{dt} = A \frac{dP_s}{dt} \quad (3.19)$$

$$= A \frac{dP_s}{dT} \frac{dT}{dt}$$

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(3.19)から次のように導くことができる。

$$P_s = \frac{1}{A} \int i_p \frac{1}{dT/dt} dt \quad (3.20)$$

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 3.14 に示す。

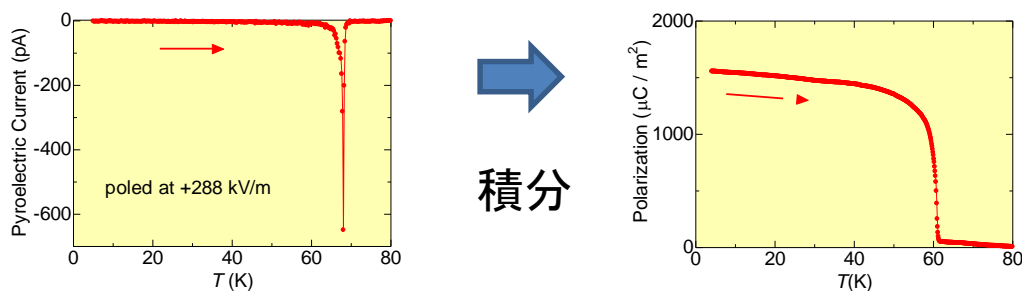


図 3.14: 焦電流の温度依存性の実験結果(左)から積分して見積もった自発電気分極の温度依存性(右)($\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 単結晶の自発電気分極)。

焦電流測定に用いる試料は、誘電率測定のとときに用いたものと同じものを使用した。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。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±4 K/min で温度範囲 5 ~ 100 K、ポーリング電場約 0 ~ 300 kV/m の条件下で測定を行った。なお、本研究で着目した CaBaCo₄O₇は、図 2.14 を見ても分かるようにポーリング電場に依らないことが分かる。また、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(60 K) 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。

3.3.3 磁化測定

磁化測定には、Quantum Design 社製 PPMS(Physical Property Measurement System)- 9T の振動試料型磁化測定(VSM(Vibrating Sample Magnetometer))オプションを使用した。その原理について記述する。本研究で使用した磁化測定装置は、電磁誘導を測定原理に使用しており、ピックアップコイルの中で試料を動かし、そのときに生じた微小な電圧の変化を検出し、磁化の大きさを見積もる。図 3.17(a)に測定原理の模式図を示す。コイルの中で磁性体が動くことによりコイルを貫く磁束 Φ が時間的に変化する。このときコイルに発生する誘導起電力 V の変化は $V=-d\Phi/dt$ と表すことができる。試料をコイルの中で走査軸 x に沿って動かした場合、コイルに誘導される電圧の変化は図 3.17(a)のようになる。この微弱な電圧変化を検出し、試料の位置の関数として求めることにより、試料の磁化の値を求めることができる。本研究では、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 2~300 K とした。

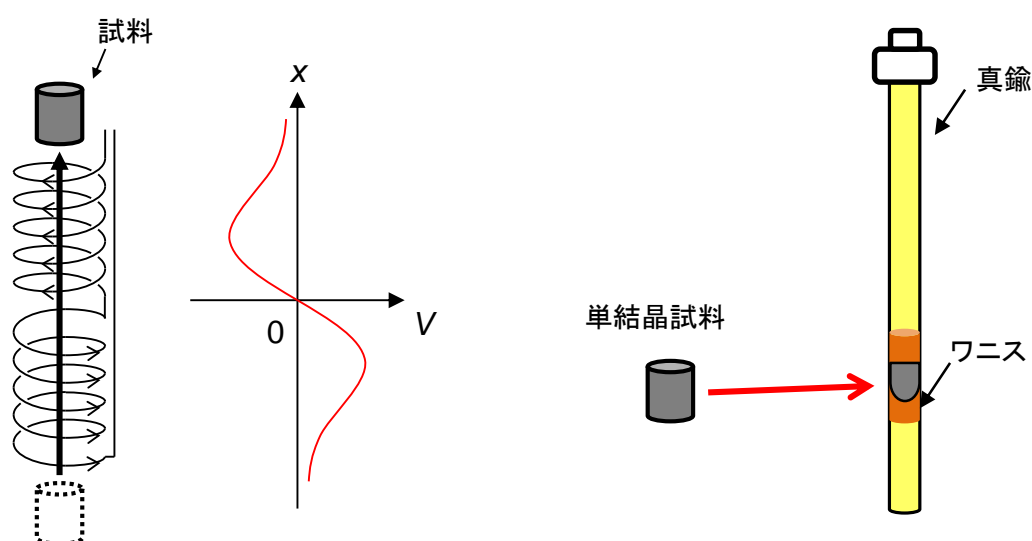


図 3.15: 磁化測定の原理(左)、磁化測定用の試料の準備(右)。

3.3.4 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。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。

$$C_{\text{Total}} \frac{dT(t)}{dt} = -K_W(T(t) - T_b) + P(t) \quad (3.21)$$

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、 $T(t)$ は時間 t に依存した測定試料とプラットフォームの温度、 T_b は時間 t に依存しない熱浴の温度、 $P(t)$ 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。

$$T(t) - T_b = T_0 \exp\left(\frac{-t}{C_{\text{Total}}/K_W}\right) \quad (3.22)$$

ここで T_0 は、ヒーターを切ったとき ($t=0$) の試料 (+プラットフォーム) と熱浴との温度差 ($T(t=0) - T_b$) 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。

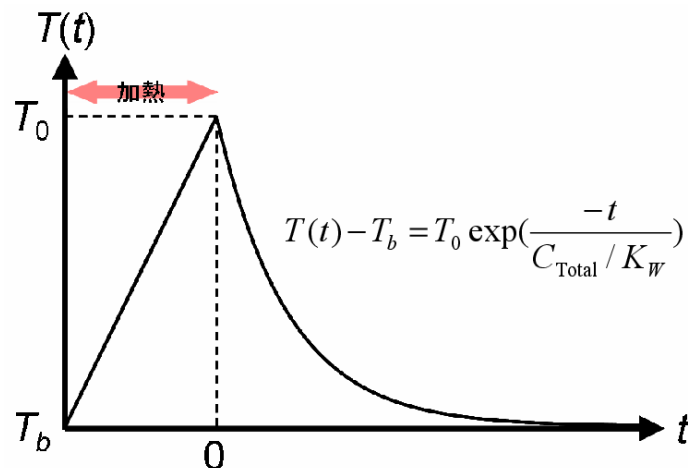


図 3.16: 緩和法による比熱測定の様式図[16]。

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 3.16 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 N グリスを使用した。はじめにバックグラウンドとして、アピエゾン N 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 10^{-5} Torr 以下の状態にしておく。本研究には、 $2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ (10 mg) 程度の大きさの試料を用いた。

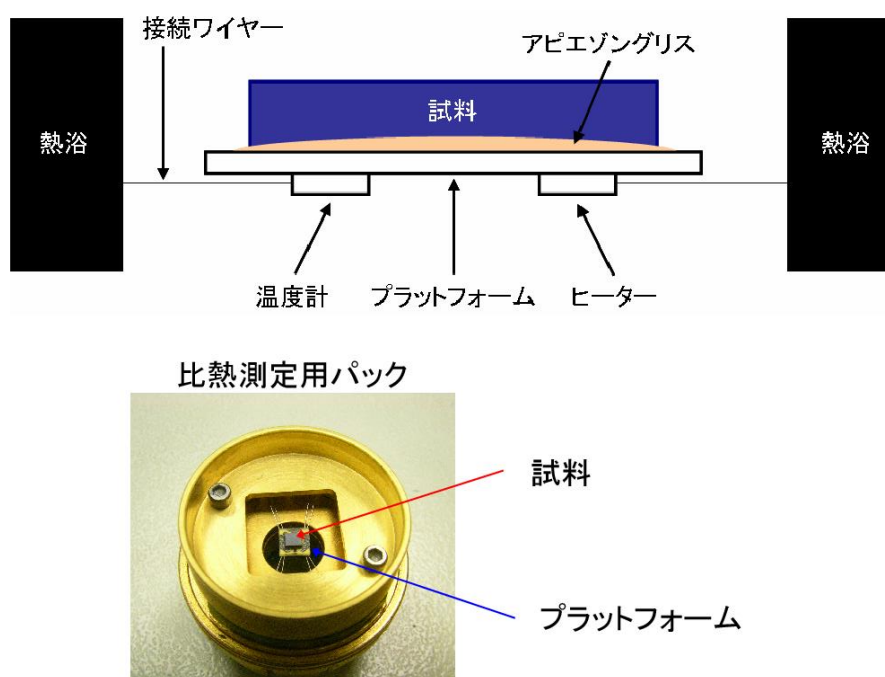


図 3.17: 比熱測定用パックの模式図とパックの写真。

3.3.5 MPMS 測定

電場ポーリングを制御しての磁化測定には、上智大学固体物理研究室の装置である Quantum Design 社製 MPMS (Magnetic Property Measurement System) をお借りして測定を行った。これは装置上部に電圧導入端子を増設し、真空状態を保ったままで試料に電圧を印加できるように改良された装置である。SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) 磁束計内部にキャパシタ状に加工した単結晶試料を非磁性ストロ

一に入れて測定を行っている。また電極を付加したことによる磁化の上昇を抑えるために、配線には直径 20 マイクロメートルの金線を用いて、金ペーストも極力少なくなるように工夫して測定を行っている。ここでは、その原理について示す。MPMS(Magnetic Property Measurement System)はジョセフソン効果を応用した SQUID(超伝導量子干渉素子)による磁化測定装置である。試料の磁気モーメントを \vec{m} 、試料からの位置を \vec{r} とすると、 \vec{m} による磁場 \vec{B}_s は以下のように表せる。

$$\vec{B}_s = \frac{1}{4\pi} \left(-\frac{\vec{m}}{r^3} + \frac{3(\vec{m} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} \right) \quad (3.23)$$

磁場検出用のコイルの面積 S 、面の法線ベクトルを \vec{n} とすると、 \vec{m} の変化による磁場の変化によって以下の誘導起電力 V が生まれる。

$$V = -\frac{d}{dt} \frac{\mu_0 (\vec{m} \cdot \vec{n})}{4\pi r^2} \quad (3.24)$$

V を時間積分することで磁化の大きさ M が求められる。

$$\mu_0 M = -\frac{1}{4\pi} \int_0^t V dt \quad (3.25)$$

MPMS では超伝導磁石による磁場の中で試料を移動させることで \vec{m} を変化させ、磁束の変化を非常に敏感な SQUID によって測定している。

第 4 章 CaBaCo₄O₇ の電気磁気特性

本章では CaBaCo₄O₇ における点群、磁気点群と電気磁気テンソルの関係に着目し、磁化の電場依存性と電気分極の磁場依存性の測定から電気磁気テンソルを求めた。

4.1 CaBaCo₄O₇ 単結晶における磁化の電場依存性

第2章でも述べたが、CaBaCo₄O₇の磁気点群は $m'm2'$ であり、このことから電気磁気テンソルのなかで α_{32} , α_{23} が非ゼロと予測されている[27]。本節4.1では磁化の電場依存性から算出した ${}^E\alpha_{32}$, ${}^E\alpha_{23}$ を報告する。なお、磁化の電場依存性から算出した α を ${}^E\alpha$ 、電気分極の変化の磁場依存性から算出された α を ${}^H\alpha$ と表記する。

4.1.1 磁化の電場依存性($M_{\perp c}$, $E//c$)

図4.1にCaBaCo₄O₇の c 軸方向に電場 E_c を印加し、それに垂直な ab 面内の磁化 $M_{\perp c}$ を測定した結果を示す。なお今回の測定に使った試料は c 軸のみ切り出してあるため、 a 軸・ b 軸は同定されていない。ポーリング電場は -2.0 MV/m、磁化を測定している方向と同じ方向に磁場を 0.1 T 印加して測定を行った。フェリ磁性転移温度 ($T_c = 64.1$ K) から離れている 40 K と 70 K では電場を印加しても磁化はほとんど変化しなかったが、フェリ磁性転移点直下の 60.0 K ~ 61.2 K で電場の絶対値が大きくなるにつれて磁化が減少する振る舞いが観測された。一般的に試料の電気抵抗率が小さい場合、電場を印加した際にリーク電流が流れる。流れたリーク電流によってジュール熱が生じ、試料の温度が上昇したために磁化が減少したと仮説を立てた。仮説を検証するために以下の仮定から磁化の減少分を算出した。

仮定1: 熱は金線と He ガスからの散逸のみを考慮する。

仮定2: 測定時間は1点ごとに300秒とする。

仮定3: 比熱は各温度での実測値を用いることとする。

単位時間当たりのジュール熱の電場依存性を図4.2、 c 軸方向に垂直な磁化の実測値と上記仮定よりジュール熱を考慮して算出した磁化の計算値の電場依存性を図4.3に示す。定量的には外れている箇所もあるが、定性的にはある程度評価できた。 60 K ではジュール熱を考慮して算出した磁化と実測値が若干ずれる振る舞いを示した。これはフェリ磁性転移点近傍であるために微小な温度変化でも磁化の変化量が大きいためだと考えられる。

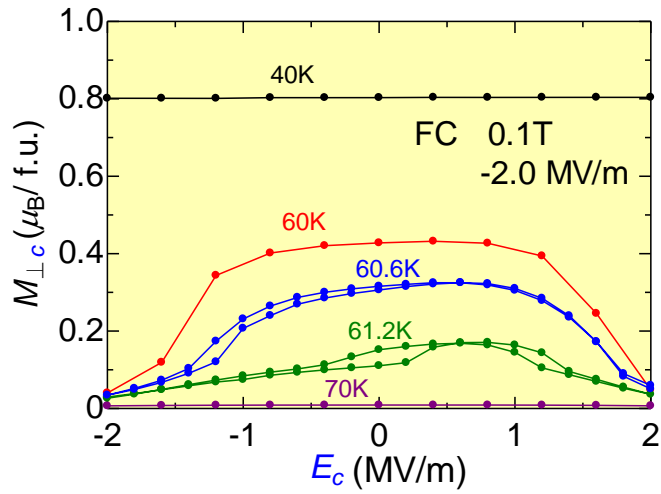


図 4.1: 各温度での $E//c$ における c 軸面内の磁化の電場依存性。

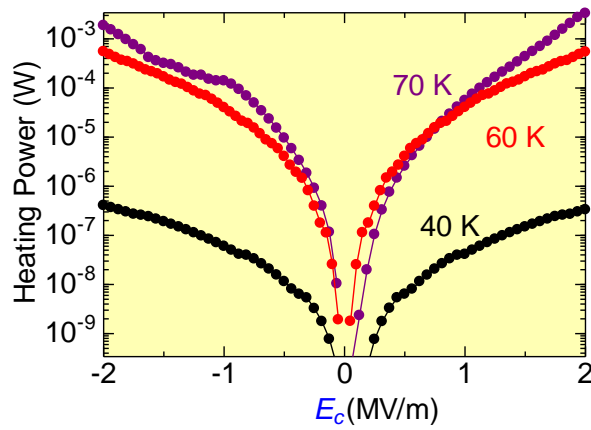


図 4.2: リーク電流から算出した単位時間当たりのジュール熱の電場依存性。

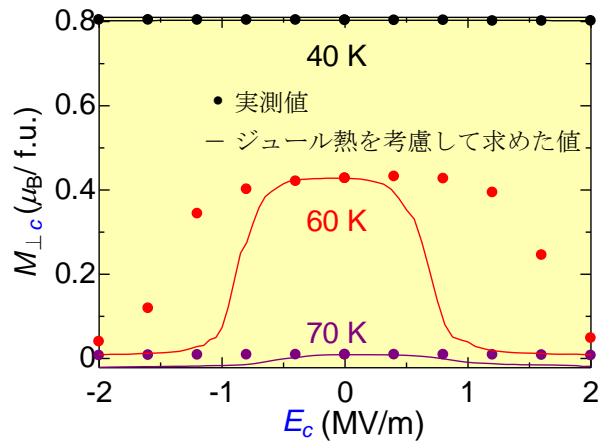


図 4.3: c 軸に垂直な磁化の実測値とジュール熱から算出した磁化の計算値の電場依存性。

4.1.2 磁化の電場依存性($M//b, E//c$)

図 4.4 に新たに作製した $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 結晶の c 軸方向に電場 E_c を印加した際の b 軸方向の磁化 M_b の電場依存性を示す。今回の測定で使用した新しい結晶試料は、電気抵抗率が高いためリーク電流を無視することができ、さらに a 軸, b 軸, c 軸が切り出されている試料を用いた。ポーリング電場は -2.0 MV/m、磁場を先ほどの測定では 1000 Oe だったのを 10 Oe に下げ、 b 軸方向に印加して測定を行った。フェリ磁性転移点 ($T_c = 64.0$ K) 直下の 63.0 K で電場の増加とともに磁化も増加していることが観測された。各温度で $M_b = {}^E\alpha_{32}E_c$ を用いて $+2.0$ MV/m \rightarrow -2.0 MV/m と -2.0 MV/m \rightarrow $+2.0$ MV/m それぞれの範囲で一次の最小二乗法でフィッティングを行い(図 4.5)、 ${}^E\alpha_{32}$ を求めた(図 4.6)。磁気点群から予想された通り、 63.0 K で 100 ± 30 ps/m 程度の ${}^E\alpha_{32}$ が観測された。エラーバーは $+2.0$ MV/m \rightarrow -2.0 MV/m と -2.0 MV/m \rightarrow $+2.0$ MV/m のフィッティングを行った際の最小値と最大値で定義した。

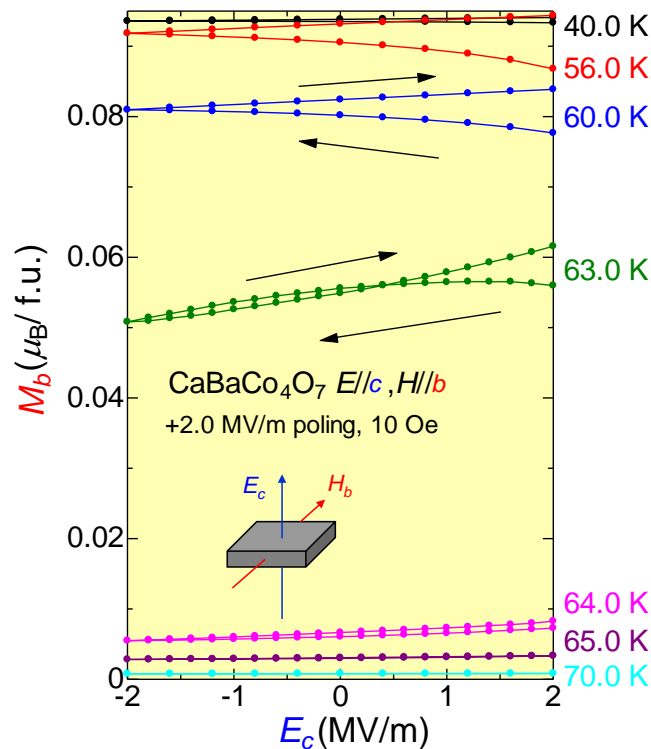


図 4.4: 各温度での $E//c$ における b 軸方向の磁化の電場依存性。矢印は電場のスキャン方向を示す。

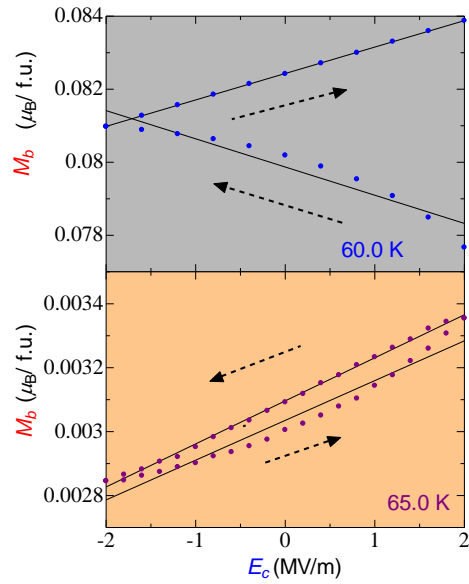


図 4.5: 各温度での $E//c$ における b 軸方向の磁化 M_b の電場依存性(拡大図)。直線は各温度の磁化の電場依存性を一次の最小二乗法でフィッティングしたもの。矢印の向きは電場のスキャン方向を示す。

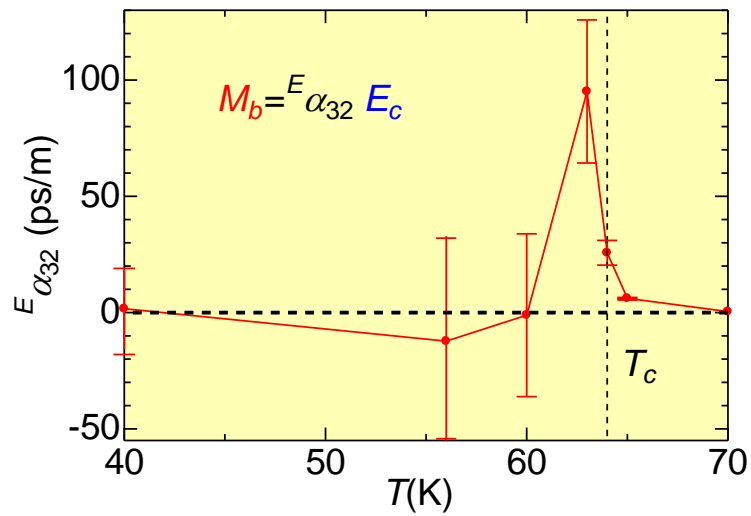


図 4.6: $E \alpha_{32}$ の温度依存性。縦方向の点線は試料の相転移温度 $T_c = 64.0$ K を示す。

4.1.3 磁化の電場依存性($M//c, E//b$)

4.1.2 では、 c 軸方向に電場 E_c を印加した際の b 軸方向の磁化 M_b を測定することで ($M_b = {}^E\alpha_{32}E_c$)、 ${}^E\alpha_{32}$ を求めた。4.1.3 では b 軸方向に電場 E_b を印加した際の c 軸方向の磁化 M_c を測定することで ($M_c = {}^E\alpha_{23}E_b$)、もう一方の非ゼロの項である ${}^E\alpha_{23}$ を求めた。図 4.7 に $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における b 軸方向に電場 E_b を印加した際の c 軸方向の磁化 M_c の電場依存性を示す。ポーリング電場及び磁場は前の測定 ($M//b, E//c$) 条件と一致させて測定を行った。その結果、電場 E_b を印加しても磁化 M_c の増加はほとんど観測されなかった。各温度で $M_c = {}^E\alpha_{23}E_b$ を用い、前回と同様にして (図 4.8)、 ${}^E\alpha_{23}$ を求めた (図 4.9)。磁気点群から ${}^E\alpha_{23}$ が非ゼロと予想されたが、ほとんどゼロとなった。 ${}^E\alpha_{32}$ と比較するために図 4.9 の縦軸の値は ${}^E\alpha_{32}$ の縦軸の値と同じにした。

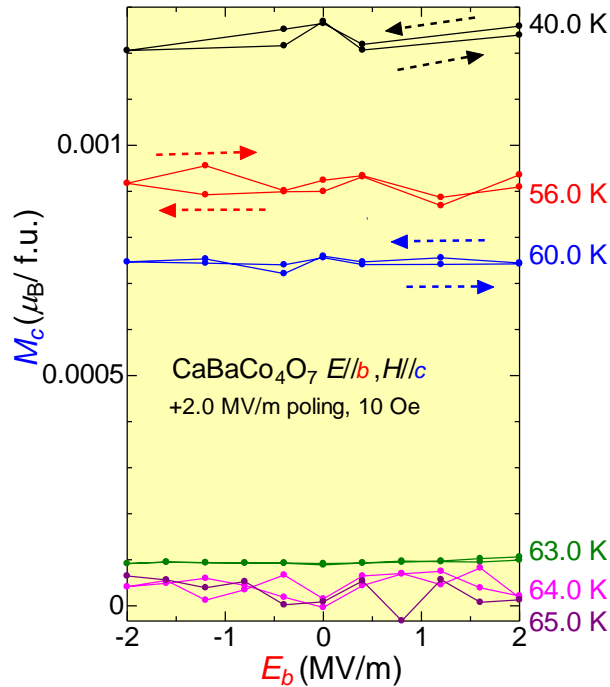


図 4.7: 各温度での $E//b$ における c 軸方向の磁化の電場依存性。矢印の向きは電場のスキャン方向を示す。

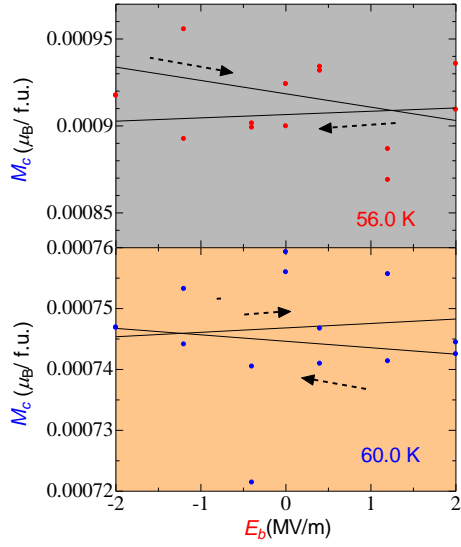


図 4.8: 各温度での $E//b$ における c 軸方向の磁化の電場依存性(拡大図)。

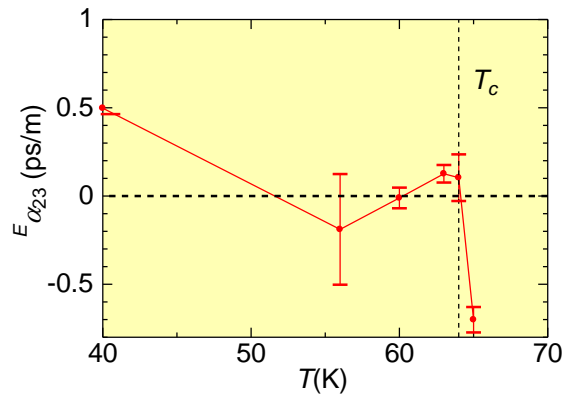


図 4.9: $E \alpha_{23}$ の温度依存性。

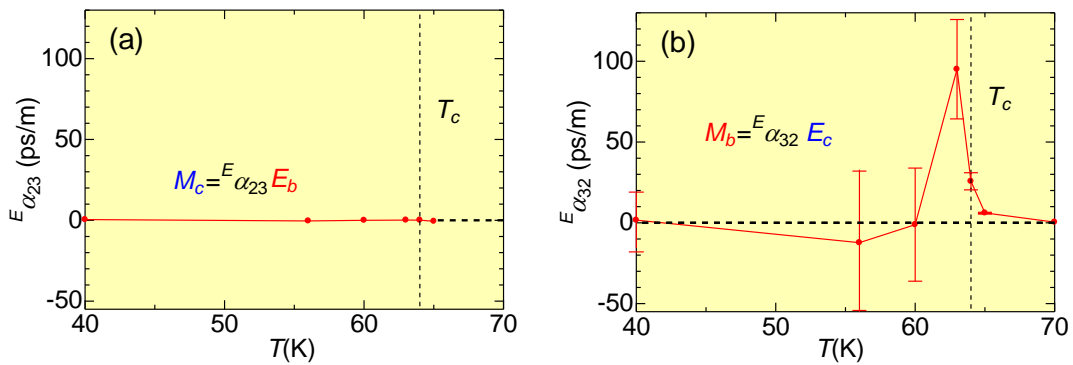


図 4.10: $E \alpha_{23}$ (a)および $E \alpha_{32}$ (b)の温度依存性(縦軸の値は同じになっている)。

4.1.4 磁化の電場依存性のまとめ

磁化の電場依存性($M \perp c, E // c$)

CaBaCo₄O₇の c 軸方向に電場 E_c を印加し、それに垂直な ab 面内の磁化 $M \perp c$ を測定した。40 K と 70 K では電場を印加しても磁化はほとんど変化しなかったが、フェリ磁性転移点直下で電場の絶対値が大きくなるにつれて磁化が減少した。電場を印加した際にリーク電流が流れ、流れたリーク電流によってジュール熱が生じ、試料の温度が上昇したために磁化が減少したと仮説を立てた。測定した実測値とジュール熱を考慮して求めた計算値の磁化の電場依存性を比較したところ、定量的には外れている箇所もあるが、定性的にはある程度評価できた。

磁化の電場依存性($M // b, E // c$)と磁化の電場依存性($M // c, E // b$)の比較

新たに単結晶を作製し、リーク電流(ジュール熱)を無視できる CaBaCo₄O₇ 結晶で c 軸方向に電場 E_c を印加した際の b 軸方向の磁化 M_b の電場依存性を測定し、 $M_b = {}^E\alpha_{32}E_c$ から ${}^E\alpha_{32}$ を求めた。フェリ磁性転移点($T_c = 64.0$ K)直下の 63.0 K で電場の増加とともに磁化も増加していることが観測され、同温度で 100 ± 30 ps/m 程度の ${}^E\alpha_{32}$ が観測された。

b 軸方向に電場 E_b を印加した際の c 軸方向の磁化 M_c を測定し、 $M_c = {}^E\alpha_{23}E_b$ からもう一方の非ゼロの項である ${}^E\alpha_{23}$ を求めた。磁気点群から ${}^E\alpha_{23}$ が非ゼロと予想されたが、ほとんどゼロとなった。

磁気点群から予想された通り ${}^E\alpha_{32}$ は観測されたが、 ${}^E\alpha_{23}$ は磁気点群の予想とは異なり、ほとんどゼロとなった。これは、図 4.11 の各温度、各軸方向の磁化の磁場依存性で示した通り、 b 軸が容易軸であり、 c 軸は困難軸であるために c 軸方向に電場を印加すると b 軸方向にスピンは傾き、 b 軸方向に電場を印加しても c 軸方向にスピンは傾かなかったと考えられる。

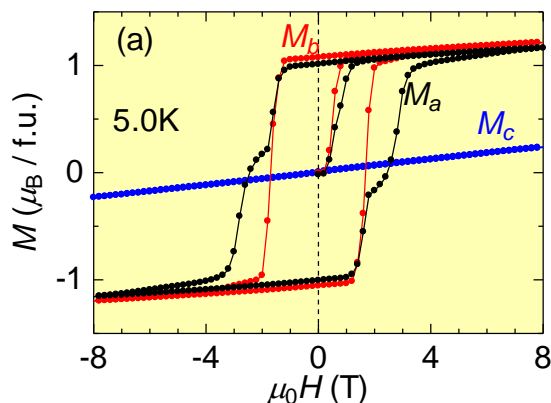


図 4.11 各温度、各軸方向の磁化の磁場依存性[17]。

4.2 CaBaCo₄O₇ 単結晶における電気分極の磁場依存性

前節では CaBaCo₄O₇ の磁気点群から非ゼロと予想されている 2 階の電気磁気テンソル ${}^E\alpha_{32}$ 、 ${}^E\alpha_{23}$ を磁化の電場依存性の測定結果から求めた。本節では CaBaCo₄O₇ の点群、磁気点群から非ゼロと予想されている 2 階の電気磁気テンソル ${}^H\alpha_{32}$ 、 ${}^H\alpha_{23}$ と 3 階の電気磁気テンソル β_{113} 、 β_{223} 、 β_{311} 、 β_{322} 、 β_{333} を電気分極の磁場依存性の測定から求めた結果について述べる。

4.2.1 ΔP_a の磁場依存性(β_{113})

このセクションでは、式 $\Delta P_a = 1/2 \beta_{113} H_a H_c$ を用いて β_{113} を求める。a 軸、c 軸方向に同時に磁場を印加しなければいけないので、a 軸方向と c 軸方向の間である [101] 方向に磁場を印加(それぞれ ca 軸方向の射影であるので $H_a H_c = 1/\sqrt{2} H_{[101]} \times 1/\sqrt{2} H_{[101]} = 1/2 H_{[101]}^2$) した際の a 軸方向電気分極の変化を測定し、式 $\Delta P_a = 1/4 \beta_{113} H_{[101]}^2$ から β_{113} を求める。図 4.12 に磁場を [101] 方向に印加した際の a 軸方向の電気分極の変化を示す。65.0 K において電気分極の変化は 8 T で最大値 200 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ となり、これは第 2 章の図 2.14 で示した電気分極の温度依存性で a 軸方向に電気分極 ΔP_a が立ち上がらないことと一致している。各温度で +3 T \rightarrow -3 T、-3 T \rightarrow +3 T のそれぞれ同じ磁場での電気分極の変化の平均をとり、式 $\Delta P_a = 1/4 \beta_{113} H_{[101]}^2$ を使い、+3 T \rightarrow 0 T、+2 T \rightarrow 0 T、+1 T \rightarrow 0 T、+0.5 T \rightarrow 0 T の範囲で最小二乗法を行い(図 4.13)、 β_{113} を求めた(図 4.14)。なお、 β_{113} は最小二乗法を行った際に相関係数が $r = 0.97$ 以上になったものを使用し、 β_{113} のエラーバーは各磁場範囲でフィッティングを行った時の β_{113} の最大値と最小値で定義した。 β_{113} の温度依存性から分かるように β_{113} は 63.0 K において最大 0.17(4) fs/A となった。

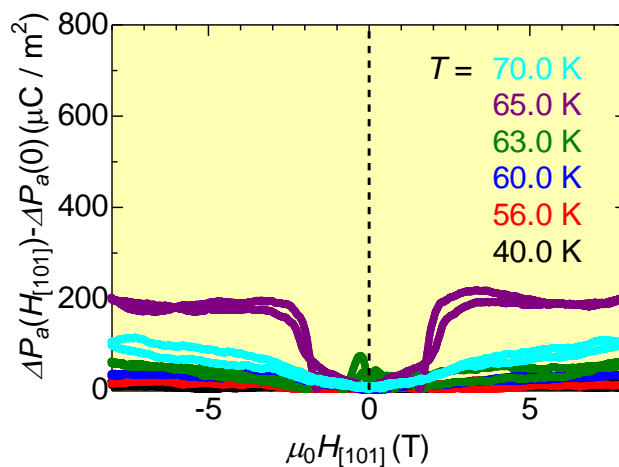


図 4.12: 各温度での $H//[101]$ における a 軸方向の電気分極 ΔP_a の磁場依存性。

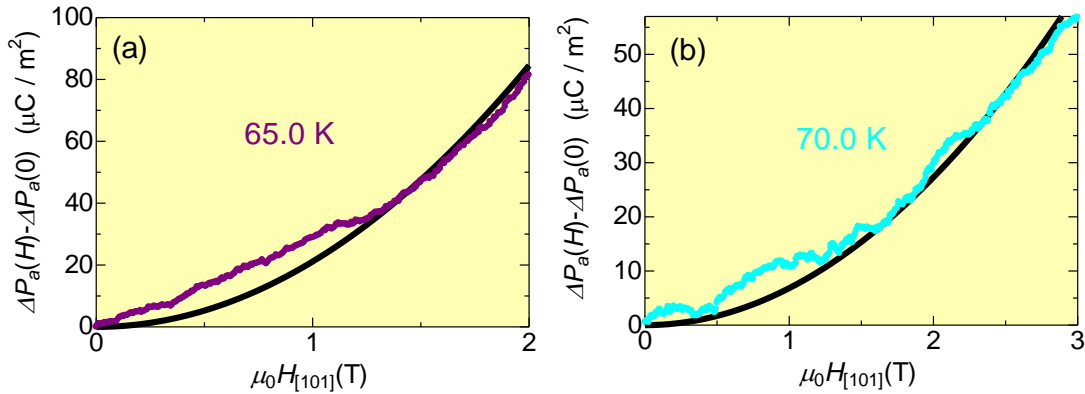


図 4.13: $H//[101]$ における a 軸方向の電気分極 ΔP_a のフィッティング。65.0 K(a)と 70.0 K(b)。

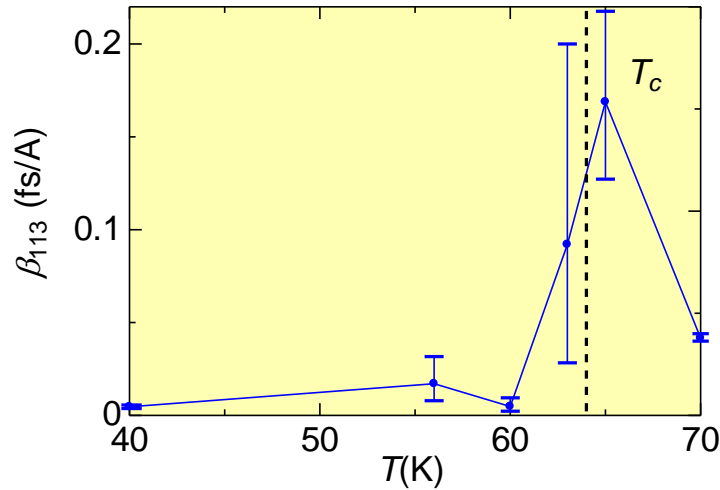


図 4.14: β_{113} の温度依存性。縦方向の点線は試料の相転移温度 $T_c = 64.0$ K を示す。

4.2.2 ΔP_b の磁場依存性 (${}^H\alpha_{23}, \beta_{223}$)

4.2.1 では $[101]$ 方向に磁場を印加した際の a 軸方向の電気分極の変化 ΔP_a を測定することで β_{113} を求めたが、このサブセクションでは、 $\Delta P_b = {}^H\alpha_{23}H_c + 1/2 \beta_{223} H_b H_c$ を用いて 2 階の電気磁気テンソル ${}^H\alpha_{23}$ と 3 階の電気磁気テンソル β_{223} を同時に求める。 ${}^H\alpha_{23}, \beta_{223}$ を求めるために 4.2.1 と同様にして $[011]$ 方向に磁場を印加した際の b 軸方向の電気分極の変化を測定し、式 $\Delta P_b = 1/\sqrt{2} {}^H\alpha_{23}H_{[011]} + 1/4 \beta_{223}H_{[011]}^2$ から ${}^H\alpha_{23}, \beta_{223}$ を求める。図 4.15 に磁場を $[011]$ 方向に印加した際の b 軸方向の電気分極の変化を示す。フェリ磁性転移温度以下では、磁気秩序(磁気点群)が支配的となるため磁場の 1 次関数のような形となり、フェリ磁性転移温度以上では結晶構造(点群)が支配的となるため磁場の 2 次関数のよう

な形となった。 $\Delta P_b = 1/\sqrt{2} {}^H\alpha_{23}H_{[011]} + 1/4 \beta_{223}H_{[011]}^2$ を用いて 4.2.1 で述べた方法と同様の方法でフィッティングを行い、 ${}^H\alpha_{23}$ 、 β_{223} を求めた(図 4.16)。 ${}^H\alpha_{23}$ は 63.0 K で 430(30) ps/m となり、 β_{223} は 65.0 K において 0.26(4) fs/A となった。 β_{223} の最大値は β_{113} とほとんど変わらなかった。

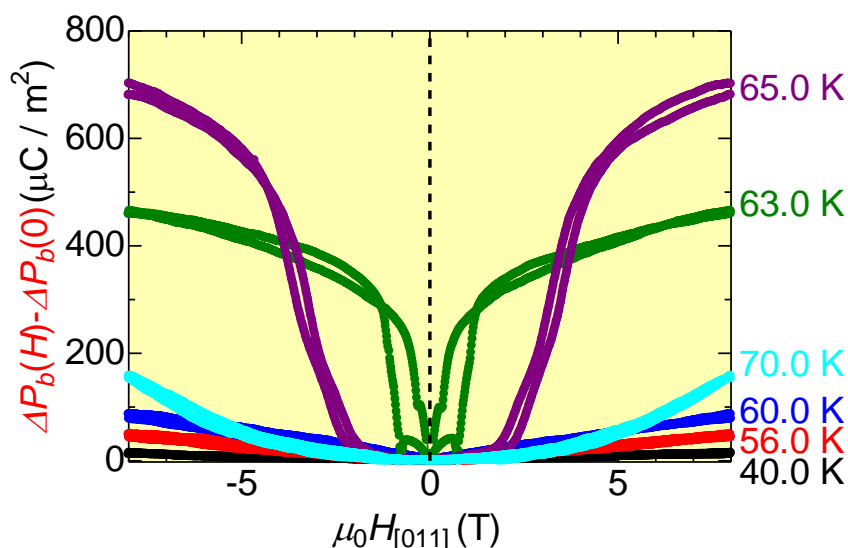


図 4.15: 各温度での $H//[011]$ における b 軸方向の電気分極 ΔP_b の磁場依存性。

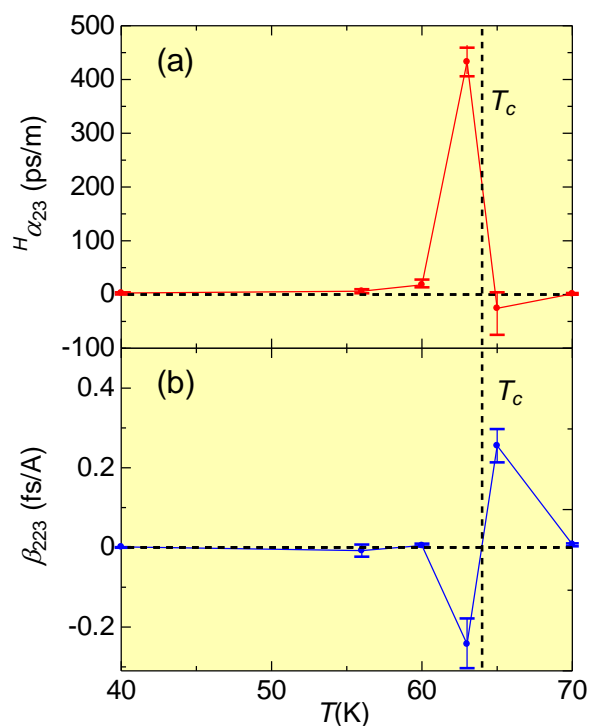


図 4.16: ${}^H\alpha_{23}$ の温度依存性(a)、 β_{223} の温度依存性(b)。縦方向の点線は試料の相転移温度 $T_c=64.0$ K を示す。

4.2.3 ΔP_c の磁場依存性

4.2.1 では $H_{[101]}$ 方向に磁場を印加したときの ΔP_a を測定することで β_{113} を求めた。4.2.2 では $H_{[011]}$ 方向に磁場を印加したときの ΔP_b を測定することで ${}^H\alpha_{23}$, β_{223} を求めた。

次の 4.2.3.1 では、 a 軸に磁場を印加した際の c 軸方向電気分極の変化 ΔP_c を測定することで式 $\Delta P_c = 1/2 \beta_{311} H_a H_a$ から β_{311} を求める。

4.2.3.2 では、 b 軸に磁場を印加した際の c 軸方向電気分極の変化 ΔP_c を測定することで式 $\Delta P_c = {}^H\alpha_{32} H_b + 1/2 \beta_{322} H_b^2$ から ${}^H\alpha_{32}$, β_{322} を同時に求める。

4.2.3.3 では、 c 軸に磁場を印加した際の c 軸方向電気分極の変化 ΔP_c を測定することで式 $\Delta P_c = 1/2 \beta_{333} H_c^2$ から β_{333} を求める。

4.2.3.1 ΔP_c の a 軸方向の磁場依存性 (β_{311})

図 4.17 に a 方向に磁場を印加した際の c 軸方向の電気分極の変化を示す。63.0 K において電気分極の変化は 8 T で最大値 $2000 \mu\text{C}/\text{m}^2$ となり、弱磁場で電気分極が大きく立ち上がった。また、65.0 K の電気分極の変化において変曲点が 2 回現れるような振る舞いが観測された。 $\Delta P_c = 1/2 \beta_{311} H_a^2$ 式を用いてフィッティングを行い、 β_{311} を求めた(図 4.18)。ただし、63.0 K のフィッティングは +3 T \rightarrow 0 T, +2 T \rightarrow 0 T, +1 T \rightarrow 0 T, +0.5 T \rightarrow 0 T の範囲では相関係数 r が $r = 0.97$ 以上にならなかったため、+0.1 T \rightarrow 0 T の範囲でフィッティングを行った。 β_{311} は 63.0 K において $148(3) \text{ fs}/\text{A}$ となり、 a 軸、 b 軸方向の電気分極から算出された β_{113} , β_{223} よりも大きくなった。

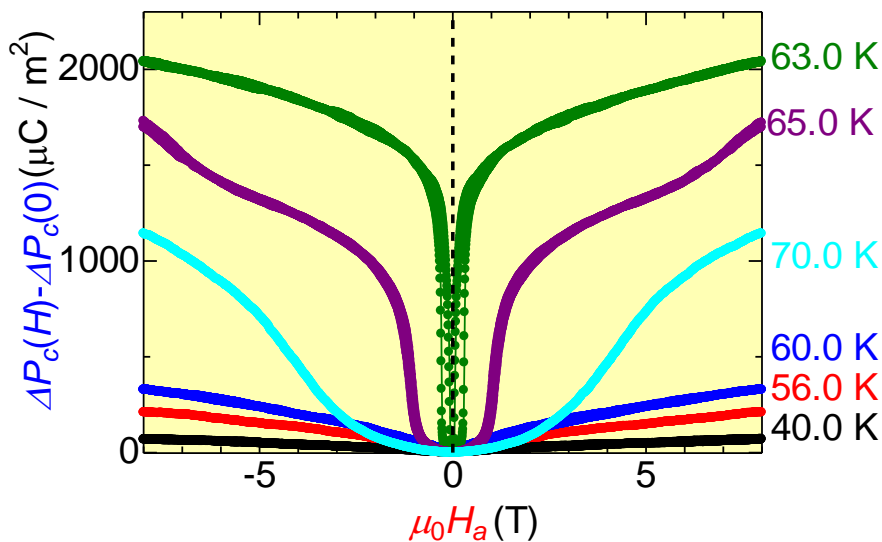


図 4.17: 各温度での $H//a$ における c 軸方向の電気分極 ΔP_c の磁場依存性。

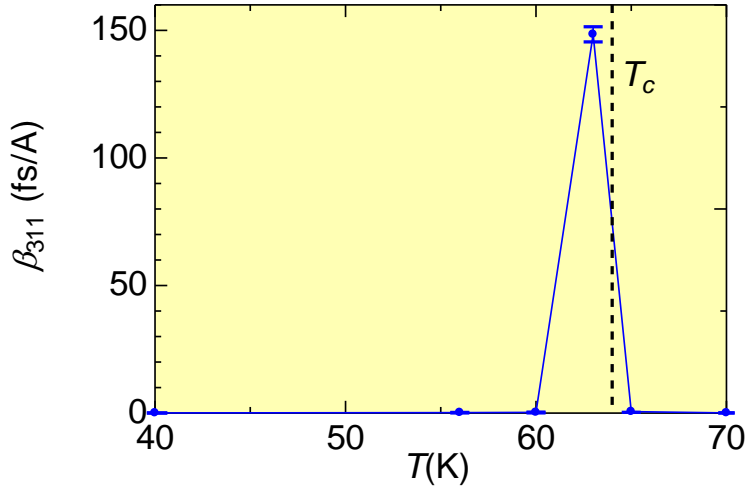


図 4.18: β_{311} の温度依存性。縦方向の点線は試料の相転移温度 $T_c=64.0$ K を示す。

CaBaCo ₄ O ₇	
3 階の電気磁気テンソル	数値(fs/A)
B_{113}	0.17(4) fs/A
B_{223}	0.26(4) fs/A
B_{311}	148(3) fs/A

表 4.1 $\beta_{113}, \beta_{223}, \beta_{311}$ 大きさの比較

4.2.3.2 ΔP_c の b 軸方向の磁場依存性($^H\alpha_{32}, \beta_{322}$)

図 4.19 に b 方向に磁場を印加した際の c 軸方向の電気分極の変化を示す。63.0 K において電気分極の変化は 8 T で最大値 4800 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ となり、弱磁場で電気分極が大きく立ち上がった。[011]方向に磁場を印加した際の b 軸方向の電気分極の変化と同様にフェリ磁性転移温度以下では、1 次関数のような形となり、フェリ磁性転移温度以上では 2 次関数のような形となった。 $\Delta P_c = ^H\alpha_{32}H_b + 1/2 \beta_{322}H_b^2$ を用いてフィッティングを行い、 $^H\alpha_{32}, \beta_{322}$ を求めた(図 4.20)。ただし、63.0 K のフィッティングは +0.1 T \rightarrow 0 T の範囲でフィッティングを行った。 $^H\alpha_{32}$ は 63.0 K において 2000(70) ps/m となり、 β_{322} は 63.0 K で 480(50) fs/A となった。

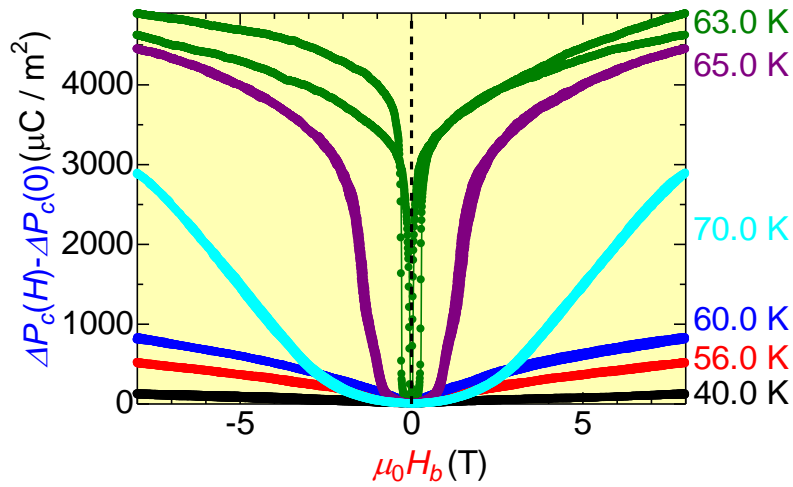


図 4.19: 各温度での $H//b$ における c 軸方向の電気分極 ΔP_c の磁場依存性。

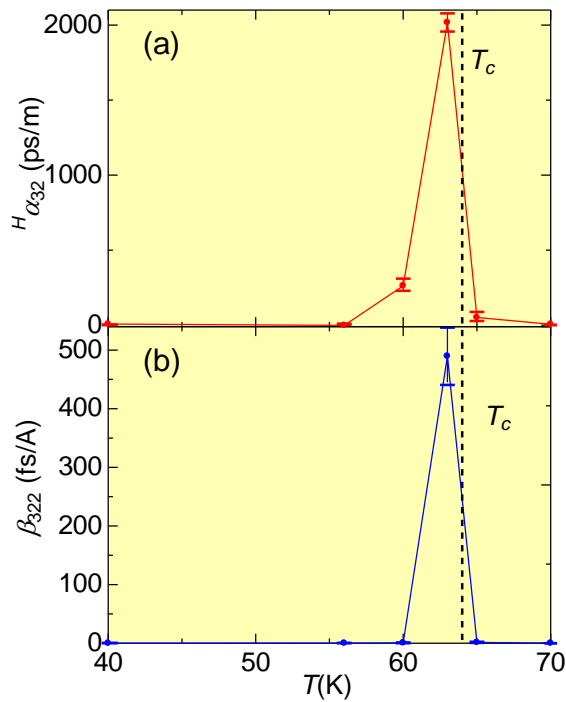


図 4.20: $^H\alpha_{32}$ の温度依存性(a)、 β_{322} の温度依存性(b)。縦方向の点線は試料の相転移温度 $T_c=64.0$ K を示す。

4.2.3.3 ΔP_c の c 軸方向の磁場依存性(β_{333})

図 4.21 に c 方向に磁場を印加した際の c 軸方向の電気分極の変化を示す。63.0 K で電気分極の変化は 8 T で最大値 $4000 \mu\text{C}/\text{m}^2$ となった。 b 方向に磁場を印加した際の c 軸方

向の電気分極と a 方向に磁場を印加した際の c 軸方向の電気分極の変化は 63.0 K の時に弱磁場で電気分極が大きく立ち上がったのに対し、 c 方向に磁場を印加した際の c 軸方向の電気分極の変化は 64.0 K において弱磁場で電気分極が大きく立ち上がった。 $\Delta P_c = 1/2 \beta_{333} H_c^2$ 式を用いて 4.2.1 で述べた方法と同様の方法でフィッティングを行い、 β_{333} を求めた(図 4.22)。 β_{333} はフェリ磁性転移温度の 64.0 K で 5.2(1.3) fs/A となり、 β_{333} は c 軸の電気分極の変化の中では最も小さくなった。

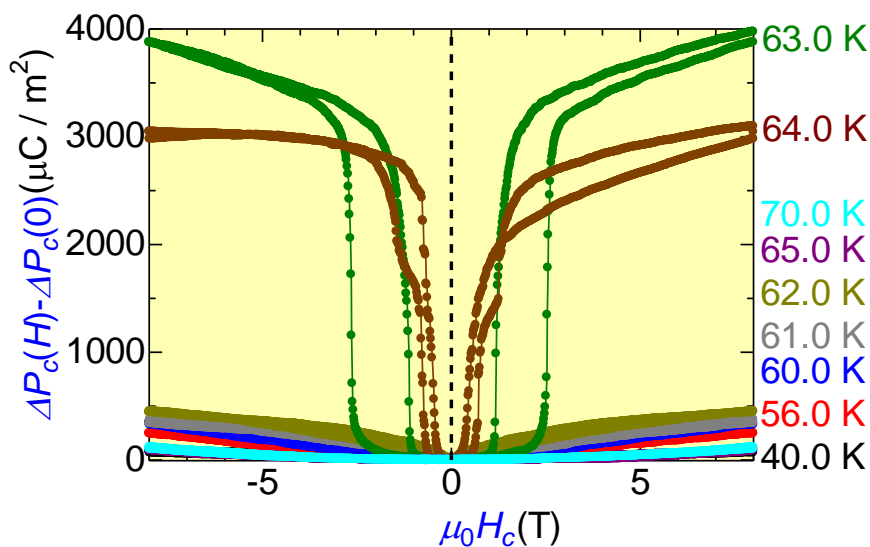


図 4.21: 各温度での $H//c$ における c 軸方向の電気分極 ΔP_c の磁場依存性。

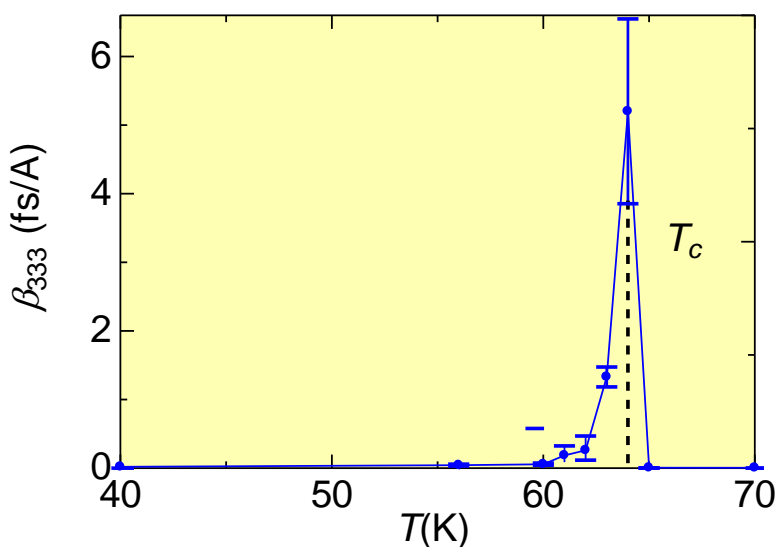


図 4.22: β_{333} の温度依存性。縦方向の点線は試料の相転移温度 $T_c=64.0$ K を示す。

4.2.4 H_α の考察

図 4.23(a)に ${}^H\alpha_{23}$ (黒線)と ${}^H\alpha_{32}$ (赤線)の温度依存性を示す。比較のために図 4.23(b)に ${}^E\alpha_{23}$ (黒線)と ${}^E\alpha_{32}$ (赤線)の温度依存性を示す。図 4.23(a),(b)の縦軸の値は同じになっている。 ${}^H\alpha$ と ${}^E\alpha$ を比較すると ${}^H\alpha$ の方が大きくなっており、電場よりも磁場の方が大きい電気磁気テンソルが得られた。 ${}^H\alpha$ は 63.0 K でともに最大値となり、 ${}^H\alpha_{23}=430(30)$ ps/m, ${}^H\alpha_{32}=2000(70)$ ps/m となり、 ${}^H\alpha_{23}$ よりも ${}^H\alpha_{32}$ の方が大きい値を示した。 α はスピンと関係していると考えられるため、図 4.24 に各温度での c 軸方向(a)と b 軸方向(b)の磁化の磁場依存性を示した。ただし、磁化の測定方向と磁場の印加方向は同じである。 ${}^H\alpha_{23}$ は c 軸方向に磁場を印加しているので図 4.24 の(a)と ${}^H\alpha_{32}$ は b 軸方向に磁場を印加しているので図 4.24 の(b)と関係している。 c 軸方向の 63 K で 8 T 印加した際の磁化(${}^H\alpha_{23}$)は $0.22 \mu_B/\text{f.u.}$, b 軸方向の同様の温度、磁場下での磁化(${}^H\alpha_{32}$)は $0.87 \mu_B/\text{f.u.}$ となっている。 c 軸方向の磁化は b 軸方向の磁化に比べて小さいために ${}^H\alpha_{23}$ よりも ${}^H\alpha_{32}$ の方が大きい値を示したと考えられる。

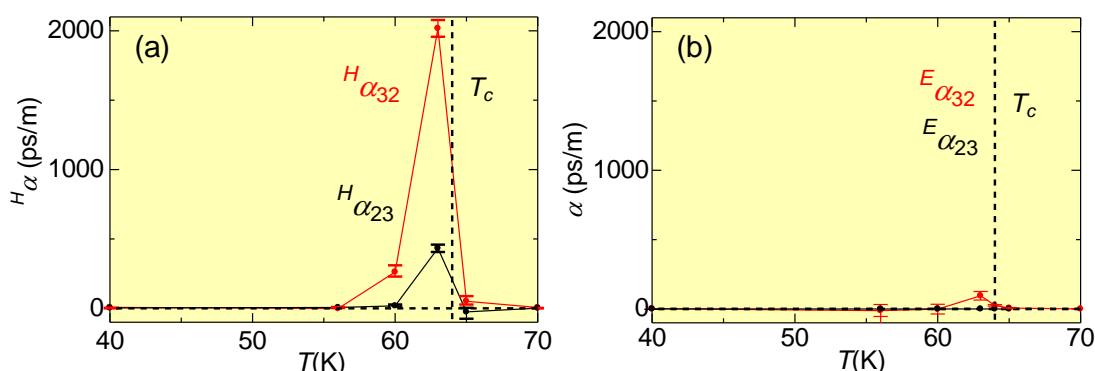


図 4.23: ${}^H\alpha_{23}$ (黒線)と ${}^H\alpha_{32}$ (赤線)の温度依存性(a)。 ${}^E\alpha_{23}$ (黒線)と ${}^E\alpha_{32}$ (赤線)の温度依存性(a)。縦方向の点線は試料の相転移温度 $T_c=64.0$ K を示す。(a),(b)の縦軸の値は同じになっている。

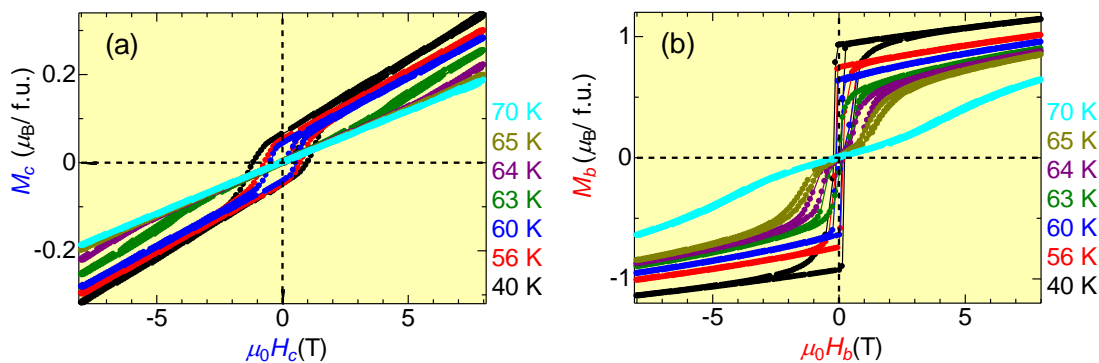


図 4.24: 各温度での c 軸方向(a)と b 軸方向(b)の磁化の磁場依存性。磁化の測定方向と磁場の印加方向は同じである。

4.2.5 β の考察

図 4.25(a)に β の温度依存性を示す。 β_{322} , β_{311} の最大値が非常に大きいため、 β_{333} , β_{223} , β_{113} の大きさの比較ができないため、図 4.25(b)に β_{333} , β_{223} , β_{113} の温度依存性を示す。 β_{333} の最大値は β_{223} , β_{113} に比べて非常に大きく、 β_{223} と β_{113} の最大値はほとんど変わらなかった。 c 軸方向の電気分極の変化は、比較的大きく、 a 軸と b 軸方向の電気分極の変化の出やすさはほとんど変わらなかった。よって電気分極の変化は軸によってある程度決まっていると予想される。

次に c 方向の電気分極から求めた β_{333} , β_{322} , β_{311} で大きさに差が出た理由を考察する。図 2.26 に低磁場での各温度、各方向の磁化の磁場依存性を示す。温度は β が最大になった時と同じ温度である。 b 軸方向の磁化(β_{322})は a 軸方向の磁化(β_{311})よりも大きく、 c 軸方向の磁化(β_{333})は磁場を印加しても低磁場ではほとんど変化しなかった。これにより、電気分極の変化は $\beta_{322} > \beta_{311} > \beta_{333}$ の順になったと考えられる。

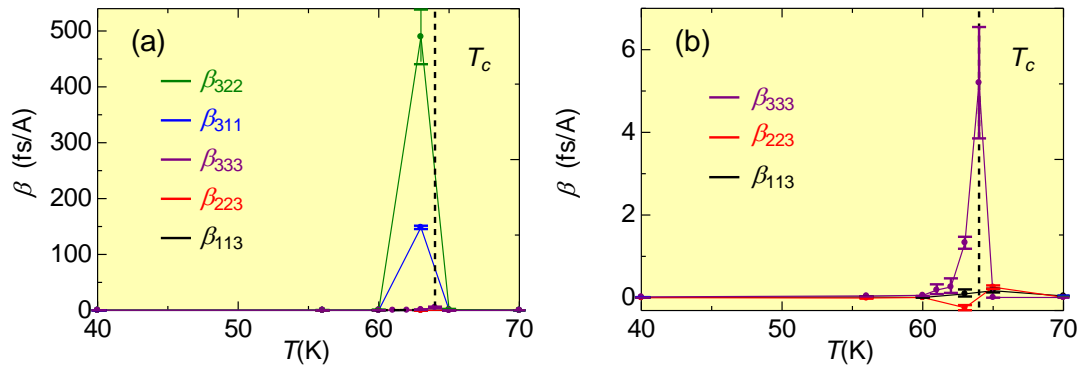


図 4.25: β の温度依存性(a)、 β_{333} , β_{223} , β_{113} の温度依存性(b)。

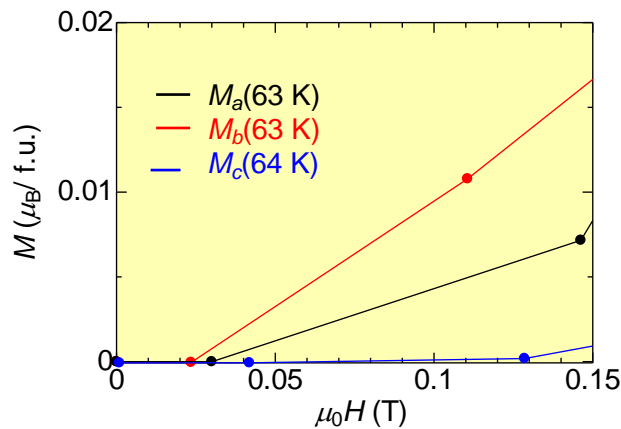


図 4.26: 低磁場での各温度、各方向の磁化の磁場依存性を示す。それぞれの温度は β が最大になった時と同じ温度である。

第 5 章 CaBaFe₄O₇ の磁気・誘電特性

本章では CaBaFe₄O₇ 多結晶の磁化の温度・磁場依存性と誘電率及び電気分極の温度・磁場依存性を測定することで磁気特性・誘電特性を調べ、電気分極の磁場依存性から電気磁気テンソルを求めた。

5.1 CaBaFe₄O₇ 多結晶における磁気特性

図 5.1 に CaBaFe₄O₇ 多結晶の各磁場下での磁化の温度依存性(a)、高温での磁化の温度依存性(b)を示す。高温測定は温度範囲が 300 K → 1000 K, 1000 K → 300 K をそれぞれ 2 回行った。比較のために CaBaCo₄O₇ 多結晶の磁化の温度依存性の磁場効果[16]を(c)に示す。および CaBaFe₄O₇ 多結晶の磁化の磁場依存性(d)を示す。図 5.1(a)は 300 K で磁場を印加し、磁場を印加したまま 5 K まで冷却したあとに(FC)、磁化を昇温過程で測定を行った。CaBaCo₄O₇ 多結晶と CaBaFe₄O₇ 多結晶の 5 K での磁化の大きさと比較すると CaBaFe₄O₇ 多結晶の方が 13.6 ~ 16.5 倍程度大きくくなっていることが分かった。また、4 T の磁場を印加した際の磁化と 8 T の磁場を印加した際の磁化にほとんど差がみられなかった。図 5.1(b)の高温での磁化の測定では、1 回目の昇温測定である 300 K → 1000 K において 400 K から高温の温度範囲で磁化が大きく揺らいでおり、その後の降温測定である 1000 K → 300 K の磁化の値と一致しなかった。これは、400 K よりも高温の際に酸素量の増加があるため磁化の値が一致しなかったと考えられる。また、2 回目の昇温測定の 300 K → 1000 K と降温測定の 1000 K → 300 K ではほとんど差が見られなかったため、酸素量の増加はなかったと考えられる。図 5.1(d)の磁化の磁場依存性では、10 K と 80 K の 8 T での磁化はどちらも 4.6 μ_B/f.u.となり、相転移温度以下ではほとんど温度による磁化の減少は見られなかった。

また、図 5.2(a)に 1 回目の昇温過程の磁化の温度依存性から求めた H/M の温度依存性を示す。図 5.2(b)に CaBaFe₄O₇ 単結晶での H/M の温度依存性を示す。酸素の入りがなく、1 次の近似曲線の相関係数が 0.995 以上になる 300 K → 330 K の温度範囲でワイス温度と有効磁気モーメントを求めたところ、ワイス温度は -208 K となり論文の CaBaFe₄O₇ 単結晶の $M//c$ のワイス温度 -2150 K, $M\perp c$ のワイス温度 -2050 K と比べて CaBaFe₄O₇ 多結晶の方が高温となった。CaBaFe₄O₇ 多結晶の有効磁気モーメントは 50.5 μ_B/f.u.となり論文の CaBaFe₄O₇ 単結晶の $M//c$ の有効磁気モーメント 22 μ_B/f.u., $M\perp c$ の有効磁気モーメント 20.4 μ_B/f.u.と比べて非常に大きくなった。フラストレーション比(ワイ

ス温度の絶対値/転移温度)は $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ 多結晶が 0.756, $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ 単結晶の $M//c$ は 7.82, $M \perp c$ は 7.45 となり、スピン・フラストレーションは $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ 単結晶の方が強くなった。

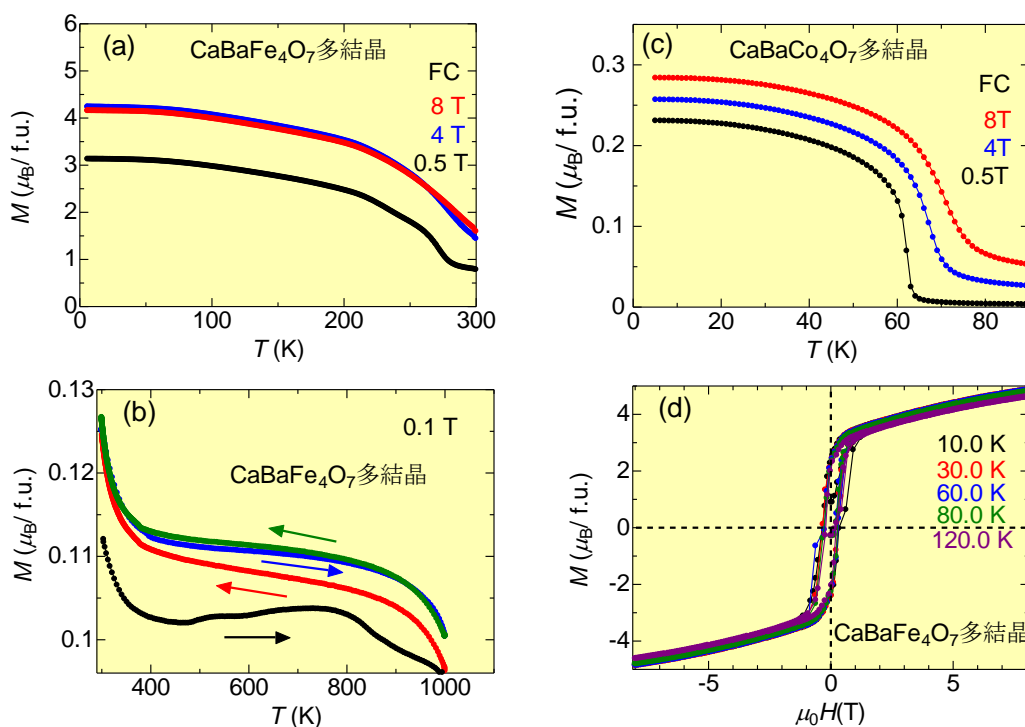


図 5.1: $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ 多結晶の各磁場下での磁化の温度依存性 (a)。0.1 T の磁場下での高温での磁化の温度依存性 (b)。矢印は温度スキャンの方向を示す。比較のための $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 多結晶の各磁場下での磁化の温度依存性 [16] (c)、および各温度での $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ 多結晶の磁化の磁場依存性 (d)。

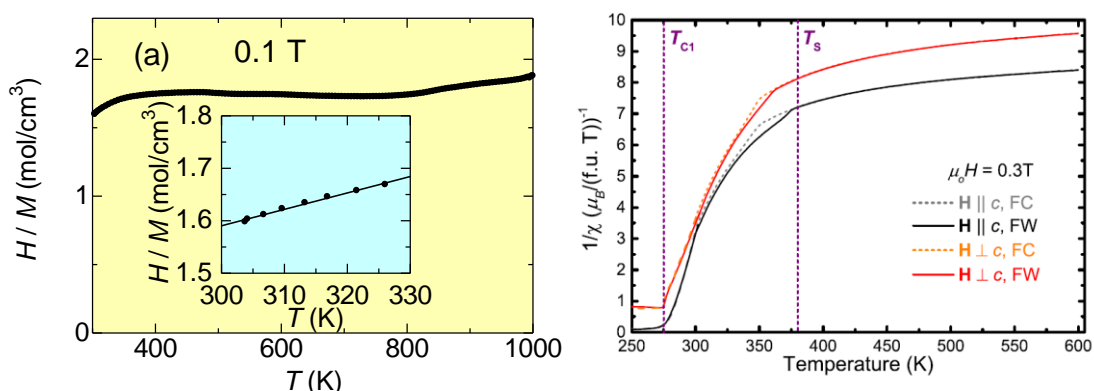


図 5.2: $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ 多結晶の 1 回目の昇温過程での磁化の温度依存性から求めた H/M の温度依存性 (a)。挿入図は酸素の増加がない 300 K から 330 K の温度範囲で外挿したものである。比較のために $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ 単結晶での H/M の温度依存性 [29] を示す (b)。

5.2 CaBaFe₄O₇ 多結晶における誘電特性

図 5.3 に CaBaFe₄O₇ 多結晶の各磁場下での誘電率の温度依存性(a)、挿入図は 76 K から 80 K の各磁場下での誘電率の温度依存性を示す。誘電率誘電率の磁場依存性(b)、各磁場下での電気分極の温度依存性(c)、電気分極の変化の磁場依存性(d)を示す。なお、80 K 以上の温度範囲では、電気抵抗率が小さくリーク電流のために誘電率や電気分極が正しく評価できなかつた。また、図 5.4 に比較のために、CaBaCo₄O₇ 多結晶の各磁場下での誘電率の温度依存性(a)[16]、誘電率誘電率の磁場依存性(b)[16]、各磁場下での電気分極の温度依存性(c)[16]、電気分極の変化の磁場依存性(d)[16]を示す。図 5.3(a)の CaBaFe₄O₇ の $\epsilon(T)$ では高温になるにつれて磁場の効果が大きくなっており、図 5.3(b)の $\epsilon(H)$ では温度 80 K、磁場 8 T で 0.9 % 程度のマグネトキャパシタンスの増加が観測された。これは、図 5.4(b) CaBaCo₄O₇ の $\epsilon(H)$ の温度 64.1 K、磁場 8 T で観測された 10 % 程度のマグネトキャパシタンスの増加に比べると非常に小さい値を示した。CaBaFe₄O₇ の図 5.3(c)の $P(T)$ は温度に対して線形な関数になる振る舞いになり、 $P(H)$ では 30 K で $3 \mu\text{C}/\text{m}^2$ となった。一方、CaBaCo₄O₇ の $P(T)$ はフェリ磁性転移温度の 60 K 付近で急激な電気分極の増加が見られ、 $P(H)$ でも同様の温度付近での電気分極の変化も大きくなっている。これは、CaBaFe₄O₇ 多結晶は 80 K 以下で磁気転移がないため、スピンのほとんど傾かず電気分極が発現しないためと考えられる。

図 5.5(a)に CaBaFe₄O₇ 多結晶の電気分極の変化の磁場依存性から算出した $^H\alpha$ の温度依存性を示す。低温になると $^H\alpha$ が大きくなる振る舞いを示した。比較のために図 5.5(b)に CaBaCo₄O₇ 単結晶の電気分極の変化の磁場依存性から算出した $^H\alpha$ の温度依存性を示す。CaBaFe₄O₇ 多結晶の $^H\alpha$ は CaBaCo₄O₇ 単結晶の $^H\alpha$ よりも小さくなった。

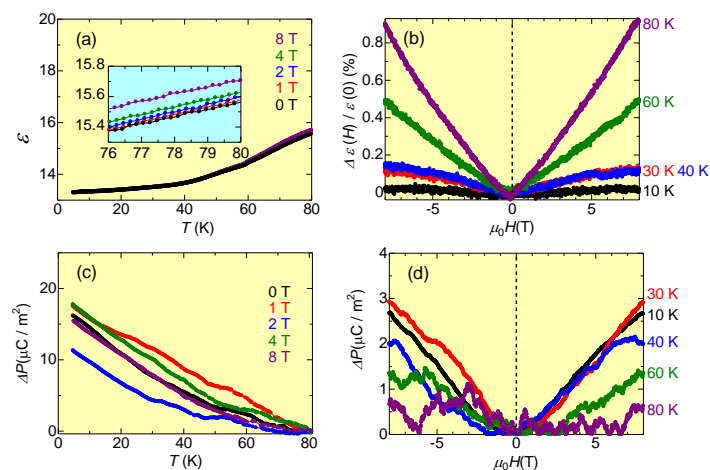


図 5.3: CaBaFe₄O₇ 多結晶の各磁場下での誘電率の温度依存性(a)。挿入図は 76 K から 80 K の各磁場下での誘電率の温度依存性。誘電率の磁場依存性(b)。各磁場下での電気分極の温度依存性(c)。電気分極の変化の磁場依存性(d)。

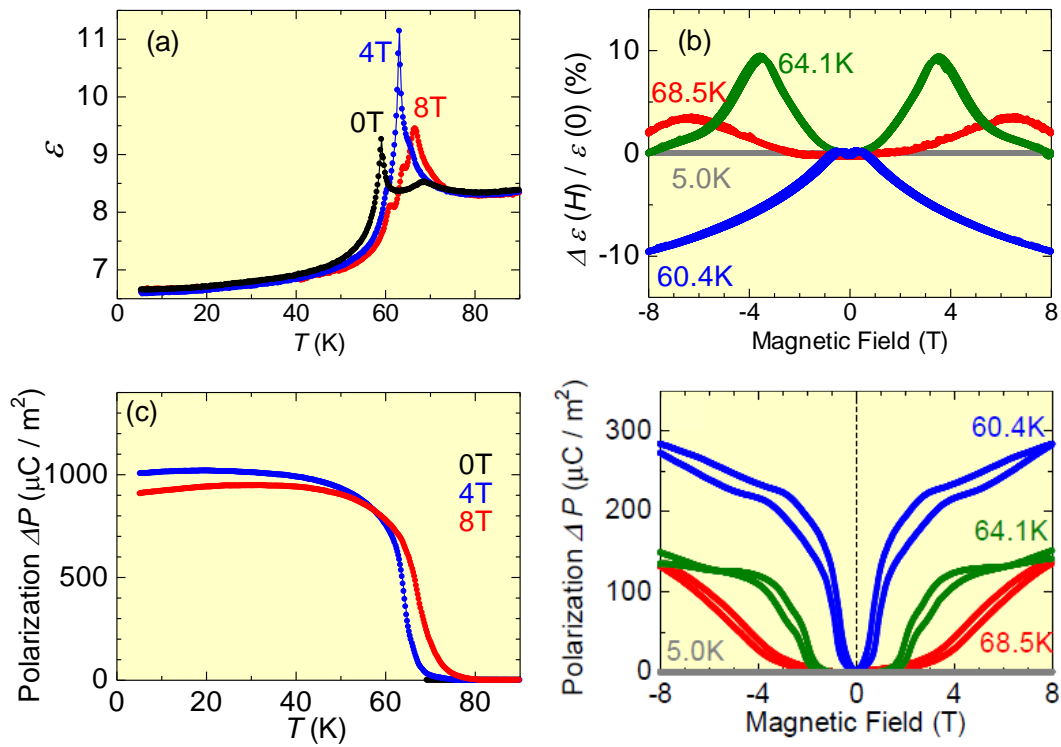


図 5.4: CaBaCo₄O₇ 多結晶の各磁場下での誘電率の温度依存性[16](a)。誘電率の磁場依存性[16](b)。各磁場下での電気分極の温度依存性[16](c)。電気分極の変化の磁場依存性[16](d)。

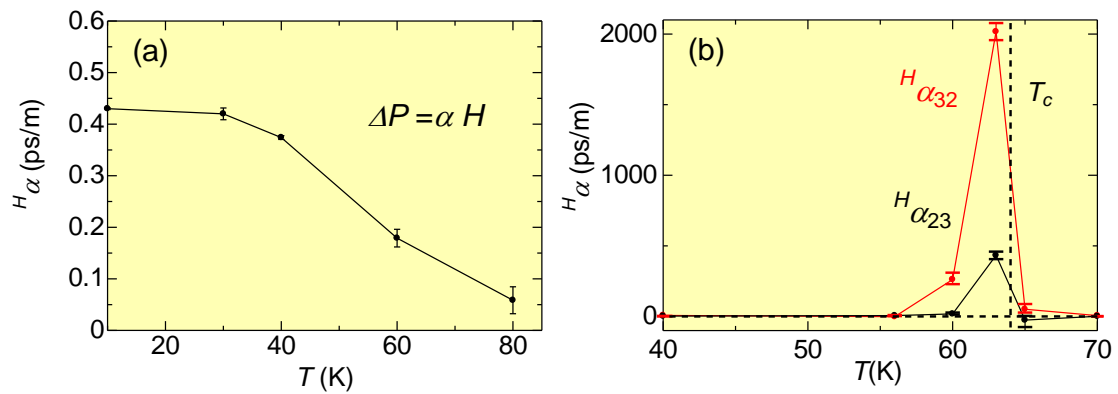


図 5.5: CaBaFe₄O₇ 多結晶の H_{α} の温度依存性(a)、CaBaCo₄O₇ 単結晶の H_{α} の温度依存性(b)

5.3 CaBaFe₄O₇ 多結晶の磁気・誘電特性のまとめ

CaBaFe₄O₇ 多結晶における磁気特性

CaBaFe₄O₇ 多結晶と CaBaCo₄O₇ 多結晶の 5 K での磁化を比較すると 13.6 ~ 16.5 倍程度大きくなっていることが分かった。CaBaFe₄O₇ 多結晶のワイス温度は -208 K となり論文の CaBaFe₄O₇ 単結晶のワイス温度 -2150 K, $M \perp c$ のワイス温度 -2050 K と比べて CaBaFe₄O₇ 多結晶の方が高温となった。CaBaFe₄O₇ 多結晶の有効磁気モーメントは 50.5 μ_B /f.u. となり論文の CaBaFe₄O₇ 単結晶の $M \parallel c$ の有効磁気モーメント 22 μ_B /f.u., $M \perp c$ の有効磁気モーメント 20.4 μ_B /f.u. と比べて非常に大きくなった。フラストレーション比は CaBaFe₄O₇ 多結晶が 0.756, CaBaFe₄O₇ 単結晶の $M \parallel c$ は 7.82, $M \perp c$ は 7.45 となり、スピン・フラストレーションは CaBaFe₄O₇ 単結晶の方が強くなった。

CaBaFe₄O₇ 多結晶における誘電特性

CaBaFe₄O₇ 多結晶の各磁場下での誘電率の温度依存性は高温になるにつれて磁場の効果が大きくなっており、誘電率の磁場依存性は温度 80 K、磁場 8 T で 0.9 % 程度のマグネトキャパシタンスの増加が観測された。CaBaFe₄O₇ 多結晶の各磁場下での電気分極の温度依存性は温度に対して線形な関数になる振る舞いになり、電気分極の変化の磁場依存性は 30 K で 3 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ となった。CaBaCo₄O₇ 単結晶の電気分極の変化の磁場依存性から算出した $^H\alpha$ の温度依存性を示す。CaBaFe₄O₇ 多結晶の $^H\alpha$ は CaBaCo₄O₇ 単結晶の $^H\alpha$ よりも小さくなった。CaBaFe₄O₇ 多結晶は 80 K 以下で磁気転移がないため、スピンのほとんど傾かず CaBaCo₄O₇ 単結晶に比べて電気分極が発現しない、誘電率の変化が少ないと考えられる。

第 6 章 本論文のまとめ

本研究では、CaBaCo₄O₇ 単結晶の電気磁気テンソルを磁化の電場依存性と電気分極の変化の磁場依存性から算出した。CaBaFe₄O₇ 多結晶の磁化・誘電特性を調べ、電気分極の変化の磁場依存性から電気磁気テンソルを算出した。

6.1 まとめ

CaBaCo₄O₇ 単結晶の磁化の電場依存性

CaBaCo₄O₇ 単結晶で c 軸方向に電場 E_c を印加した際の b 軸方向の磁化 M_b の電場依存性を測定し、 ${}^E\alpha_{32}$ を求めた。フェリ磁性転移点直下の 63.0 K で電場の増加とともに磁化も増加していることが観測され、同温度で 100 ± 30 ps/m 程度の ${}^E\alpha_{32}$ が観測された。 b 軸方向に電場 E_b を印加した際の c 軸方向の磁化 M_c を測定し、もう一方の非ゼロの項である ${}^E\alpha_{23}$ を求めた。磁気点群から ${}^E\alpha_{23}$ が非ゼロと予想されたが、ほとんどゼロとなった。 ${}^E\alpha_{32}$ は観測され、 ${}^E\alpha_{23}$ はほとんどゼロとなった理由として考えられることは CaBaCo₄O₇ 単結晶の b 軸が容易軸であり、 c 軸は困難軸であるために c 軸方向に電場を印加すると b 軸方向にスピンは傾き、 b 軸方向に電場を印加しても c 軸方向にスピンは傾かなかつたと考えられる。

CaBaCo₄O₇ 単結晶の電気分極の変化の磁場依存性

CaBaCo₄O₇ 単結晶の電気分極の変化の磁場依存性測定から 2 階の電気磁気テンソル ${}^H\alpha_{32}$, ${}^H\alpha_{23}$ と 3 階の電気磁気テンソル β_{113} , β_{223} , β_{311} , β_{322} , β_{333} を算出した。電気分極の変化の磁場依存性測定から求めた ${}^H\alpha$ と磁化の電場依存性から求めた ${}^E\alpha$ を比較すると ${}^H\alpha$ の方が大きくなっており、電場よりも磁場の方が大きい電気磁気テンソルが得られた。 ${}^H\alpha_{23}$ よりも ${}^H\alpha_{32}$ の方が大きい値を示した。この理由をスピンの観点から考察する。 ${}^H\alpha_{23}$ は c 軸方向に磁場を印加しているので c 軸方向の磁化と関係している。 ${}^H\alpha_{32}$ は b 軸方向に磁場を印加しているので b 軸方向の磁化と関係している。 c 軸方向の 63 K で 8 T 印加した際の磁化 (${}^H\alpha_{23}$) は $0.22 \mu_B/\text{f.u.}$ 、 b 軸方向の同様の温度、磁場下での磁化 (${}^H\alpha_{32}$) は $0.87 \mu_B/\text{f.u.}$ となっている。 c 軸方向の磁化は b 軸方向の磁化に比べて小さいために ${}^H\alpha_{23}$ よりも ${}^H\alpha_{32}$ の方が大きい値を示したと考えられる。

次に 3 階の電気磁気テンソル β_{113} , β_{223} , β_{311} , β_{322} , β_{333} を比較すると $\beta_{113} \simeq \beta_{223} < \beta_{333} < \beta_{311} < \beta_{322}$ の順になり、 c 軸方向の電気分極の変化は、比較的大きく、 a 軸と b 軸方

向の電気分極の変化の出やすさはほとんど変わらなかった。よって電気分極の変化は軸によってある程度決まっていると予想される。 c 方向の電気分極から求めた β に差が出た理由は、 β が最大になった時と同じ温度の低磁場での各温度、各方向の磁化の磁場依存性から b 軸方向の磁化(β_{322})は a 軸方向の磁化(β_{311})よりも大きく、 c 軸方向の磁化(β_{333})は磁場を印加しても低磁場ではほとんど変化しなかった。これにより、電気分極の変化は $\beta_{322} > \beta_{311} > \beta_{333}$ の順になったと考えられる。

CaBaFe₄O₇ 多結晶の磁気特性

CaBaFe₄O₇ 多結晶と CaBaCo₄O₇ 多結晶の 5 K での磁化を比較すると 13.6 ~ 16.5 倍程度大きくなっていることが分かった。CaBaFe₄O₇ 多結晶のワイス温度は論文の CaBaFe₄O₇ 単結晶と比べて高温となった。フラストレーション比は CaBaFe₄O₇ 多結晶の方が CaBaFe₄O₇ 単結晶より小さくなり、スピン・フラストレーションは CaBaFe₄O₇ 単結晶の方が強くなった。

CaBaFe₄O₇ 多結晶の誘電特性

CaBaFe₄O₇ 多結晶は 80 K 以下で磁気転移がないため、スピンのほとんど傾かないため、電磁分極の温度依存性も電気分極の変化の磁場依存性も CaBaCo₄O₇ 単結晶に比べて小さくなり、CaBaFe₄O₇ 多結晶の $H\alpha$ は CaBaCo₄O₇ 単結晶の $H\alpha$ よりも小さくなった。誘電率の磁場依存性は温度 80 K、磁場 8 T で 0.9 % 程度のマグネトキャパシタンスの増加が観測されたが、CaBaCo₄O₇ 多結晶マグネトキャパシタンスの増加と比べると小さかった。

6.2 今後の課題

CaBaCo₄O₇ 単結晶

CaBaCo₄O₇ 単結晶の非ゼロと予想されている 2,3 階の電気磁気テンソルを磁化の電場依存性と電気分極の変化の磁場依存性から算出したが、ゼロと予想されている 2,3 階の電気磁気テンソルについては測定を行っていない。そのため、ゼロと予想されている 2,3 階の電気磁気テンソルを磁化の電場依存性と電気分極の変化の磁場依存性から算出する必要がある。

各軸で磁歪の磁場依存性を測定し、スピンによって格子がどのように歪むか測定し、

電気分極の変化の磁場依存性の結果と一致しているか調べる。

CaBaFe₄O₇ 多結晶

CaBaFe₄O₇ 多結晶でしか測定を行えなかったが、CaBaFe₄O₇ 単結晶を作製し、異方性を考慮したうえで、CaBaFe₄O₇ 単結晶の電気磁気テンソルを磁化の電場依存性と電気分極の変化の磁場依存性から算出し、CaBaCo₄O₇ 単結晶の電気磁気テンソルと比較する。

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] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **96** 207204 (2006).
- [12] T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **94** 137201 (2005).
- [13] D. Khomskii, *Physics* **2** 20 (2009).
- [14] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95** 057205 (2005).
- [15] 赤木暢, 修士論文, 上智大学 (2008).

- [16] 江原瑞明, 修士論文, 上智大学 (2011).
- [17] 岩元広樹, 修士論文, 上智大学 (2012).
- [18] T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 073702 (2007).
- [19] H. Murakawa, Y. Onose, S. Miyahara, N. Furukawa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **105** 137202 (2010).
- [20] 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).
- [21] I. A. Sergienko, C. Sen, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **97** 227204 (2006).
- [22] S. Ishiwata, Y. Kaneko, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 81** 100411(R) (2010).
- [23] 人見真旦, 修士論文, 上智大学 (2010).
- [24] Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature Physics* **8** (2012) 838.
- [25] H. Iwamoto, M. Ehara, M. Akaki, and H. Kuwahara, *J. Phys: Conf. Ser.* **400**, 032021(2012).
- [26] V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy, C. Ritter, and B. Raveau, *Phys. Rev.* **B 81**, 094417 (2010).
- [27] V. Caignaert, A. Maignan, K. Singh,¹ Ch. Simon, V. Pralong, B. Raveau, J. F. Mitchell, H. Zheng, A. Huq, and L. C. Chapon, *Phys. Rev.* **B 88**, 174403 (2013).
- [28] 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).
- [29] V. Kocsis, Y. Tokunaga, S. Bordács, M. Kriener, A. Puri, U. Zeitler, Y. Taguchi, Y. Tokura, and I. Kézsmárki, *Phys. Rev.* **B 93**, 014444 (2016)

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、様々な面で未熟であった私に対し、物理に関することはもちろんのこと、研究者として、また社会人としての礼儀や振る舞い方を1から丁寧に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。現大阪大学の赤木暢助教授には、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加野直明さんには大変お世話になりました。院生が1人しかおらず大変な中、嫌な顔一つせず実験方法や、研究室での役割など、様々なこと教えて頂き、感謝しております。学部時代と院生時代の同輩の仁科康佑君、学部時代の同輩の森田誠君、院生時代の同輩の村上良明君とは実験、学会、修士論文など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小田涼佑君、岡田義人君、杉本彰人君、梶創揮君、並木俊輔君、飯田竜郎君、齋藤魁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。特に現 M1 の小田君には学会のポスターや修士論文中間発表を手伝って頂き、お世話になりました。黒江晴彦准教授、足立匡准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いただきましたこと、実験に関して丁寧にご指導いただいたこと、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・大学院での研究生活を支えてくれた家族・友人に心から感謝します。