

2015 年度修士論文

$A_2MB_2O_7$ ($A=(\text{Sr}, \text{Eu})$, $M=(\text{Co}, \text{Mn})$, $B=(\text{Si}, \text{Ge})$)

単結晶における電場によるマクロ磁化制御

理工学研究科 物理学専攻
博士前期課程
物質科学研究室
B1478316 仁科康佑

目次

第 1 章	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	磁気構造により誘起される電気分極.....	5
2.2.1	spin current モデル.....	6
2.2.2	exchange striction モデル.....	7
2.2.3	<i>p-d</i> hybridization モデル.....	8
2.3	マルチフェロイック物質の紹介.....	10
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.....	10
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.....	12
2.4	$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における電気分極発現メカニズム.....	14
2.4.1	$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の結晶構造.....	14
2.4.2	$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の磁気誘電特性.....	15
2.4.3	$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の磁場誘起電気分極発現のメカニズム.....	16
2.5	本研究の目的.....	18
第 3 章	実験方法.....	19
3.1	試料作製.....	19
3.1.1	単結晶試料の作製.....	19
3.1.2	多結晶試料の作製.....	21
3.2	結晶構造解析.....	23
3.2.1	粉末 X 線回折実験.....	23
3.2.2	粉末 X 線 Rietveld 構造解析.....	24
3.2.3	背面反射 Laue 法を用いた結晶軸の切り出し.....	25
3.2.4	結晶方位の確認.....	27
3.3	物性測定.....	28
3.3.1	交流複素誘電率測定.....	28
3.3.2	焦電流測定.....	30
3.3.3	比熱測定.....	31
3.3.4	磁化測定.....	33
3.3.5	電場中での磁化測定.....	34
第 4 章	$\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶, $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶における電気磁気効果.....	36
4.1	$\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶における電気磁気効果.....	36
4.1.1	$\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ の結晶構造.....	36
4.1.2	$\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶における磁気・誘電特性.....	38

4.1.3	$H // [110]$ における磁場印加効果	40
4.1.4	$H // [001]$ における磁場印加効果	41
4.2	$\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶における磁気・誘電特性	43
4.2.1	$\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ の結晶構造	43
4.2.2	$\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ の磁気特性	44
4.2.3	$\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ の誘電特性	45
4.3	まとめ	45
第 5 章	$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶における電場によるマクロ磁化制御	47
5.1	$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶における低磁場領域での磁気・誘電特性	47
5.2	$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶における電場中磁化測定	49
5.2.1	$H_{[110]}, E_c$ における電場誘起磁化	50
5.2.2	$H_{[1\bar{1}0]} (\perp H_{[110]}), E_c$ における電場誘起磁化	53
5.2.3	$H_{[100]}, E_c$ における電場誘起磁化	56
5.3	まとめ	57
第 6 章	本論文のまとめ	58
6.1	$\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶, $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶における電気磁気効果	58
6.2	$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶における電場によるマクロ磁化制御	58
6.3	今後の実験	59
	参考文献	
	謝辞	

第1章 緒言

電気と磁気の結合が 19 世紀の物理学の主題であり、様々な電子機器に応用されており文明社会を支えている。電磁気学は完成した学問であったと考えられていたが、物質の中の電気と磁気の結合（電気磁気効果）が再度注目を集めている。電気と磁気の交差相関である電気磁気効果の可能性を最初に提唱したのは Curie である[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 年から 70 年代にかけて実験的に電気磁気効果が示された[3]-[8]。しかし、電気磁気効果は物理学の問題としては興味深いものであったが、応用という観点からはその効果が小さいこともあり、大きな研究分野としては発展しなかった。しかし、2003 年の Kimura らによる $RMnO_3$ (R は希土類イオン) における特異な電気磁気結合現象の発見を発端とし、電気磁気効果の研究は新しい展開を見せることになる[9]。この系では、Mn-O-Mn の結合角の変化により、スピン間の超交換相互作用の変化に伴って特異なスピン構造が発現し、電気分極が発生することが見出された。これにより、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見出された。この特異な電気磁気効果を用いれば新規メモリ等の様々な電子デバイスへの応用が期待できることから、新規な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 $Sr_2CoSi_2O_7$ は p - d hybridization に起因する電気分極が観測されており、室温における常磁性状態でも磁場によって誘起された磁気モーメントにより電気分極が発現することから注目されている[10]。

本研究では過去に当研究室で発見されたマルチフェロイック物質 $Sr_2CoSi_2O_7$ に着目した。これまでの研究から、室温における磁場誘起電気分極の観測に成功したことから、その逆効果である電場誘起磁化の観測も期待できる。そこで、本研究では $Sr_2CoSi_2O_7$ 単結晶を作製し、電場によるマクロな磁化の制御を行うことを目的とした。また新規マルチフェロイック物質として期待される $Sr_2CoGe_2O_7$ 単結晶と $Eu_2MnSi_2O_7$ 多結晶を作製しその電気磁気効果を調べた。

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

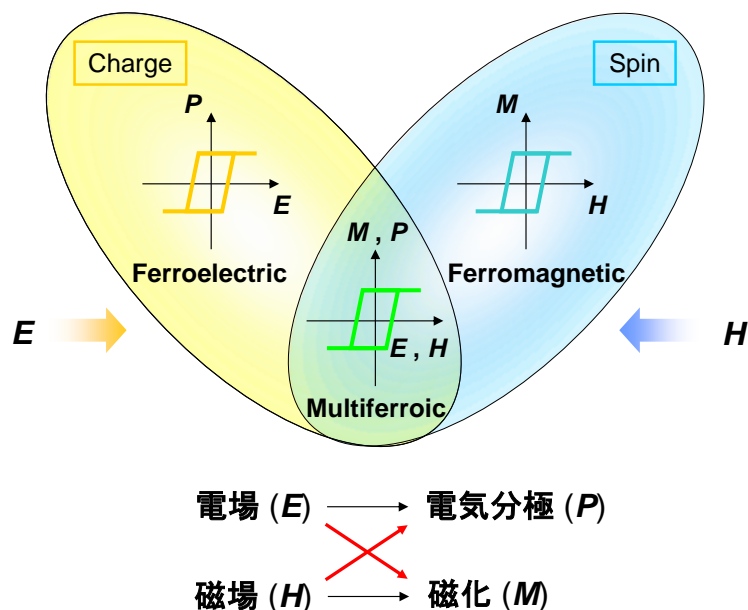


図 2.1: マルチフェロイック物質における交差相関[11]。

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ため、例えば、強磁性と強誘電性を同時に示す物質(強磁性強誘電体)では、強磁性スピンによる磁気記録と強誘電分極による電氣的記録が同時に行えることから、次世代大容量メモリへの応用などの観点から注目を集め古くから盛んに研究が行われている。図 2.1 にマルチフェロイック物質における交差相関の概念図を示す。交差相関とは「電場による電気分極の制御」や「磁場による磁化の制御」といった自明な結合だけでなく、「磁場による電気分極の制御」や「電場による磁化の制御」といった非自明な結合のことを指し、応用が期待されている。その中でも「磁場(電場)」と「電気分極(磁化)」の結合は電気磁気効果とも呼ばれ、新規電子デバイスへの応用が期待できることから盛んに研究が行われてきた。電気磁気効果の研究の歴史は古く、1984 年に Curie によってその概念が提唱され[1]、1960 年には Cr_2O_3 において電気磁気応答が実験的に観測されていた[4]。しかしながら従来のマルチフェロイック物質の効果はとて小さく産業の応用的観点で注目されることは無かった。しかしマンガン酸化物 RMnO_3 や RMn_2O_5 (R は希土類元素)において巨大な電気磁気効果が発見された[12]。その中でも「 TbMnO_3 における磁場誘起電気分極

フロップの発見」[9]がマルチフェロイック物質の効果が小さいという点においての問題を打破した。この効果は巨大電気磁気応答と呼ばれ従来に比べてとても大きい電気磁気効果であり、また電気分極の方向が磁場印加によって変化する現象が注目を集めた。この発見を契機に、 CoCr_2O_4 [13], $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [14], MnWO_4 [15], $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [16], LiNiPO_4 [17]など、数多くの物質において巨大電気磁気効果が観測されており、現在もマルチフェロイック物質における研究は盛んに行われている。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、電場によるマクロな磁化の制御を行うことを目的とした。また *akermanite* 誘導物質に着目し、新規のマルチフェロイック物質として期待される物質の作製および物性測定についても行った。

2.2 磁気構造により誘起される電気分極[18]

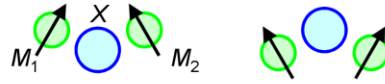
前節で示したようにマルチフェロイック物質における巨大電気磁気効果が注目を集めており、 TbMnO_3 のような巨大な電気磁気効果のメカニズム(磁性と誘電性の間の強い相関の起源)について、盛んに研究が行われてきた。その結果、いくつかの条件が揃えば、「磁気構造(スピン)が電気分極を誘起する」ことが分かってきた。つまり、巨大電気磁気効果発現のメカニズムは、磁気構造が電気分極を誘起しているために、外部磁場の印加により磁気構造を変化させることで電気分極がその影響を受け変化する、と考えることができる。そして隣接するスピン \mathbf{S}_i , \mathbf{S}_j によって誘起される電気分極 \mathbf{P} は、以下の様な式で表すことが出来ることがわかってきた(A_i ($i = 1, 2, 3$)は定数)。

$$\mathbf{P} = A_1 \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) + A_2 (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \mathbf{e}_{ij} + A_3 (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 \mathbf{e}_{ij} \quad (2.1)$$

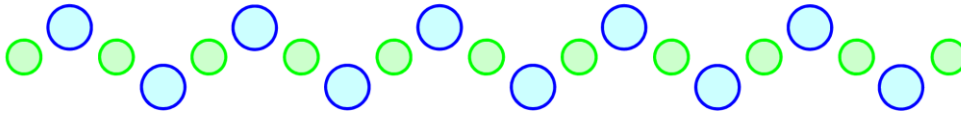
第1項が「spin current」に起因する項(\mathbf{e}_{ij} はスピンの伝播方向の単位ベクトル)、第2項が「exchange striction」(交換歪)に起因する項(\mathbf{e}_{ij} は格子の変位方向の単位ベクトル)、第3項が「*p-d hybridization*」に起因する項(\mathbf{e}_k は、スピン \mathbf{S} を持つ遷移金属イオンから陰イオンへの単位ベクトル)を示している。ここでは、それぞれの項に対するモデルについて説明する。

2.2.1 spin current モデル

(a) Dzyaloshinskii-Moriya Interaction



(b)



(c) Spiral

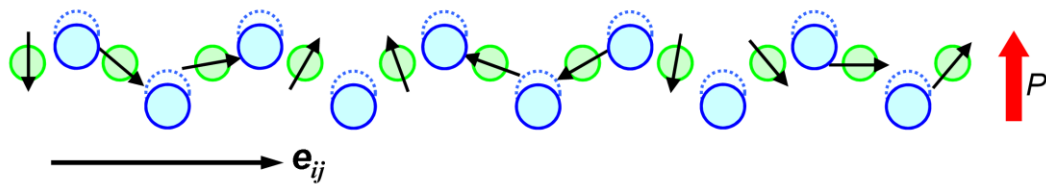


図 2.2 : Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果による自発電気分極発現のメカニズム。
 (a)は Dzyaloshinskii-Moriya(DM)相互作用を示しており、陰イオン X が反転中心からずれていることで 2 つのスピンの完全に(反)平行にならずスピン間に角度が生じる。(b)は自発電気分極を持たない結晶構造を示している。(c)はスピンの回転する面とその伝播ベクトル e_{ij} が平行な横滑りスパイラル磁性を持つ場合を示している。このような磁気構造では、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の逆効果が働き陰イオン X が一様にずれることで自発電気分極が発現する。変位前の陰イオン X の位置を点線で示している[18]。

spin current モデル[19]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(反転対称性を破ったとき)、2 つのスピンを完全に平行あるいは反平行にするのではなく、スピン間の角度を傾けるような相互作用が働く(図 2.2(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 DM 相互作用の逆効果を考えると、隣り合うスピン間に角度を生じると陰イオンが変位すると考えることができる。陰イオンの変位する方向は、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するためには陰イオンが同じ方向に変位する必要がある。つまり図 2.2 のような横滑りらせん磁気構造(spiral 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も反転する。このとき電気分極 P の向きは、隣り合ったスピンを S_i, S_j とするとスピンの回転軸方向($S_i \times S_j$)と、その伝搬ベクトル e_{ij}

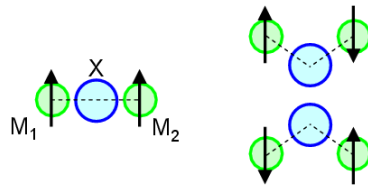
によって決まり、

$$\begin{aligned} \chi &= A_1 \chi_{\square\square} \\ &\quad \times (\chi_{\square\square} \\ &\quad \times \chi_{\square\square}) \end{aligned} \quad (2.2)$$

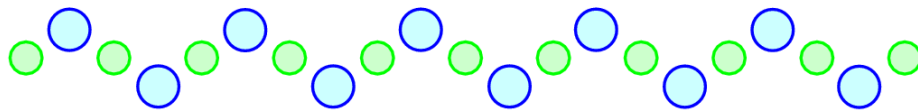
のように書ける。ここで A_1 は比例定数である。このモデルによると、結晶格子やスピンの変調波数の整合性 (commensurability) によらず、横滑りらせん磁性を示す物質であればマクロな電気分極が誘起される。実際に横滑りらせん磁性により電気分極を発現する物質が数多く発見されている。後に示す「Goodenough-Kanamori 則の逆効果により強誘電性を発現させるモデル」とは違い、このメカニズムでは格子やスピンの変調波数は関係なく自発電気分極を発現する。

2.2.2 exchange striction モデル

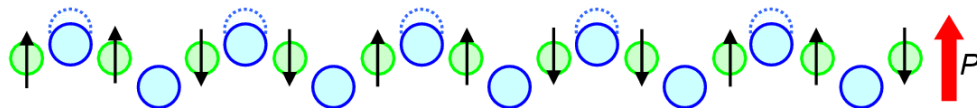
(a) Goodenough-Kanamori rule



(b) $q_L=1/2$



(c) $q_L=1/2, q_S=1/4$



(d) $q_L=1/2, q_S=1/3$

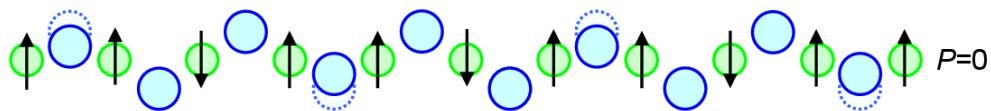


図 2.3 : Goodenough-Kanamori 則の逆効果による自発電気分極発現のメカニズム。(a)は Goodenough-Kanamori 則を示しており、結合角とスピン間の相互作用の関係の例を示している。(b)は自発電気分極を持たない結晶構造を示している。(c), (d)は磁気変調波数 q_s が、(c)1/2 の場合、(d)1/3 の場合を示している。また変位前の X(陰イオン)の位置を点線で示している[18]。

このモデルは Goodenough-Kanamori(GK)則[20]-[22]の逆効果として考えることができ

る。この GK 則によると、陰イオン X を介した 2 つの遷移金属イオン M_1 、 M_2 の間に働く超交換相互作用 $JS_1 \cdot S_2$ は、主に M_1 、 M_2 それぞれの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。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、結晶格子に対し、磁気変調波数 q_s が m/n (m : 奇数, n : 偶数) という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

$$P = A_2 (\langle S_x \cdot S_x \rangle - \langle S_y \cdot S_y \rangle) \quad (2.2)$$

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

ここでは *p-d hybridization* モデル[23]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) のようなクラスターモデルで考える。その結合方向を z とする。スピン軌道相互作用によって M(X) イオンの t_{2g} (p_π) 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_π 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、

$$t_{pd}^2 \lambda_{\text{eff}}^2 S^2 \cos^2 \theta / \Delta^4 \quad (2.3)$$

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

$$P_k = A_3 (\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}_k)^2 \mathbf{e}_k \quad (2.4)$$

で表される。ここで A_3 は比例定数、 \mathbf{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。(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 \mathbf{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に、合計の \mathbf{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 \mathbf{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 節で後述するように、 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ などがあげられる。

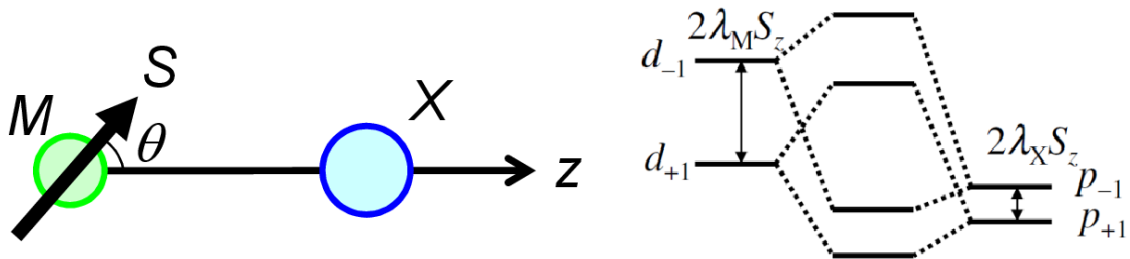


図 2.4: クラスタモデルと p - d 軌道の混成。 λ_M (λ_X) は M (X) イオンのスピン軌道相互作用定数、 $d(p)$ の下付き数字 ± 1 は分裂した $d(p)$ 軌道の l_z 、 S_z は z 方向のスピン射影を表す[23]。

2.3 マルチフェロイック物質の紹介

本節では前の節で紹介した3つの電気分極の発現メカニズムを示す物質を紹介する。ただし、*p-d hybridization* モデルに関しては本研究対象の $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ を例にとって次節で紹介する。

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

まずは電気分極発現メカニズムが spin current モデルで説明される物質の例をとって紹介する。

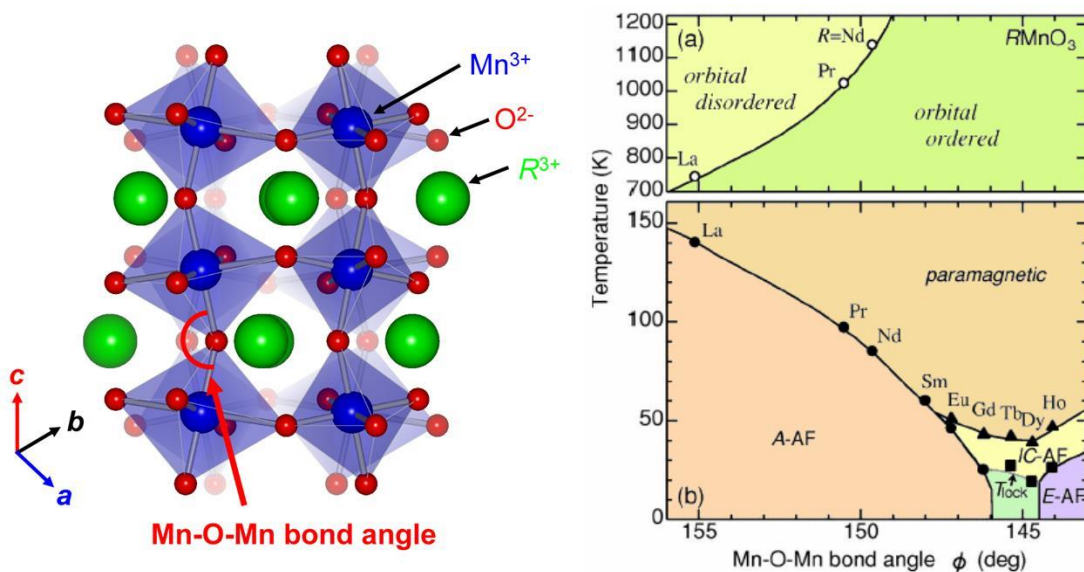


図 2.5: 斜方晶 RMnO_3 の結晶構造(左) RMnO_3 における Mn-O-Mn 結合角に対する磁気・軌道相図(右)[24]。

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 2.5(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。しかし、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いないため、 MnO_6 八面体を支えきれずに、図 2.5(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(斜方晶 $Pbnm$)になる。

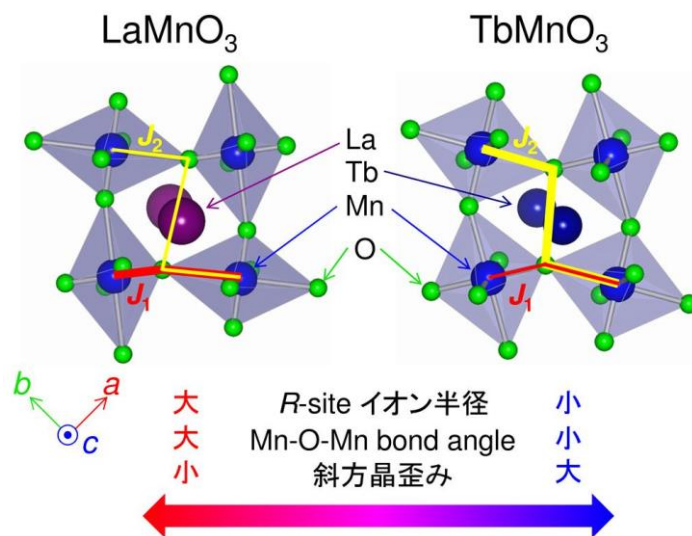


図 2.6 : $R=\text{La}$ と $R=\text{Tb}$ としたときの斜方晶 RMnO_3 における磁性イオン間の相互作用の変化の概念図[24]。

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 $J_2 < 0$ が強くなっている。その結果、最近接強磁性相互作用 $J_1 > 0$ と $J_2 < 0$ は競合してスピンの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 \rightarrow スパイラル反強磁性 $\rightarrow E$ タイプ反強磁性と多彩な磁気秩序相を示す。

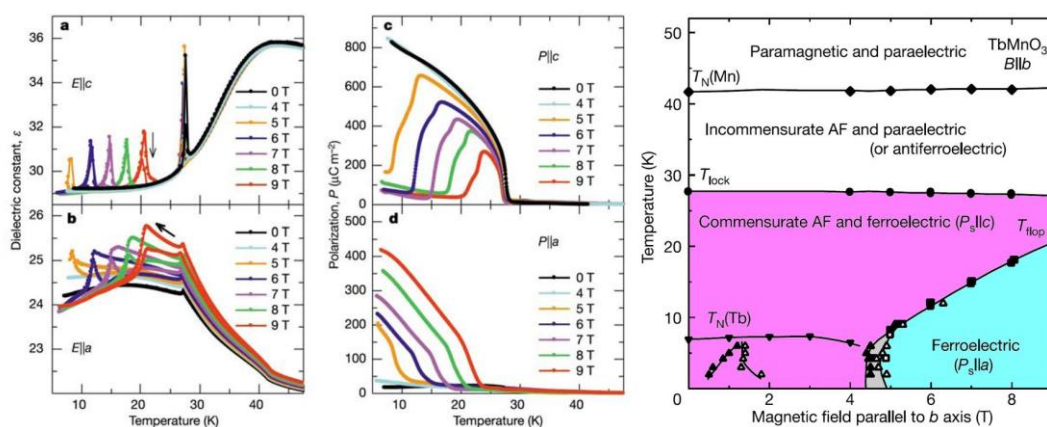


図 2.7 : TbMnO_3 における b 軸方向に外部磁場を印加したときの a 軸及び c 軸方向の誘電率の温度依存性(左 a,b)、 a 軸及び c 軸方向の自発電気分極の温度依存性(中 c,d)、電気磁気相図(右) [9]。

$R = \text{Tb}$ (TbMnO_3)では、図 2.7 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)[25]。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。

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

斜方晶 RMnO_3 は、図 2.5(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”によって強誘電性が誘起されると考えられている。図 2.8 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 のスピンの向きが $[110]$ 方向に up-up-down-down のスピン配列になっている[26]。

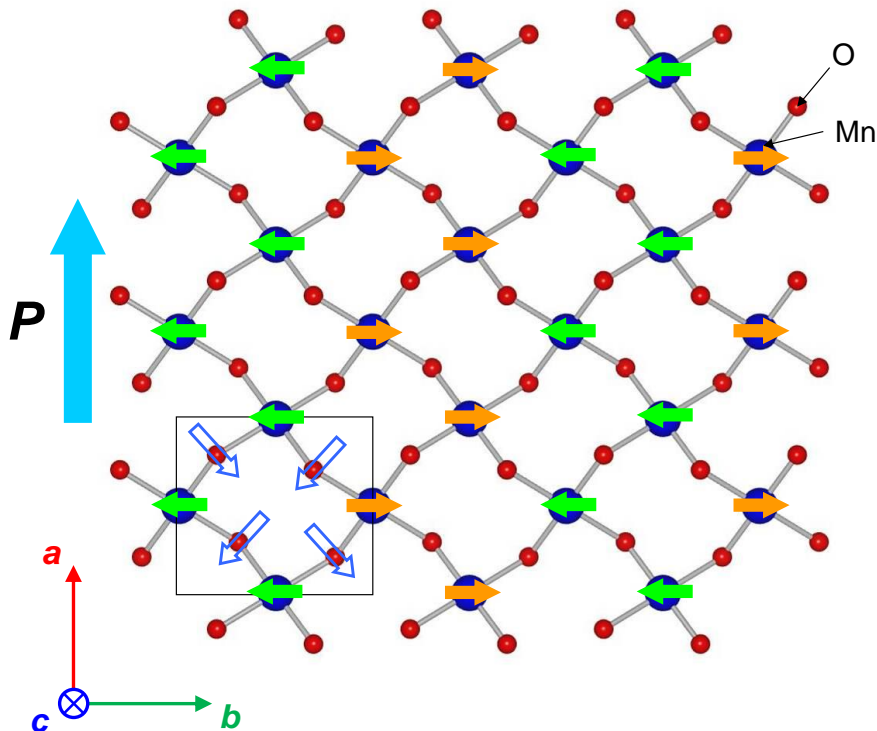


図 2.8: 斜方晶 RMnO_3 における E タイプ反強磁性による強誘電性発現のモデル。 Mn 上の矢印はスピンの向きを、 O 上の白抜きの青の矢印は O の変位方向を表している。また四角で囲んだ部分は ab 面内の結晶格子の単位胞を表している[26]。

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。

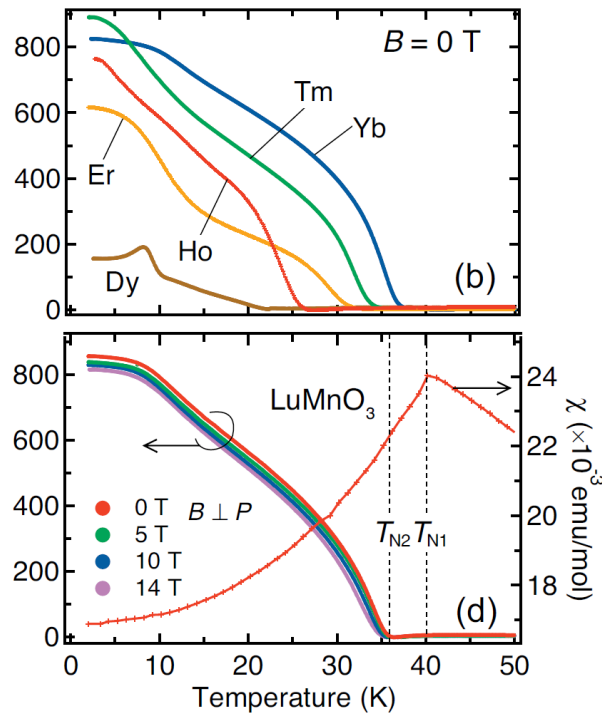


図 2.9: 斜方晶 $RMnO_3$ ($R=Dy-Yb$) 多結晶の電気分極の温度依存性(上)と $LuMnO_3$ 多結晶の電気分極、磁化率の温度依存性(下) [26]。

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 $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$ 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 [27]。

2.4 Sr₂CoSi₂O₇ における電気分極発現メカニズム

前節では電気分極の発現メカニズムが spin current モデルや exchange striction モデルで説明されるマルチフェロイック物質を紹介してきた。本節では、本研究対象であり当研究室で発見された Sr₂CoSi₂O₇ について、その結晶構造・磁気誘電特性と共に *p-d hybridization* モデルで説明される電気分極の発現について説明する。

2.4.1 Sr₂CoSi₂O₇ の結晶構造

図 2.10 に Sr₂CoSi₂O₇ の室温における結晶構造を示す。Sr₂CoSi₂O₇ は室温で空間群 $P\bar{4}2_1m$ (No.113) である。CoO₄ 四面体と SiO₄ 四面体が酸素を頂点で共有してつながっている。この四面体の層が二次元的層を作っており、Sr の層を挟んで *c* 軸方向に積層している。天然鉱物である åkermanite(Ca₂MgSi₂O₇) と同様の結晶構造であるため本論文ではこのような結晶構造を以後、åkermanite 構造と呼ぶことにする。点群は $\bar{4}2m$ であり圧電体のクラスに分類される。

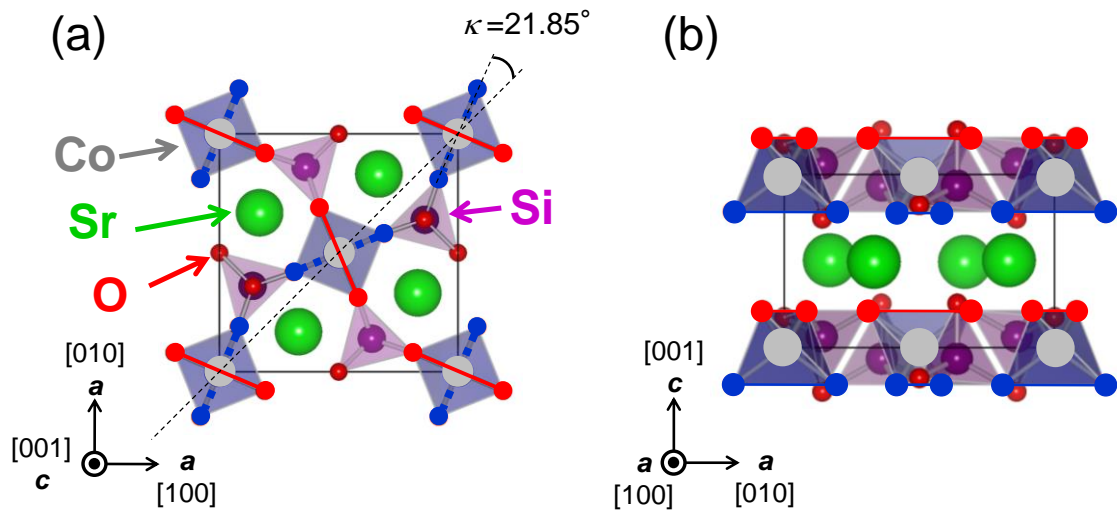


図 2.10 : (a) *c* 軸, (b) *a* 軸方向からそれぞれ見た Sr₂CoSi₂O₇ の結晶構造。

2.4.2 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の磁気誘電特性

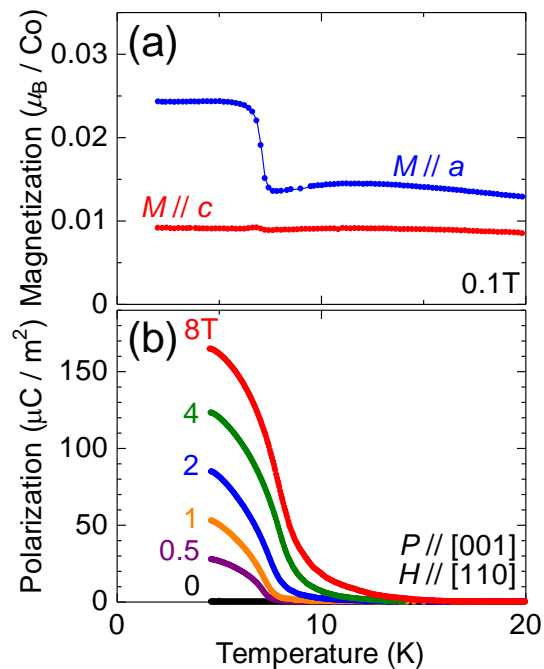


図 2.11 : $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶における (a)磁化, (b)磁場を[110]方向に印加したときの c 軸方向の電気分極の温度依存性。[18]

図 2.11 に $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の磁化、電気分極の温度依存性のグラフを示す。7.0 K において a 軸方向の磁化に立ち上がりが見られる。一方、 c 軸方向の磁化はほとんど変化が見られない。このことから、隣り合うスピンのそれぞれ反対方向に向いて整列し、 ab 面内に寝ている。 ab 面内方向に弱い磁場を印加すると印加した磁場の方向に傾き、弱強磁性成分を持つことが報告されている。また、磁場を[110]方向に印加した際の c 軸方向の電気分極はゼロ磁場においては発現せず、磁場を印加していくにつれ大きく発現することが観測されている。

2.4.3 Sr₂CoSi₂O₇の磁場誘起電気分極発現のメカニズム[18]

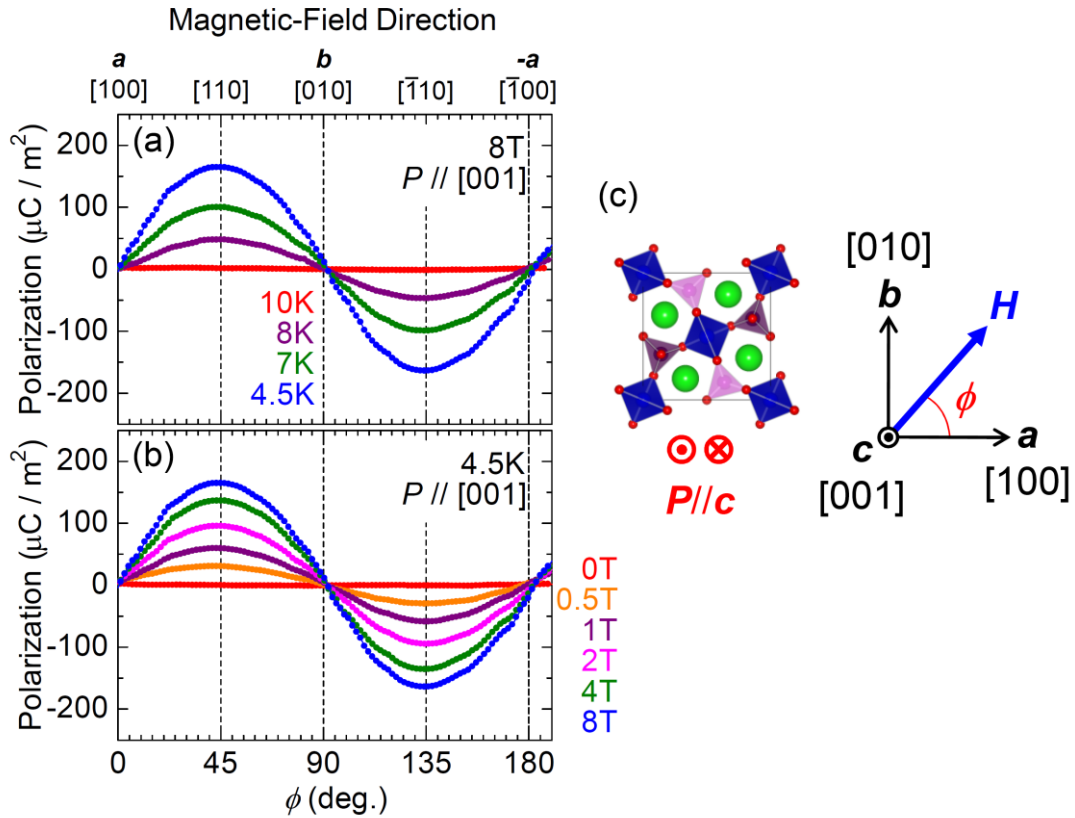


図 2.12 : (a)8 T 印加時の各温度での電気分極の磁場回転依存性、(b)4.5 K における各磁場下での電気分極の磁場回転依存性、(c)結晶構造に対する印加磁場回転角度 ϕ の定義(概念図) [18]。

図 2.12 に、 ab 面内で磁場を回転させたときの電気分極の変化を示す。これから、磁場の 90° の回転により電気分極の方向が反転している様子がよくわかる。電気分極の大きさは、磁場角度 ϕ に対して $A\sin 2\phi$ (A :定数) でよくフィットすることができる。また、低温・強磁場下で電気分極が大きく観測されていることから、この電気分極がスピンの偏極率に依存していることわかる。つまり、この電気分極がスピんに誘起されたものであると考えられる。この振る舞いと電気分極の発現は、 p - d hybridization model を適用することでよく説明することができる。図 2.13 にパルスマグネットを用い各結晶方位に強磁場印加したときの(a) 磁化と(b) 電気分極の磁場依存性を示す。磁化曲線をみると 18 T 程度の磁場を印加することで[100] 方向の磁化が飽和していることがわかる。しかしながら、[110] 方向の磁化は、磁化飽和後も磁場に対し線形に増加していく振る舞いがみられる。電気分極は、低磁場領域では磁場印加に伴い大きくなっていき約 8 T で最大となる。ゼロ磁場付近での電気分極の急激な立ち上がりは、ゼロ磁場でのマルチ

ドメイン構造が磁場によってシングルドメインへと揃えられたためと考えられる。その後、8 T 以上の磁場を印加していくと電気分極が減少していき、16 T で反転する。さらに、強磁場領域でも、電気分極は発現したままとなっている。この振る舞いから、 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 結晶における磁場誘起電気分極の起源は、*p-d hybridization model* で説明できると報告されている。

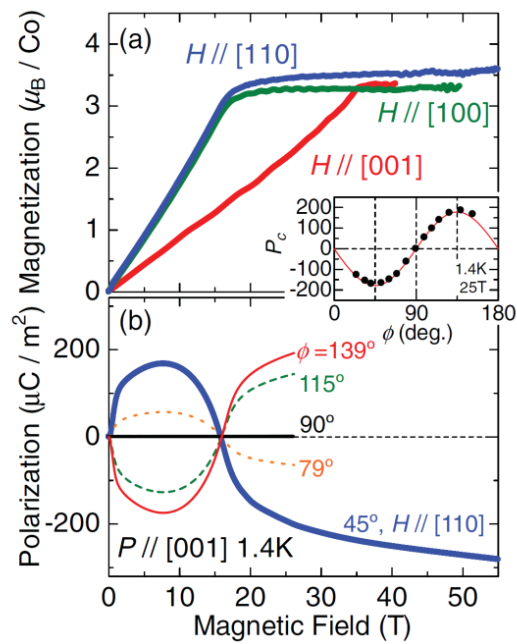


図 2.13: 強磁場下での各磁場印加方向における(a)磁化、(b)電気分極の磁場依存性[10]

2.5 本研究の目的

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ は電気磁気効果を示し、異方的磁気特性・誘電特性が明らかにされている。また、その磁場誘起電気分極発現メカニズムも *p-d hybridization model* で説明されている。印加磁場を高速で回転することで室温においても自発電気分極の発現が観測された。そこで本研究では、まだ $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ において観測されていない電場によるマクロな磁化の制御を目的 I として研究を行った。加えて $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の誘導物質である $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ と $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ を作製し、その電気磁気特性を調べることを目的 II とした。以下にそれぞれの研究目的を述べる。

目的 I : $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶における電場によるマクロ磁化制御

本研究対象の $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶は、その磁場誘起電気分極メカニズムが *p-d hybridization model* で説明できると報告されている。電場によるマクロな磁化の制御については報告がされていない。そこで、 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶に電場を印加することで、*p-d hybridization* を介して磁化を制御することができるのではないかと考え、磁化測定を行った。

目的 II : $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶, $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶における電気磁気特性

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の誘導物質である $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ は多結晶の電気磁気効果の報告はあるものの、その異方的な特性については報告がない。 Si^{4+} (0.26 Å)よりもイオン半径の大きい Ge^{4+} (0.39 Å)に全置換することで Co 磁性イオン間の相互作用が変化した際の異方的電気磁気特性について調べた。また、 Sr^{2+} (1.18 Å)とイオン半径のほぼ同じ程度の Eu^{2+} (1.17 Å)を全置換し、 Co^{2+} を Mn^{2+} に全置換した $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶の合成が報告されている[28]。4f 電子を持った Eu^{2+} により大きな電気磁気効果を得られるのではないかと期待し、その電気磁気特性を調べた。

第3章 実験方法

3.1 試料作製

3.1.1 単結晶試料の作製

本実験に使用した $\text{Sr}_2\text{CoB}_2\text{O}_7$ ($B=\text{Si}, \text{Ge}$)単結晶は、固相反応法によって原料焼結棒を作製し、浮遊帯域溶融法(FZ法: Floating Zone method)によって結晶成長させた。試料作製の流れは図 3.1 のように、焼成条件は図 3.2 のようにした。

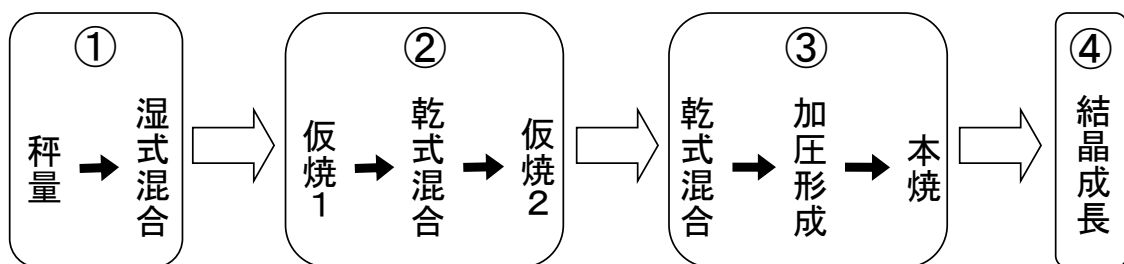


図 3.1: 単結晶作製の流れ

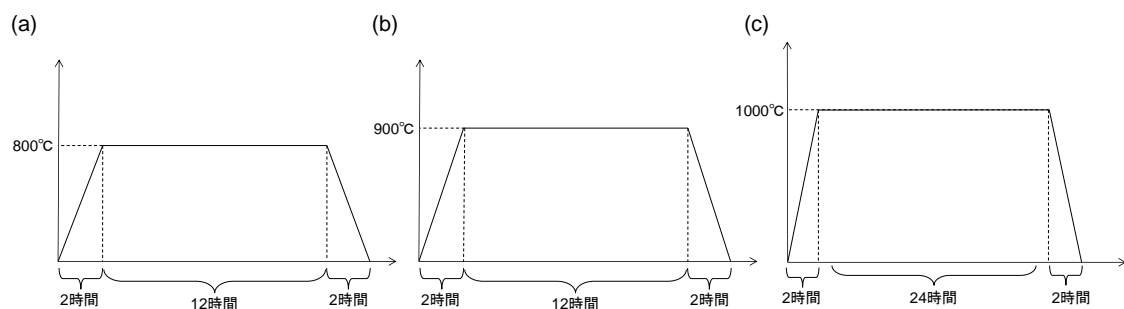


図 3.2: 仮焼 1(a), 仮焼 2(b)と本焼(c)のシークエンスの例

①秤量・湿式混合

出発物質である SrCO_3 , CoO , SiO_2 , GeO_2 を目的の組成比となるように電子天秤を用いて秤量し、エタノールを入れてメノウ乳鉢で湿式混合した。その後、エタノールを蒸発させた。

②仮焼・乾式混合

十分に混合した原料粉末を、アルミナ製のるつぼに移し、電気炉を用いて空気雰囲気

中で 12 時間程度仮焼を行った。均一に反応させるためにこの仮焼を 2 回繰り返す、仮焼と仮焼の間には乾式混合を行った。

③加圧形成・本焼

2 度の仮焼の後、乾式混合を行い、均一の密度になるようにゴム風船に詰めた。まっすぐな棒状にするためにこのゴム風船を紙で巻き、油圧プレス機を用い約 900~1000 kgf/cm² 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。その原料棒を電気炉で 48 時間程度本焼を行い、焼結棒を作製した。

④結晶成長

本焼を終えた焼結棒を用い FZ 法により単結晶試料の作製を行った。FZ 法には、キャノンマシナリー製の赤外線加熱単結晶製造装置を使用した。ここで装置の構成および原理について簡単に説明する[12]。本装置の主要部分は熱源であるハロゲンランプ、回転楕円面鏡、昇降回転機能を持ち試料を固定する上下の主軸で構成されている (図 3.3)。回転楕円体の 1 つの焦点にハロゲンランプが、もう一つの焦点に試料が位置する。ハロゲンランプから出た赤外線が回転楕円体のもう一方の焦点に収束され、主軸に取り付けた試料が熱せられ溶ける。融液を下から種結晶で支えることにより溶融帯が形成される。この状態で上下の主軸を下に動かすことにより試料棒に対する溶融帯の位置が変化し、焦点からずれ冷えた部分は結晶化する。このとき上下の主軸は溶融帯を安定に保つため、および試料の不均一をなくすため互いに逆回転させている。溶融帯をそれと全く同じ組成の原料棒と種結晶で保持しているため、フラックス法のようにるつぼなどからの不純物に汚染されることがない。また成長雰囲気ガスおよびガス圧を変えることができる。本研究における Sr₂CoB₂O₇ (B=Si, Ge) 単結晶は主軸の移動速度 0.75 mm/h(上), 1 mm/h(下)、空気雰囲気中(1.0 atm)で作製した。

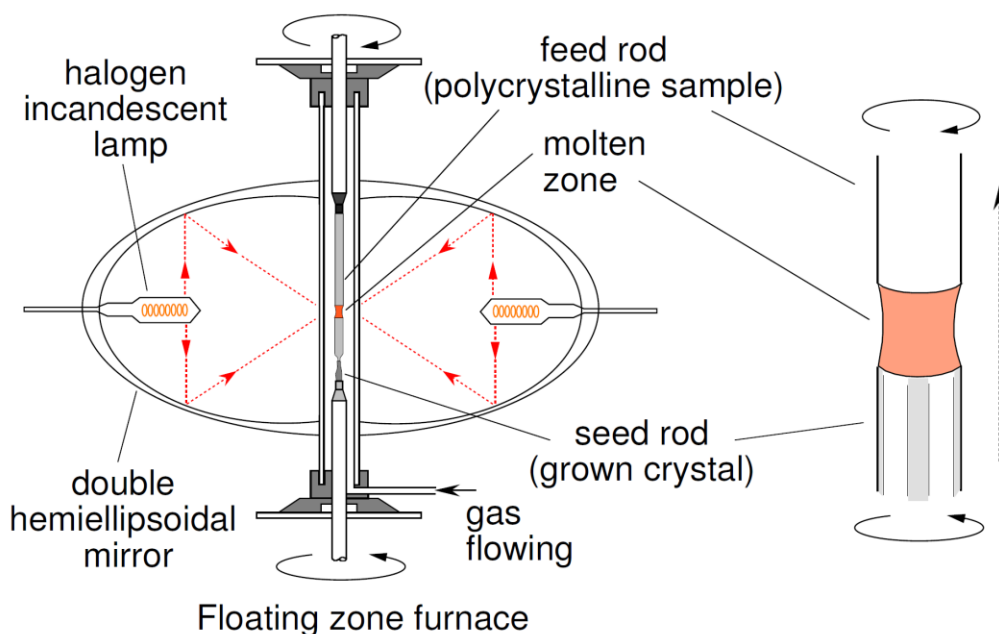


図 3.3 : Floating Zone 炉の概念図[18]

3.1.2 多結晶試料の作製

$\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶は真空封管法を用いて作製した。試料作製の流れは図 3.4 のように、焼成条件は図 3.5 のようにした。以下に真空封管法について示す。

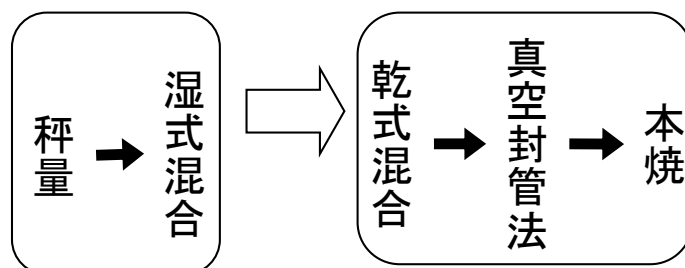


図 3.4: 多結晶作製の流れ

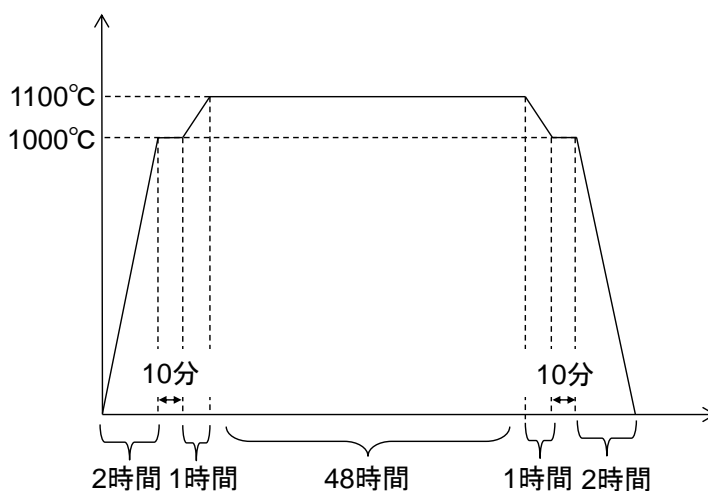


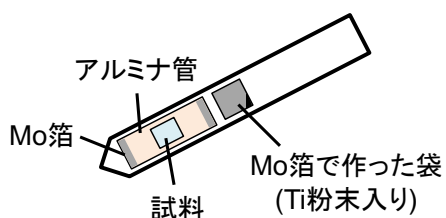
図 3.5: 本焼のシーケンスの例

真空封管法

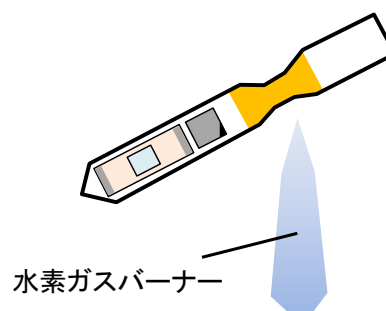
十分に混合した原料粉末を、圧粉金型を用いて直径約 5.5 mm、高さ約 3.0 mm(約 0.15 g)のペレット状に成形した。出発物質である Eu_2O_3 , MnO , SiO_2 を $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_8$ の組成比となるように秤量を行った。仕込みの段階では目的の組成比に比べ酸素量が多いため、石英管の中に還元剤として Ti 粉末(約 0.08~0.10g)を封入することにより酸素量の制御を行った。また石英管の中には、試料が Ti や石英管と接触してしまうことを避けるために、アルミナと Mo 箔を使用した。本研究では、アルミナにペレット状の試料を入れ、両端を Mo 箔で塞いだ。また Ti 粉末も Mo 箔で包んで入れ、石英管内で散らばり試料に付着しないようにし、これらを封入した。水素ガスバーナーを用いて石英管を変形させ、内部を真空にした。手順については以下の通りである(図 3.6)。石英管は予め片側が塞がれた長さ 15~20 cm のものを使用した。始めに、試料の入った石英管の端を持ち、回しながら中心部を熱して左右に引っ張ることで、管を細くする。中心が細くなったら、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。さらに封管後、高温で焼成させている時に石英管が破裂する恐れがあるので念入りに行う。10~15分程度、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。

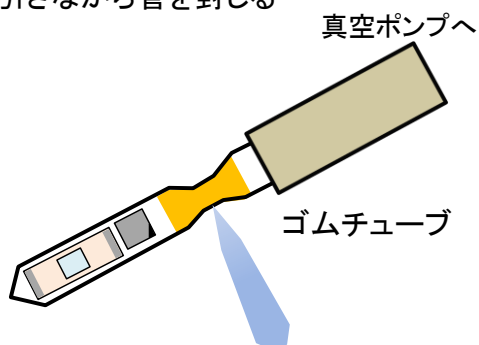
- ① 長さ 15 ~ 20 cm 程の石英管の中に
試料、還元剤、Mo箔を入れる



- ② 管を水素ガスバーナーで
熱して伸ばし、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

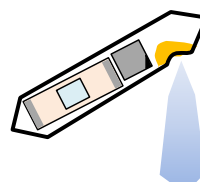


図 3.6: 真空封管法の手順

3.2 結晶構造解析

粉末 X 線回折実験、及び粉末 X 線 Rietveld 構造解析により結晶試料の格子定数、結晶構造、不純物の有無などを知ることができる。本研究では、FZ 法で作製した単結晶試料と真空封管法により作製した多結晶試料の粉末 X 線回折パターンを測定し Rietveld 法を用いて解析することによって結晶性の評価を行った。X 線発生装置はブルカー・エイエックスエス株式会社製 NEW D8 ADVANCE を使用した。背面反射 Laue 法による試料の切り出し、結晶方位の確認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[18]。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見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 3.7(b) の様に検出器を円周状に沿って走査することにより、X 線回折パターンを得ている。粉末 X 線回折装置の概念図を図 3.8 に示す[26]。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

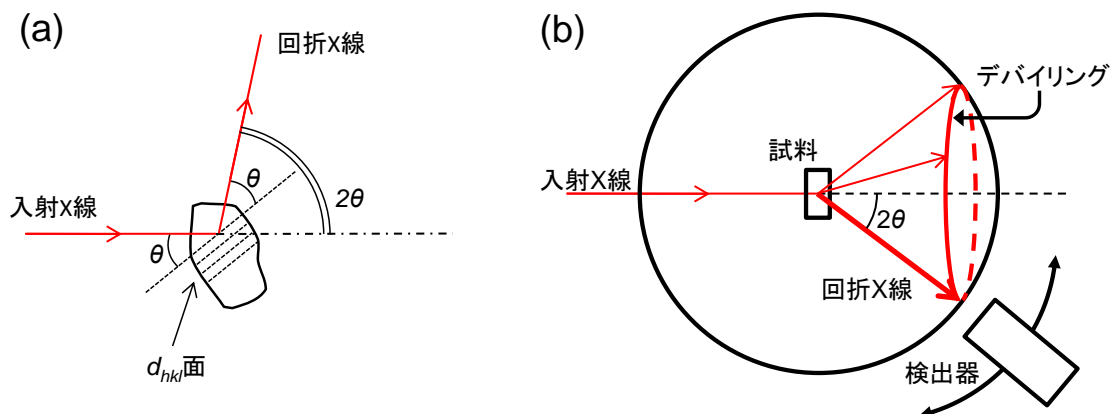


図 3.7: 単一の結晶面 d_{hkl} による X 線回折(a)と粉末 X 線回折実験の基本原理(b)[26]。

(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。本研究で作製した単結晶試料と多結晶試料はできるだけ細かくメノウ乳鉢で粉末状に磨り潰し、粉末試料として使用した。また、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、ステップ幅約 0.02° (2θ) で $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ の範囲で得た。

3.2.2 粉末 X 線 Rietveld 構造解析[18]

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 $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(x)$ 、統計的加重 $w_{\square} (= 1/y_i)$ としたとき、残差 2 乗和 $S(x)$ を最小とする 1 組の変数パラメータ x を非線形最小 2 乗法により精密化する。

$$\square(\square) = \sum_{\square} w_{\square} (\square_{\square} - \square_{\square}(x))^2 \quad (3.1)$$

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

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

に等しい。上式において s は回折装置や測定条件に依存する様々な定数を全て吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta)$ は Bragg-Brentano 光学系における平板試料表面の粗さの補正因子、 $A(\theta)$ は吸収因子、 $D(\theta)$ 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、 $G(\Delta 2\theta_{iK}) = G(2\theta_i - 2\theta_K)$ 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。Rietveld 解析における観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるため

の尺度としては以下に示す信頼度因子が用いられる。

$$\begin{aligned} R_w &= \left[\frac{\sum w_{\square} \{ \square_{\square} - \square_{\square}(\square) \}^2}{\sum w_{\square} \square_{\square}^2} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\square_{\square} = \left[\frac{\square - \square}{\sum w_{\square} \square_{\square}^2} \right]^{1/2} \quad (3.4)$$

$$\square = \frac{\square_{wp}}{\square_{\square}} = \left[\frac{\sum w_{\square} \{ \square_{\square} - \square_{\square}(\square) \}^2}{\square - \square} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

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。

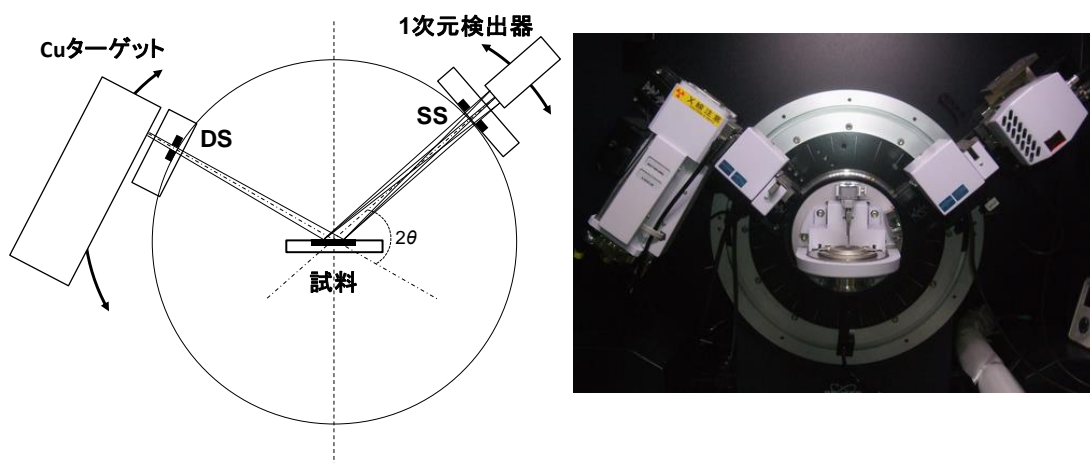


図 3.8: 粉末 X 線回折装置の概念図(左)と写真[26]。

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[18]。

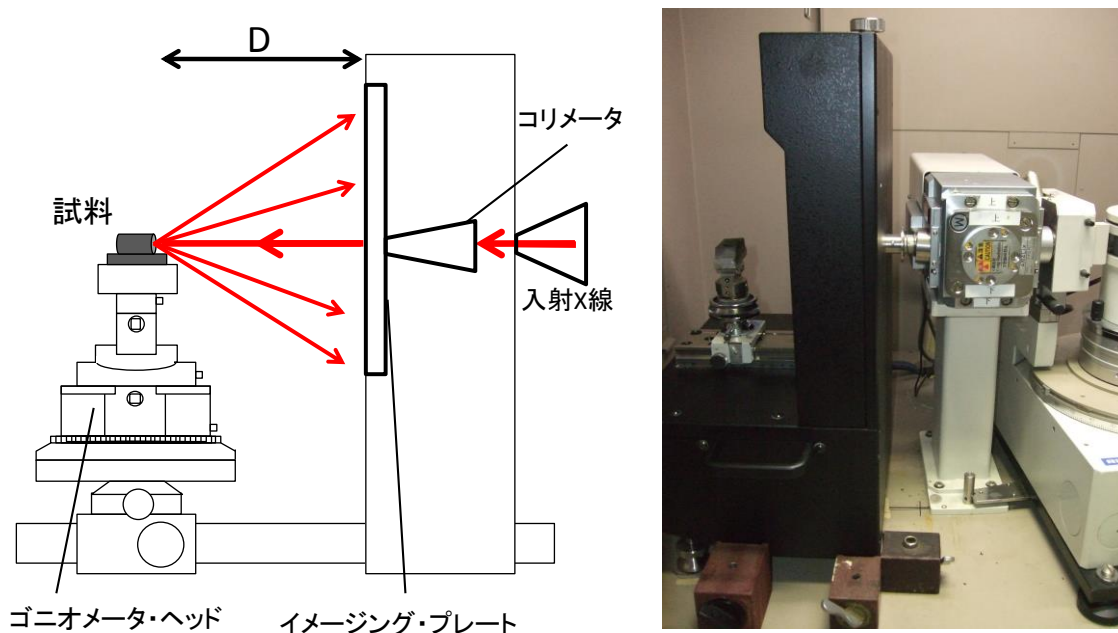


図 3.9: Laue 写真の測定装置(左)、イメージング・プレート及びゴニオメータの写真(右)[18]。

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 2 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。

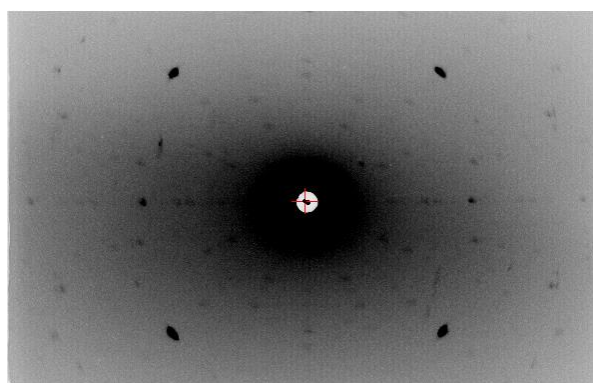


図 3.10 : $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 結晶の背面反射 Laue 写真。
入射ビームは $[001]$ に平行。

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、位置が可変な支持台であるゴニオメータ・ヘッドに取り付け可能なカーボンプレート上に紫外光で硬化する光硬化パテ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 1~2 分の条件で行った。図 3.10 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。

3.2.4 結晶方位の確認

切り出した試料面に対してロックング・カーブ測定法(θ スキャン)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。

ロックング・カーブ測定法の簡単な原理を説明する[12]。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方位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て 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、ロックング・カーブ測定法により、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° (2θ)), 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。こ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。

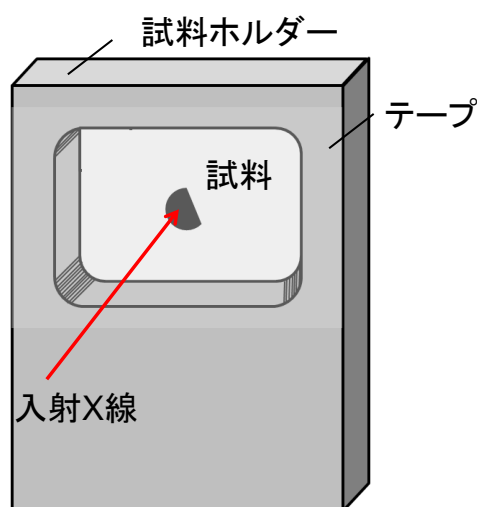


図 3.11：試料の固定方法[18]。

3.3 物性測定

ここでは、本研究で行った物性測定（交流複素誘電率測定、焦電流測定、比熱測定、磁化測定、電場中磁化測定）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[18]

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

$$\epsilon^* = \epsilon'_0 \epsilon_0 = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.6)$$

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

$$V = \epsilon_0 \frac{dQ}{dt} \quad (3.7)$$

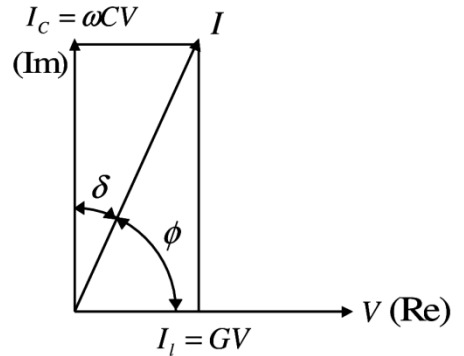
を印加すると、印加電圧に対して 90° 位相の進んだ充電電流

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = \omega CV \quad (3.8)$$

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 図 3.12：電流と電圧関係[16]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

$$C = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} C_0 = \epsilon'_0 C_0 \quad (3.11)$$

と定義される。 ϵ'_0 は、比誘電率を表す。また、 I_l と I_c の両電流の比には

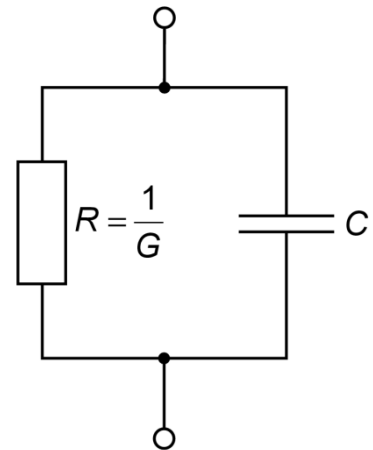


図 3.13：等価回路[18]。

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

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、

$$Q = (i\epsilon'_{\square} + \epsilon''_{\square} \tan \delta) \square_0 V \quad (3.13)$$

と表される。ここで複素誘電率 ϵ^*_{\square} は、比誘電率 ϵ'_{\square} と比誘電損失 ϵ''_{\square} から

$$\epsilon^*_{\square} = \epsilon'_{\square} - i\epsilon''_{\square} \quad (3.14)$$

と定義される。また、

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

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

$$Q = (i\epsilon'_{\square} + \epsilon''_{\square} \tan \delta) \square_0 V = (i\epsilon'_{\square} + \epsilon''_{\square} \frac{\epsilon''_{\square}}{\epsilon'_{\square}}) \square_0 V = i\epsilon^*_{\square} \square_0 V \quad (3.16)$$

となる。誘電率 ϵ' 、誘電損失 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失

$$\epsilon'_{\square} = \frac{C}{\square_0} = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \quad (3.17)$$

$$\epsilon''_{\square} = \frac{G}{\square_0} = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} \quad (3.18)$$

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'_{\square} 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 $A_2MB_2O_7$ ($A=(\text{Sr}, \text{Eu}), M=(\text{Co}, \text{Mn}), B=(\text{Si}, \text{Ge})$) 試料の測定には、昇降温レート $\pm 2 \text{ K/min}$ で温度範囲 5~30 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[18]

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、この電荷量の温度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、5~60 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。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(マルチドメイン)構造を直流電場を印加する事により一方向に揃える分極処理(ポーリング)を行っておく必要がある。本研究では、分極を持たないキュリー点 T_c 以上で直流電圧を印加し、キュリー点 T_c 以下に下げたから(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。

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} &= \frac{dP_s}{dt} = \frac{dP_s}{dT} \frac{dT}{dt} \\ &= A \frac{dP_s}{dT} \frac{dT}{dt} \end{aligned} \quad (3.19)$$

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。

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

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。

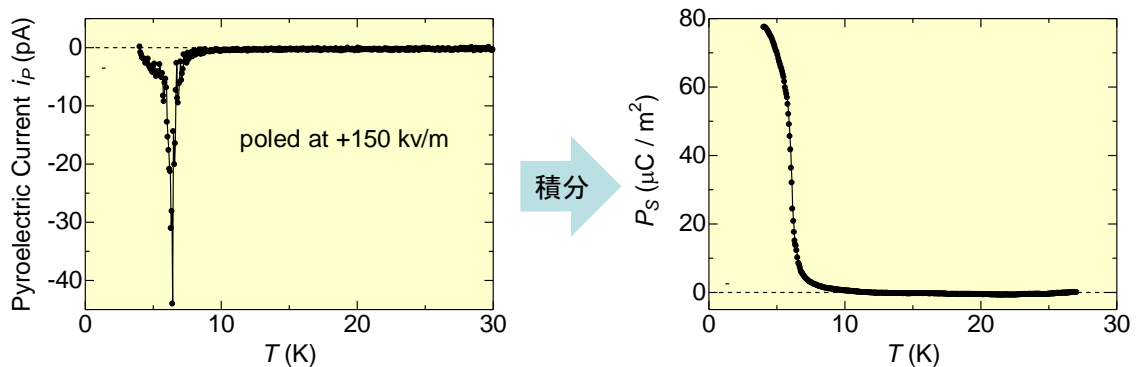


図 3.14 : 焦電流の温度依存性の実験結果(左)から積分して見積もった自発電気分極の温度依存性(右)($\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ の自発電気分極)。

3.3.3 比熱測定[18]

比熱測定は、Quantum Design 社製 PPMS(Physical Property Measurement System)-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 dt 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、 $T(t)$ は時間変化する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。

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

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 K_W 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 + アピエゾングリス) 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。

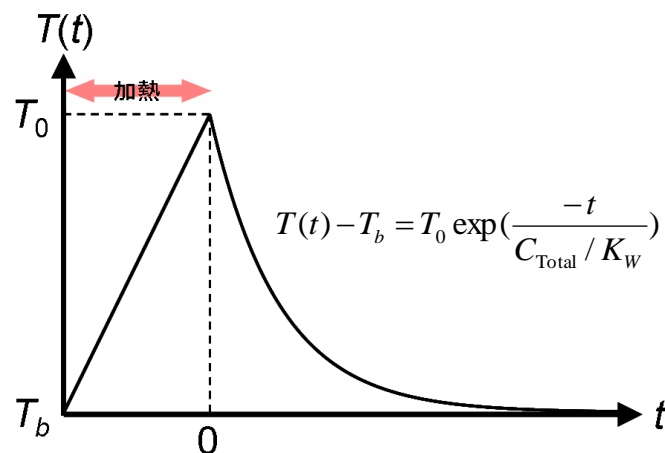


図 3.15: 緩和法による比熱測定の様式図[13]。

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 以下の高真空状態にしておく。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。

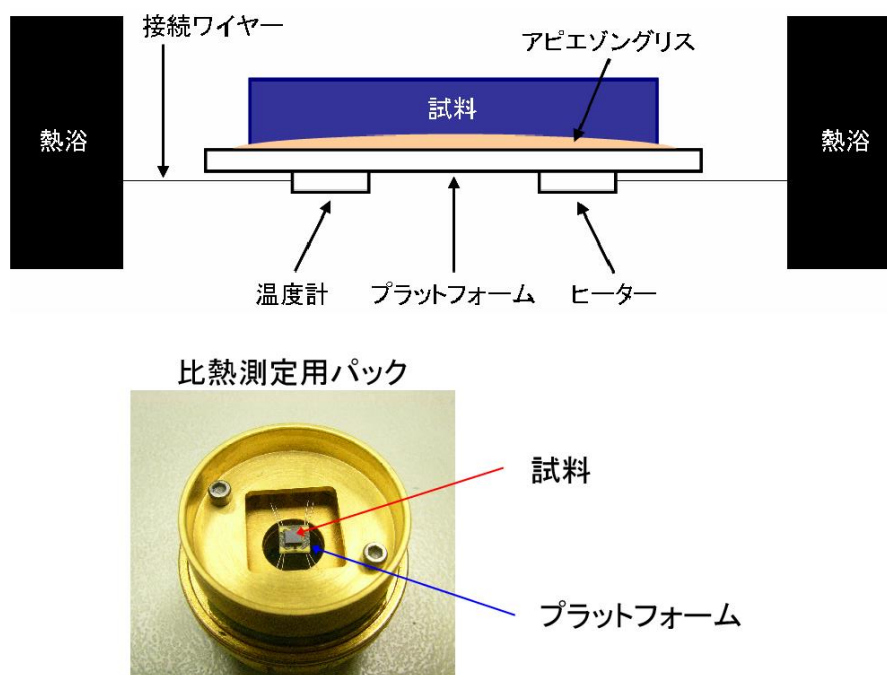


図 3.16: 比熱測定用パックの模式図とパックの写真[18]。

3.3.4 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エラー! 参照元が見つかりません。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。

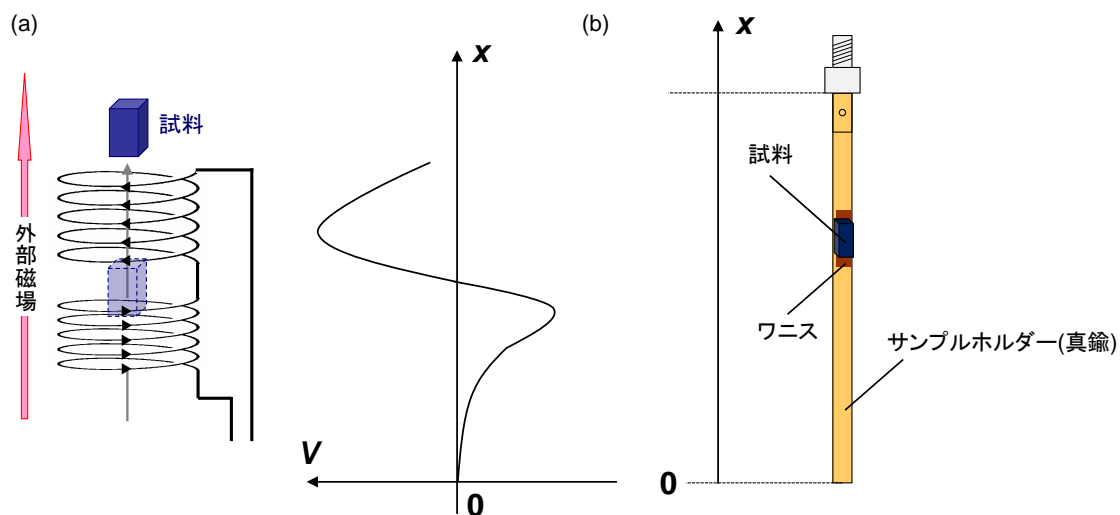


図 3.17: 磁化測定の原理(a)、磁化測定用試料とサンプルホルダー(b)。

3.3.5 電場中での磁化測定

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エラー! 参照元が見つかりません。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ー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 μm 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、その原理と方法について示す。

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}_0 は以下のように表せる。

$$\vec{B}_0 = \frac{1}{4\pi} \left(-\frac{\vec{m}}{r^3} + \frac{3(\vec{m} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} \right) \quad (3.23)$$

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。

$$V = -\frac{d}{dt} \int \vec{m} \cdot \vec{B} \quad (3.24)$$

V を時間積分することで磁化の大きさ M が求められる。

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

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 素子によって測定している。

第4章

Sr₂CoGe₂O₇ 単結晶, Eu₂MnSi₂O₇ 多結晶における電気磁気効果

本章では、新規マルチフェロイック物質として期待される Sr₂CoGe₂O₇ 単結晶, Eu₂MnSi₂O₇ 多結晶における電気磁気効果についての研究結果を述べる。

4.1 Sr₂CoGe₂O₇ 単結晶における電気磁気効果

4.1.1 Sr₂CoGe₂O₇ の結晶構造

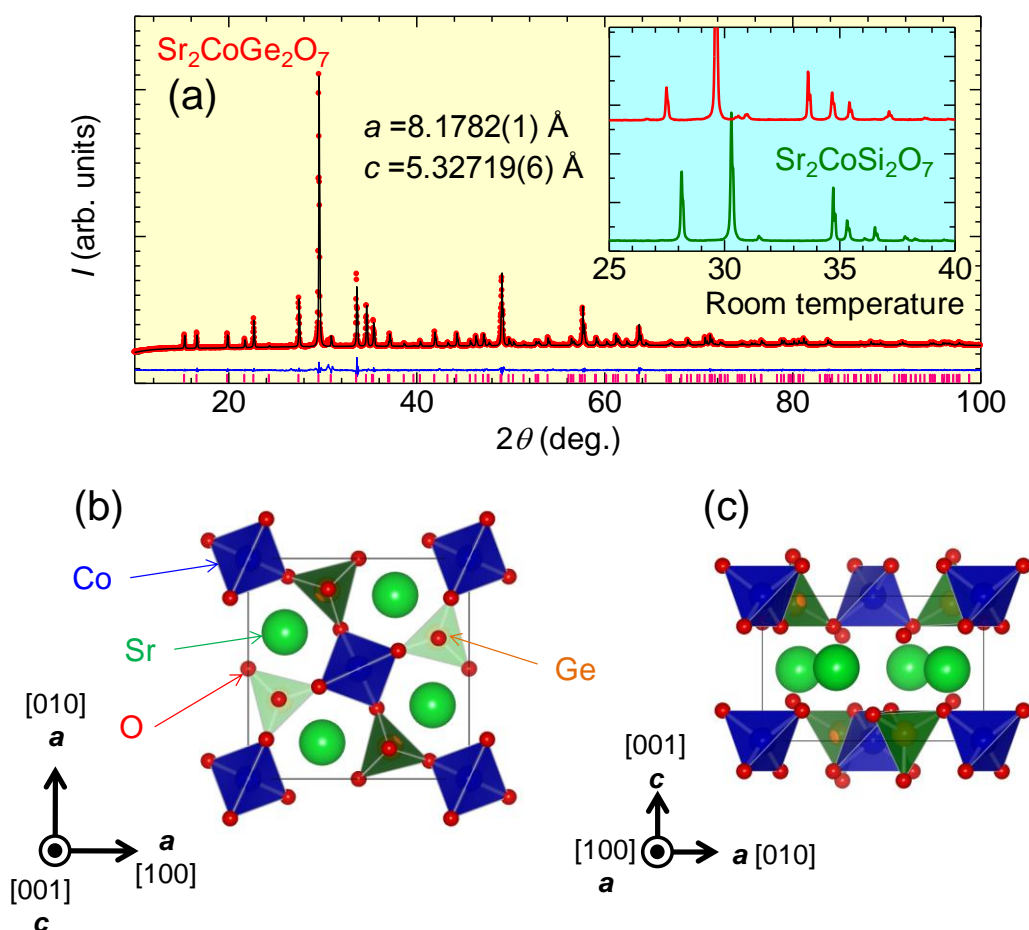


図 4.1: (a)室温における Sr₂CoGe₂O₇ 単結晶試料の粉末 X 線 Rietveld 構造解析の結果、赤丸が実測、黒線がフィッティング曲線、ピンク線がピーク位置、青色が残差(実測-フィッティング曲線)を表す。挿入図は Sr₂CoSi₂O₇ 単結晶(赤線)と Sr₂CoGe₂O₇ 単結晶(緑線)の 25°~40°までのピーク強度の拡大図。(b)(c)は Sr₂CoGe₂O₇ の結晶構造模式図(黒四角は unit cell を示す)。

$\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶試料の粉末 X 線 Rietveld 構造解析の結果とその結晶構造を図 4.1 に示す。また X 線強度データから Rietveld 解析を用い求めた各組成の原子座標と解析における信頼度因子、格子定数を表 4.1 に示す。室温において空間群は $P\bar{4}2_1m$ であり、 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ と同様の åkermanite 構造を有していることが分かった。拡大図(挿入図)に示したように、 $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ のピーク位置が $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ のピーク位置に比べ、低角側にシフトしており、格子定数が大きくなっていることを示唆する。これは $\text{Si}^{4+}(0.26 \text{ \AA})$ よりもイオン半径の大きい $\text{Ge}^{4+}(0.39 \text{ \AA})$ を全置換したことから $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶の格子定数は $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶に比べ大きくなるという予想と矛盾しない。実際の Rietveld 解析の結果においても、 $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶の格子定数が $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶に比べ大きくなっていることを示している(表 4.1)。

$\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$				
atom	site	x	y	z
Sr	4e	0.16530	0.66530	0.50690
Co	2a	0	0	0
Ge	4e	0.64250	0.14250	0.94960
O1	2c	0	0.50000	0.18180
O2	4e	0.63840	0.13840	0.27370
O3	8f	0.08160	0.17920	0.79390
		$S = 1.18$	$R_e = 2.41$	$R_{wp} = 2.85$
		$a = 8.1782(1) \text{ \AA} \quad c = 5.32719(6) \text{ \AA}$		

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$				
atom	site	x	y	z
Sr	4e	0.16850	0.66850	0.50470
Co	2a	0	0	0
Si	4e	0.63900	0.13900	0.94960
O1	2c	0	0.50000	0.17600
O2	4e	0.6404	0.14040	0.25450
O3	8f	0.08090	0.18920	0.78550
		$S = 2.49$	$R_e = 1.31$	$R_{wp} = 3.25$
		$a = 8.0309(1) \text{ \AA} \quad c = 5.16542(5) \text{ \AA}$		

表 4.1 : $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ と $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の原子座標、解析における信頼度因子と格子定数。

4.1.2 $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶における磁気・誘電特性

初めに、 $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶において観測された磁気と誘電性の結合を示した結果について述べる。

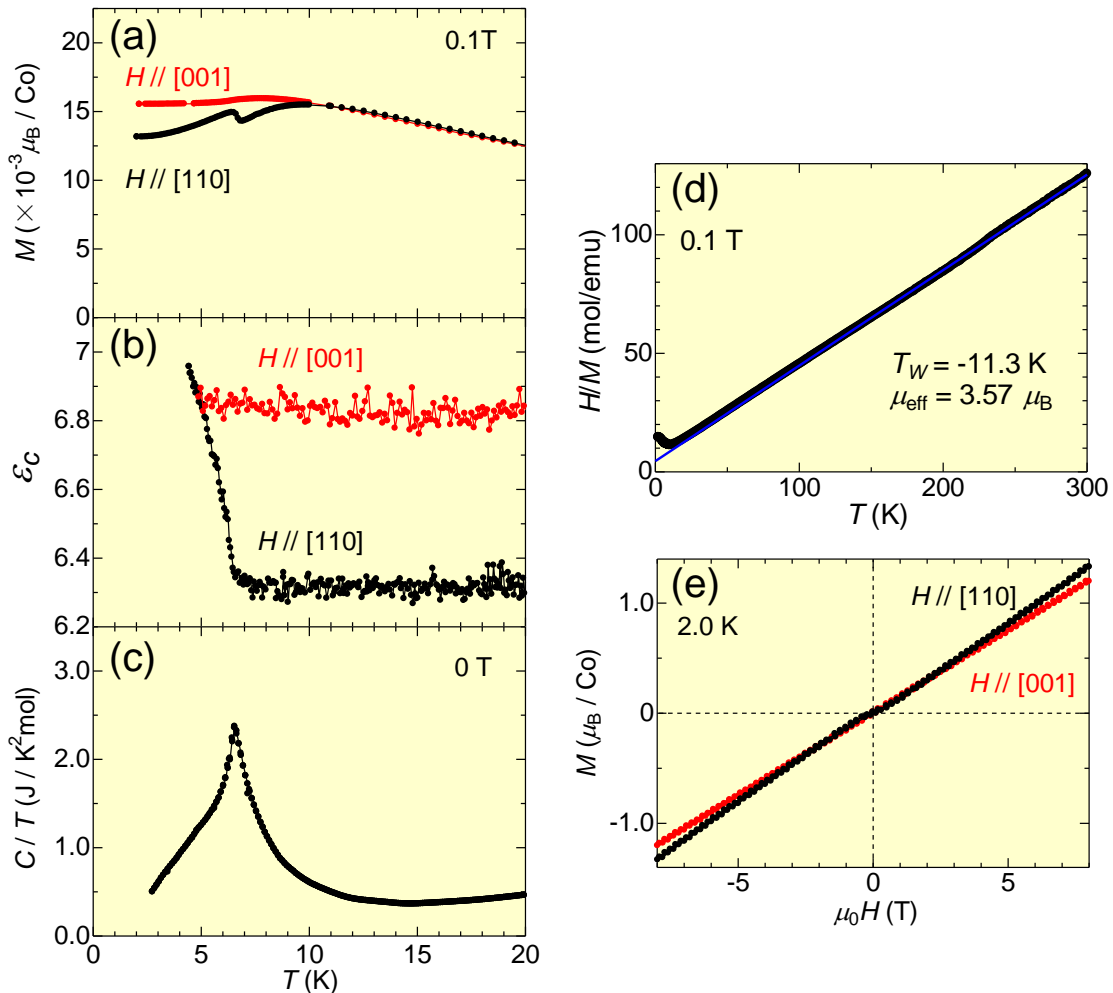


図 4.2 : $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶における(a)0.1 Tにおける磁化, (b)ゼロ磁場下での誘電率, (c)比熱/温度, (d)0.1 Tにおける逆帯磁率の温度依存性, (e)2.0 Kにおける磁化の磁場依存性。

図 4.2 に $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶における(a)磁化, (b)誘電率, (c)比熱/温度の温度依存性, (d)逆帯磁率の温度依存性, (e)磁化の磁場依存性を示す。逆帯磁率の外挿は 100 K から 300 K の温度範囲で行った。磁化の温度依存性(図 4.2(a))から 6.5 K において[110]方向の磁化に小さいピークが見られる。このとき c 軸方向の磁化には異常が観測されていない。また、比熱の温度依存性にも発散的なピークが観測されている。常磁性相の逆帯磁率から求めたワイス温度(T_W)が -11.3 K と負の値を示していることから反強磁性相互作用が働いていると考えられる(図 4.2(d))。また図 4.2(e)に示している 2.0 K での磁化の磁場依存

性からも磁場に対して磁化が原点を通過して直線的に増加していることから、6.5 Kにおける磁気相転移は反強磁性相転移であると考えられる。また誘電率の温度依存性においても $H // [110]$ において磁気転移温度以下で誘電率が増加している(図 4.2(b))。このことから、 $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ は磁性と誘電性の間に強い相関を持つことがわかる。

c 軸に垂直な面内での各印加磁場方向における c 軸方向の電気分極 P_c の温度依存性

図 4.3 に $H // [110]$, $H // [1\bar{1}0]$ および $H // [100]$ に磁場を印加した際の、 c 軸方向の電気分極 P_c の温度依存性を示す。 $H // [110]$ の際、誘起された電気分極は $H // [1\bar{1}0]$ の際と比べて、その発現方向が反転する様子が観測された。また $H // [100]$ の際は電気分極はほとんど発現しなかった。これらの振る舞いは $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ と同様、電気分極発現メカニズムが p - d hybridization モデルで説明されることを支持している。

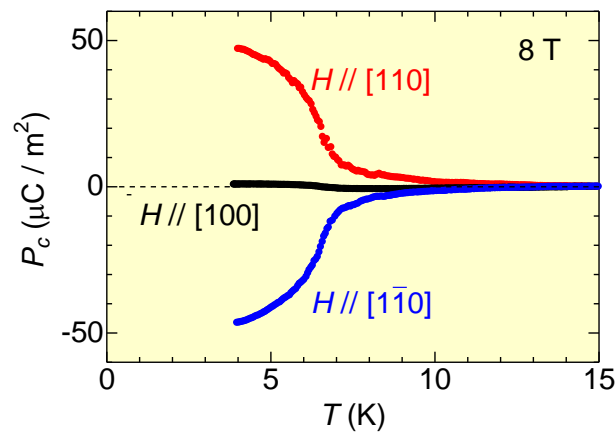


図 4.3 : $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶における各方向磁場(8 T)印加時の c 軸方向の電気分極 P_c の温度依存性。

4.1.3 $H // [110]$ における磁場印加効果

次に、 $H // [110]$ と $H // [001]$ それぞれの磁場印加方向における同方向の磁化 $M_{[110]}$, $M_{[001]}$ 、 c 軸方向の誘電率 ε_c 、 c 軸方向の電気分極 P_c の温度依存性および磁場依存性について順に記述する。

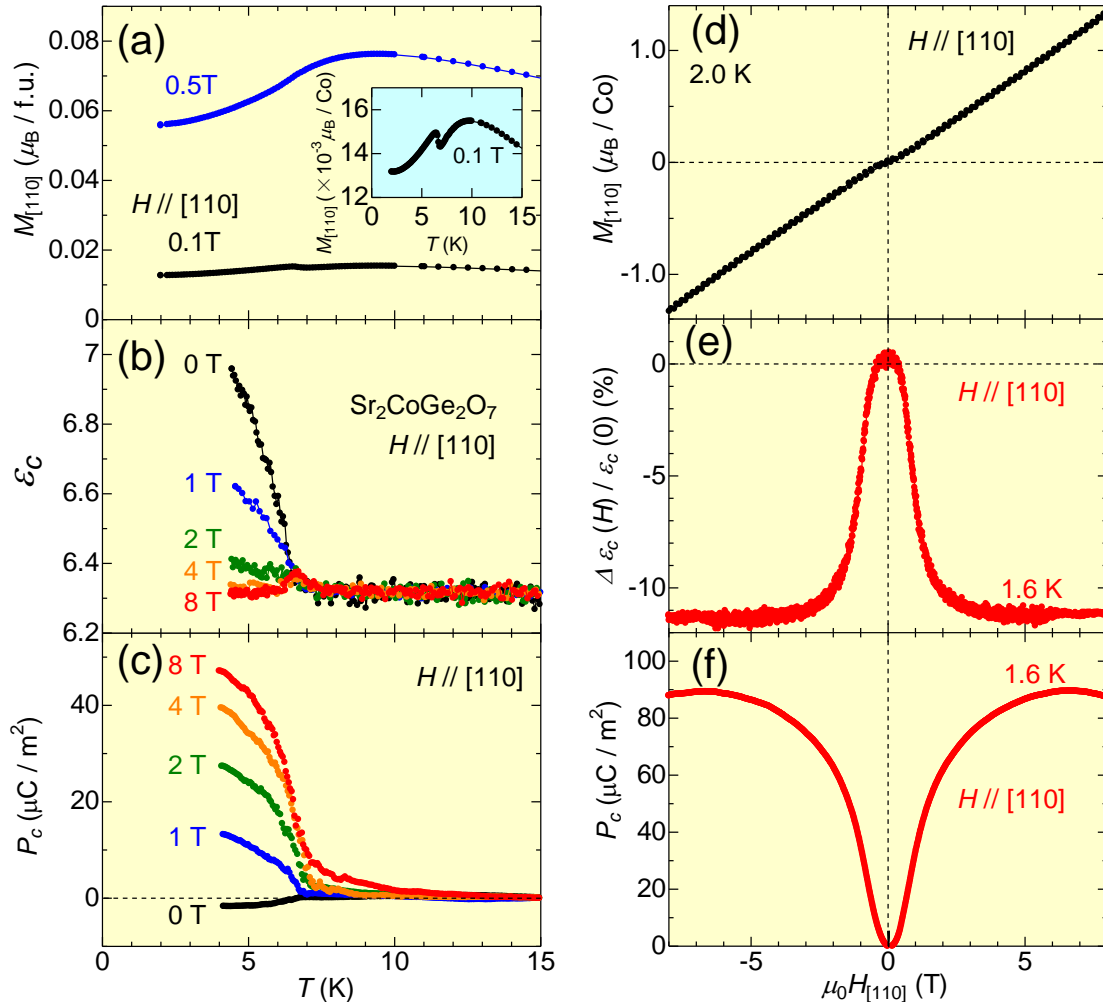


図 4.4 : $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶における磁場を $[110]$ 方向に印加($H_{[110]}$)したときの(a)磁化 $M_{[110]}$ 、 c 軸方向の(b)誘電率 ε_c 、(c)電気分極 P_c の温度依存性。(d)2.0 K における磁化 $M_{[110]}$ 、1.6 K における(e)ゼロ磁場で規格化した誘電率 $\Delta\varepsilon_c(H_{[110]})/\varepsilon_c(0)$ 、(f)電気分極 P_c の磁場依存性。

図 4.4 に $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶における磁場($H // [110]$)印加効果について示す。0.1 T、6.5 K における磁化のピークは 0.5 T の磁場下では消失している(図 4.4(a))。磁化の反強磁性相転移温度以下において c 軸方向の誘電率 ε_c は磁場を印加すると共に抑制される振る舞いを示す(図 4.4(b))。一方、 c 軸方向の電気分極 P_c は印加磁場を大きくすることで増大している(図 4.4(c))。2.0 K における磁化の磁場依存性では磁化の値が磁場に対して線形に

増加している振る舞いが見られる(図 4.4(d))。マグネトキャパシタンス $\Delta\epsilon_c(H)/\epsilon_c(0)$ は 1.6 K において約-11%の値を示した(図 4.4(e))。1.6 K における c 軸方向の電気分極 P_c の磁場依存性においては約 6.9 T において電気分極 P_c の値がピークに達する(図 4.4(f))。

磁化においては $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ に比べて、磁化の立ち上がりが弱くなる違いが生じ、電気分極 P_c に関しては温度依存性、磁場依存性共に、電気分極 P_c の発現量が小さくなる結果となった。また、磁場に対する電気分極の変化率の違いについて議論するために、図 4.5 に $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ と $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の電気分極 P_c の温度依存性から求めた、縦軸を電気分極の変化率($P_c(H)/P_c(1\text{ T})$)、横軸を反強磁性相転移温度で規格化した温度(T/T_c)としたグラフを示す。このグラフから $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ は $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ に比べて、磁場に対する電気分極の変化率が大きいということが分かった。

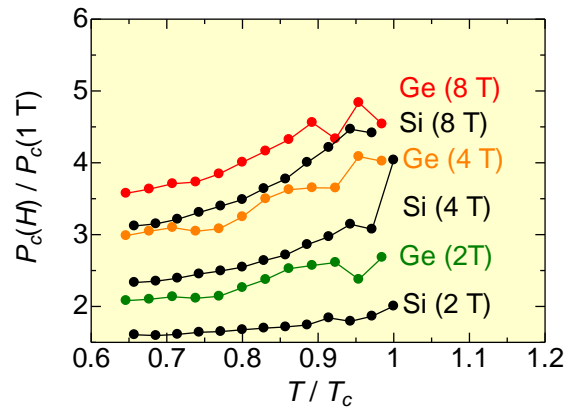


図 4.5 : $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ と $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における電気分極 P_c 変化量の温度依存性。

4.1.4 $H // [001]$ における磁場印加効果

次に磁場印加方向を $H // [001]$ にした際の $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶における c 軸方向の磁場 $H_{[001]}$ 印加効果を示す。まず、磁化の温度依存性(図 4.6(a))と磁化の磁場依存性(図 4.6(d))について記述する。先ほどの磁場 $H_{[110]}$ 印加効果と比べると、磁化の温度依存性については 6.5 K におけるピークが消えている。また、磁化の磁場依存性のデータでは $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ (磁化困難軸は c 軸) と比べて c 軸方向と c 軸に垂直な面内との異方性が小さくなっていることが分かる。次に $[110]$ 方向の (b) 誘電率 $\epsilon_{[110]}$, (c) 電気分極 $P_{[110]}$ の温度依存性について記述する。 $\epsilon_{[110]}$ は 0 T において変化はなく、 $H_{[001]}$ を印加するにつれて鋭い立ち上がりが現れる。また、立ち上がる温度は磁場が大きくなるにつれて低温側にシフトしていく。 $P_{[110]}$ については、同様に 0 T においては発現せず、 $H_{[001]}$ を印加するにつれて大きく発現する。次に、(e) マグネトキャパシタンス $\Delta\epsilon_{[110]}(H_{[001]})/\epsilon_{[110]}(0)$ と (f) 電気分極 $P_{[110]}$ の磁場 $H_{[001]}$ 依存性について述べる。5.9 K において約 78 % の巨大なマグネトキャパシタンスが観測され、この値は $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶の $H // [100]$, $\epsilon // [001]$, 6.6 K における 18 % という値と比べると非常に大きくなっている。 $P_{[110]}(H)$ の値は 5.9 K 以上の温度で誘電率

のピークと共に減少していく振る舞いが観測された。これらマグネトキャパシタンス $\Delta\varepsilon_{[110]}(H)/\varepsilon_{[110]}(0)$ と電気分極 $P_{[110]}$ に見られるピークは常磁性相から反強磁性へ相転移を起こした点であると考えられる。

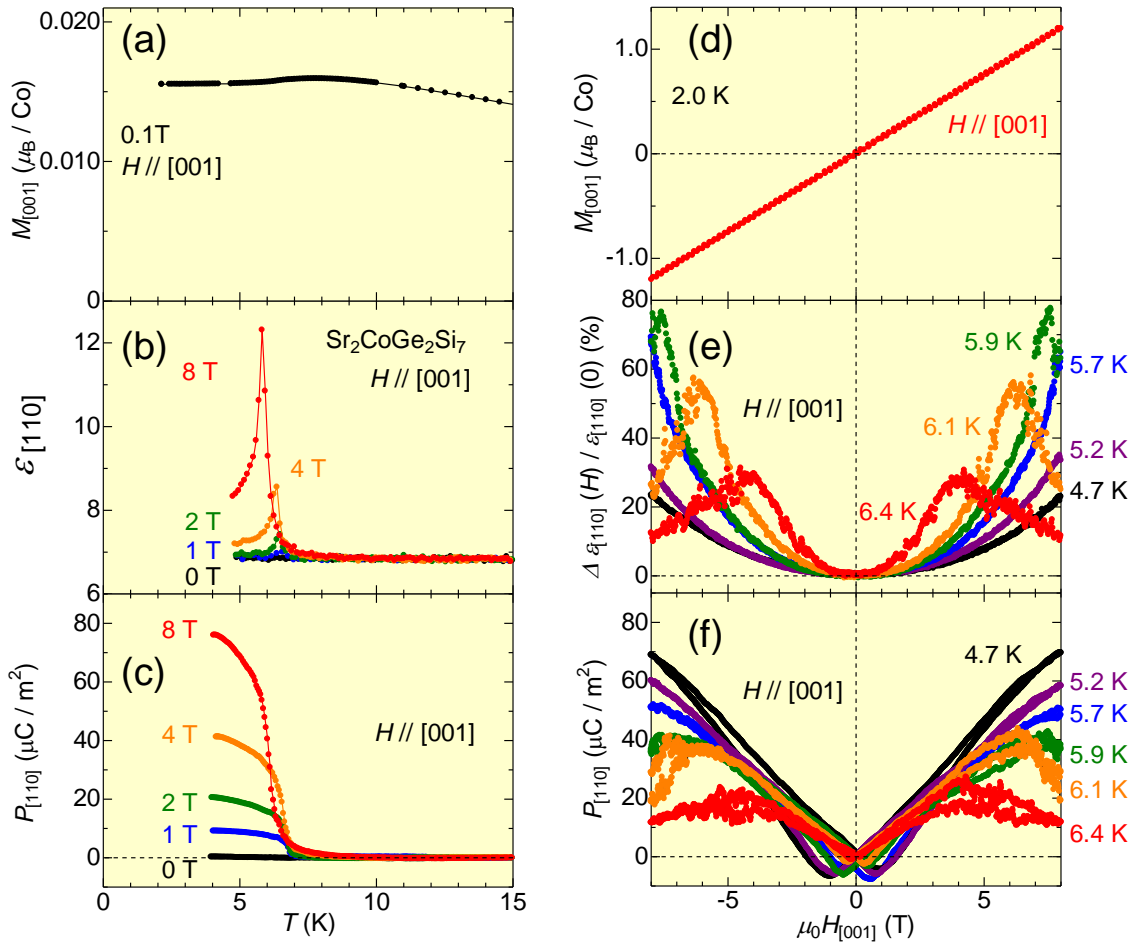


図 4.6 : $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶における磁場を[001]方向 $H_{[001]}$ に印加したときの(a)磁化 $M_{[001]}$, (b)誘電率 $\varepsilon_{[110]}$, (c)電気分極 $P_{[110]}$ の温度依存性。(d)2.0 K における磁化 $M_{[001]}$, 各温度における(e)ゼロ磁場で規格化した誘電率 $\Delta\varepsilon_{[110]}(H)/\varepsilon_{[110]}(0)$, (f)電気分極 $P_{[110]}$ の磁場依存性。

4.2 $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶における磁気・誘電特性

4.2.1 $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ の結晶構造

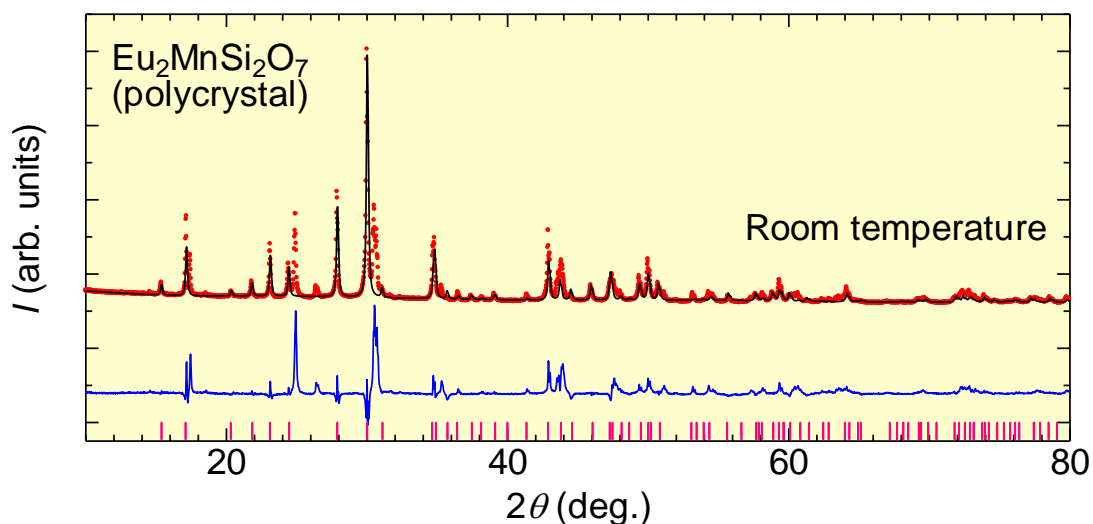


図 4.7: 室温における $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶試料の粉末 X 線 Rietveld 構造解析の結果、赤丸が実測、黒線がフィッティング曲線、ピンク線がピーク位置、青色が残差(実測-フィッティング曲線)を表す。

$\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶試料の粉末 X 線 Rietveld 構造解析の結果を図 4.7 に示す。室温において空間群は $P\bar{4}2_1m$ と報告があり[28]、空間群を $P\bar{4}2_1m$ としてフィッティングを行った。残差(青線)に見られるように、十分にフィッティングが行えなかった。信頼度因子 S の値は 8.88 となった。これは $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶試料を真空封管法により作製した際に、還元剤として使用した Ti が試料に付着したために現れた不純物によるピークと考えられる。また格子定数は $a = 8.1411(6) \text{ \AA}$, $c = 5.16404(4) \text{ \AA}$ となっている。このように単相の $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶試料と言い切ることはできないが、以下に磁性と誘電性について調べた結果を述べる。

4.2.2 $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ の磁気特性

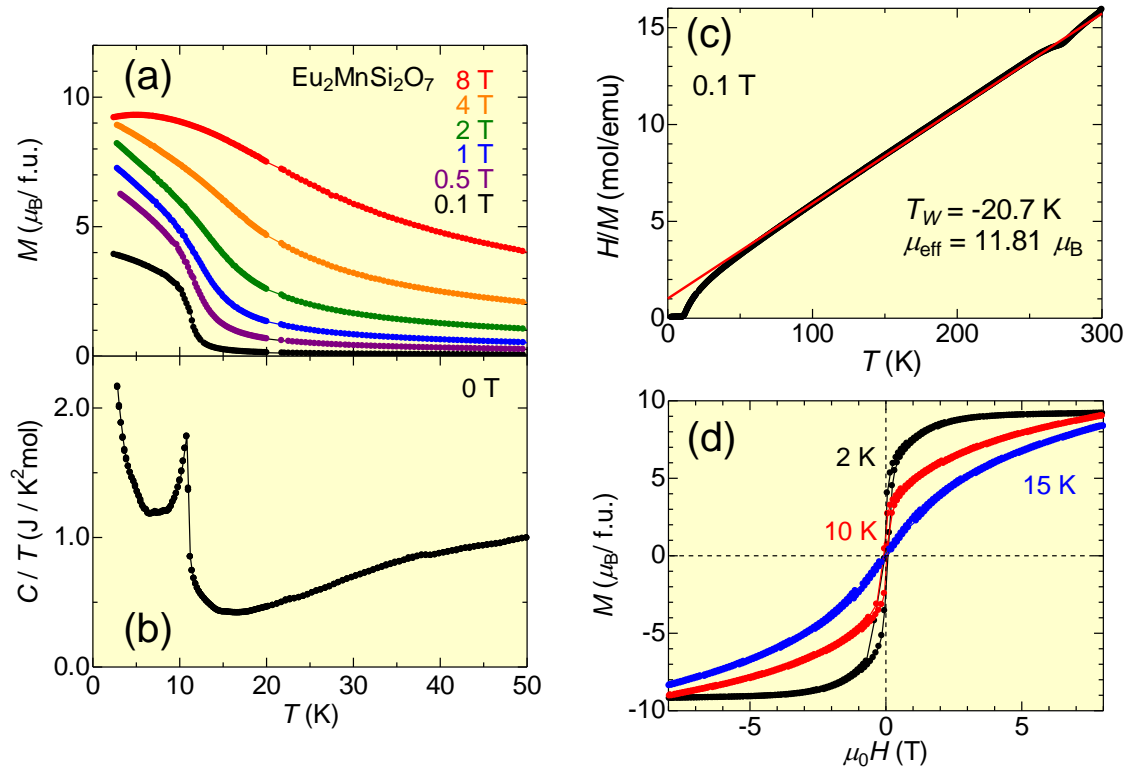


図 4.8 : $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶の(a)各磁場における磁化の温度依存性、(b)比熱/温度の温度依存性と(c)逆帯磁率の温度依存性、(d)各温度における磁化の磁場依存性。

0.1 T における磁化の温度依存性において 11 K 付近で磁化が大きく立ち上がっている振る舞いが観測された(図 4.8(a))。また、比熱の温度依存性において 10.8 K でピークを観測した(図 4.8(b))。0.1 T における逆帯磁率のグラフから有効磁気モーメント(μ_{eff})は $11.81 \mu_{\text{B}}$ 、ワイス温度(T_{W})は -20.7 K が得られた(図 4.8(c))。ワイス定数が負の値であることから反強磁性相互作用が働いていると考えられるが、磁化の温度依存性においては 11 K 付近で強磁性的な比較的大きな磁化の立ち上がりを見られている。次に、磁化の磁場依存性について記述する。全ての Eu イオンと Mn イオンのスピンの向きが強磁性的に揃っているとすると $19 \mu_{\text{B}} / \text{f.u.}$ ($\text{Eu}^{2+} : 7 \mu_{\text{B}} \times 2, \text{Mn}^{2+} : 5 \mu_{\text{B}}$)の磁化が観測されるはずである。しかし、実際の観測では 2 K, 8 T において約 $9 \mu_{\text{B}} / \text{f.u.}$ の大きさの磁化が観測された(図 4.8(d))。これらの結果から、 $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ では $\text{Eu}^{2+}(7 \mu_{\text{B}} \times 2)$ と $\text{Mn}^{2+}(5 \mu_{\text{B}})$ が反強磁性的に磁化を打ち消し合っているフェリ磁性体であると考えられる。

4.2.3 $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ の誘電特性

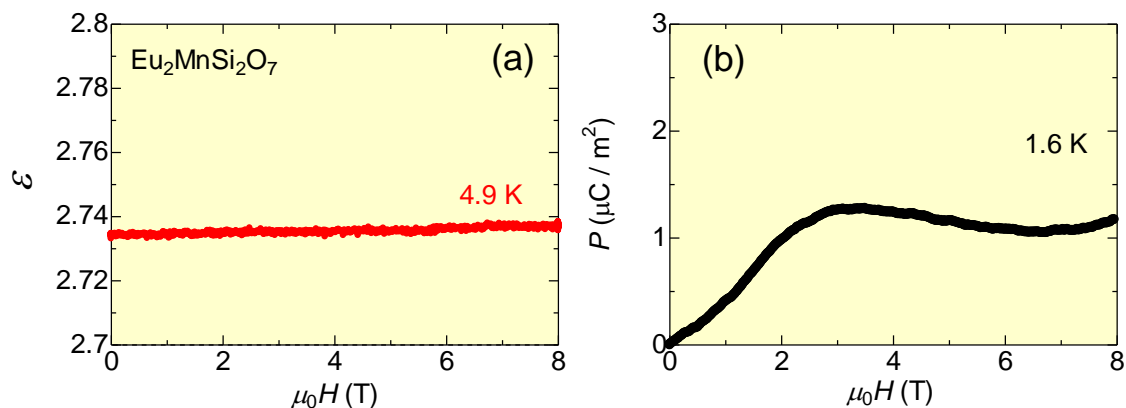


図 4.9 : $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶の(a)4.9 Kにおける誘電率の磁場依存性、(b)1.6 Kにおける電気分極の磁場依存性。

次に、磁場と誘電性の交差相関を調べるために、4.9 Kにおける誘電率の磁場依存性(図 4.9(a))、1.6 K 電気分極の磁場依存性(図 4.9(b))を測定した。誘電率の値は磁場によってほとんど変化しなかったと言える。また磁場誘起電気分極も約 $1 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 程しか発現せず、期待していた Eu^{2+} の $4f$ 電子による大きな電気磁気効果は観測されなかった。

4.3 まとめ

本章では電気磁気効果を示す新規物質探索として着目した åkermanite 誘導物質である $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶と $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶における電気磁気測定の結果を示した。

$\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶

磁性や誘電性を調べた実験から新規のマルチフェロイック物質であることが分かった。 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ と比べると、 Si^{4+} (0.26 Å) に Ge^{4+} (0.39 Å) を全置換したことから予想される通り $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ と比べ格子定数が a 軸、 c 軸共に大きくなった。そのため、Co-Co 間の距離が広がり Co 磁性イオン間の磁氣的相互作用が弱まり反強磁性相転移温度が 6.5 K に低下した。また $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ と同様、反強磁性相転移温度以下において磁場中で磁場印加方向と垂直方向に電気分極の変化が観測された。その電気分極発現量は、規格化した電気分極と温度の関係から $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ と比べ、磁場に対して敏感に発現することが分かった。また各磁場印加方向における c 軸方向の電気分極から、その電気分極発現メカニズムが $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ と同じ p - d hybridization model で説明できることが支持された。

$\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶

$\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶を真空封管法により作製したが、単相試料を作製することが出来なかった。これは試料作製時に一緒に封入した還元剤が、試料に付着したことが原因と

考えられる。単相の試料ではないが新規の電気磁気効果を示すことを期待し、この結晶の磁気誘電特性も調べた。磁化の温度依存性から 11 K 付近に立ち上がりが見られ、同時に比熱の温度依存性においてもピークを観測したことからフェリ磁性転移を起していると考えられる。誘電率と電気分極の磁場依存性から予想していた大きな電気磁気効果は得られなかった。

第5章 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶における電場によるマクロ磁化制御

この章では -1 T から $+1\text{ T}$ の磁場を印加した際の磁化や電気分極の振る舞いについて議論した後に、 c 軸方向に電場を印加した際の c 軸に垂直な面内の磁化の変化について議論する。まずは $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ で観測されている低磁場付近でのスピントロップエラー! 参照元が見つかりません。を $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ においても観測した。その結果について示す。

5.1 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶における低磁場領域での磁気・誘電特性

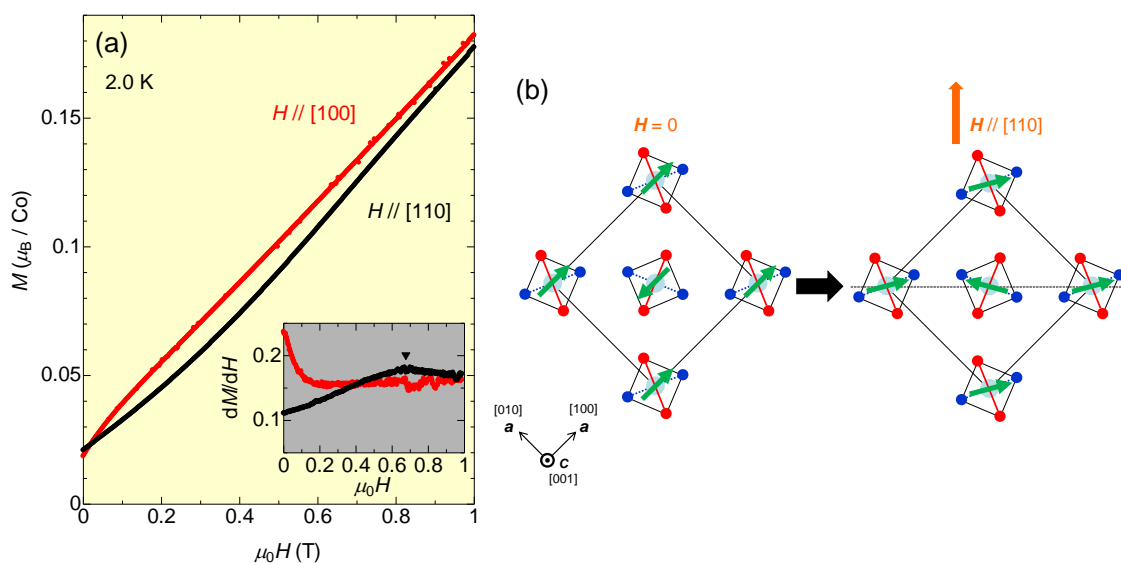


図 5.1 : $[100]$, $[110]$ 方向に磁場を印加した際の $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の 2.0 K における(a)磁化の磁場依存性。挿入図は磁化の磁場微分の磁場依存性。(b) $[110]$ 方向に磁場を印加した際のスピントロップの模式図。

図 5.1 に $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の 2.0 K における磁化の磁場依存性を示す。また、挿入図に磁化の磁場微分(メインパネルの各磁場における傾き, dM/dH)を示す。磁化の測定は 8 T で磁場ポーリング処理を施した後、 $+1\text{ T}$ から 0 T まで減磁過程で測定を行った。 $H // [110]$ 方向の dM/dH に 0.7 T 付近でブロードなピークが観測された(挿入図中の三角印)。図

5.1(b)で示すように、このピークは基底状態で $[100]([010])$ を向いた Co スピンが印加磁場の増大により、 $[1\bar{1}0]$ ($[\bar{1}10]$)にスピントロップした(実際は減磁過程なので $[1\bar{1}0]$ ($[\bar{1}10]$)から基底状態の $[100]([010])$ にスピントロップした)ことによるものだと考えられる。 $H // [100]$ においては0.7 T付近で異常が観測されなかったことからスピントロップは起こらなかったと考えられる。また0 T~0.2 Tに見られる異常は低磁場域(~0.1 T)で起こるドメインの再配列の前駆現象であると考えられる。しかし同様のドメインの再配列は $[110]$ 方向でも起こる(図 5.2(a)参照)はずなので、まだ説明できない部分である。

図 5.1 における測定では減磁過程の $+H$ の領域のみの議論であった。ここでは約-0.1 T ~ 0.1 T の低磁場領域で起こるドメインの再配列の議論も含めるために $\pm H$ の領域での測定結果について示す。

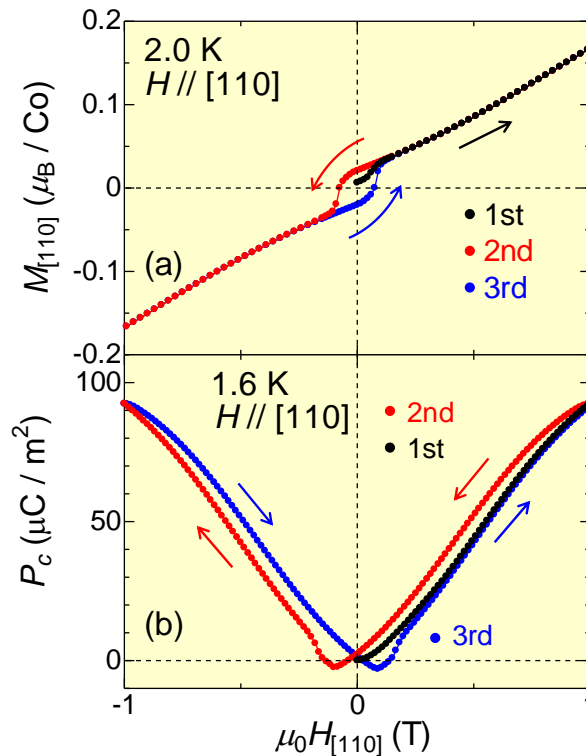


図 5.2 : $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶における(a) 2.0 K, $H // [110]$ の磁化 $M_{[110]}$ の磁場依存性。
(b) 1.6 K, $H // [110]$ での c 軸方向の電気分極 P_c の磁場依存性。

図 5.2(a)に磁場を $[110]$ 方向に印加した際($H // [110]$ ($H_{[110]}$))の $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶における磁化 $M_{[110]}$ の磁場依存性を、図 5.2(b)に c 軸方向の電気分極 P_c の磁場依存性を示す。磁化の磁場依存性において約-0.1 T ~ 0.1 T の低磁場領域においてドメインの再配列によるヒステリシスが観測された。また電気分極の磁場依存性では 2nd, 3rd の P_c ($H_{[110]}$)カーブにおいて ± 0.1 T 付近で電気分極の値が最小値を取っており、バタフライループ

が観測された。厳密に同じ温度下の測定ではないが、磁化のヒステリシスの影響が電気分極の値にも表れていることが分かる。

5.2 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶における電場中磁化測定

この節では、*p-d hybridization* モデルで説明される磁化と電気分極の結合に注目し、電場により電気分極発現を促す（あるいは妨げる）ことでマクロな磁化の変化を観測した実験結果について記述する。

今回、電気分極 P_c を誘起する磁場方向 ($H // [110]$) において、その逆効果として電場 ($E // [001]$ すなわち $E // c$ (E_c)) を印加することでマクロな磁化 $M_{[110]}$ の変化を観測できるのではないかと予想し、下記で示す実験を行った。また磁場印加方向を 90° 回転させた $H // [1\bar{1}0]$ ($H_{[1\bar{1}0]}$) では、電気分極 P_c の発現方向が $H_{[110]}$ と比べ逆になる。その際に電場 ($\pm E_c$) を印加した場合の磁化 $M_{[1\bar{1}0]}$ の変化についても調べた。電場は電気分極の発現方向に印加する場合 ($+E_c$) と電気分極発現方向と逆向きに印加する場合 ($-E_c$) の二通りで行った。さらに対照実験として、電気分極 P_c を誘起することができない $H_{[100]}$ に電場 ($\pm E_c$) を印加した際の磁化 $M_{[100]}$ の変化も調べた。

5.2.1 $H_{[110]}$, E_c における電場誘起磁化

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶において $H // [110]$ に磁場を印加した際、電気分極 P_c が発現する。この電気分極が発現する $[110]$ 方向に磁場 $+H_{[110]}$ および $-H_{[110]}$ ($= H_{[1\bar{1}0]}$) をかけ、さらに電気分極の発現を促す(妨げる)様な電場 $+E_c$ ($-E_c$) を印加した状態で磁化 $M_{[110]}$ の磁場依存性を測定し、マクロな磁化の変化を調べた。

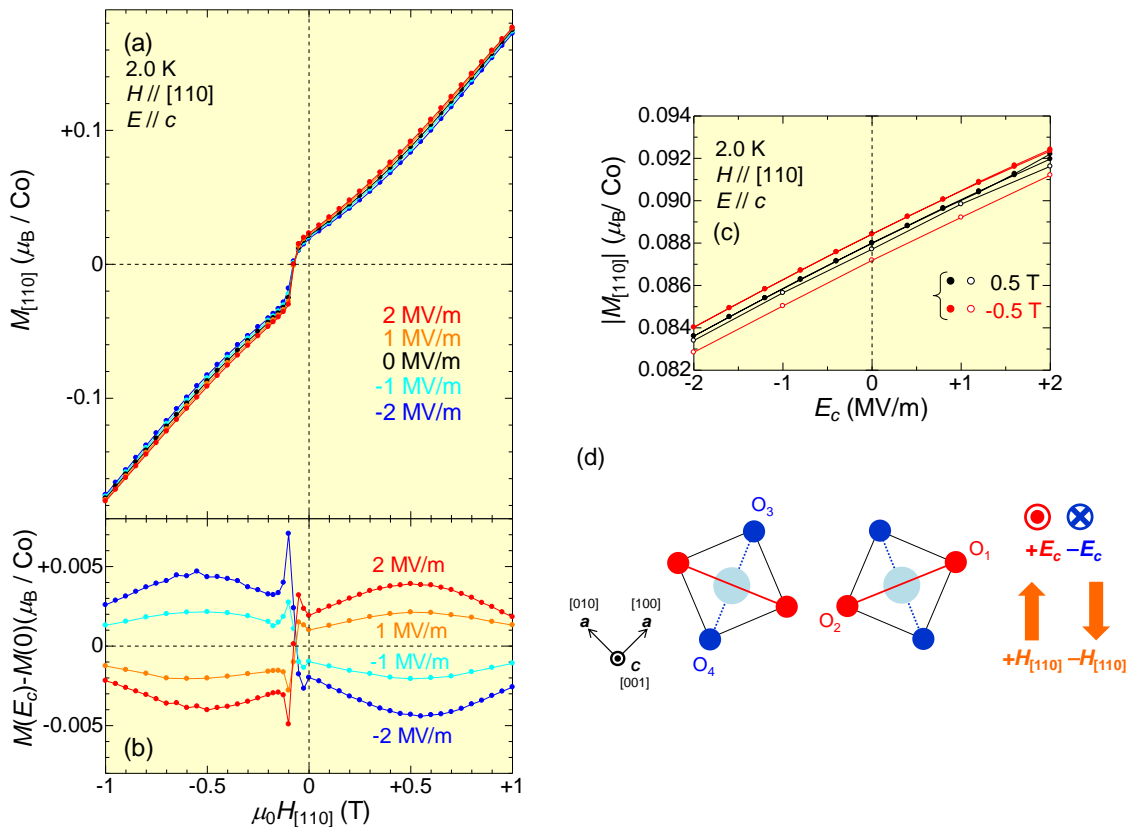


図 5.3 : $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶の 2.0 K, $\pm H // [110]$, $\pm E // c$ における (a) 磁化 $M_{[110]}$ (b) 磁化 $M_{[110]}$ の変化量 $M(E_c) - M(0)$ の磁場依存性。 (c) 2.0 K, ± 0.5 T における磁化の絶対値 $|M_{[110]}|$ の電場依存性。 (d) CoO_4 四面体に対する磁場 $\pm H_{[110]}$, 電場 $\pm E_c$ の印加方向を表した概念図。

図 5.3 に $H_{[110]}$, E_c における (a) 磁化、(b) 磁化の変化量の磁場依存性を示す。電場下での磁化の変化量は各電場下における磁化の値 $M(E_c)$ からゼロ電場下での磁化の値 $M(0)$ を引いた $M(E_c) - M(0)$ とした。また図 5.3(c) は磁化の絶対値 $|M_{[110]}|$ (白抜き) の点の磁化の磁場依存性のデータからプロットした絶対値 $|M_{[110]}|$ の電場依存性を示し、図 5.3(d) は CoO_4 四面体に対する磁場 $\pm H_{[110]}$ ・電場 $\pm E_c$ の印加方向を表した概念図を示している。測定では磁場の正負 $\pm H_{[110]}$ と電場の正負 $\pm E_c$ により 4 つの組み合わせが考えられるため以下で 4

つの場合に分けて説明する。

I. $\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}, E_c = +2 \text{ MV/m}$ の場合

$\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}, E_c = 0 \text{ MV/m}$ では磁化の値は $0.17489 \mu_B/\text{Co}$ であった。そこに正の電場を印加した $\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}, E_c = +2 \text{ MV/m}$ においては磁化の値は $0.17673 \mu_B/\text{Co}$ になり電場印加前の磁化と比べると値は増加した。この振る舞いについて図 5.4 の模式図を用いて説明する。図 5.4 において磁場によりキュントしたスピ

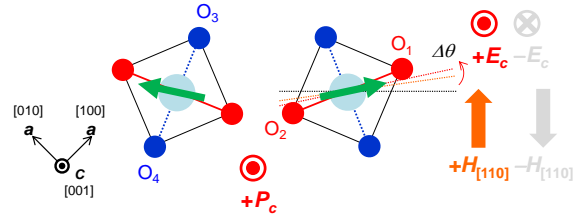


図 5.4 : $\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}, E_c = +2 \text{ MV/m}$ の CoO_4 四面体中の Co スピンの概念図

ンのキュント角は Co スピン $3 \mu_B$ で計算すると $\theta(E_c = 0) = 3.336^\circ$ であった(図 5.4 橙色点線(図中のキュント角は強調して描写している))。 $H_{[110]}$ では c 軸正の方向に電気分極 P_c が発現しているため、Co 四面体における Co スピンは赤い稜($\text{O}_1\text{-O}_2$)に沿うように傾いていると考えられるため、図 5.4 のようなスピンと稜の関係になっている。この電気分極に対してその発現を促す方向に電場($+E_c$)を印加することによりスピンは P_c が大きくなる方向すなわち赤い稜($\text{O}_1\text{-O}_2$)に沿うようにさらにキュントしたと考えられ、キュント角は $\theta(+E_c = +2 \text{ MV/m}) = 3.371^\circ$ であった(図 5.4 赤色点線)。そのため電場によるキュント角の増加分 $\Delta\theta$ は $\Delta\theta = \theta(+E_c) - \theta(0) = +0.035^\circ$ と見積もることが出来る。

II. $\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}, E_c = -2 \text{ MV/m}$ の場合

次に印加磁場方向は同じにし、電場を逆方向に印加した($\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}, E_c = -2 \text{ MV/m}$)場合を考える。電場印加前の磁化の値は $0.17489 \mu_B/\text{Co}$ であった($\theta(E_c = 0) = 3.336^\circ$)。そこに負の電場 -2 MV/m を印加すると、磁化の値は $0.17673 \mu_B/\text{Co}$ となり電場印加前の磁化と比べると値は減少した。I と同様に図 5.5 の模式図

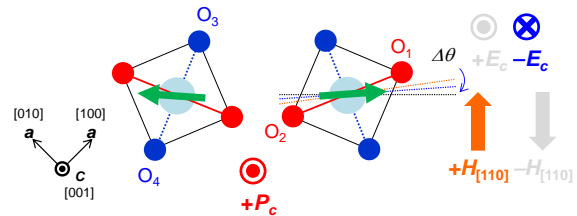


図 5.5 : $\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}, E_c = -2 \text{ MV/m}$ の CoO_4 四面体中の Co スピンの概念図

を用いて説明する。磁場印加方向はケース I と同じなため c 軸正の方向に電気分極 P_c が発現していることからキュントしたスピンは四面体中の赤い稜($\text{O}_1\text{-O}_2$)に沿うようにスピンが傾いていると考えられる(図 5.5 橙色点線)。この電気分極に対してその発現を妨げる方向に電場($-E_c$)を印加することによりスピンは、電気分極 P_c が小さくなる方向すなわち青い稜($\text{O}_3\text{-O}_4$)に沿うようにキュントすると考えられる。このとき $\theta(-E_c = -2 \text{ MV/m}) = 3.287^\circ$ であった(図 5.5 青色点線)。電場によるキュント角の変化 $\Delta\theta$ は $\Delta\theta = \theta(-E_c) - \theta(0) = -0.049^\circ$ と見積られた。正の電場に比べ負の電場によるキュント角の方が大きい理由は不明であるが、この先の結果においても電気分極の発現方向と逆向き

に電場を印加した際の磁化の変化の方が大きいという点では一致した結果となっている。

Ⅲ. $\mu_0 H_{[110]} = -1 \text{ T}, E_c = +2 \text{ MV/m}$ の場合

次にケース I と比べ磁場印加方向を逆向きにし、電場の印加方向を同じ方向にした($\mu_0 H_{[110]} = -1 \text{ T}, E_c = +2 \text{ MV/m}$) 場合を考える。電場印加前の磁化の値 $M_{[110]}$ は $-0.17468 \mu_B/\text{Co}$ であった。磁場印加方向に対してのスピンの傾きを考えたいため磁化の絶対値 $|M_{[110]}|$ を

考えた。磁化の絶対値 $|M_{[110]}|$ は $0.17468 \mu_B/\text{Co}$ であった($\theta(E_c = 0) = 3.332^\circ$ (図 5.6 橙色点線))。そこに正の電場を印加した $\mu_0 H_{[110]} = -1 \text{ T}, E_c = +2 \text{ MV/m}$ において、磁化の絶対値 $|M_{[110]}|$ は $0.17686 \mu_B/\text{Co}$ となり絶対値は増加した。図 5.6 の模式図を用いて説明する。磁場印加方向はケース I から 180° 回転させた方向なため、 c 軸正の方向に電気分極が発現する。そのためスピンはこれまでと同様赤い稜 (O_1-O_2) に沿うように傾いていると考えられる。ただし、ケース I II で考えた概念図の様に CoO_4 四面体中のスピンの配置では以下の電場による変化の説明が出来ないため、以降スピンのサイトは左右入れ替えスピンの内側を向く配置にした。電気分極 P_c に対してその発現を促す方向に電場 ($+E_c$) を印加することにより電気分極を大きくする方向すなわち赤い稜 (O_1-O_2) に沿うようにスピンはキャントすると考えられる($\theta(+E_c = +2 \text{ MV/m}) = 3.374^\circ$ (図 5.6 赤色点線))。電場によるキャント角の変化 $\Delta\theta$ は $\Delta\theta = \theta(+E_c) - \theta(0) = +0.042^\circ$ と見積られた。

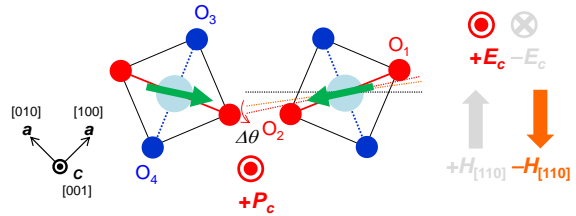


図 5.6: $\mu_0 H_{[110]} = -1 \text{ T}, E_c = +2 \text{ MV/m}$ の CoO_4 四面体中の Co スピンの概念図

Ⅳ. $\mu_0 H_{[110]} = -1 \text{ T}, E_c = -2 \text{ MV/m}$ の場合

最後にケース III と磁場印加方向は同じにし、電場印加方向を逆向きにした($\mu_0 H_{[110]} = -1 \text{ T}, E_c = -2 \text{ MV/m}$) 場合を考える。今回もケース III 同様、磁場印加方向に対しての磁化の変化を考えたいために、磁化を絶対値で考える。電場印加前の磁化の絶対値 $|M_{[110]}|$ は $0.17468 \mu_B/\text{Co}$ であった($\theta(E_c$

$= 0) = 3.332^\circ$)。そこに正の電場を印加した $\mu_0 H_{[110]} = -1 \text{ T}, E_c = -2 \text{ MV/m}$ において、磁化の絶対値 $|M_{[110]}|$ は $0.17210 \mu_B/\text{Co}$ となり値は減少した。図 5.7 の模式図を用いて説明する。ケース III と同様、 c 軸正の方向に電気分極が発現するため CoO_4 四面体中の Co スピンは図 5.7 で示したスピンと稜の関係になる。この電気分極に対してその発現を妨げる方向

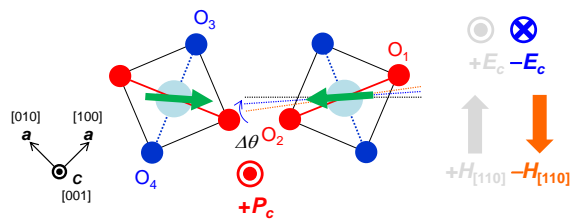


図 5.7: $\mu_0 H_{[110]} = -1 \text{ T}, E_c = +2 \text{ MV/m}$ の CoO_4 四面体中の Co スピンの概念図

に電場($-E_c$)を印加することにより電気分極を小さくする方向すなわち青い稜(O_3-O_4)に沿うようにスピンはキャントする($\theta(-E_c = -2 \text{ MV/m}) = 3.281^\circ$)。電場によるキャント角の変化 $\Delta\theta$ は $\Delta\theta = \theta(-E_c) - \theta(0) = -0.051^\circ$ と見積られた。

図 5.3(c)の磁化の絶対値 $|M_{[110]}|$ の電場依存性のデータからも、電場による磁化の絶対値 $|M_{[110]}|$ の変化は磁場の正負($\pm H_{[110]}$)にほとんど依らないこと分かり、図 5.3(a)の電場中における磁化の磁場依存性の結果と一致している。

5.2.2 $H_{[1\bar{1}0]}(\perp H_{[110]}), E_c$ における電場誘起磁化

ここまでは、電気分極 P_c が正の方向に発現した際の議論であった。次節では、磁場印加を $[110]$ 方向から $[1\bar{1}0]$ 方向に 90° 回転させることで電気分極 P_c の発現方向を負にした際の、電場 $\pm E_c$ による磁化 $M_{[1\bar{1}0]}$ の振る舞いについて議論する。

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶において $H \parallel [1\bar{1}0]$ かつ電場を c 軸方向に印加した際の磁化の磁場依存性を測定し、 $H \parallel [110]$ と比べて磁化 $M_{[1\bar{1}0]}$ の値がどのように変化するかを調べた。

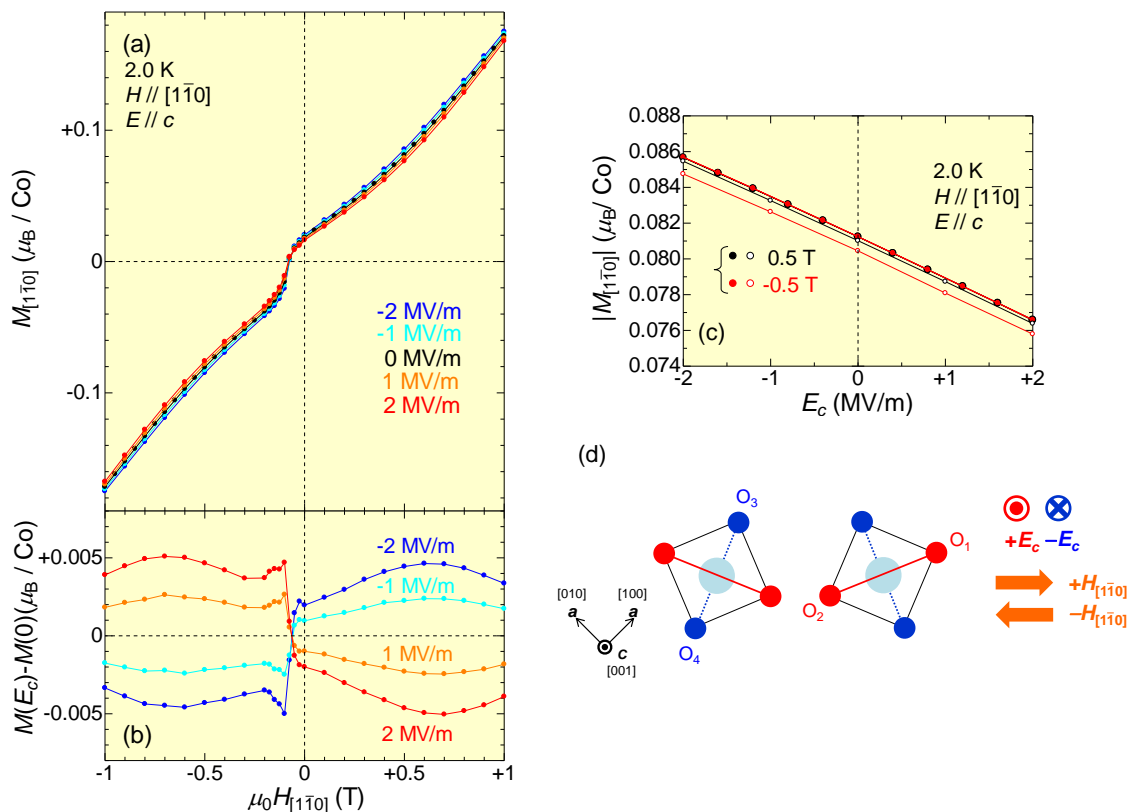


図 5.8 : $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶の 2.0 K, $\pm H \parallel [1\bar{1}0]$, $\pm E \parallel c$ における (a) 磁化 $M_{[1\bar{1}0]}$ (b) 磁化の変化量 $M(E_c) - M(0)$ の磁場依存性。 (c) 2.0 K, $\pm 0.5 \text{ T}$ における磁化の絶対値 $|M_{[1\bar{1}0]}|$ の電場依存性。 (d) CoO_4 四面体に対する磁場 $\pm H_{[1\bar{1}0]}$, 電場 $\pm E_c$ の印加方向を表した概念図 $H_{[1\bar{1}0]}$ 。

図 5.8 に $H_{[110]}$ から磁場印加方向を 90° 回転させた $H_{[1\bar{1}0]}$, E_c における (a) 磁化 $M_{[110]}$, (b) 磁化の変化量 $M(E_c) - M(0)$ の磁場依存性を示す。また図 5.8(c) に磁化の絶対値 $|M_{[110]}|$ (白抜き) の点は磁化の磁場依存性のデータからプロットした絶対値 $|M_{[110]}|$ の電場依存性を示し、図 5.8(d) に CoO_4 四面体に対する磁場 $\pm H_{[110]}$ ・ 電場 $\pm E_c$ の印加方向を表した概念図を示している。図 5.3 の結果と比べると電場の効果が逆になっていることが分かる。つまり電気分極の発現方向に対し、電場印加方向が同じ方向かあるいは逆方向かに依って磁化の変化量が決まる。これを図 5.9 の模式図を用いて説明する。図 5.9(a) $\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}$, $E_c = +2 \text{ MV/m}$, (b) $\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}$, $E_c = -2 \text{ MV/m}$ の CoO_4 四面体中の Co スピンの概念図を示す。先ほどの $H_{[110]}$, E_c の議論と重複するため、磁場方向がプラス ($\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}$, 電場 $\pm E_c$) のみ議論する。

I. $\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}$, $E_c = +2 \text{ MV/m}$ の場合

$\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}$, $E_c = 0 \text{ MV/m}$ では磁化の値は $0.17177 \mu_B/\text{Co}$ であった。このときのスピント角 $\theta(E_c = 0) = 3.277^\circ$ となった。そこに正の電場を印加した $\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}$, $E_c = +2 \text{ MV/m}$ においては磁化の値は $0.16787 \mu_B/\text{Co}$ になり電場印加前の磁化と比べると値は減少した。 $H_{[110]}$ のケースと異なり、磁場印加を $[110]$ 方向から $[1\bar{1}0]$ 方向に 90° 回転させているため電気分極 P_c の発現方向は負に逆転している。そのため磁場により Co スピンは青い稜 ($\text{O}_3\text{-O}_4$) の方向を向いていると考えることができ、図 5.9 のような CoO_4 四面体とスピンの関係になる。この電気分極に対してその発現を妨げる方向に電場 ($+E_c$) を印加することにより電気分極を小さくする方向すなわち赤い稜 ($\text{O}_1\text{-O}_2$) に沿うようにスピンはキアントしキアント角は $\theta(+E_c = +2 \text{ MV/m}) = 3.203^\circ$ であった (図 5.9 赤色点線)。そのため電場によるキアント角の増加分 $\Delta\theta$ は $\Delta\theta = \theta(+E_c) - \theta(0) = -0.074^\circ$ と見積もることが出来る。

II. $\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}$, $E_c = -2 \text{ MV/m}$ の場合

次に磁場印加方向を固定し、電場印加方向を逆転した ($\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}$, $E_c = -2 \text{ MV/m}$) 場合を考える。電場印加前の磁化の値は $0.17177 \mu_B/\text{Co}$ であった ($\theta(E_c = 0) = 3.277^\circ$)。そこに負の電場 -2 MV/m を印加すると、磁化の値は $0.17514 \mu_B/\text{Co}$ となり電場印加前の磁化と比べると値は増加した。磁場印加方向は I と同じなため c 軸負の方向に電気分極が発現する。しかし印加した電場は逆方向なためスピンは四面体中の青い稜 ($\text{O}_3\text{-O}_4$) に沿うように傾き、この電気分極に対してその発現を促す方向に電場 ($-E_c$) を印加することによりスピンはさらに青い稜 ($\text{O}_3\text{-O}_4$) に沿うようにキアントする ($\theta(-E_c = -2 \text{ MV/m}) = 3.341^\circ$)。電場によるキアント角の変化 $\Delta\theta$ は $\Delta\theta = \theta(-E_c) - \theta(0) = +0.064^\circ$ と見積られた。 $\pm H_{[110]}$ と同様、電気分極の発現を妨げた際の磁化の変化量の方が大きい結果になった。

以上の様に、磁場により誘起された電気分極の発現を促すか妨げるかによって磁化の絶対値が大きくなるか、小さくなるかが決まる。そのため、この節で議論した $H_{[110]}$ は

$H_{[110]}$ と比べ電気分極の発現方向が反転しているため、電場による磁化の効果も反転したと考えられる。

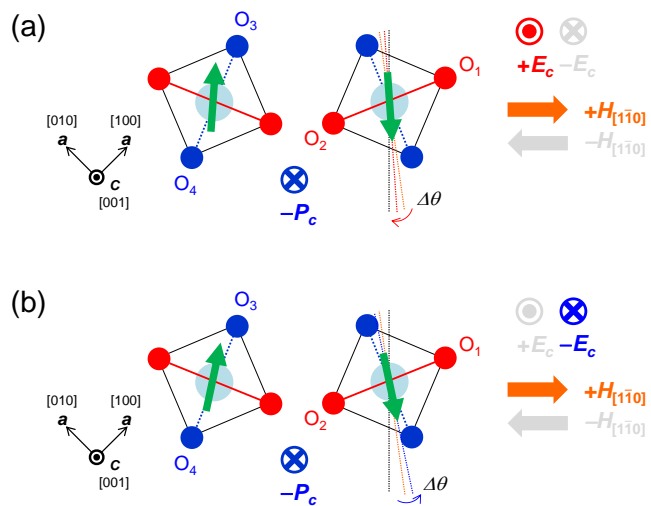


図 5.9 : (a) $\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}$, $E_c = +2 \text{ MV/m}$, (b) $\mu_0 H_{[110]} = +1 \text{ T}$, $E_c = -2 \text{ MV/m}$ の CoO_4 四面体中の Co スピンの概念図。

5.2.3 $H_{[100]}$, E_c における電場誘起磁化

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶において $H // [100]$ に磁場を印加した際、電気分極は誘起されない。この電気分極が発現しない方向に磁場をかけた際に、電場 E_c を印加した状態で磁化 $M_{[100]}$ の磁場依存性を測定し、 $H // [110]$ と比べてどのような振る舞いを見せるかを調べた。

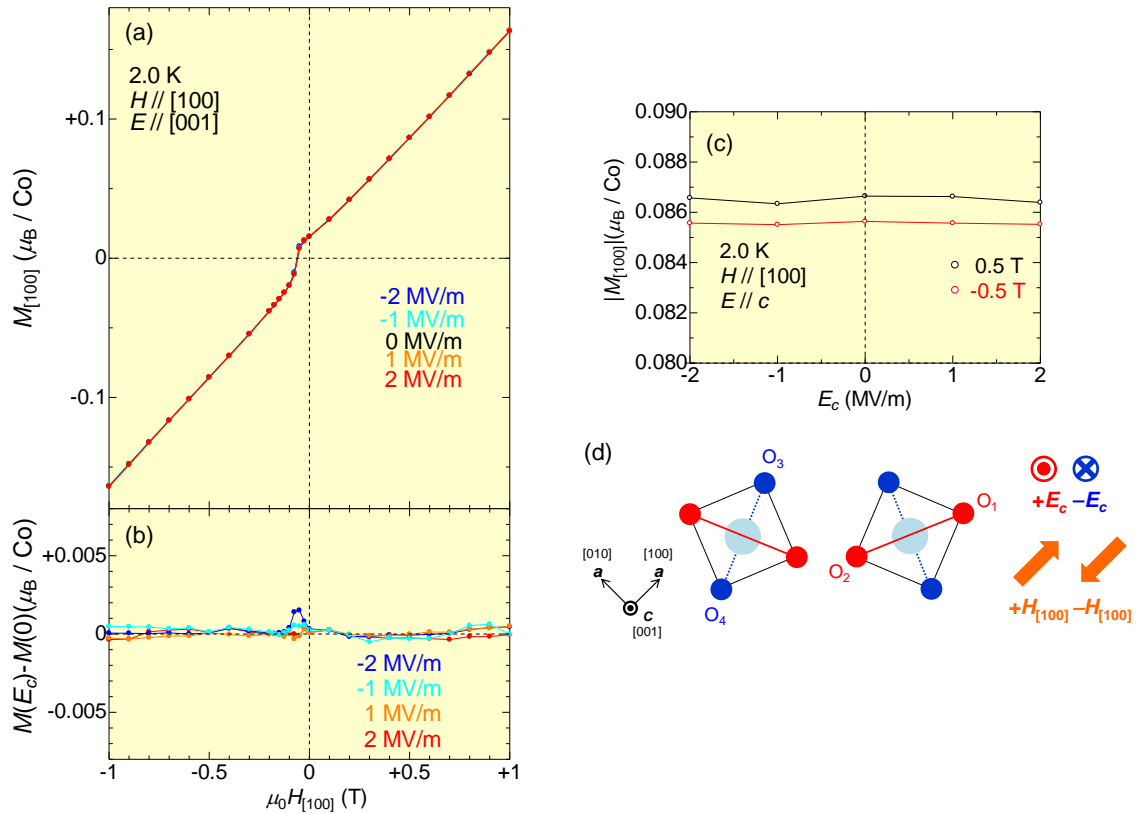


図 5.10 : $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶の $H // [100]$, $E // c$ における (a) 磁化 $M_{[100]}$ (b) 磁化 $M_{[100]}$ の変化量 $M(E_c) - M(0)$ の磁場依存性。 (c) CoO_4 四面体に対する磁場 $\pm H_{[100]}$, 電場 $\pm E_c$ の印加方向を表した概念図。

図 5.10 に 2.0 K, $\pm H_{[100]}$, $\pm E_c$ における (a) 磁化の磁場依存性、(b) 磁化の変化量の磁場依存性を示す。この場合、電場による磁化の有意な差は見られなかった。これは $H // [100]$ において電気分極が誘起されないため、磁化 $M_{[100]}$ に対する電場による効果が得られなかったと考えられる。

5.3 まとめ

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶において、*p-d hybridization* モデルで説明される磁化と電気分極の結合に注目し、磁気誘起電気分極の逆効果である電場によるマクロな磁化の変化を各磁場印加方向において調べた。

$H_{[110]}$ (または $H_{[1\bar{1}0]}$), E_c における電場誘起磁化

電気分極 P_c を誘起する $H_{[110]}$ において、電場 E_c 下での磁化 $|M_{[110]}|$ の磁場依存性を測定した。正の電場 $+E_c$ を印加した際、磁化の絶対値は増加し、負の電場 $-E_c$ を印加した際は磁化の絶対値が減少する振る舞いが観測された。

$H_{[110]}$ から磁場印加方向を 90° 回転させた $H_{[1\bar{1}0]}$ では $H_{[110]}$ と比べ、誘起される電気分極 P_c が反転する。その際における電場 E_c 下での磁化の磁場依存性も測定した。正の電場 $+E_c$ を印加した際、磁化の絶対値は減少し、一方で負の電場 $-E_c$ を印加した際は磁化の絶対値が増加する振る舞いが観測された。これは、 $H_{[110]}$ における磁化の変化を反転させた結果となっている。これらの結果から、発現している電気分極に対して電場印加方向が同じ方向を向いているか、あるいは反対方向を向いているかにより磁化の絶対値の増減は、決まることが分かった。

$H_{[100]}$, E_c における電場誘起磁化

電気分極が誘起されない $H_{[100]}$ において、電場 E_c 下での磁化 $|M_{[100]}|$ の磁場依存性を測定した。電場による磁化の変化はほとんど観測されなかった。これは磁化と結合した電気分極が発現していないために、電場による磁化への効果がほとんど観測されなかったと考えられる。

第6章 本論文のまとめ

6.1 $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶, $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶における電気磁気効果

åkermanite 構造を持つ物質群の中で代表的な $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ は電気磁気効果を持つマルチフェロイック物質として注目されている。本研究では åkermanite 誘導物質である $\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶と $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶を作製し、これらがマルチフェロイックな性質を持つか電気磁気測定を行った。

$\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ 単結晶

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の Si^{4+} (0.26 Å) に Ge^{4+} (0.39 Å) を全置換したことから $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ と比べ格子定数が a 軸、 c 軸共に大きくなった。そのため、Co-Co 間の距離が広がり Co 磁性イオン間の磁氣的相互作用が弱まり反強磁性相転移温度が 6.5 K に低下した。また反強磁性相転移温度以下において磁場中で電気分極の変化が観測された。このことから磁性と誘電性に相関があるマルチフェロイック物質であることがわかった。また各磁場印加方向における c 軸方向の電気分極から、その電気分極発現メカニズムが $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ と同じ p - d hybridization model で説明できることが支持された。

$\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶

$\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ 多結晶のマルチフェロイックな単相の試料ではないが新規の電気磁気効果を示すことを期待し、この結晶の磁気誘電特性も調べた。磁化の温度依存性から 11 K 付近に立ち上がりが見られ、同時に比熱の温度依存性においてもピークを観測したことからフェリ磁性転移を起こしていると考えられる。誘電率と電気分極の磁場依存性から予想していた大きな電気磁気効果は得られなかった。

6.2 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 単結晶における電場によるマクロ磁化制御

$\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ において電場によるマクロな磁化の変化を観測することを目的に、 c 軸方向に電場を印加した際の c 軸に垂直な面内の磁化の変化について調べた。

電場中での磁化の磁場依存性のデータから CoO_4 四面体中の Co スピンの振る舞いが

予想できた。磁化の値は、印加電場が電気分極の発現を促す(あるいは妨げる)ことで磁化の絶対値が増加(あるいは減少)することが分かった。また、電気分極が誘起されない磁場方向においては電場による磁化の変化はほとんど観測されなかった。

6.3 今後の実験

$\text{Sr}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ については電気分極の発現メカニズムが *p-d hybridization* モデルであると主張するために、 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ と同様、電気分極の角度依存性の測定を行う必要がある。 $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ については、今回作製することが出来なかった $\text{Eu}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ の単結晶を作製し、その異方的磁気特性を調べるのが課題である。また今回の多結晶試料では電気磁気効果は小さかったが、単結晶を用いてより精密な電気磁気測定を行うことが必要であると考えられる。また Mn^{2+} に Co^{2+} や Cu^{2+} を全置換した組成も作製しその電気磁気特性について調べるのが課題である。また $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ については今回電場下による磁化測定では印加電場の範囲は $-2\text{MV/m}\sim+2\text{MV/m}$ であった。この範囲以上の高電場を印加した際に電場のみでスピントロップが観測できるかを調べることも重要であると考えられる。

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*, Reed Educational and Professional Pub. (1984).
- [3] D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **10** 708 (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] M. Akaki, H. Iwamoto, T. Kihara, M. Tokunaga, and H. Kuwahara, *Phys. Rev. B* **86**, 060413 (2012).
- [11] D. Khomskii, *Physics* **2** 20 (2009).
- [12] Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, S. Kobayashi, I. Kagomiya, and K. Kohn, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434206 (2008).
- [13] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, and Y. Tokura, and Y. Tokura *Phys. Rev. Lett.* **96** 207204 (2006).
- [14] T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, *Phys Rev. Lett.* **94** 137201 (2005).
- [15] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **97** 097203 (2006).
- [16] G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogato, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **95** 087205 (2005).
- [17] D. Vaknin, J. L. Zarestky, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Phys. Rev. Lett.* **92** 207201 (2004).
- [18] 赤木暢, 博士論文, 上智大学 (2010).
- [19] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95** 057205 (2005).
- [20] J. B. Goodenough and A. L. Loeb, *Phys. Rev.* **98** 391 (1955).
- [21] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100** 564 (1955).
- [22] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10** 87 (1959).
- [23] T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 073702 (2007).
- [24] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **68**, 060403(R) (2003).
- [25] 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).
- [26] 江原瑞明, 修士論文, 上智大学 (2011).
- [27] 人見真旦, 修士論文, 上智大学 (2010).
- [28] T. Endo, Y. Doi, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, *Inorg. Chem.* **49**, 10809 (2010).

謝辞

本研究を行うにあたって、いろいろな方々に大変お世話になりました。

指導教官である桑原英樹教授には学部・大学院の3年間辛抱強くご指導して下さり、心から感謝しております。研究に取り組むことへの姿勢、社会人としての礼儀や心構え、ユーモアについてなど数多くのことを教えていただきました。何かと至らない点があったかと存じますが、辛抱強くご指導いただいたことで大きく成長できたと感じております。素晴らしい環境で充実した研究ができたことを深く感謝いたします。

大阪大学先端強磁場科学研究センターの赤木暢助教には、マルチフェロイックや実験の技術について大変貴重なアドバイスをしていただいたと共に、未熟な私の言葉にも耳を傾けていただき誠に感謝しております。

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。私が学部生であった時代に修士1年生が在籍していなかったこともあり、実験方法を一から教えていただきました。修士論文作成中にも関わらず丁寧にご指導していただいたことに深く感謝します。また、卒業後も私たちに声を掛けてくださり大変心強く感じる事が出来ました。

同輩の梶原凌君、村上良明君、森田誠君とは様々な苦労や喜びを共にしてまいりました。三人のおかげで困難も乗り越えられたと思っています。特に梶原君とは学部時代から3年間、村上君とは大学院で2年間、共に課題に対して打ち込んだことは社会人になっても忘れないです。

研究室の後輩である小田涼佑君、岡田義人君、杉本章人君、飯田竜郎君、梶創揮君、齋藤魁君、並木俊輔君にも実験のサポート等大変お世話になりました。発表前などに勇気をくれたことに感謝しています。特に小田君とは2年間を過ごし、共に研究や物事の考え方について議論したのは特に思い出深いです。

黒江晴彦准教授には、装置をお借りして実験をした際に大変お世話になりました。親身になって私共の実験に付き合っていたいただいたことに心より感謝いたします。

機能創造事務室の早川久恵さんにもお世話になりました。桑原先生がサバティカル期間中、事務について親身にご指導して下さったことに大変感謝しております。

後藤貴行教授、樺田英之助教には本論文をご審査いただき誠にありがとうございました。

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