

博士論文

CaBaCo₄O₇ の磁気相転移と
ピエゾ電気磁気効果

近江 毅志

目次

第1章 序言	1
1.1 交差相関応答	2
1.2 マルチフェロイック物質と電気磁気効果	3
1.3 弾性が関与する多様な交差相関応答	6
1.4 ピエゾ電気磁気効果	10
1.5 ピエゾ電気磁気効果を增强するための戦略と研究対象物質	15
1.6 本研究の目的と研究内容	24
1.7 本論文の構成	24
第2章 実験手法	25
2.1 試料作製	25
2.2 試料評価	28
2.3 電気分極測定と誘電率測定	28
2.4 歪み測定	30
2.5 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の無双晶化操作の詳細	32
2.6 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の単結晶中性子散乱実験	33
2.7 一軸応力下での物性測定	37
第3章 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁気相図	43
3.1 試料評価結果	43
3.2 電気磁気特性と歪みの温度依存性	45
3.3 中性子散乱実験の結果	47
3.4 磁場による電気磁気特性や歪みへの影響	52

3.5	CaBaCo ₄ O ₇ の磁気相図とまとめ	57
	第 4 章 CaBaCo ₄ O ₇ の磁気特性における応力応答の異方性とピエゾ電気磁気効果	59
4.1	磁気特性における応力応答の異方性	59
4.2	応力誘起磁気相転移とその異方性	71
4.3	CaBaCo ₄ O ₇ のピエゾ電気磁気効果	80
4.4	CaBaCo ₄ O ₇ の一軸応力への応答のまとめ	82
	第 5 章 本研究の総括	85
5.1	CaBaCo ₄ O ₇ の磁気相図	85
5.2	CaBaCo ₄ O ₇ の磁気特性における応力応答の異方性とピエゾ電気磁気効果 . .	86
5.3	本研究の総括	86
	謝辞	88
	付録 A 無双晶化した CaBaCo ₄ O ₇ の磁化曲線	91
	付録 B CaBaCo ₄ O ₇ における Co の電荷秩序について	93

第 1 章

序言

人類は古来から物質が示す様々な機能である物性を活かして技術を開発することで文明を発展させてきた。機能として利用できる物性の一種として物質中のミクロな構造が秩序化した結果現れるマクロな物理量の偏りがある。その偏りは電氣的、磁氣的、機械的など様々な姿で現れ得る。本論文では $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ という物質中の磁氣的、電氣的なミクロな秩序及びその偏りとして得られる物性との関係、そしてそれらの秩序と応力が織りなす豊かな物性機能に関して述べる。

本章ではまず序言として、物質中で発現する秩序とそれらが密接に関連した結果生じる交差相関応答について述べ、本研究で対象にした応力を基本とした電気磁氣的な応答を説明する。その後研究対象物質である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ を選んだ理由と関連する先行研究を紹介し、本章以降の論文の流れについて述べる。

1.1 交差相関応答

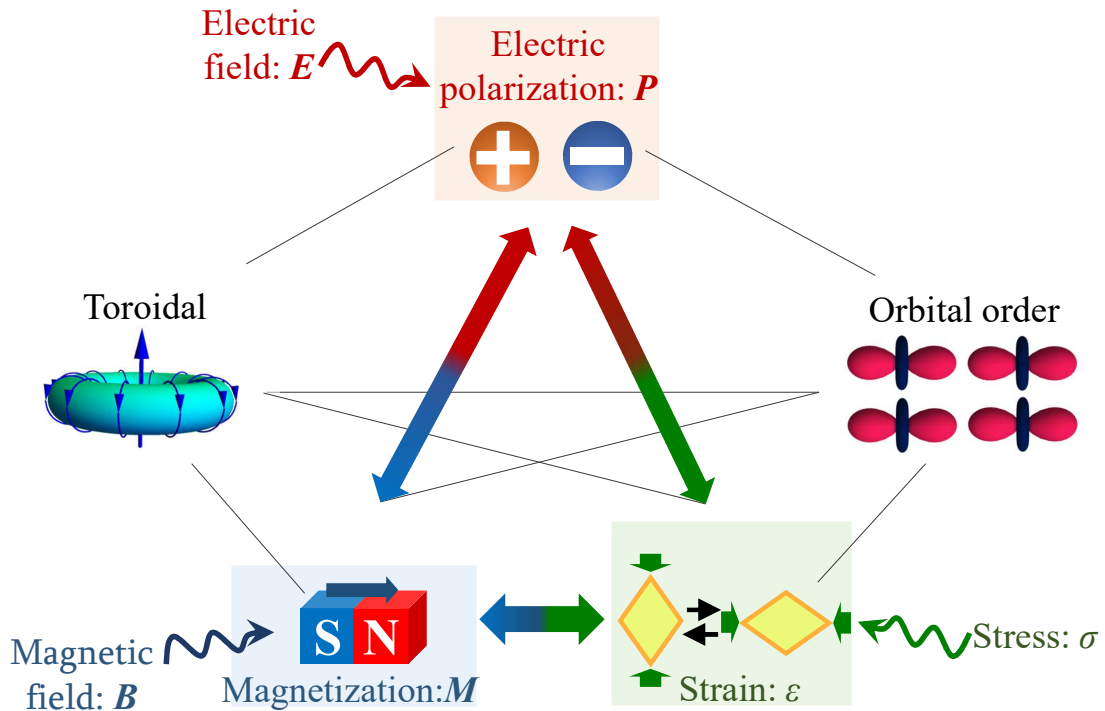


図 1.1: 物質中に現れる 5 種類の秩序変数や秩序の例と秩序間の交差相関 [1]。

物質中のミクロな秩序状態とその物質のマクロな物性との関係性が明らかになれば、物質の機能を深く理解しかつ多様に利用できるようになる。図 1.1 に物質中で現れる 5 種類の秩序状態から生じる物性の例を示す [1]。五角形の頂点にそれぞれ上から右回りで正負の電荷の組がつくる電気双極子の秩序である電気分極 P 、電子の軌道の秩序、結晶格子の変形の秩序である歪み ε 、磁気モーメントの秩序である磁化 M そして環電流を輪に並べたトロイダルモーメントを示す。トロイダルモーメントは磁性原子の番号を i としてその位置 \mathbf{r}_i とスピン \mathbf{s}_i の外積の和 $\mathbf{t} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{s}_i$ として表されるベクトル量である。空間反転対称性と時間反転対称性を破った系ではトロイダルモーメントが秩序化したトロイダル秩序が見られることがある [2]。これらの上述した物性の特徴として、それぞれに共役な外場で性質を反転させることができることが挙げられる。共役な外場とは物性

との積がエネルギーの次元となる外場で、上記の物性に関しては電気分極 \mathbf{P} に対しては電場 \mathbf{E} 、磁化 \mathbf{M} に対しては磁場 \mathbf{B} 、歪み ε に対しては応力 σ 、トロイダル t に対しては磁場と電場の積 $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ が対応する*¹。この外場により向きを反転させられるという性質は「強的」な性質と呼ばれ、英語では ferroic と呼ばれる。性質を反転できるというのは状態の切り替えが重要な記憶素子として利用できる価値があり、これらの物性に関する研究を扇動する特徴といえる [3–5]。

さて上述した物性らは独立に機能するだけでなく、それぞれの間で関連して応答する現象が知られている。そのような秩序同士の強力な結合により生じる応答を交差相関応答と呼ぶ [1]。交差相関応答の特徴として秩序同士の相関により非共役な外場で物性を制御できることが挙げられる。交差相関応答の舞台では共役な外場による制御よりもより複雑に物性を変化させられる点で、非共役な外場よってときに非常に興味深い物性制御の側面が照らし出される。具体的には交差相関応答の中で特に科学技術的な応用に至り、広く研究されているものとして圧電効果がある。圧電効果とは物質の持つ弾性と誘電性の結合の結果生じる応答である。圧電効果とは応力によって電気分極を誘起する効果であり、またその逆効果として電場を印加することで歪みを誘起する逆圧電効果も知られる。圧電効果は 1880 年に Pierre Curie と Jacques Curie により初めて発見されてから [6]、超音波用の振動子やソナーの技術 [7]、さらには低コストな発電に向けた研究が数多くなされている [8]。以下の節でいくつかの魅力的な交差相関応答の具体例を挙げていこう。

1.2 マルチフェロイック物質と電気磁気効果

交差相関応答に関する研究対象としての大きな舞台の一つにマルチフェロイック物質と呼ばれる物質群がある。マルチフェロイック物質とは H. Schmid により 1994 年に提案され、強誘電性、強磁性、強弾性という三つの強的秩序の内二つ以上を併せ持つ物質群である [9]。近年ではそのような原義よりも広い意味でマルチフェロイックという言葉は使用され、電気分極の秩序と磁気秩序とを同時に発現する物質もマルチフェロイック物質と呼ばれる [10]。マルチフェロイック物質ではしばしばそれらの性質同士が強く結合し

*¹ 軌道秩序に関しては共役な外場は見つかっていない。

交差相関応答を示す。通常の物質の直流応答の場合、物質中の電気分極 \mathbf{P} は静電場 \mathbf{E} のみに、磁化 \mathbf{M} は静磁場 \mathbf{B} にのみ依存して変化する。しかしマルチフェロイック物質では \mathbf{P} が \mathbf{B} に、 \mathbf{M} が \mathbf{E} に依存して変化するような応答が見られる。このような物質の誘電的性質や磁氣的性質がそれとは非共役な外場によって影響を受ける交差相関応答を電気磁気効果という。対称性の立場から初めて静的な電気磁気効果について予言したのは Pierre Curie とされており [11]、対称性の議論から 1959 年には Dzyaloshinskii により Cr_2O_3 の反強磁性相の磁気点群において電気磁気効果の発現が指摘され [12]、すぐに実験的に確かめられた [13]。対称性の観点から電気磁気効果の存在に関して知見を得ることができるが、線形な電気磁気効果については熱力学の観点からさらに説明がなされている [14]。電場 \mathbf{E} や磁場 \mathbf{H} 中での物質の自由エネルギー F はそれらの物理量で次のように展開することができる。

$$F = F_0 - \frac{1}{2}\varepsilon_{ij}E_iE_j - \frac{1}{2}\mu_{ij}H_iH_j - \alpha_{ij}E_iH_j + \dots \quad (1.1)$$

ここで F_0 は自由エネルギーの定数項、 ε_{ij} , μ_{ij} , α_{ij} はそれぞれ、誘電率テンソル、透磁率テンソル、線形電気磁気テンソルである。式 (1.1) より、磁場による電気分極の変化 $\Delta\mathbf{P}$ および電場による磁化の変化 $\Delta\mathbf{M}$ は次のように表せる。

$$\Delta P_i = \alpha_{ij}H_j, \quad (1.2)$$

$$\Delta M_i = \alpha_{ji}E_j. \quad (1.3)$$

対称性の観点から式 (1.2,1.3) を眺めると \mathbf{P} , \mathbf{E} は空間反転対称操作に対しては符号を入れ替え、時間反転対称操作に対しては不変である。また同様に \mathbf{M} , \mathbf{H} は時間反転対称操作に対しては符号を入れ替えるが、空間反転対称操作に関して不変である。これを考慮すると線形電気磁気テンソルの成分 α_{ij} が非ゼロの値をとるのは、空間反転対称性と時間反転対称性を同時に破った系においてのみであることが分かる。例えば先述した強的トロイダル秩序を持つ系はトロイダルモーメントの対称性により空間反転対称性と時間反転対称性を同時に破っており、線形な非対角の電気磁気効果が期待されることが知られている [15–17]。

Cr_2O_3 で反強磁性転移における磁場中での電気分極変化が見つかったから、電気磁気効果は交差相関応答として注目されていたが、その効果の小ささから研究はしばらく滞っ

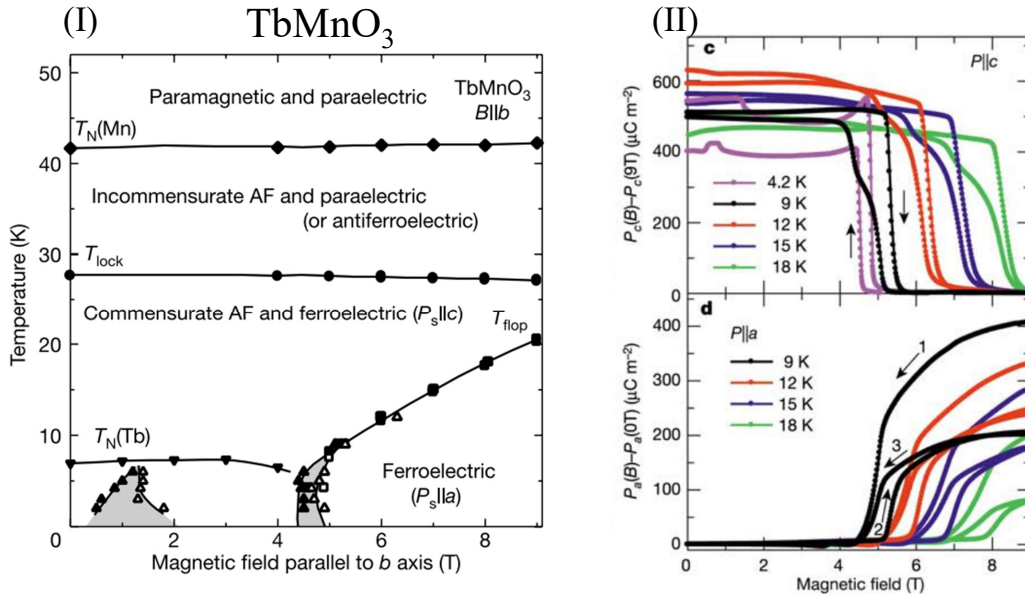


図 1.2: (I) TbMnO₃ の磁場 $B \parallel b$ 配置における磁気相図、(II) 電気分極の磁場依存性。

ていた。しかし 2003 年にらせん磁性体 TbMnO₃ における磁気秩序由来の巨大電気分極とその磁場によるフロップ現象が発見され [18] 再度注目を集めた。図 1.2 に TbMnO₃ における (I) 磁気相図と (II) 電気分極の磁場依存性を示す。図 1.2(II) の下図のように TbMnO₃ の *a* 軸方向の電気分極は磁場 8 T 下で 400 μC/m² 程度の変化を示す。この磁場に対する電気分極の変化量はオーダーで Cr₂O₃ の約 100 倍程度の値であった [19]。その巨大な電気分極変化と同時に図 1.2(II) の上図のように *c* 軸方向の電気分極が急峻に減少した。これは図 1.2(I) の相図の境界で例えば 9 K の場合だと 4.5 T 以下の磁場領域では *c* 軸方向に電気分極を持つ磁気相であったのが、4.5 T 以上で *a* 軸方向に電気分極を持つようになったためである。またこの相境界はらせん磁性のロックイン転移に対応していることが報告されている [20]。すなわち磁場により磁気秩序の変化を誘起し、それと同時に誘電秩序に変化が生じ、結果として巨大な電気分極変化を示した。これはまさしくマルチフェロイック物質における交差相関応答といえる。TbMnO₃ の発見以降、電気磁気効果は磁気構造と誘電性の関係の整理を通じて電場による磁化の反転 [21] や、電気磁気的性質の結合の増強や光に対する特殊な応答に関する研究 [10] など、現代において電気磁気効果に関する研究は多岐にわたる。

1.3 弾性が関与する多様な交差相関応答

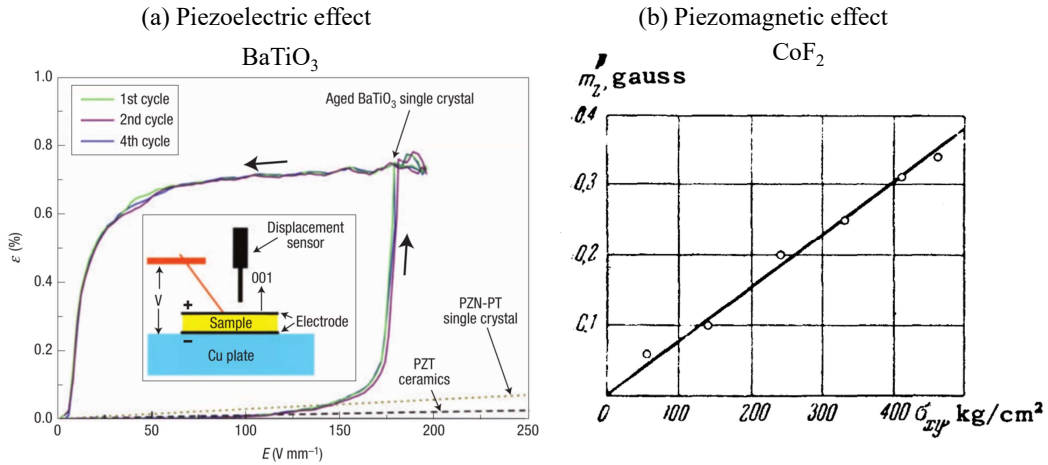


図 1.3: (a)BaTiO₃ における逆圧電効果 [22] と (b)CoF₂ における圧磁効果 [23]。

本研究は交差相関応答でも特に歪みや一軸応力などの弾性に関する性質が寄与するものに注目した。交差相関応答において弾性が影響するのは、結晶格子の変形によって物質の磁性や誘電性の変化を誘起するなどがある。例えば磁性原子間の距離の変化を通して磁氣的相互作用が変化し相転移を誘起したり、陽イオンの変位によって電気分極を生じるなどの応答が考えられる。図 1.3 に弾性が関与する交差相関応答の中でも基本的な二種類の効果を挙げた。一つは圧電効果と呼ばれる特定の方向に力を加えた場合に、電気分極が発生する現象である。またその逆効果として物質に電場を印加した際に歪みが生じる逆圧電効果も存在する。図 1.3(a) は BaTiO₃ における逆圧電効果 [22] を示す。線形の圧電効果における応力に対する電気分極変化 P_i は 2 階の応力テンソル σ_{ij} と 3 階の圧電テンソル d_{ijk} を用いて

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \quad (1.4)$$

と表される。添え字の和に関してはアインシュタインの縮約記法により記述している*2。圧電テンソルの成分 d_{ijk} は物質の持つ対称性によって 0 か非ゼロかが決定する。例えば

*2 逆圧電効果は歪み ε_{ij} 、と電場 E_i に対して $\varepsilon_{ij} = d_{ijk}E_k$ と表される。

32 個の点群のうち 11 個の反転対称性を持つ点群と点群 432 は圧電テンソルの成分は全て 0 となり圧電効果が現れない。残り 20 個のうち極性な点群である 1, 2, m , $mm2$, 4, $4mm$, 3, $3m$, 6, $6mm$ や反転対称心がなく、極性でもない点群 222 , $\bar{4}$, 422 , $\bar{4}2m$, 32, $\bar{6}$, 622 , $\bar{6}2m$, 23, $\bar{4}3m$ では圧電テンソルで非ゼロとなる成分があり、圧電効果が期待される。例えば点群 $mm2$ に属する結晶の圧電テンソルは

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

となる*3。これを式 1.4 に代入すると点群 $mm2$ の c 軸方向の電気分極 P_3 は

$$P_3 = d_{31}\sigma_1 + d_{32}\sigma_2 + d_{33}\sigma_3 + d_{34}\sigma_4 + d_{35}\sigma_5 + d_{36}\sigma_6 \quad (1.6)$$

と表される。式 1.6 より c 軸に平行な応力 σ_3 を印加した場合は $P_3 = d_{33}\sigma_3$ となることが分かる。応力に対する電気分極の係数である d_{33} などは圧電効果係数と呼ばれ、圧電効果を発現する物質の性能指数として用いられる。圧電体として著名な物質だと BaTiO_3 の単結晶では $d_{33} = 90 \pm 5$ pC/N と報告されている [24]。さらに 1954 年の $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) における圧電効果の発見 [25] から BaTiO_3 より性能の良い PZT を基本とした圧電体に注目が集まった。例えば PbTiO_3 に対し Ti を Zn や Nb に置き換えて混ぜた $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 では $d_{33} = 2500$ pC/N 程度の値を示す [26]。他にも $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 とより複雑な混合系での研究も進み、 $d_{33} = 1000$ pC/N, $d_{15} = 2300$ pC/N 程度と報告され [27]、その強い電気機械的結合からアクチュエータなどに応用されている。

また弾性と磁性の結合の結果として圧磁効果、あるいはピエゾ磁気効果と呼ばれる交差相関応答も知られている。圧磁効果とは応力に対して物質の磁化が変化する応答で、その逆効果の磁場に対して歪みが増加する現象は磁歪と呼ばれる。図 1.3(b) に CoF_2 における線形の圧磁効果を示す [23]。圧磁効果は 1928 年に対称性の観点から議論されたが [28]、結晶の対称性以外の磁気モーメントの反転対称操作を考慮しておらず不十分であった。その後磁気的な対称性も考慮したうえで Dzyaloshinskii により再検討され、反

*3 テンソルの添え字の略記法として二文字目に関して 1 は 11, 2 は 22, 3 は 33, 4 は 23, 5 は 13, 6 は 12 とする記法を採用している。

強磁性体の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や CoF_2 , MnF_2 で圧磁効果が現れることが予測された [29]。その後 CoF_2 , MnF_2 において剪断応力下での磁化測定を通して実証された (図 1.3(b), [23])。

圧磁効果においても圧電効果と同様、磁化 M と応力 σ の係数としてピエゾ磁気テンソルが用いられる。例えば CoF_2 の磁気対称性 $4'/mmm'$ ではピエゾ磁気テンソル

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{m14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{m14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{m36} \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

と表される。このピエゾ磁気テンソルより図 1.3(b) の CoF_2 の圧磁効果は $m_z = d_{m36}\sigma_6$ という関係式で結ばれる線形の圧磁効果であることが分かる。また磁気点群 $m'm'2'$ という c 軸方向に電気分極を持ち、 b 軸にマクロな磁気モーメントの発現が許容される磁気点群のピエゾ磁気テンソルは

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{m16} \\ d_{m21} & d_{m22} & d_{m23} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{m34} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

となる。このようなピエゾ磁気テンソルを持つ物質では圧縮応力によっても圧磁効果が現れ得る。さて圧磁効果の大きさについてもこのピエゾ磁気テンソルの成分の大きさにより議論される。上述した CoF_2 は $d_{m36} = 7.8 \times 10^{-5}$ Am/N, MnF_2 は $d_{m36} = 7.8 \times 10^{-8}$ Am/N [23] 程度の値をとる。それらと比較して強磁性金属の Ni では $d_{m33} = 9.94 \times 10^{-4}$ Am/N [30]、さらに組成式 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$ であらわされる Terfenol-D という合金系では $d_{m33} = 2 \times 10^{-2}$ Am/N と巨大な応答が現れることが知られており [31, 32]、磁気センサーやアクチュエータといった用途への応用が考えられている。近年では合金系などの他に PZT と組み合わせて電気磁氣的応答を得るためにセラミックの圧磁材料の需要があり、 CoFe_2O_4 ($d_{m33} = 1.495 \times 10^{-3}$ Am/N) などが用いられている [33]*4。

応力による電磁氣的な物性の制御は近年より多岐にわたって研究されている。図 1.4 に MnSi におけるトポロジカルな磁気構造であるスキルミオン格子が現れる相を一軸応力によって制御した例を示す [36]。図 1.4(I) は一軸応力下での交流帯磁率の測定結果であ

*4 圧磁効果は地震による岩石の歪みや火山地下のマグマだまりの膨張や収縮による応力の変化でも検出される [34]。その効果による地表の磁場変化から火山内部の応力状態やマグマの挙動を調べる試みもなされている [35]。

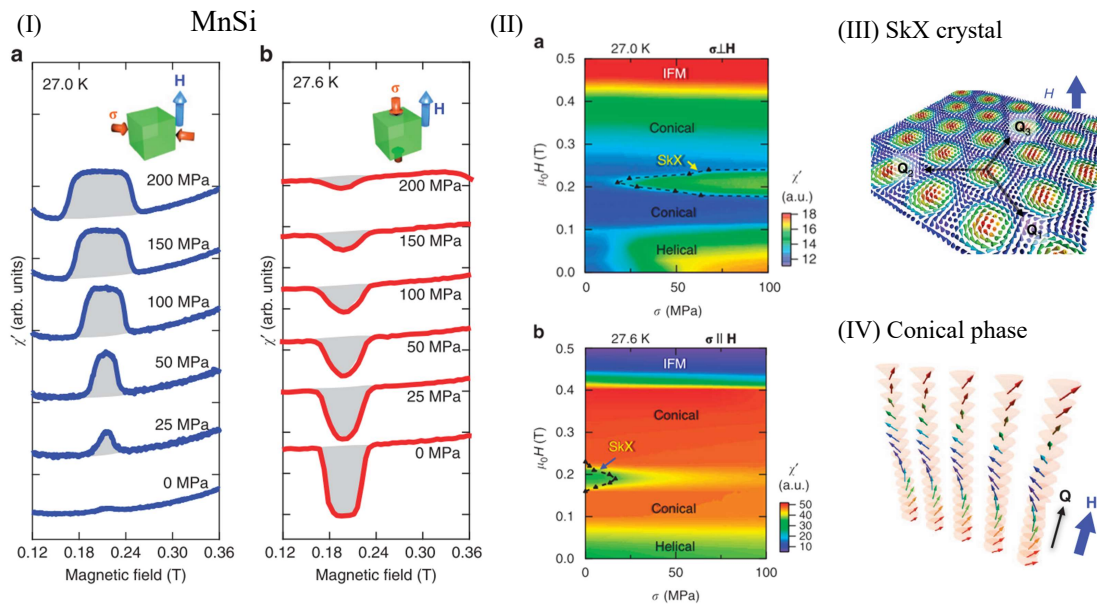


図 1.4: MnSi のスキルミオン格子相の一軸応力による操作 [36]。(I) 一軸応力下での交流帯磁率の磁場依存性と (II) MnSi における磁場-応力相図。a, b はそれぞれ応力と印加磁場が垂直な配置 ($\sigma \perp \mathbf{H}$) と平行な配置 ($\sigma \parallel \mathbf{H}$) での測定を示す。

り、a, b はそれぞれ応力と印加磁場が垂直な配置 ($\sigma \perp \mathbf{H}$) と平行な配置 ($\sigma \parallel \mathbf{H}$) での結果である。図 1.4(I) の灰色の領域はスキルミオン相が発現する磁場領域を示している。 $\sigma \perp \mathbf{H}$ 配置では応力 $\sigma = 0$ の時に殆ど灰色の領域が見られない。しかし応力を印加していくとスキルミオン相への相転移に対応する異常が交流帯磁率に現れ、 $\sigma = 200$ MPa 下では 0.18 T から 0.26 T までの領域までスキルミオン相が広がっていることが分かる。これは応力によるスキルミオンの生成に対応している。一方で $\sigma \parallel \mathbf{H}$ 配置では $\sigma = 0$ のときに 0.18 T から 0.24 T でスキルミオン相が存在するが、応力を印加していくと交流帯磁率の異常が小さくなる振る舞いが見られた。これは応力によりスキルミオンが消滅したことに対応する。図 1.4(II) にそれぞれの配置において磁場-応力平面にカラープロットした交流帯磁率を示す。上記で説明したように特定の磁場領域で応力によってスキルミオン相 (SkX 相) が $\sigma \perp \mathbf{H}$ 配置では生じ、 $\sigma \parallel \mathbf{H}$ 配置では消滅していることが分かる。このような応力によってスキルミオン相の安定性が異方的に変化する応答は磁気異方性の視点から説明されている。MnSi における磁気異方性 E_A はスピン軌道相互作用 L , ρ

アソソ比 ν , 歪み e_{zz} , 磁気モーメント $|S_z|$ を用いて

$$E_A = -L(1 + \nu)e_{zz}|S_z|^2 \quad (1.9)$$

と表される。MnSi において L の符号が正であることから [37, 38]、式 1.9 で表される磁気異方性は歪み $e_{zz} < 0$ により応力の方向と垂直な容易面型となる。これはつまり $\sigma \parallel \mathbf{H}$ 配置では伝搬ベクトルが磁場と平行 $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ のコニカルな磁気構造を持つ相 (図 1.4(IV)) が安定化され、 $\sigma \perp \mathbf{H}$ 配置では伝搬ベクトルが磁場と垂直 $\mathbf{Q} \perp \mathbf{H}$ なスキルミオン相 (図 1.4(III)) が安定化することを意味する。このように応力による歪みは異方的に磁気異方性を変化させ、その結果スキルミオンという磁気構造の生成消滅を制御できることが示された。これは一軸応力が物質の弾性を通して磁氣的性質に大きく影響を与える交差相関応答といえ、局所的に応力を印加することでスキルミオンを一個単位で生成消滅を制御できる可能性を示唆している。スキルミオン格子に対する応力効果は他にも Cu_2OSeO_3 のような絶縁体についても報告されている [39]。

物質の弾性と電気磁氣的性質に関連した交差相関応答の研究としては他にも、マルチフェロイック物質 RMnO_3 ($R = \text{Dy, Tb, Gd}$) に対し静水圧を印加して強誘電転移を生じさせ、最大で 13 mC/m^2 に達する磁気構造由来の巨大な電気分極変化を得たという研究 [40, 41] や Sr_2RuO_4 の一軸歪みによる超伝導転移温度の上昇に関する研究 [42]、歪みによる VO_2 の金属-モット絶縁体転移温度の制御 [43] などがあり、様々な性質において弾性の影響が議論されている。これら様々な交差相関応答の存在は、物質の変形という最も単純に印加できる外場に対して、物質中の原子の変位や電子の軌道状態の変化、磁氣的相互作用の変調など他の秩序が鋭敏に応答できることに由来しているといえる。

1.4 ピエゾ電気磁気効果

本研究では上述した弾性が関与する交差相関応答の中でもピエゾ電気磁気効果と呼ばれる応答に着目した。ピエゾ電気磁気効果は最初 Rado によって次の三パターンの応答として定義された [44]。1. 磁場下において発現する圧電効果 2. 電場下で発現する圧磁効果 3. 応力による電気磁気効果の変調の三種類である。これらは対称性の議論から存在が予想され、 Cr_2O_3 において検証されたがその効果の小ささから検出には至らなかった

[44]。その後この意味での piezo 電気磁気効果は LiCoPO_4 において超音波によって高周波の歪みを加え電磁氣的性質を測定することにより検出された [45]。

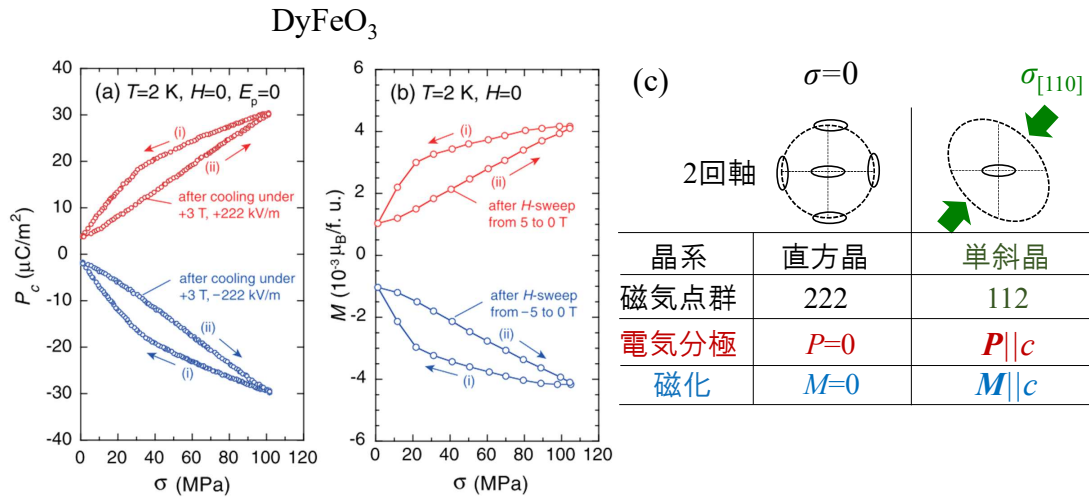


図 1.5: DyFeO_3 における (a) 電気分極 (b) 磁化の応力依存性 [46]、(c) 応力下での対称性の低下。

上記の定義とは別に、応力によって電気分極と磁化を同時に誘起するという応答も piezo 電気磁気効果と呼ばれる [46]^{*5}。この圧電効果と圧磁効果の同時発現ともいえる効果は単相の物質としてはマルチフェロイック物質 DyFeO_3 において一軸応力下の測定により最初に実験的に発見された [46]。図 1.5 に一軸応力を $[110]$ 方向に印加したときの DyFeO_3 の piezo 電気磁気効果を示す。図 1.5(a) は応力 $\sigma = 101\text{ MPa}$ 、磁場 $\mu_0 H = 3\text{ T}$ 、電場 $\pm 222\text{ kV/m}$ 下で 2 K まで冷却した後に温度 $T = 2\text{ K}$ 、磁場 $H = 0$ 、印加電場 $E = 0$ 下で測定した c 軸方向の電気分極の応力依存性、(b) は $\sigma = 101\text{ MPa}$ で磁場を 0 から $\mu_0 H = \pm 5\text{ T}$ に掃引し $\mu_0 H = \pm 0$ にした後に温度 2 K 、 $\mu_0 H = \pm 0$ で測定した磁化の応力依存性であり、応力に対し電気分極も磁化も変化した。また電気分極はポーリング電場を反転させることでその線形の振る舞いも反転し、磁化は掃引前の磁場を反転させること

^{*5} なおこの二つの定義の違いについては、どちらも英語では専門用語が統一されておらず piezomagneto-electric effect と表現される。どちらの定義における効果も応力を基本とした交差相関応答といえるが、以降本論文ではことわりがない限り「piezo 電気磁気効果」は応力によって電気分極と磁化を同時に誘起する応答のことを指す。

で反転した。このように一軸応力に対する線形の圧電効果と圧磁効果の同時発現によって piezoelectric magnetoelectric effect が示された*6。

DyFeO₃ における piezoelectric magnetoelectric effect の発現のためのコンセプトはマクロには一軸応力による磁気対称性の低下によって説明される。図 1.5(c) に DyFeO₃ の一軸応力に対する対称性の低下について簡単にまとめた。DyFeO₃ の結晶構造は歪んだペロブスカイト型構造をしており、直方晶の点群 *mmm* に属し反転対称心を持つ [47]。また $T_N = 4$ K で Dy と Fe の磁気モーメントが秩序化した反強磁性転移を示す。 T_N 以下では磁気点群としては 222 という直交する 3 本の二回軸が交わった対称性に属し (図 1.5(c) 左列)、この対称性では電気分極や磁化の発現は許容されない。この対称性を持つ物質に図 1.5(c) 右列のように [110] 方向の一軸応力を印加すると左右上下の 2 本の二回軸の対称操作が失われ、*c* 軸方向に平行な 2 回軸だけが残る。その結果磁気点群としては 112 という対称性に落ち、*c* 軸方向に電気分極や磁化が許容される。その結果図 1.5(a), (b) のように同時に電気分極と磁化が発現したと考えられる。このような一軸応力によって対称性を低下し、磁化や電気分極を発現させる試みは Ba₂CoGe₂O₇ [48] という物質でも行われており、piezoelectric magnetoelectric effect の探索の重要な指針となっているといえる。またマイクロな機構として [110] 方向の一軸応力が Fe の面内の磁気異方性に影響を与え、その結果 T_N 以下の相で Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用由来の弱強磁性成分を生むように Fe スピンの反強磁性秩序が変調され磁化を発現すると同時に磁気歪み機構を通して自発電気分極が許容された可能性が指摘されている [46]。

さて、piezoelectric magnetoelectric effect は圧電効果と圧磁効果という 2 種類の広い応用可能性を秘めた効果を同時発現する交差相関応答としてさらなる開拓が求められると考えている。例えば電気磁気効果などの交差相関特性を一軸応力によって変調し、電磁氣的信号からより複雑な機械的振動の振る舞いを示すアクチュエータや電磁氣的性質に加えて弾性的にも記憶できるメモリー素子の開発や、一軸応力による電磁波への非相反応答の制御といった応用の可能性が考えられる。piezoelectric magnetoelectric effect を発現する物質では圧電効果係数と圧磁効果係数の両方が有限の値を持つ。それぞれの値の大きさは応用可能性を議論するに

*6 応力に対する電気分極や磁化のヒステリシスを持つ振る舞いは本質的なものではなく一軸応力を加えるために用いた ZrO₂ ピストン間の摩擦のために荷重が完全に取り除かれず生じたものとされる [46]。

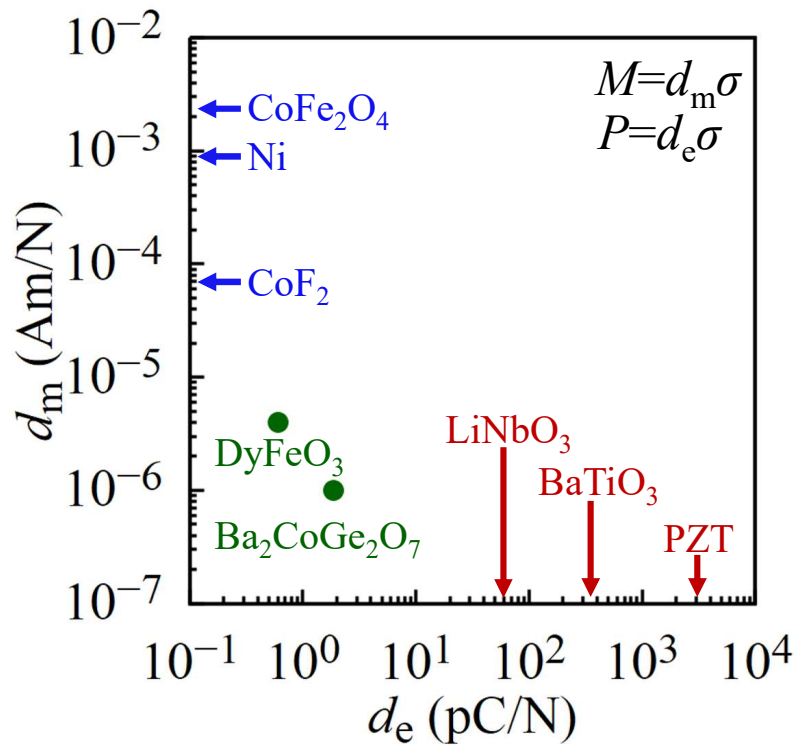


図 1.6: 圧電効果係数 d_e と圧磁効果係数 d_m のまとめ、それぞれの値は CoF_2 [23], Ni 及び CoFe_2O_4 [33], LiNbO_3 [49], BaTiO_3 [24], $\text{PZT}(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3)$ [26], DyFeO_3 [46], $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ [48] より引用。

は重要であるため、前章で挙げた典型的な圧電効果物質と圧磁効果物質とそれらを比較した。図 1.6 に圧電効果係数 d_e と圧磁効果係数 d_m を物質間で比較したグラフを示す。圧電物質と圧磁物質についてその他方の係数は 0 とした。図 1.6 のようにピエゾ電気磁気効果を示す二種類のマルチフェロイック物質の d_e , d_m の大きさはそれぞれ従来の物質と比較して 1/100 程度と非常に小さい値を示した。少ない応力でより効率的にピエゾ電気磁気効果によって電磁氣的信号を得るためにはそれぞれの係数の両方が大きい物質が発見されることが望ましい。つまりは大きなピエゾ電気磁気効果を得るための物質探索指針が今後必要になると考えられる。

これまでに報告されたピエゾ電気磁気効果を発現するマルチフェロイック物質では一軸応力によって対称性を低下させ、線形な応答を得ることに成功していた。それと比較

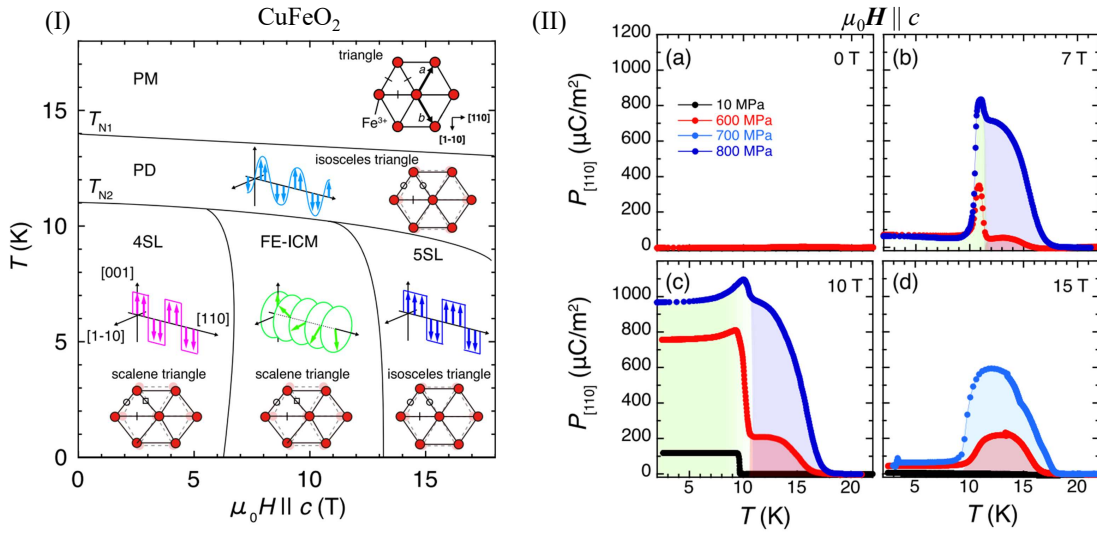


図 1.7: (I) CuFeO_2 の磁場配置 $\mathbf{H} \parallel c$ における磁気相図、(II) 一軸応力下での電気分極の温度依存性 [50]。

して、 piezo電気磁気効果を増強するために非線形性に注目された事例がある。図 1.7 にデラフォサイト型構造を持つフラストレート磁性体 CuFeO_2 における非線形な piezo電気磁気効果の例を示す。図 1.7(I) は CuFeO_2 の磁場配置 $\mathbf{H} \parallel c$ における磁気相図を、(II) に $[1\bar{1}0]$ 方向の一軸応力 $P_{[110]}$ を印加した時の $[110]$ 方向の電気分極 $P_{[110]}$ の温度依存性を示す。 CuFeO_2 は図 1.7(I) のように冷却することで多段の磁気相転移を生じるが、その転移先は印加磁場によって異なる [51]。0 から 7 T の低磁場領域では T_{N1} 以上の常磁性相 (PM) から $T_{N2} < T < T_{N1}$ の温度領域の c 軸に \sin 波的な変調を持った partially disordered (PD) 相を通り、 T_{N2} 以下で 2-up, 2-down という四倍周期の副格子を持つ磁気相 (4SL) に相転移する [52]。7 T から 12 T の中間磁場領域では PD 相より低温の T_{rmN2} 以下で強誘電的ならせん磁性相 (FE-ICM) [53] へ相転移し、12 T 以上の高磁場下では五倍の副格子を持つ相 (5SL) へ相転移する。 CuFeO_2 は空間群 $R\bar{3}m$ に属し、反転対称心を持つため電気分極は許容されない。PD 相では対称性が単斜晶の $C2/m$ となり電気分極は許容されない。電気分極は FE-ICM 相で許容される。実際図 1.7(II) で示されたように 0 応力下では FE-ICM 相へと相転移する磁場の 7 T や 10 T で T_{N2} 以下の低温で $100 \mu\text{C}/\text{m}^2$ の電気分極が発現している。この系に $[1\bar{1}0]$ 方向に一軸応力を印加す

ると 0 T では電気分極は殆ど変化しなかったが、7 T 以上で PD 相において電気分極が発現した。またその値は応力に対して非線形に変化し、800 MPa 下で $1000 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度であった。これは単斜晶の対称性における $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向の一軸応力で電気分極が発現する対称性に低下したことに起因する。また応答の大きさとしては先述したマルチフェロイック物質と比較して応力に対する電気分極変化は 10 倍程度であり比較的大きな圧電効果が発見されたといえるだろう。しかし PD 相における非線形な圧電効果のミクロな機構については未だ不明である。一軸応力下で中性子による構造解析や磁気散乱の解析が行われたが、磁場や一軸応力によって結晶構造及び磁気構造に変化はなかったことが報告されている [50]。つまり CuFeO_2 では一軸応力による磁気的な変化はなく、磁場印加によって非線形な圧電効果が誘起された PIEZO 電気磁気効果が確認されたといえる。このように非線形な応答で巨大な圧電応答は見られたが、未だに巨大な圧電効果と圧磁効果を同時に示す物質は特に報告がない。

1.5 ピエゾ電気磁気効果を増強するための戦略と研究対象物質

前節で示した通り現在報告されているマルチフェロイック物質における PIEZO 電気磁気効果について、圧電効果及び圧磁効果の両方が従来の圧電物質や圧磁物質と比較して非常に小さい。そこで本研究では PIEZO 電気磁気効果の増強を目的に物質探索を行い、その PIEZO 電気磁気効果の大きさを検証した。物質探索は以下の 3 つの方針を満たすものを採用することとした。

- 応力誘起磁気相転移を生じうる物質
- 磁気フラストレーションが強い系
- 電気磁気結合が強い物質

それぞれの内容について補足する。一つ目の応力誘起磁気相転移を生じうる物質では、その相転移前後で物性が非線形に変化する。その非線形な物性の変化に伴った巨大応答が期待できると考えた。二つ目の磁気フラストレーションが強い系では様々な磁気相のエ

エネルギーが縮退しているので磁気相の競合が期待され、応力のような非共役な外場でも磁気相の制御が行える可能性が高いと考えた。三つ目の電気磁気結合の強い物質というのは、磁性の変化に伴った巨大な電気分極変化のために大きなピエゾ電気磁気効果と得られることを期待した。またそのような強い電気磁気結合は、磁気フラストレーションが強いマルチフェロイック物質において度々見られる。例えばフラストレートらせん磁性体である TbMnO_3 [18], ジグザグ鎖を持つ反強磁性体 MnWO_4 [54, 55], デラフォサイト構造を持つ反強磁性体 CuFeO_2 [56–58] などが知られている。本研究ではその中でも最大の電気磁気結合を持つことで知られる、カゴメ格子と三角格子の交互の積層構造を持つ $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ に注目した。以下で研究対象物質について先行研究を交えて説明する。

(1) 極性フェリ磁性体 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$

磁気構造と基礎物性および磁気転移に伴った格子定数の変化

Swedenborgite^{*7}と呼ばれる鉱物の仲間の $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は空間群 $Pbn2_1$ (点群 $mm2$) の直方晶に属する焦電体物質で、 c 軸に自発電気分極、転移温度 $T_C \sim 60$ K 以下で b 軸に自発磁化を生じる極性磁性体である。 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の T_C 以下の 4 K における磁気構造を図 1.8(I) に示す [59]。 T_C 以下で図 1.8(I) のような非共線的なフェリ磁性的な磁気構造を持ち自発磁化を示す。また図 1.8(I)(a) のように c 面からみると、磁性を担う Co は Co2, Co3, Co4 の 3 原子からなる歪んだカゴメ格子と Co1 からなる三角格子が交互に積層した構造をなし、この幾何学的な構造から強い磁気フラストレーションを持つ物質として知られる [60]。

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ のマルチフェロイック物性に関して最も特徴的な点として、フェリ磁性転移に伴った巨大な電気分極変化を生じることが挙げられる。図 1.8(III)(a), (d) を比べると T_C における b 軸方向の磁化が立ち上がる磁気転移とともに c 軸方向に電気分極変化が急峻に変化し、低温になると最大で 17 mC/m^2 の変化を示す。この値は測定可能な物質における磁気転移で生じる電気分極変化で最も大きな値であり、交換歪み機構により説明される [61, 62]。またその電気分極変化の磁場依存性を測定し、電気磁気テンソルの値

*7 $\text{NaBe}_4\text{SbO}_7$ 。

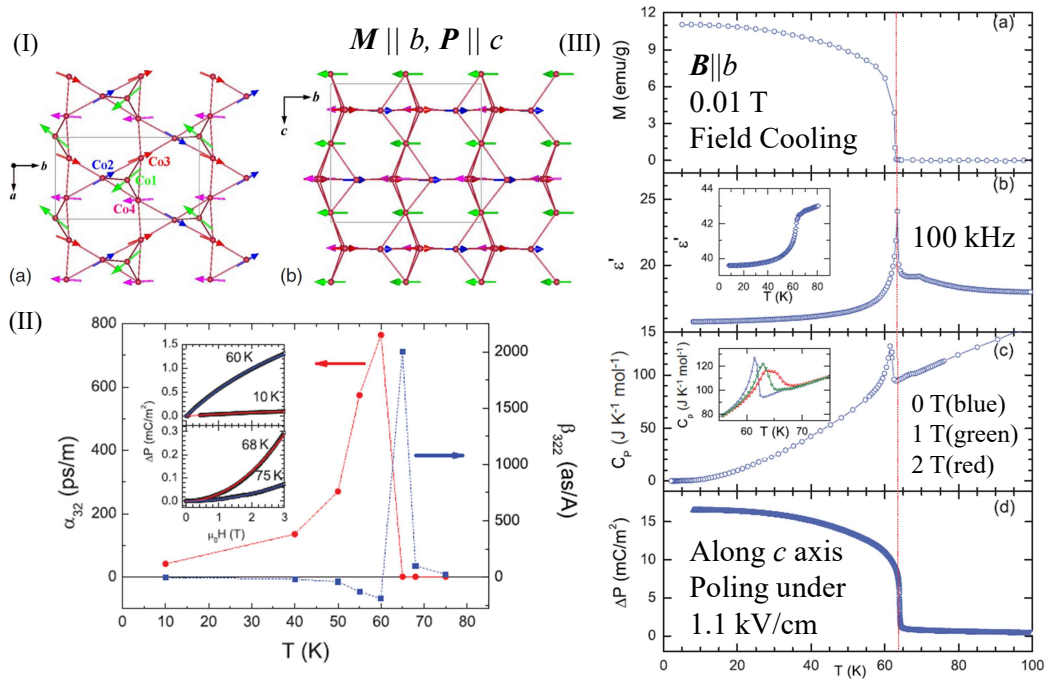


図 1.8: (I)CaBaCo₄O₇ の (a) は c 面から、(b) は a 面からみた磁気構造。図中の黒線の長方形は単位胞を表す。(II) 線形電気磁気テンソルの成分 α_{32} の温度依存性 (左軸) と二次の電気磁気テンソルの成分 β_{322} 温度依存性。インセットは電気分極変化の磁場依存性。(III) 基礎物性量の温度依存性で、それぞれ (a) 磁場 0.01 T を印加して Field cooling 過程で測定した磁化 (b)100 kHz の交流電場を用いて測定した c 軸に沿った誘電率 (c) 比熱 (d) 電気分極変化の温度依存性 [59]。

を求めたのが図 1.8(II) である。線形電気磁気効果テンソルの成分 α_{32} が左軸に示されており $T_c \sim 60$ K 付近で約 800 ps/m であり、他の線形電気磁気効果を示す物質の 10 倍以上の値を示す [63]。これらの巨大な電気磁気結合に起因して磁場により静電容量が大きく変化する magneto-capacitance 効果 [64] や、THz 電磁波に対する一方向の非相反な吸収効果 [65] などを発現することが知られる。

図 1.8(III)(b), (c) はそれぞれ CaBaCo₄O₇ 単結晶における磁場を磁化容易軸に平行に印加した配置 ($\mathbf{B} \parallel b$) での誘電率と比熱の測定結果である。磁化の温度依存性と比較するとフェリ磁性転移点 T_C において、誘電率と比熱どちらの物理量もピーク状の異常を示

した。この結果から $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における磁性と結晶格子の強い結合が示唆されている。

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ のマルチフェロイック物性を議論するうえで一点明確になっていないことがある。それはフェリ磁性転移温度直上の相の詳細に関することである。 T_C における誘電率や比熱のピーク状の異常に加えて、 $T^* = 69 \text{ K}$ に T_C でのピークと比較して変化の小さなピーク状の異常が見られた。これら物性の測定から T^* においてなんらかの相転移が起きていることが提案された。 T^* での相転移に関する議論は大きく分けて二種類あり、一つは磁性とは関係のない転移である [64] とする説ともう一つは磁気転移であるとする説である。一つ目の磁性とは関係ない転移であるというのは図 1.8(III)(a) の単結晶における磁化測定において T^* で異常は見られなかったことが傍証とされている。また THz 光の吸収測定によって T^* での異常は T_C 直上での臨界揺らぎに伴った低周波運動や、磁気ドメインの運動によるものであるという指摘もある [66]。二つ目の磁気相転移説は $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の陽イオンを他の原子に置換した系の磁性に由来する。図 1.9 に (a) $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 多結晶と Co を Zn で置換した (b) $\text{CaBaCo}_{3.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_7$ 多結晶の磁化を示す [67]。図 1.9(b) のように純粋な $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 多結晶と比較して磁化が 1/100 程度に小さくなり、50 K 程度で磁化が立ち上がる異常に加え、70 K 程度でピーク状の異常が見られた。中性子散乱実験により低温での異常はフェリ磁性転移に対応すると考えられており、磁化の減少から磁気構造がフェリ的な構造から反強磁性的な構造に変化したことが考えられている。また 70 K の異常は不整合ならせん磁性相への相転移に対応すると考えられている [68]。Zn のドーピング以外にも $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の Co イオンを他の陽イオンに置換した系において磁気的な測定で二段階の異常がいくつかの物質で見られた [69–71]。また磁性イオンの Co に限らず、Ca を Sr によって置換した $\text{Ca}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ においては中間温度相として伝搬ベクトル $\mathbf{k} = (1/2, 1, 2, 0.02)$ を持つ磁気構造が発現することが指摘された [72]。これらの測定からドーピングしたイオンに関係せず、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の諸物性における二段階の異常が磁気的な要因であることが考えられた*⁸。 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ において $T_C < T < T^*$ の温度領域の中間温度相を決定することはその巨大な電気磁気応答の起源

*⁸ Co サイトの置換は $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ が強い磁気フラストレーションを示す結晶構造を持つため、多彩な磁気構造を引き起こすカギとなる。例えば Co と Fe を 1 : 1 の比になるように置換した $\text{CaBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ において反強磁性スキルミオン格子の実現可能性が示唆された [73]。

を明確にし、巨大電気磁気結合を持つ物質開発の指針を立てるためにも必須であるといえる。しかし以上で述べたように中間温度相の内容に関しては議論の最中である。

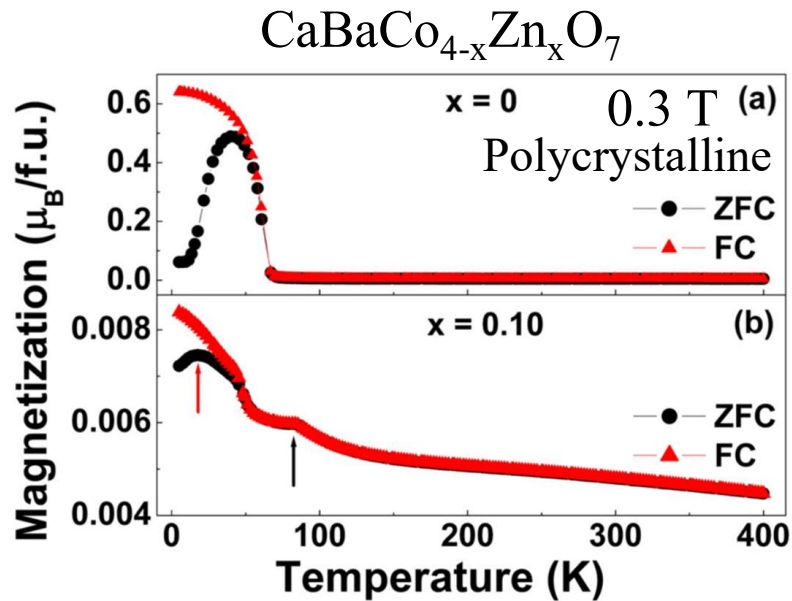


図 1.9: (a) $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 多結晶、(b) $\text{CaBaCo}_{3.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_7$ 多結晶の磁化 [67]。

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の巨大電気磁気効果の起源を探るためにはフェリ磁性相転移付近の状態を解明することが求められる。そこでマクロな測定から磁氣的性質の正確な情報を得るためには以下の双晶ドメインの存在を考慮に入れる必要がある。 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は室温で直方晶の物質であるが、この物質は $T_N \sim 450$ K において三方晶に構造相転移することが知られている [74]。三方晶相 (図 1.10(a)) から温度を下げると、 c 面内において a 軸と 90° 異なる方向に格子が伸長し直方晶相 (図 1.10(b)) に対称性が落ちる。そのとき図 1.10(c) に示したような 3 通りの直方晶の軸の選び方に関する双晶ドメインが現れることが知られている [75]。このような双晶ドメインが生じた系では共通な c 軸の下、 a, b 軸に関してはある方向と、それと $\pm 120^\circ$ ずつ回転した方向の a, b 軸を持つドメインが存在する (図 1.10(c))。 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ では b 軸が磁化容易軸であるため、磁化の容易軸が c 面内で 120° ずつ違う結晶ドメインが混ざることになる。そのため 1 つのドメインの磁化困難軸であるはずの a 軸方向に磁化を測定しても、他の 2 つのドメインの磁化容易軸である b 軸の射影成分としての磁化が重畳してしまうことが知られている [64]。磁氣的性質及び磁化容易軸に磁場を印加して誘電性や弾性に関する測定を $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ において行う場

合には、この3方向ドメインによる影響を考慮して結果を考察する必要がある。

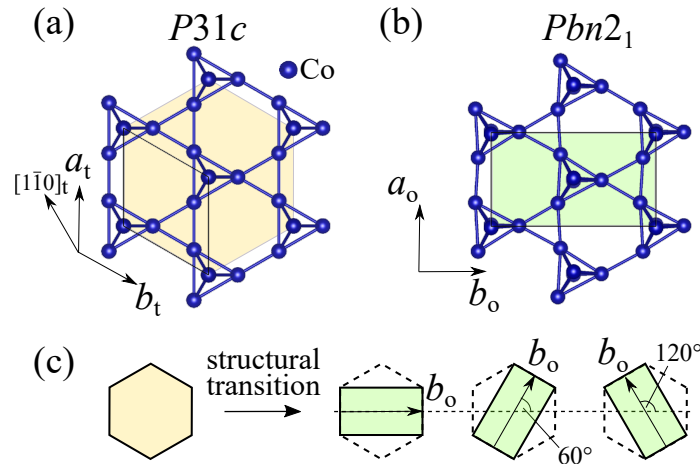


図 1.10: (a) 三方晶 (b) 直方晶相における Co の結晶構造、(c) 構造相転移でのそれぞれの双晶ドメインの b 軸方向を示した模式図。

この三方晶-直方晶構造相転移における c 面内の歪みは磁気フラストレーションにも大きく影響を及ぼす。CaBaCo₄O₇ の結晶構造について直方晶歪みが小さく三方晶の構造に近くなるほど磁気フラストレーションが強くなることが指摘されている [76]。直方晶歪みは a 軸長と b 軸長の比で表され、三方晶構造のときに $b/a = \sqrt{3}$ となり CaBaCo₄O₇ の直方晶構造では $b/a > \sqrt{3}$ である。Seikh らは Ba を Sr に置換することで直方晶歪みを変化させ、磁性への影響を調べた [77]。Ba を Sr に 10 % 置換すると CaBaCo₄O₇ で $b/a = 1.7504 > \sqrt{3}$ であったのが CaBa_{0.9}Sr_{0.1}Co₄O₇ では $b/a = 1.7482$ とより $\sqrt{3}$ に近い値となった。また磁性については CaBa_{0.9}Sr_{0.1}Co₄O₇ において磁化曲線を測定すると、低温でフェリ磁性的な振る舞いを示さなかった。この結果や交流帯磁率の測定から CaBa_{0.9}Sr_{0.1}Co₄O₇ では直方晶歪みが小さくなることで磁気フラストレーションが増し、低温で磁気秩序が現れずスピングラスの挙動を示すことが報告されている。すなわち CaBaCo₄O₇ においても c 面内の結晶構造の変化が磁性を大きく変化させる可能性があると考えられる。

最後に CaBaCo₄O₇ の磁気弾性結合について述べる。CaBaCo₄O₇ のような電気分極が磁気転移によって変化する系ではその磁気転移と同時に格子の歪みが生じていること

が考えられる。図 1.11 に格子定数と $(1, 0, 1)$ 散乱における中性子散乱強度の温度変化を示す [78]。点線で示されたフェリ磁性転移温度 T_C において $(1, 0, 1)$ 散乱の強度が増加している。これは $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ のフェリ磁性相での磁化容易軸が b 軸であることから、その b 軸と垂直な方向に向いた磁気モーメントによる散乱のためと考えられる。このフェリ磁性転移に伴って、図 1.11 の三段目に示すように T_C 付近で c 軸が 0.007 \AA 縮小した。その一方で a 軸はほとんど変化せず、また b 軸は 0.005 \AA の伸長した。これはフェリ磁性転移における磁気弾性結合の存在を示唆し、Co イオンが秩序化した際における磁気モーメント間の交換相互作用による磁気歪みであると考えられている [61, 62]。このようにフェリ磁性転移における軸長の変化に応じて適切に応力を印加することで、その磁気弾性結合を通して応力誘起磁気相転移が生じることが期待される。

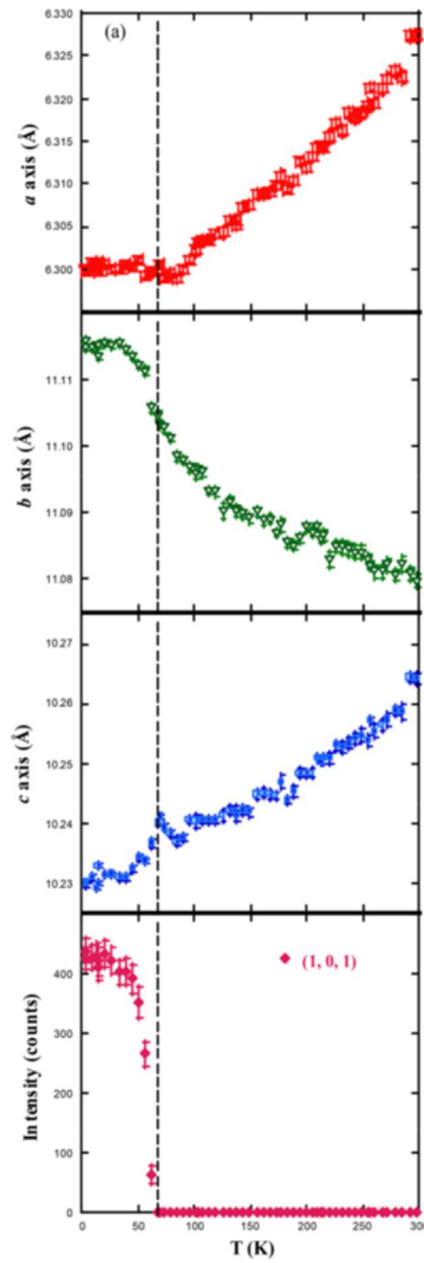


図 1.11: 上から $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における a 軸長、 b 軸長、 c 軸長と $(1, 0, 1)$ 散乱における中性子散乱強度の温度変化 [78]。点線はフェリ磁性転移温度を示す。

1.6 本研究の目的と研究内容

以上で述べたように $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の電磁氣的性質は完全に明らかになっていない点が存在する。またその磁気弾性結合から応力に対する電磁氣的な交差相関応答の存在が考えられる。そこで本研究の目的は $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁気転移の詳細を調べ電気磁気応答の起源を追求すること及び一軸応力による巨大ピエゾ電気磁気効果の発現を目指すという二点を挙げた。これらの目的を達成するために、磁気転移の詳細を調べるために磁化や c 軸方向の電気分極、誘電率及び c 軸方向の歪みの温度依存性と磁場依存性を測定し磁気相図を作成した。特に歪み測定により $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁気弾性結合の強さを直接的に明らかにした。さらに中間温度相の状態を調べるため中性子散乱実験を行った。電気磁気特性を明らかにした後、一軸応力下での磁化測定及び電気分極測定を行い $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における応力誘起磁気相転移の実証とピエゾ電気磁気効果の検出を試みた。またピストンから加えられる圧力 p を c 軸に平行な方向 ($p \parallel c$) と垂直な方向 ($p \perp c$) に印加して一軸応力を加え、ピエゾ応答の異方性を測定した。

1.7 本論文の構成

本論文の構成を述べる。第2章で試料作製や評価に関する手法および磁化や電気分極測定、誘電率測定、歪み測定の実験の方法の詳細について述べる。さらに中性子散乱実験における実験方法及び解析手法についてまとめる。その後一軸応力プローブを使用した磁化測定、電気分極測定の手法について述べる。第3章では $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁気特性、誘電特性の測定結果と中性子散乱測定による中間温度相の決定プロセスについて述べる。またその結果得た磁気相図の詳細を述べる。第4章では $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁気特性における応力応答の異方性および一軸応力下での磁気特性、誘電特性の測定結果とピエゾ電気磁気効果について述べる。第5章では本研究の総括を行う。

第 2 章

実験手法

2.1 試料作製

本研究で対象とした $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 単結晶試料の作製方法に関して記す。単結晶試料は固相反応法により作製した多結晶を Floating Zone(FZ) 法を用いて単結晶化させるというプロセスで成長させた。まず固相反応法及び FZ 法について簡単に説明したのちに具体的な作製プロセスの説明を行う。

2.1.1 固相反応法

目的物質の組成比となるように原料となる物質を混合し、それを高温かつ融点以下で反応させることで多結晶を作成する手法である。本研究では目的物質の微細粒を作成するため、原料物質の BaCO_3 や CaCO_3 のから二酸化炭素を脱ガスさせるための仮焼きと、FZ 法で使用する棒を作るために仮焼きしたものを水圧で棒状に圧加工してから焼成する本焼きを行った。

2.1.2 Floating Zone 法

日本語では浮遊帯域溶融法と呼ばれる。その名の通り、多結晶を熱して溶融させた融液を表面張力のみにより保持し、これを移動することでするつぼなどの容器を使わず単結晶育

成を行う手法である。合成系全体の模式図を図 2.1(a) に示す。

この手法では焼結した多結晶棒 (feed rod) を図のように上に吊るし、下方に成長の種となる単結晶を置く。種に多結晶焼結体を用いることもある。上部の多結晶棒に対しハロゲンランプから発した光をミラーで集光し、熱することで融液を作る。この融液が下部の種結晶に接することで表面張力により熔融帯 (melt zone) が形成される。さらに集光系を固定し、その他の系を徐々に下方向に動かすことで、熔融帯が種結晶との界面で徐冷され単結晶が析出する。その際に上下逆方向に回転させておくことで、熔融帯内の温度の不均一性を小さくすることができる。

この手法は直径 6 mm~8 mm、長さ数 cm オーダーの棒状単結晶が得られるほか、容器を使用しないため不純物も入りにくい。さらに密閉した石英管内で行うことで結晶成長時のガス雰囲気も自由に調節することが可能である。

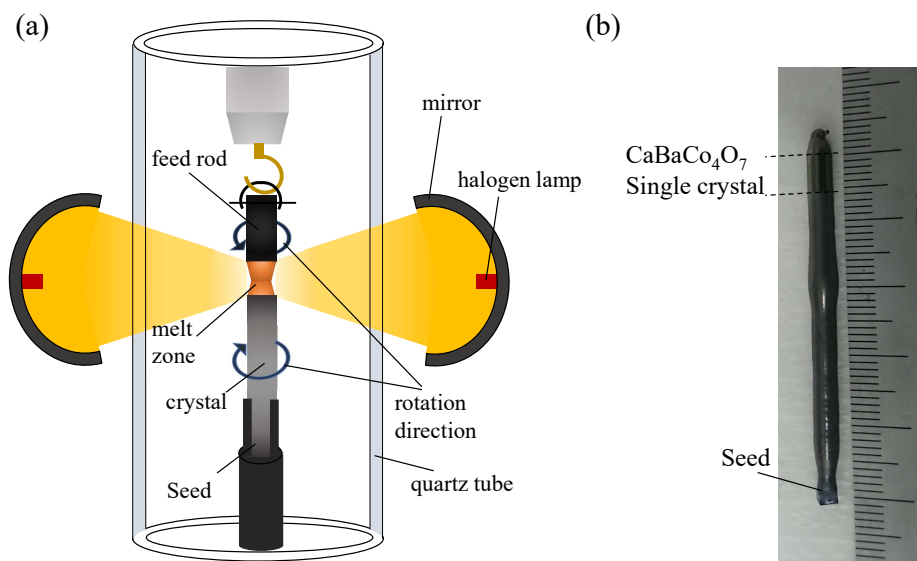


図 2.1: (a) Floating Zone 法のシステム全体の模式図、(b) 作製した $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 単結晶。

2.1.3 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ 単結晶の作製

多結晶を最初に作製する。化学反応式 $3\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{CaBaCo}_4\text{O}_7 + 6\text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ に基づき、目的の組成になるよう BaCO_3 (高純度化学、純度 99.95 %、粉末形状)、 CaCO_3 (フルウチ化学、純度 99.99 %、粉末形状)、

Co_3O_4 (高純度化学、純度 99.9 %、粉末形状) をそれぞれ電子天秤で秤量し、40 分程度混合した。その混合物をアルミナるつぼに入れ、電気炉で図 2.2 (a) の焼成シーケンスに従って仮焼きを行った。その後等方静水圧により棒状に圧加工を行い、本焼きを図 2.2 (b) の焼成シーケンスに従って行った。この物質は 1 式量について、価数が 2 価の Co^{2+} と、3 価の Co^{3+} が二つずつある混合価数系 (mixed-valent system) である。そこで Co の価数を適切に調整するために酸素量に注意して合成しなければならない。先行研究 [79],[80] によると $1100\text{ }^\circ\text{C}$ で焼成したのちに急激な冷却作業 (quench) を行うことで、単相の $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ が得られる。本研究においても同様の方法を用いて単相の多結晶体を得た。

焼結させた多結晶棒を用いて空気雰囲気下で FZ 法による結晶成長を行った。種結晶は 1 mm/h 、多結晶棒は 0.9 mm/h で下降させ単結晶を作製した (図 2.1(b))。なお FZ 法の終了時は加熱部を切り離れたのち単結晶棒を急下降させることで quench を行った。

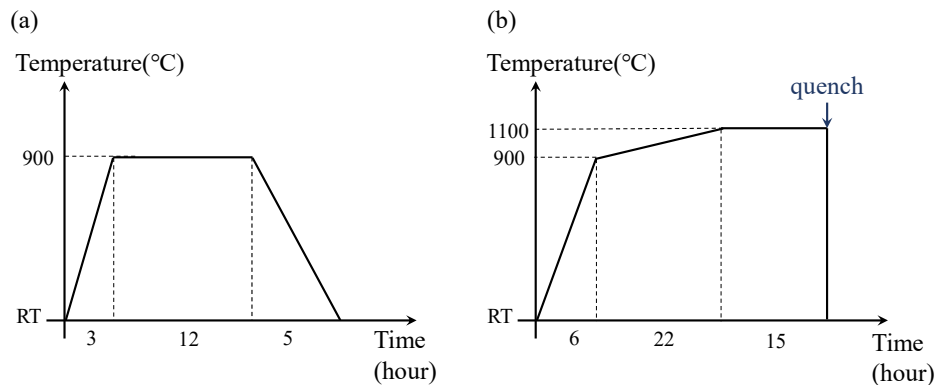


図 2.2: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における焼成シーケンス。電気炉には (a) 仮焼き, (b) 本焼きの時間と温度の関係を入力した。RT は室温 (Room Temperature) を表す。(b) において焼成 15 時間後に温度 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 電気炉内から多結晶棒を取り出し、急冷を行った。

2.2 試料評価

本研究では作製した単結晶試料について結晶の単相性、結晶性を評価した。単相性は多結晶試料を用いた粉末 X 線回折パターンにより評価した。結晶性の評価および結晶軸の特定には X 線ラウエ法を用いた。その後測定ごとに必要な結晶軸の方向で切り出し試料の整形を行った。磁化測定は物性研究所の電磁気測定室に設置されたカンタムデザイン社製磁気特性測定装置 MPMS(Magnetic Property Measurement System) を用いて行った。

2.3 電気分極測定と誘電率測定

作製した $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ が静的電気磁気効果を示すことを確認するために電気分極測定を行った。またこの試料の相転移温度 T_C や T^* を明らかにするため誘電率測定を行った。測定は図 2.3 に示す基板を作製して行った。基板の詳細を記したのち、測定の原理を示す。

エッチングにより銅でパターンを書いた基板上に、表と裏に金を 1500 \AA の厚みで蒸着した試料を図 2.3 のように置く。試料と基板の銅は銀ペーストを介して接着されている。①,②の銅線は試料表の金を介して導通している。また③,④の銅線は電氣的に試料裏に接続されている。この時、理想的には表側と裏側の端子間の抵抗は試料の抵抗に等しくなる。このようにすると試料を誘電体としてはさんだコンデンサのような系になる。このコンデンサを流れる変位電流から試料の分極が、静電容量から誘電率を測定することができる。

(1) 電気分極測定

温度 T や磁場 B を変化させて試料の単位体積当たりの分極 P が変化したときに面積 S を流れる変位電流 I は、

$$I = S \frac{dP}{dt} = S \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_B \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial P}{\partial B} \right)_T \frac{dB}{dt} \right] \quad (2.1)$$

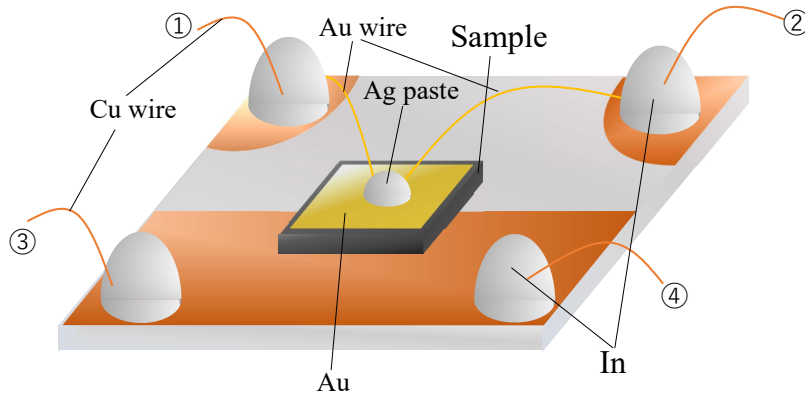


図 2.3: 電気分極、誘電率測定に用いた基板。①,②の銅線は試料表に、③,④の銅線は試料裏に接続されている。

と表される。 t は測定時刻を表す。式(2.1)を用いると、試料の単位体積当たりの分極変化 ΔP は次のようにあらわされる。

$$\Delta P = \int \frac{\partial P}{\partial t} dt = \frac{1}{S} \int I dt. \quad (2.2)$$

式(2.2)より試料の単位体積当たりの分極 P の変化量 ΔP は変位電流 P を測定し、その値を時間 t で積分することで求めることができる。

変位電流の測定は Keithley 社製のエレクトロメーター 6517A を用いた。CaBaCo₄O₇ の磁気相図の作成のために磁化容易軸に平行に磁場を印加する $B \parallel b$ の磁場方向で $\Delta P \parallel c$ となる配置で測定を行った。

(2) 誘電率測定

マルチフェロイック物質では微視的な磁気モーメントが秩序化するのに伴って電気分極に変化が生じる。そのため物質の誘電率の温度依存性や磁場依存性を測定することで、磁気転移点で異常が生じ磁気秩序相への相転移点を特定しうることがある。また構造相転移などの異常も反映するため、電気磁気的な測定は相図の作製のために非常に有用である。

比誘電率 ε は試料の静電容量 C を測定して調べた。面積 S , 厚さ d の平行平板コンデ

ンサにおける静電容量 C は、真空の誘電率 ε_0 を用いて

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (2.3)$$

と表される。絶縁性の悪い誘電体の等価回路はコンデンサと抵抗が並列につながった回路となる [81]。この抵抗による影響について、周波数 f に対する RC 並列回路における誘電損失

$$D = \tan \delta = \frac{1}{2\pi fCR} \quad (2.4)$$

が 0.1 以下のときに回路による損失が少ないとみなした。

静電容量の測定には Keysight Technologies 社製の LCR メーター、E4980A を用いた。測定周波数は 103 kHz である。CaBaCo₄O₇ について電気分極測定に用いたものと同じ試料を使用して誘電率測定を行った。測定に用いた試料の面積 S は 5.92 mm², 厚さ d は 75 μm である。

2.4 歪み測定

CaBaCo₄O₇ の磁気転移温度における c 軸長変化を調べるために歪み測定を行った。歪み測定は共和電業社製の歪みゲージを用いた。歪みゲージとは歪みが生じる測定試料に抵抗体を電気絶縁体を介して接着することで金属などの抵抗値がその長さに比例するため、試料の歪み ($\varepsilon = \Delta L/L$) を抵抗の変化 ($\Delta R/R$) に変換する素子である。それらの関係はゲージ率 K を用いて $\varepsilon = \Delta L/L = 1/K \times \Delta R/R$ となる。ゲージ率は $K = 1.96$ とした。歪みゲージ図 2.4(a) の様に試料に表裏に注意して貼り付けて使用する。試料の歪みを完全に歪みゲージに伝えるための接着剤として、室温からフェリ磁性転移温度以下の 50 K 程度で十分な接着力を持つ共和電業社製 CC-33AX5 を使用した。また接着面は平行であることが望ましいため、1 ミクロンの研磨剤を使用し、研磨してから接着を行った。

通例では歪みゲージの抵抗変化は均一な抵抗を持つ歪みゲージを四つ使用してホイートストンブリッジ回路を用いて電圧に変化して測定される。しかし本研究では試料回りのスペースが十分でなく、ホイートストンブリッジ回路を構成できなかったため、以下

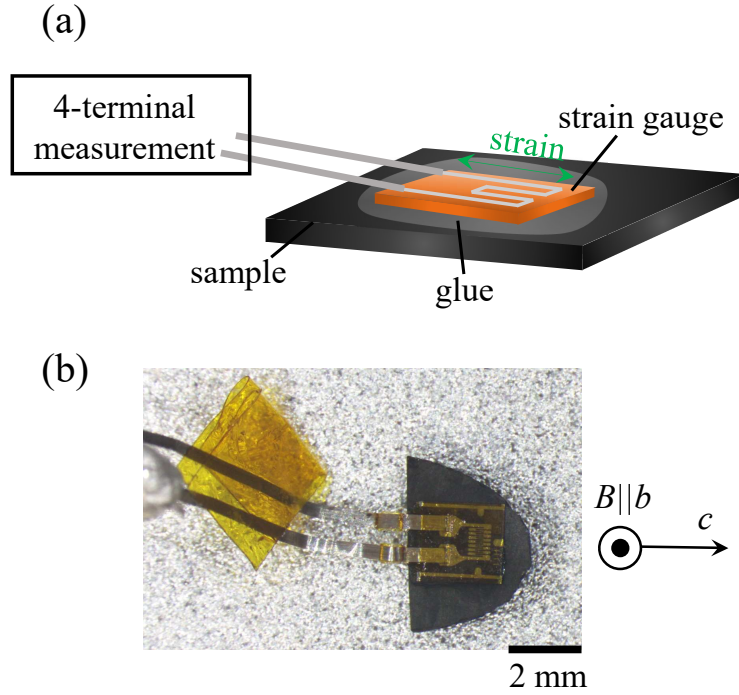


図 2.4: (a) 歪みゲージ測定、(b) 実際の試料と測定配置。

の手順で抵抗を測定した。まず試料である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ に貼り付けた歪みゲージの抵抗の温度変化 $R(T)$ を測定する。この $R(T)$ は $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の歪みに由来する抵抗変化 $\Delta R_\varepsilon^{\text{CBCO}}(T)$ に加えて歪みゲージの金属としての温度変化 $\Delta R_{\text{SG}}(T)$ で変化すると考えられる。つまり基準の抵抗値となる温度を T_0 とすると

$$R(T) = R(T_0) + \Delta R_{\text{SG}}(T) + \Delta R_\varepsilon^{\text{CBCO}}(T) \quad (2.5)$$

と表せられると考えた。次に歪みゲージの金属としての温度変化 $\Delta R_{\text{SG}}(T)$ を見積もるために、Si の単結晶を用いて同様の測定を行った。Si に貼り付けた歪みゲージの抵抗の温度変化 $R_2(T)$ は上記と同様に考えて

$$R_2(T) = R_2(T_0) + \Delta R_{\text{SG}}(T) + \Delta R_\varepsilon^{\text{Si}}(T) \quad (2.6)$$

と表せる。Si の歪みの温度変化由来の抵抗である $\Delta R_\varepsilon^{\text{Si}}(T)$ は Si の歪み ε_{Si} を用いて $\Delta R_\varepsilon^{\text{Si}}(T) = K\varepsilon_{\text{Si}}R(T_0)$ と求められる。Si の歪み ε_{Si} は先行研究の軸長の温度変化を用いた [82]。 $\Delta R_\varepsilon^{\text{Si}}(T)$ を式 2.6 に代入することで、測定した $R_2(T)$ を用いると $\Delta R_{\text{SG}}(T)$

が得られる。求めた $\Delta R_{SG}(T)$ は共通であると仮定して式 2.5 に代入し $\Delta R_e^{CBCO}(T)$ を求め、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の c 軸方向の歪みを得た。

2.5 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の無双晶化操作の詳細

本研究では $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁気相図の作成において、双晶ドメインの影響を排除する必要があった。そこで $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の無双晶化を試み、得た試料について磁化測定を行った。この章では無双晶化のための三方晶-直方晶構造相転移温度の決定及び手順の詳細について述べる。

(1) 三方晶-直方晶構造相転移温度の決定

構造相転移温度 T_s は抵抗測定により推定した。これは構造相転移による結晶構造や軸長の変化に起因して抵抗が異常を示すと考えたためである。その後試料を温度 T_s 以上にした際にドメイン構造に変化があるかを調べた。

抵抗は Keysight 社製のマイクロオームメータ 34420A を使い、4 端子法で測定した。電流源として ADVANTEST 社製の R6142 を用いた。電流配置 $I \perp c$ の下 $I = 0.1 \text{ mA}$ とし、抵抗の温度依存性を 300 K から 470 K の範囲で測定した。

(2) 圧力印加下での冷却による無双晶化操作

構造相転移温度 T_s を決定した後に無双晶化操作を行った。無双晶化操作は構造相転移における軸長の違いを利用し、1つのドメインの軸長が縮む方向に応力を印加しながら構造相転移温度 T_s 以上から冷却することで行った。図 2.5(a) で直方晶の軸長 $a_o \sim 6.28 \text{ \AA}$, $b_o \sim 11.0 \text{ \AA}$ [78] を用いるとそれらの比は $b_o/a_o \sim 1.75 > \sqrt{3}$ となるため、高温の三方晶相において a_t 方向に応力を印加することでその方向に平行な a_o 軸を持つドメインを選択することができると考えられる。圧力印加は図 2.5(b) のような系を用いて行った。ネジをしめることで試料に接触した二枚の平行金属板同士の距離を近づけ圧力を印加する機構である。注意すべき点として構造相転移における軸長変化の際に力が加わっていないと効果がないと考えられるため、バネを使用して軸長が変化した際に金属板が試料から

離れないようにした。

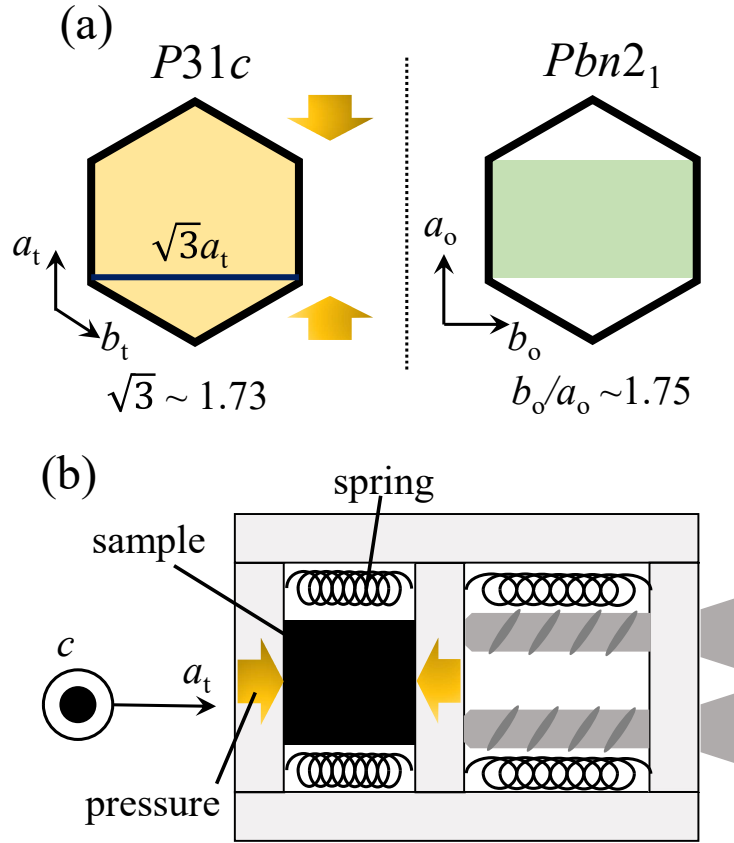


図 2.5: (a) 三方晶相と直方晶相における軸長比、(b) 無双晶化のための圧力印加下の加熱系。

2.6 CaBaCo₄O₇ の単結晶中性子散乱実験

CaBaCo₄O₇ においてフェリ磁性転移点直上の状態を決定するため単結晶中性子散乱実験を行った。単結晶中性子散乱は大強度陽子加速器施設にある物質生命科学実験施設のビームライン 18 の Time-of-flight ラウエ回折計 SENJU を用いて行った [83]。入射中性子の波長は 0.4 Å から 4.4 Å の範囲を用いた。

中性子はスピン 1/2 を持つ粒子であるため、中性子のスピンと試料の対電子が発生する磁場が相互作用することで散乱が生じる。この磁気散乱により中性子散乱実験は物

質の磁気状態を決定するために非常に強力なプローブとなる。非偏極中性子の微分散乱断面積は

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.7)$$

の形で書ける。ここで式 2.7 の左辺が微分散乱断面積で、 k_i, k_f はそれぞれ入射および散乱中性子の波数である。 $S(\mathbf{Q}, \omega)$ は動的構造因子と呼ばれる。動的構造因子の引数 \mathbf{Q}, ω は波数を用いて $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$, $\omega = \frac{\hbar}{2m}(k_f^2 - k_i^2)$ (m は中性子の質量) と表される。核散乱の場合原子がほぼ動いていないとみなせる時は動的構造因子は

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \delta(\hbar\omega) \left| \sum_i b_i \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \right|^2 \quad (2.8)$$

とかける。 \mathbf{R}_i は散乱原子の位置を表す。また b_i は散乱長であり、散乱原子によって異なる。中性子の核散乱の特徴はこの散乱長が波数に依存しないことである。CaBaCo₄O₇ では $b_{\text{Ca}} = 4.7$ fm, $b_{\text{Ba}} = 5.07$ fm, $b_{\text{Co}} = 2.49$ fm, $b_{\text{O}} = 5.803$ fm を用いた [84]。式 2.8 より弾性散乱であるため散乱断面積は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \sum_i b_i \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \right|^2 \quad (2.9)$$

となる。

磁気的な長距離秩序を持つ試料の磁気ブラッグ散乱では、動的散乱因子 $S(\mathbf{Q}, \omega)$ は、秩序化したスピン (磁気モーメント) \mathbf{S} およびジャイロ磁気定数 γ と古典半径 r_0 の積を用いて $((\gamma r_0)^2 \sim 29 \text{ fm}^2)$

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = (\gamma r_0)^2 \delta(\hbar\omega) f(\mathbf{Q})^2 \left| \sum_i \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i] \langle \mathbf{S}_i \rangle_{\perp} \right|^2 \quad (2.10)$$

と表される。ここで $f(\mathbf{Q})$ は磁気形状因子である。磁気形状因子は (hkl) の指数であらわされる散乱に対し*1、面間隔 d_{hkl} の逆数 $s = 1/(2d_{hkl})$ を用いて。

$$f(\mathbf{Q}) = A_0 \exp(-a_0 s^2) + B_0 \exp(-b_0 s^2) + C_0 \exp(-c_0 s^2) + D_0 \quad (2.11)$$

と表される。 $A_0, a_0, B_0, b_0, C_0, c_0, D_0$ は既知のパラメータであり例えば Co²⁺ では $A_0, a_0, B_0, b_0, C_0, c_0, D_0 = 0.4332, 14.355, 0.5857, 4.608, -0.0382, 0.134, 0.0179$ のパラ

1 磁気ブラッグ散乱は散乱ベクトル \mathbf{Q} と逆格子ベクトル $\mathbf{G} = h\mathbf{a}^ + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ と一致するときに生じる。

メータが用いられる [84]。磁気ブラッグ散乱では式 2.11 より広角側の方が強度が下がる
ことが分かる。

また、式 2.10 中の $\langle \mathbf{S}_i \rangle_{\perp}$ は \mathbf{Q} の単位ベクトル $\hat{\mathbf{Q}} = \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|$ を用いて

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle_{\perp} = \langle \mathbf{S}_i \rangle - \hat{\mathbf{Q}}(\langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \hat{\mathbf{Q}}) \quad (2.12)$$

となる。式 2.12 で示される通り $\langle \mathbf{S}_i \rangle_{\perp}$ は \mathbf{Q} に対する \mathbf{S} の垂直成分である。これは中性
子の指数 (hkl) における磁気ブラッグ散乱から秩序化した磁気モーメントの (hkl) 方向に
対する垂直成分の情報が得られることを示す。

実験で得られた磁気ブラッグ散乱強度から試料の磁気構造を決定するには、それぞれ
の散乱指数 (hkl) における散乱強度 I_{obs} を式 2.10 による計算強度 I_{calc} でスピン若しく
は磁気モーメントの成分 ($\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$) をパラメータとして最小二乗法等でフィッ
ティングすればよい。しかし、ただフィッティングするだけでは、磁気モーメントの長さ
である \mathbf{S} の大きさを決定できない。磁気モーメントの長さは scale factor という I_{obs} と
 I_{calc} の比を求めることで決定できる。本研究では CaBaCo₄O₇ の常磁性相である温度 80
K の格子散乱の結果から scale factor を算出し、磁気モーメントの長さを決定した。

図 2.6(a) に実験に使用した試料を示す。中性子散乱実験では散乱強度を短時間で稼
ぐために体積の大きい試料を用いることが多い。本研究ではそれぞれの辺が $2 \times 3 \times 4$
 mm^3 の大きさの試料を用いた。このサイズの試料には先述した三方晶-六方晶相転移に
伴って生じる双晶ドメインが存在することが考えられる (図 1.10(c))。この双晶ドメイン
は a, b 軸が $\pm 60^\circ$ だけ異なる方向を向くため、双晶ドメインからの散乱は主ドメインとは
異なる指数に現れることが考えられる。図 2.6(b) に ($h k 0$) 面におけるそれぞれのドメ
インの散乱パターンの模式図を示す。CaBaCo₄O₇ が属する空間群 $Pbn2_1$ の reflection
condition は $h = 2n \ \& \ k = 0$ もしくは $k = 2n \ \& \ h = 0$ (n は整数) である。つまり図
2.6(b) の左上のようなパターンになる。この主ドメインの散乱指数 ($h k 0$) に対し他のド
メインの散乱指数は簡単な回転変換により $((h \mp k)/2 \ (\pm 3h + k)/2 \ l)$ と表される。よっ
て他のドメインの散乱パターンは図 2.6(b) の右上や左下のようにになると考えられる。こ
れら三つのパターンを合わせると得られる散乱パターンは図 2.6(b) の右下のようになる。
特徴的なことは h と k が共に半整数の指数に散乱が現れることである。例えば -60° の

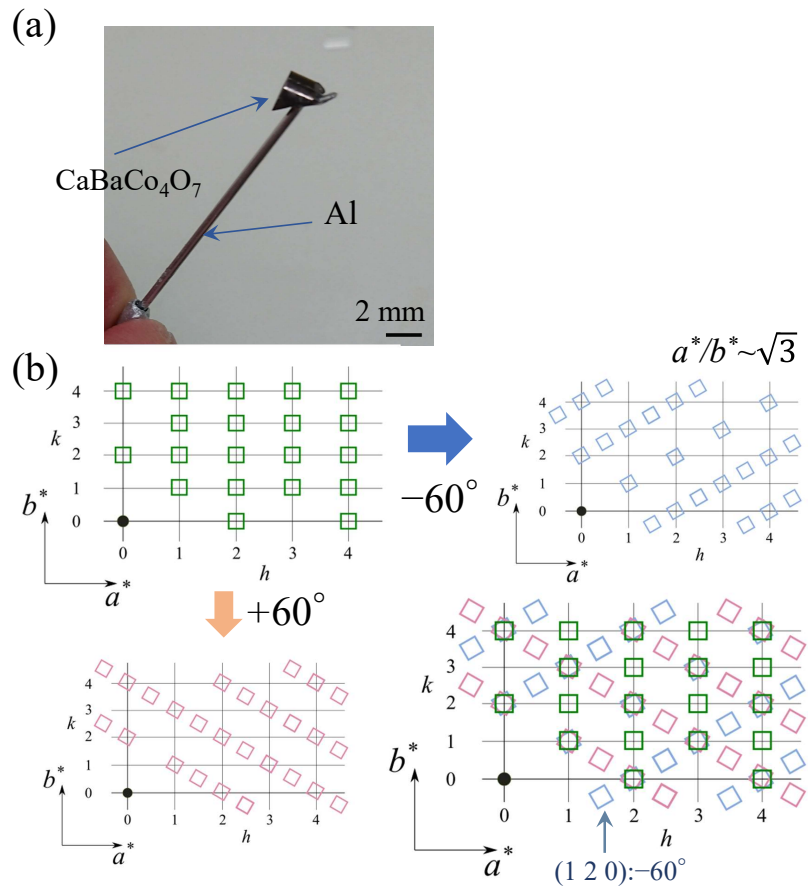


図 2.6: (a) 中性子散乱実験に用いた試料、(b) 空間群 $Pbn2_1$ における散乱パターン。左上:主ドメイン、右上: -60° ドメイン、右下: $+60^\circ$ ドメイン、右下:先述した三つを合算したパターン。

(1 2 0) 散乱と等価な散乱は主ドメインの指数で (1.5 -0.5 0) に現れる。本研究ではこのようにして得た等価な散乱指数を主ドメインのものと合わせて磁気構造解析に用いた。その際ドメイン比をパラメータとして逐次二次計画法によってフィッティングを行った。中性子の散乱強度は STARGazer というソフトを用いて集めた [83]。観測強度 I_{obs} とその分散 σ 及びバックグラウンドの強度 I_{BG} に対し、 $I_{\text{obs}} > 3\sigma$ かつ $I_{\text{obs}} > 2I_{\text{BG}}$ を満たす散乱 34 点を解析に用いた。

2.7 一軸応力下での物性測定

本研究では $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における磁性の応力応答の異方性や piezo 電気磁気効果の大きさを測定するため、一軸応力下での磁化や電気的性質の計測を試みた。以下でその測定システムの詳細について述べる。図 2.7(a) に用いた一軸応力下で磁化測定を行うプロ

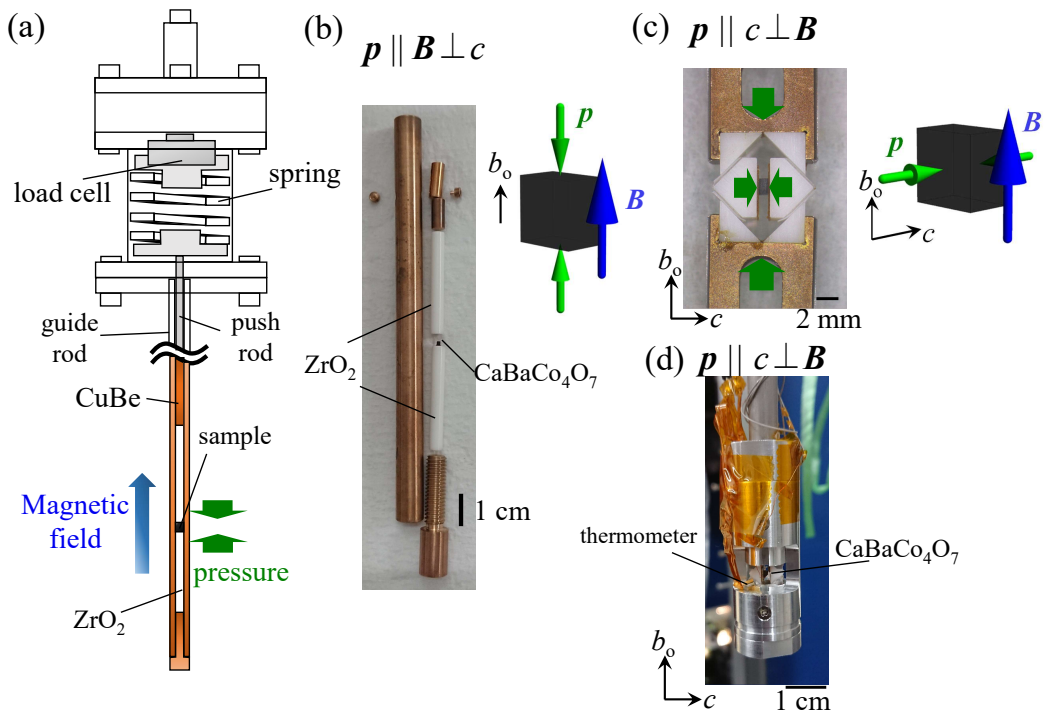


図 2.7: (a) 一軸応力下磁化測定用プローブの模式図、(b) 荷重と磁場が平行 ($p \parallel B$) な配置、(c) 荷重と磁場が垂直 ($p \perp B$) な配置の試料とその付近。(d) $p \perp B$ 配置における誘電測定用試料。

ブの磁場と荷重が平行な場合の模式図を示す。プローブは文献 [85] を参考に作製した。試料への荷重はマイクロメータヘッドを通じて上部のバネを押し縮ませることで印加される。荷重は試料まで push rod を通して試料まで伝えられる。試料付近は磁化測定の場合、測定に影響が出ないように非磁性の CuBe という物質を用いたセルを使用した。試料は研磨機の精度で平行になっており、表面は $1 \mu\text{m}$ の粒径の研磨剤で研磨した。試料を直

接押しているのは ZrO_2 ピストンである。 ZrO_2 は熱膨張率が金属と同程度である特徴を持つ。これにより低温で周りの CuBe がピストンよりも収縮してブロックし試料に荷重が伝わらないことを防ぐことができる^{*2}。このプローブはばねの上部にロードセルが取り付けられており、物性の測定と同時に試料に印加されている荷重を測定することができる。本研究では OMEGA 社製のロードセル LCKD Series を用いた。直流の 5 V の電圧を印加したときのロードセルの抵抗変化から印加荷重を測定した。またばねは東京発条製作所製のバネ TF, TL, TM, TH を用いた^{*3}。

図 2.7(b),(c) に一軸応力下磁化測定における実際の試料付近のセルの様子を示す。(b) は磁場と荷重が平行な場合の配置、(c) は垂直な場合の配置である。荷重の方向を垂直に変換するため (c) のような構造の ZrO_2 で作られたセルを用いた^{*4}。試料配置に関して応力応答の異方性を調べるため、(b) 荷重を c 軸に垂直に印加し ($\boldsymbol{p} \parallel \boldsymbol{B} \perp c$)、(c) c 軸に平行に印加した ($\boldsymbol{p} \parallel c \perp \boldsymbol{B}$)^{*5}。荷重が加わる試料面の面積はそれぞれ (b) 1.0 mm^2 、(c) 1.55 mm^2 のものを用いた。磁化測定ではこのプローブを MPMS に挿入し DC オプションを用いて測定を行った。

図 2.8 に $\boldsymbol{p} \parallel c$ 配置における 0 磁場下での磁化測定中の荷重及び温度の時間依存性を示す。(a) は温度を 62 K に設定し、磁化の応力依存性を $p=0$ から $p=230 \text{ MPa}$ まで印加後 $p=0$ に戻した測定時のログである。測定は応力を変化させた後 30 秒間安定のために開け、一応力に対し磁化を三回測定し平均をその応力における磁化とした。その測定中で

^{*2} 実際には CuBe の内径が 4 mm に対し、試料上部の ZrO_2 は 3.8 mm のものを用いてブロックする可能性をできるだけ低減した。 ZrO_2 の破壊靱性である $6\sim 8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [86] を用いると約 620 N の力まで加えることができる。すなわち試料表面の面積が 1 mm^2 の場合 620 MPa 程度の荷重まで亀裂等無く加えられる設計である。

^{*3} ばね定数はそれぞれ 40.44 N/mm, 84.84 N/mm, 156.65 N/mm, 314.81 N/mm である。測定したい荷重領域に合わせて適切なばね定数のばねを選ぶことは、安定的に荷重を印加することにつながる。例えば温度を変化させる測定について、ばね定数が小さいほうが温度変化による push rod の長さの変化による荷重の変化が小さくなる。

^{*4} このセルは直角二等辺三角形によりばねから力 f の方向を 90° 回転させる。セル間の摩擦により荷重が低減されるが静止摩擦係数を μ とすると平衡条件により試料には $f' = \frac{1-\mu}{1+\mu} f$ の力が加わる。 μ が大きくなるほど力の損をするため、セル間に摩擦を低減するテフロンシートを貼った。効果としては最大静止摩擦係数が 10 % 程度小さくなった。

^{*5} $\boldsymbol{p} \parallel c$ 配置の荷重は応力としては σ_{33} に対応する。 $\boldsymbol{p} \perp c$ 配置は双晶ドメインの存在のため、応力の成分による表記でなく、荷重の配置で記述することとした。

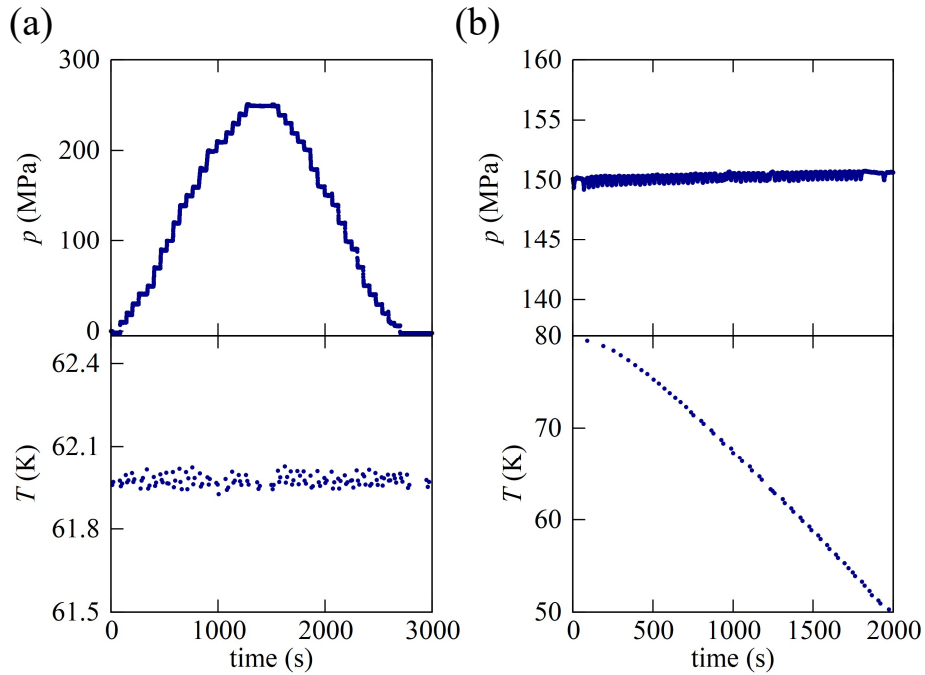


図 2.8: $p \perp c$ 配置における荷重 p と温度 T の 0 磁場下での時間変化。(a) 温度を固定し、荷重を変化させた測定、(b) 荷重を固定し、温度を変化させた測定におけるログを示す。

温度は 62 ± 0.08 K の範囲におさまっていることを確認した。また荷重については $p=230$ MPa 印加後に $p=0$ に戻っていた。他の温度や磁場でも同様の測定を行い、同程度の温度安定性を得た。(b) は荷重を $p=150$ MPa に設定し、温度を 80 K から 50 K まで速度 2 K/min で掃引しながら磁化を測定した結果である。温度が時間に対し線形に減少している間、荷重は 150 ± 1 MPa の範囲であった。荷重の測定結果のスパイク形状のノイズは MPMS での測定においてプローブが引き抜かれたときにロードセルの配線が揺れることで生じる。他の荷重、磁場でも同様の測定を行い、応力が測定中に安定していることを確認した。

次に一軸応力下での電気分極、誘電率測定について述べる。図 2.7(d) に $p \parallel c$ 配置における電気分極測定時の試料とその付近のセルの様子を示す。荷重を加えるセルは図 2.7(c) のようになっており、磁場と垂直な荷重を加えることができる。ただし電気分極や誘電率の測定のために、図 2.3 のような基板が必要である。本研究では荷重を $p \parallel c$ と

し、 c 軸方向の電気分極や誘電率の測定を行ったため、荷重印加面に電極をとりつけた。そこで試料サファイア基板に金を蒸着した基盤を用い、試料を押し ZrO₂ ピストンと試料の間に挿入し、そこから電気的な信号を得た。このセルを図 2.7(a) のプローブの先端に磁化測定系の代わりに取り付け、測定を行った。用いた試料の荷重印加面かつ電極面の面積は 1.95 mm²、厚さは 1.4 mm である。温度や印加磁場の変調のためプローブを PPMS に挿入し、測定を行った。図 2.9 に $p \parallel c$ 配置における 0 磁場下での電気分極測定中の荷重及び温度の時間依存性を示す。(a) は温度を 62 K で固定して電気分極の応力依存性を測定したときのログである。応力掃引中温度は 62 K 付近で安定していた*⁶。(b) は荷重を 220 MPa で固定して電気分極の温度依存性を 80 K から 50 K へ 1 K/min の降温過程で測定したときのログである。温度変化でも応力は 220 MPa の付近で安定していた。このほかの測定でも同様に安定していたことを確認した。

*⁶ 変位電流の測定では応力の掃引速度がその大きさに影響する。増応力過程と減応力過程で掃引速度が異なるのは減応力過程の方が状態が大きく変化したため、測定器のレンジを超えないように調整したためである。

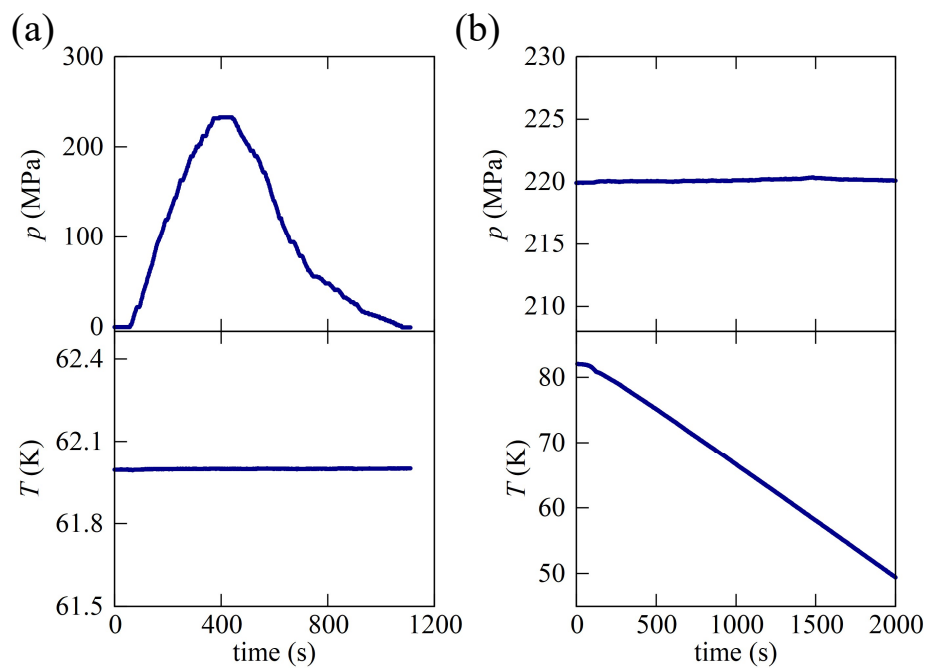


図 2.9: $p \perp c$ 配置において電気分極を測定した際の荷重 p と温度 T の 0 磁場下での時間変化。(a) 温度を固定し、荷重を変化させた測定、(b) 荷重を固定し、温度を変化させた測定におけるログを示す。

第 3 章

CaBaCo₄O₇ の磁気相図

この章では CaBaCo₄O₇ の磁化、電気分極、誘電率、歪みといった物性の測定結果及び中間相の状態を決定するための中性子散乱の測定結果と、これらを基に得られた磁気相図を示す。その後 CaBaCo₄O₇ の磁気状態と電気分極変化の関係について述べる。以下磁場の方向で $B \perp c$ と記述してある場合は双晶ドメインのうちある一つのドメインの直方晶の b 軸に平行に磁場を印加していることを意味する。

3.1 試料評価結果

図 3.1 に粉末 X 線回折による回折パターンを示す。図 3.1(a) は FZ 後に得られた結晶棒の先端から 4 mm 程の場所を切り出して得た粉末における X 線回折パターンであり、(b) は先端から 3 cm 離れた中央部の回折パターンである。結晶の先端付近の場所では既知の回折パターンと比較すると CaBaCo₄O₇ の単相試料が得られていることがわかる。しかし中央部では目的物質でない物質のパターンが見られ、それより下部でも中央部と同様の結果が得られた。これは FZ 中に中央部では酸素過剰などによる分解が生じたためと考えられ、不純物として例えば BaCoO_{2.6} などが挙げられる。先端付近でのみ単相の試料が得られた理由として、FZ 法のプロセス上、FZ 法最中にて中央部は徐冷されているが、終了の際に溶融部と単結晶部を急激に切り離す際、先端が急冷されるという特徴のためであると考えられる。多結晶では単相試料は図 2.2 に示した通り、急冷することで得ら

れる。よってそのような状況を再現している先端部でのみ単相試料が得られたと考えられる。

本研究では単相となっていた FZ 後の結晶棒の先端付近の場所から切り出した試料を用いて以下の測定を行った。

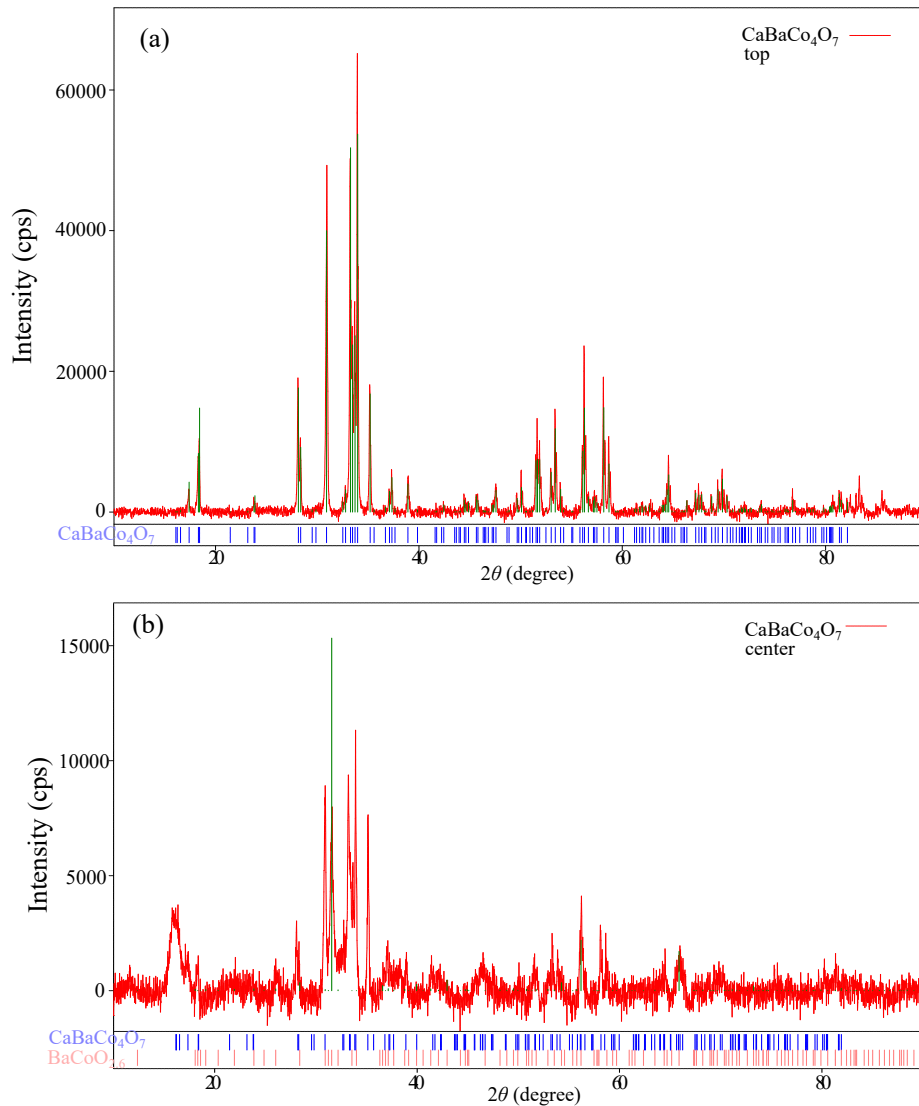


図 3.1: FZ 法で結晶成長させた CaBaCo₄O₇ 結晶棒を粉末にした試料で、図 2.1(b) の (a) 先端から約 4 mm 離れた場所の回折パターン (b) 先端から約 6 cm 離れた中央部の回折パターン、それぞれの下部に既知の回折パターンを載せている。図中の緑線は (a)CaBaCo₄O₇、(b) 上は CaBaCo₄O₇、下は BaCoO_{2.6} における既知の粉末 X 線回折パターンの強度比を表す。

3.2 電気磁気特性と歪みの温度依存性

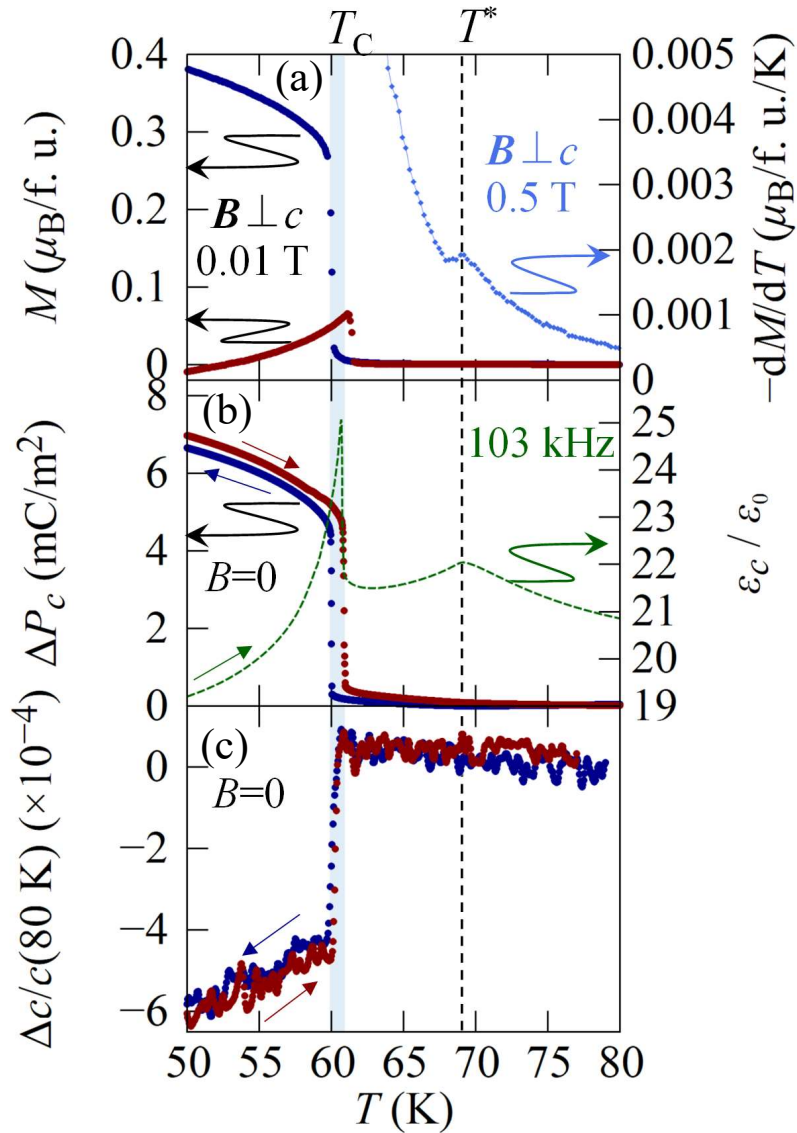


図 3.2: (a) 磁場 $B \perp c$ 配置における磁化 (左軸) と磁化の温度微分 (右軸)。(b) 0 磁場での c 軸方向の電気分極変化 (左軸) と誘電率 (右軸)。(c) 0 磁場での c 軸方向の歪み。赤線及び青線はそれぞれ物性の昇温及び降温過程での測定を示す。青い帯はフェリ磁性転移における一次転移の温度幅である。

図 3.2 に (a) 磁化 M と磁化の温度微分 dM/dT 、(b) 0 磁場での電気分極変化 ΔP_c と

誘電率 ε_c 、(c)0 磁場での 80 K の軸長を原点とした c 軸方向の歪み $\Delta c/c(80K)$ を示す。降温過程では $T_C \simeq 60$ K、昇温過程では $T_C \simeq 61$ K において磁化の立ち上がりが見られる。この 1 K 程度のヒステリシスを伴った磁気転移は先行研究 [59] で報告された一次のフェリ磁性転移に対応する。その T_C における磁化の立ち上がりに伴って ΔP_c や ε_c が急峻に変化すると共に c 軸長が 0.05 % 短縮した。この結果によりフェリ磁性転移に伴って磁気誘電結合 [59] が存在するだけでなく、磁性と弾性の結合の存在が示唆される。

フェリ磁性転移における電気磁気及び弾性特性の急峻な変化に加えてその直上の $T^* \simeq 69$ K で磁化の温度微分及び誘電率にピーク状の異常が見られた。この異常は常磁性相から中間温度相への相転移に対応した異常であると考えられる。先行研究 [59] では磁気的な異常は小さいとされていたが、磁化の微分に異常があること、また磁化の値がフェリ磁性相に比べて非常に小さいことから T^* での相転移は反強磁性相への相転移の可能性が考えられる。中間温度相では電気分極変化は小さく、図 3.3 のように T_C での $\Delta P_c \sim 7$ mC/m² と比較して 0.2 mC/m² 程度であった。また c 軸長について相境界の T^* から T_C にむけて 0.01 % 程度の増加が見られた。

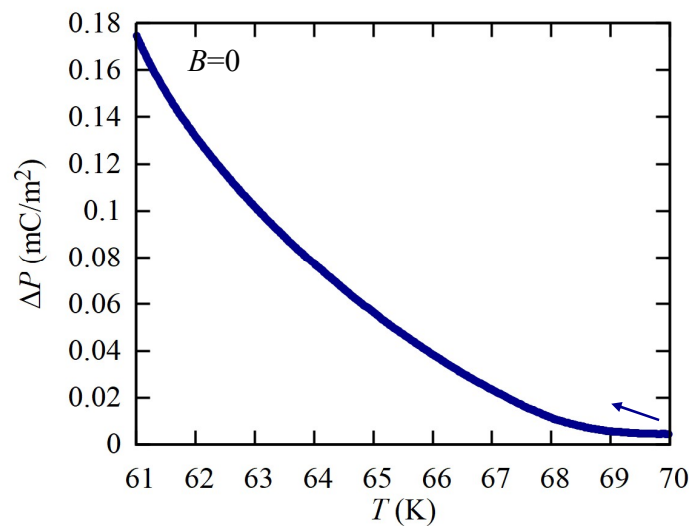


図 3.3: 0 磁場での c 軸方向の電気分極変化の中間温度相付近の温度変化

3.3 中性子散乱実験の結果

中間温度相の状態及びその相で電気分極が殆ど変化しない理由を決定するため中性子散乱実験を行った。この節では中性子散乱強度の温度依存性、常磁性相及び反強磁性相、フェリ磁性相での散乱パターンの変化、そして磁気構造解析の結果について述べる。

3.3.1 中性子散乱強度の温度依存性

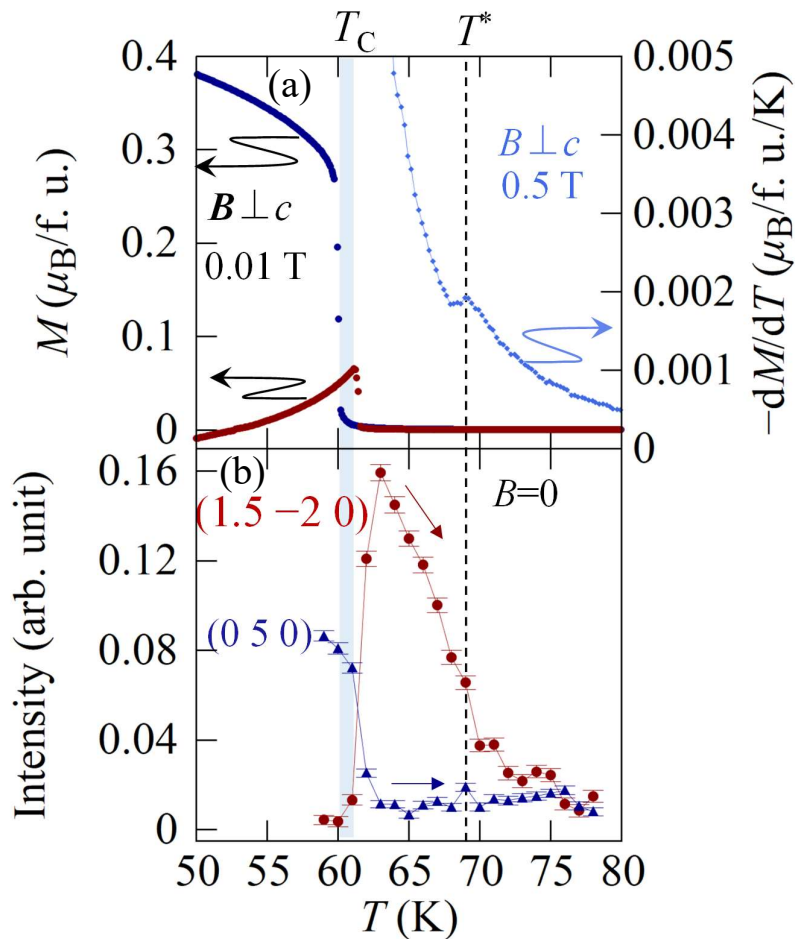


図 3.4: (a) 磁場 $B \perp c$ 配置における磁化 (左軸) と磁化の温度微分 (右軸)。 (b) 指数 $(1.5 -2 0)$ および $(0 5 0)$ における中性子散乱強度の昇温過程での温度依存性。

図 3.4(b) に中性子散乱実験により得た $(1.5 -2 0)$ 散乱および $(0 5 0)$ 散乱における散

乱強度の温度依存性を示す。図 3.4(a) の磁化と比較すると (0 5 0) 散乱はフェリ磁性転移温度 T_C 以下で散乱強度が増加した。これは先行研究 [87] で報告されているフェリ磁性相の磁気構造により説明される。先行研究 [87] のフェリ磁性相の磁気構造は a 軸方向に反強磁性成分を持つ。前章 2 で説明した通り、磁気ブラッグ散乱は磁気モーメントと垂直な方向に現れるため、 a 軸方向に向いた磁気モーメントによる散乱はそれとは垂直な方向に現れる。また (0 k 0) (k :奇数) という散乱は反強磁性的な並びから得られる消滅則により簡単に導くことができる。対して (1.5 -2 0) 散乱の強度は $T_C < T < T^*$ の温度範囲で増加している。このことから中間温度相では直方晶の a 軸方向にセルダブリングした秩序状態が実現していることが考えられる。

3.3.2 逆格子空間における散乱パターン

次に散乱パターンの全体的な様子の相ごとの変化を調べた。図 3.5(a)-(f) に中性子散乱強度を逆格子面である ($hk0$) 面にマッピングしたものを示す。図 3.5(a) はフェリ磁性相である 59 K、(b) は中間温度相の 65 K、(c) は常磁性相の 78 K のマッピングであり、(d), (e), (f) はそれぞれの低角側の拡大図である。まずフェリ磁性相の (a) のパターンを常磁性相のパターン (c) と比較すると (0 5 0) や (0 7 0) の指数の散乱が増えており、広角側のほうが強度が小さかった。これは先述したフェリ磁性相の磁気構造における a 軸の反強磁性成分由来の散乱と考えられる。格子の中心に位置する h, k の両方が半整数の指数は、先述した $((h \mp k)/2 (\pm 3h + k)/2 l)$ と表される b 軸が $\pm 60^\circ$ 異なる方向に向いた双晶ドメインからの散乱と考えられる。

中間温度相 (b) ではフェリ磁性相 (a) や常磁性相 (c) と比較して、低角側にのみ格子上にない散乱が見られた。このことから磁氣的な超格子構造が中間温度相で実現していることが考えられる。この相では図 3.3(a) のように磁化が小さいことから中間温度相は反強磁性的な磁気秩序状態であると結論付けた。以降中間温度相状態を反強磁性相と記述する。次に反強磁性相の超格子構造の伝搬ベクトルについて考察する。図 3.5(d)-(f) に示したそれぞれの相の低角側を拡大すると (1.5 0 0) や (1.75 0.75 0), (1.75 1.25 0) の指数に反強磁性相のみ見られる散乱が現れた。これらの散乱は双晶ドメインからの散乱の

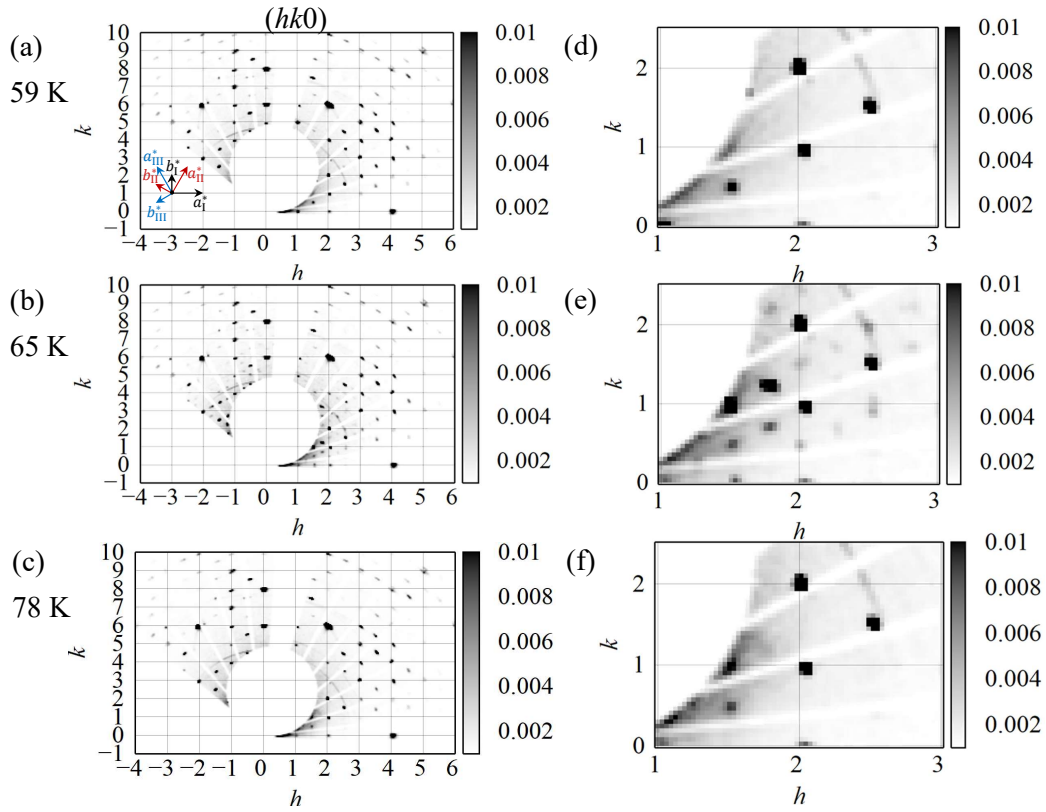


図 3.5: (a), (b) フェリ磁性相 (59 K)、(c), (d) 中間温度相 (65 K)、(e), (f) 常磁性相 (79 K) における中性子散乱強度の $(hk0)$ 面へのマッピング。白い部分は検出器の範囲外の領域である。

効果として整理すると、 $(1.75 \ 0.75 \ 0)$ 散乱は -60° の $(0.5 \ 3 \ 0)$ 散乱, $(1.75 \ 1.25 \ 0)$ 散乱は $+60^\circ$ の $(1.5 \ -2 \ 0)$ 散乱と等価であることが分かる。このように伝搬ベクトルとして $\mathbf{q} = (0.5 \ 0 \ 0)$ を仮定し、双晶ドメインの散乱 $((h \mp k)/2 \ (\pm 3h + k)/2 \ l)$ を考えることで反強磁性相の超格子散乱のパターンが説明される。すなわち本質的な伝搬ベクトルは $\mathbf{q} = (0.5 \ 0 \ 0)$ であると結論付けた。

3.3.3 中性子散乱実験による磁気構造解析

以上、中性子の散乱パターンから伝搬ベクトルを $\mathbf{q} = (0.5 \ 0 \ 0)$ と決定した。これより反強磁性相の磁気構造として a 軸に二倍した磁気単位格子を持つ構造を仮定し、磁気構造解析を行った。

まず磁気構造解析のために考え得る反強磁性相の磁気点群を考える。CaBaCo₄O₇ は直方晶の結晶空間群 $Pbn2_1$ に属する。 $Pbn2_1$ という対称性に対して a 軸方向に二倍した構造を考えると、 a 軸方向の並進を持つ対称性 n がなくなる。この時 b と 2_1 を連続した操作が n であることから*¹、 a 軸のセルダブリングによって $Pbn2_1$ のうち単斜晶では b もしくは 2_1 のどちらかの対称性が残るか、三斜晶系の対称性になることが考えられる。本研究では磁気空間群として単斜晶系を仮定し、またこの相がマクロな磁化を持たないことから時間反転対称性を有する $P_{2a}112_1$ と $P_{2a}b11$ *²の二つの磁気モデルで中性子散乱実験の結果をフィッティングし比較した。

表 3.1: 65 K における磁気モーメントのパラメータ。A, B はそれぞれ 2_1 と $2'_1$ の回転軸が存在する場所の Co サイトを表す。

Site	m_a (μ_B)	m_b (μ_B)	m_c (μ_B)	$ m $ (μ_B)
A Co1(T)	-0.01(4)	-0.05(3)	-0.05(2)	0.07(2)
B Co1(T)	0.06(2)	0.09(3)	-0.01(1)	0.11(2)
A Co2(K)	-0.02(1)	0.09(2)	0.05(3)	0.11(2)
B Co2(K)	0.12(5)	0.09(4)	0.00(1)	0.15(5)
A Co3(K)	-0.17(2)	0.01(2)	0.07(2)	0.19(2)
B Co3(K)	0.27(3)	0.14(2)	-0.06(4)	0.32(3)
A Co4(K)	-0.23(2)	0.01(2)	0.00(2)	0.23(2)
B Co4(K)	0.21(3)	-0.21(2)	0.17(3)	0.34(2)

図 3.6(a) に最小化された反強磁性相の磁気構造、(b) にフェリ磁性相の磁気構造 [87]、(c) に $P_{2a}112_1$ における観測強度 I_{obs} と計算強度 I_{calc} の比較を示す。また、表 3.1 に解いた磁気モーメントの成分を示す。磁気モデルの比較については R 値で $P_{2a}112_1$ では

*¹ 群の性質から明らかではある。一例を示すと $Pbn2_1$ に関してそれぞれの操作は座標 (x, y, z) に対して b : $(1/2 - x, 1/2 + y, z)$, n : $(1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z)$, 2_1 : $(-x, -y, 1/2 + z)$ とする操作である。 2_1 と b の対称操作を (x, y, z) に施すと、 $(-x, -y, 1/2 + z)$ を b の対称操作で移動することとなり、 $(1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z) = n$ となる。その他の組み合わせも同様に導出される。

*² P_{2a} の下付きの $2a$ は a 軸方向のセルダブリングを示す。

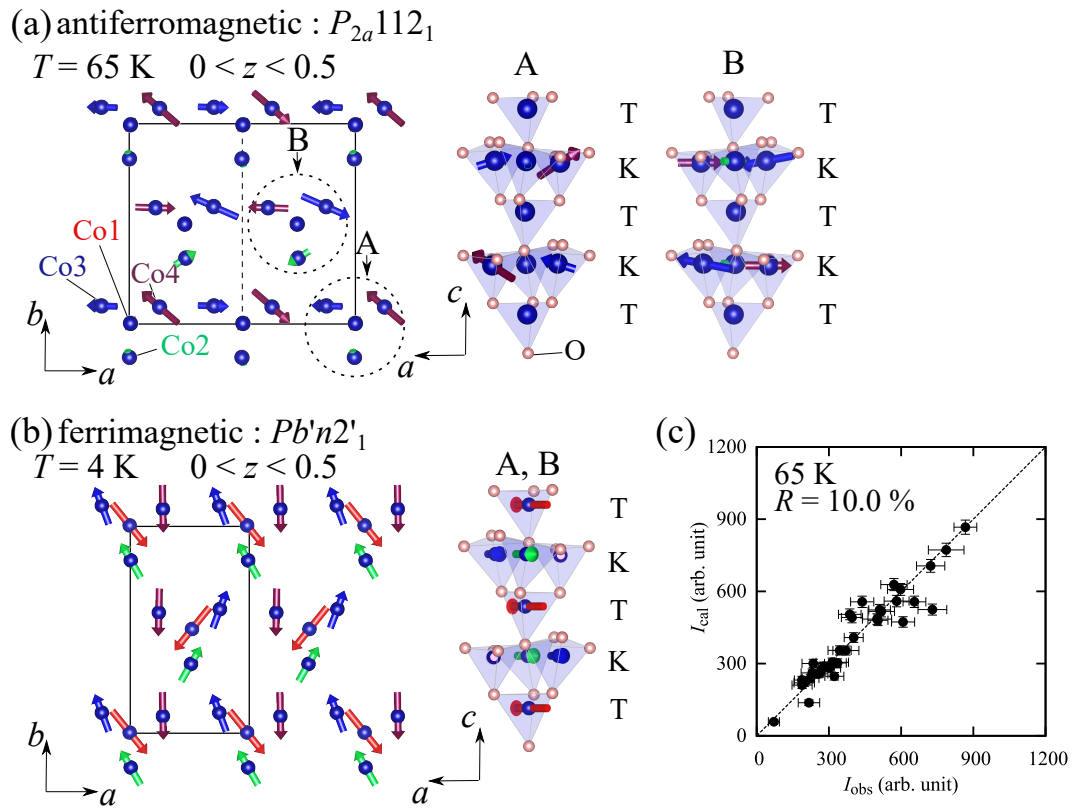


図 3.6: (a) 最小二乗法により得た反強磁性相の磁気構造。左: c 軸投影の図 ($0 < z < 0.5$)、右: c 軸に沿った CoO_4 。見やすさのため磁気モーメントを 10 倍にして描画した。(b) フェリ磁性相の磁気構造 [87]。T 及び K はそれぞれ三角格子上とカゴメ格子上の Co を示す。(c) $P_{2a}112_1$ における観測強度 I_{obs} と計算強度 I_{calc} の比較。点線は $I_{\text{obs}} = I_{\text{calc}}$ の線。

10.0 % ($\omega R = 14.0 \%$, $\text{GOF} = 2.66$), $P_{2a}b11$ では 12.7 % となり、 $P_{2a}112_1$ が確からしい磁気空間群と考えた。セルダブリングにより全体の磁化が打ち消され反強磁性的な並びとなっている中で、その磁気構造 (図 3.6(a) 及び表 3.1) の特徴は三角格子上の Co1 サイトの磁気モーメントの長さがカゴメ格子上の Co と比較して小さいという点である。その磁気モーメントは図 3.6(b) のようにフェリ磁性転移の際に秩序化し、 $2.83 \mu_B$ の長さを持つ [87]。このような部分的に秩序化した磁気構造は、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ と同様の三角格子とカゴメ格子の積層構造を持つ GeNi_2O_4 という物質の中間温度相でも見られる [88, 89]。 GeNi_2O_4 の中間温度相では、三角格子上の磁気モーメントが上下の互いに逆方向を向いたカゴメ格子上の磁気モーメントから反強磁性的相互作用を受けた結果、磁気フラストレーションにより三角格子上の磁気モーメントが秩序化しないことが知られる。

CaBaCo₄O₇ の場合、図 3.6(a) 中の A と書かれた領域について、その中心に 2₁ の対称性があり、同様の条件を満たす。そのため、表 3.1 の A Co1(T) サイトの磁気モーメントは 0.07 μ_B と小さな値を示していることが考えられる。しかし、2₁' 軸で結ばれる B 鎖やカゴメ格子上的 Co が図 3.6(a) のような構造をとるミクロな理由については Co 間の相互作用を決め、磁気フラストレーションの如何を明らかにする必要があると考えている。

最後に中性子散乱実験により得られた磁気構造について電気分極変化との関係を考察する。反強磁性相の電気分極はフェリ磁性転移における変化に対して約 1/100 程度である。CaBaCo₄O₇ における電気分極変化は交換歪み機構により説明される [62]。これはつまり三角格子上的 Co の磁気モーメント \mathbf{S}_T とそれと隣接した上下のカゴメ格子上的 6 つの Co の磁気モーメント \mathbf{S}_{K_i} ($i = 2, 3, 4$) との内積の和 $\sum_i \mathbf{S}_T \cdot \mathbf{S}_{K_i}$ に電気分極変化 ΔP_c が比例することを意味する。反強磁性相では三角格子上的 Co の磁気モーメント \mathbf{S}_T が disorder しておりその大きさが小さい結果、電気分極変化も小さくなると結論付けた。対してフェリ磁性相では $\sum_i \mathbf{S}_T \cdot \mathbf{S}_{K_i}$ の符号が全ての Co の磁気モーメント間でそろっており巨大な電気分極変化が生じる [62]。T_C における \mathbf{S}_T の秩序化と無秩序化の切り替わりが CaBaCo₄O₇ の電気磁気的な性質の重大な部分を担っていることを明らかにした。

3.4 磁場による電気磁気特性や歪みへの影響

この節では磁場による CaBaCo₄O₇ の磁気状態や電気特性及び弾性特性への影響を述べる。

3.4.1 相転移点の磁場による影響

フェリ磁性転移温度の T_C 及び反強磁性相転移温度である T* の磁場による変化を調べるため、印加磁場を段階的に変化させながら誘電率の温度依存性を測定した。図 3.7 に測定結果を示す。縦軸は印加磁場、横軸は温度で誘電率の大きさを右のカラーバーに従った強度でプロットした。0 磁場の測定では T_C における急峻なピークと、T* における広いピークが見られる。T_C における急峻なピークは印加磁場を大きくするにつれ、二つに分離しながら高温側に移動した。ピークが二つに分離するのは三方晶-直方晶構造相転移に

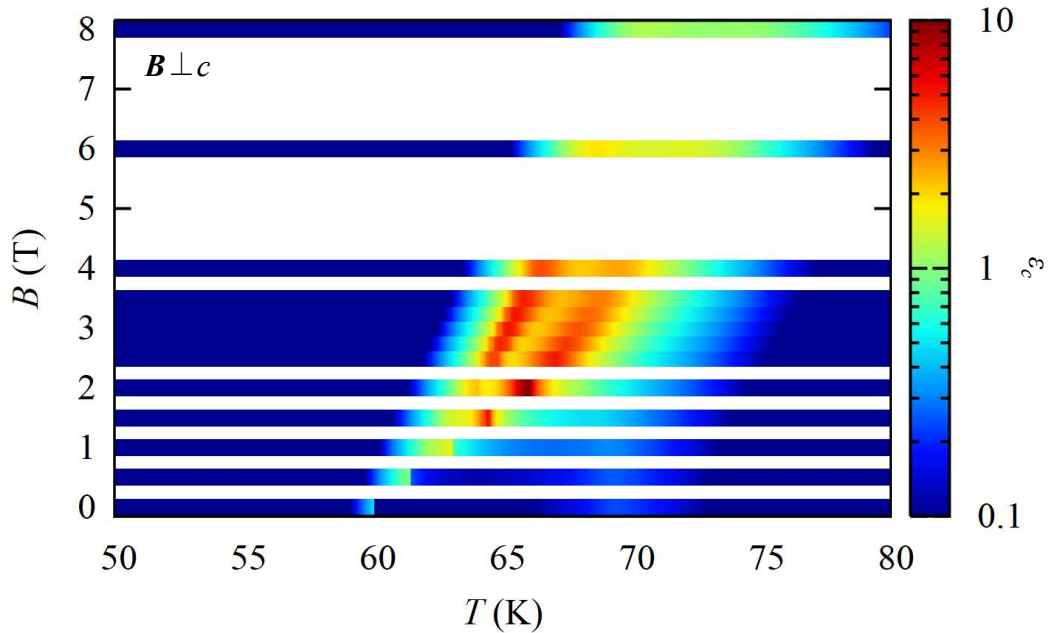


図 3.7: 0 磁場から $B = 8$ T まで印加磁場を変化させて測定した ϵ_c の降温過程における温度依存性のカラープロット。見やすさのため、測定結果から常磁性相に対応する $\epsilon_c(80\text{K})/\epsilon_0 \sim 21$ を引いている。0 以下の値は全て同一の色で表した。

伴って生じる双晶ドメインの影響で磁場方向に向いたドメインと他のドメインの磁場による Zeeman エネルギーが異なるためであると考えられる。この点については無双晶化した試料の磁場依存性測定の際に再度考察を行う。また T^* における広いピークは印加磁場を大きくしても特に温度は変化せず、2.5 T 程度で T_C のピークと合流する振る舞いが見られた。さらに誘電率の値はその合流点で最も大きかった。 T_C が磁場によって高温側に移動するのはフェリ磁性相とその高温側の相の間の帯磁率の差が大きいためであると考えられる。その一方で反強磁性相と常磁性相間では帯磁率の差が小さく T^* は磁場による影響を殆ど受けていないと考えられる。これら転移点の振る舞いは先行研究 [59] と一致した。

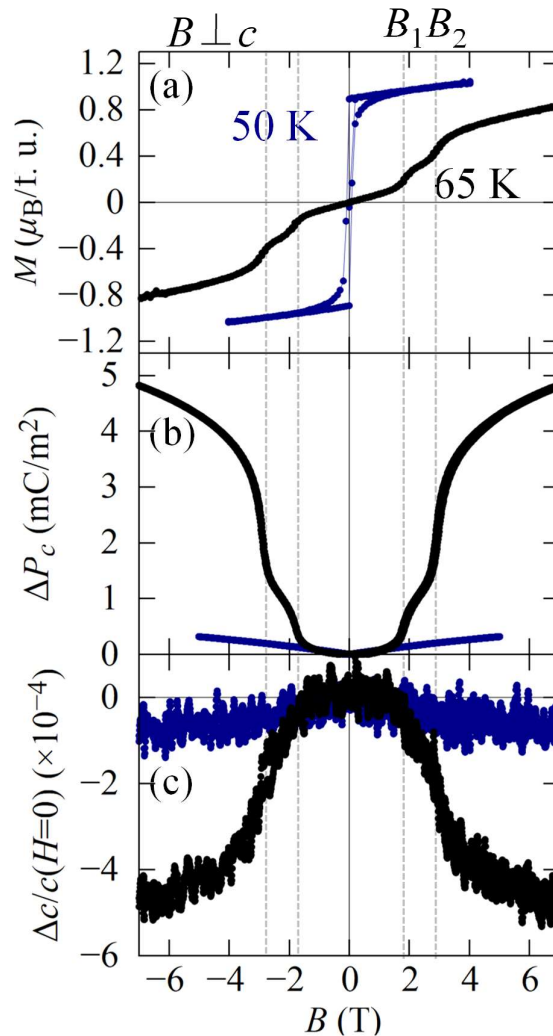


図 3.8: (a) 磁化 M 、(b) 電気分極変化 ΔP_c 、(c) c 軸長の歪み $\Delta c/c$ の磁場依存性測定結果。黒線は 65 K、青線は 50 K での測定結果を示す。

3.4.2 電気磁気特性と歪みの磁場依存性

図 3.8 に $T = 65$ K における (a) 磁化 M 、(b) 電気分極変化 ΔP_c 、(c) c 軸長の歪み $\Delta c/c$ の磁場依存性を示す。65 K では 0 磁場下で反強磁性相であり、磁場を印加することでフェリ磁性相へメタ磁性転移する [59]。そのメタ磁性転移に伴い、電気分極や歪みが大きく変化していた。 ΔP_c は最大で 5 mC/m^2 程度変化しており、この値は磁場による電気分極変化でマルチフェロイック物質では最大の値である [59]。歪みは 0.05% 0 磁場の軸

長から短縮しており、温度変化によるフェリ磁性転移の際の歪みと同様の振る舞いを示した(図 3.2(c))。その一方で青線で示した 0 磁場でフェリ磁性相の 50 K では電気分極変化及び歪みの変化は 65 K と比較してどちらも 1/10 程度となっていた。このことから反強磁性-フェリ磁性のメタ磁性転移の際にのみ誘電性や弾性の巨大応答が見られると言える。

次にメタ磁性転移磁場について考察する。65 K においてメタ磁性転移磁場に対応すると考えられる磁場 B_1 , B_2 で図 3.8 のようにそれぞれの物性で二段階の異常が見られた。この異常の磁場値は図 3.7 で示した誘電率のピーク位置をとる磁場値と一致する。この二段階の異常が双晶ドメインに起因するかどうかを調べるため、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の無双晶化を試みた。

3.4.3 無双晶化操作と磁化測定

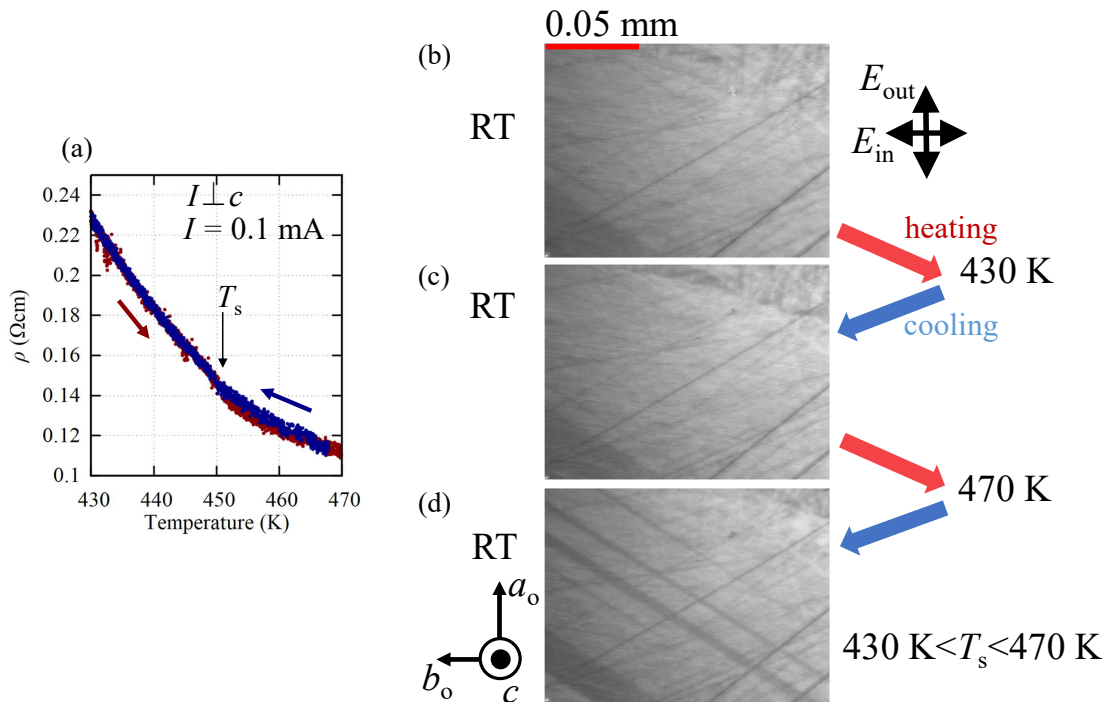


図 3.9: (a) 電流 $I \perp c$ 配置での抵抗の温度依存性測定結果、(b) 室温での c 面の偏光顕微鏡像、(c) 430 K まで昇温した後の室温での c 面の偏光顕微鏡像、(d) 470 K まで昇温した後の室温での c 面の偏光顕微鏡像。

無双晶化のため、まず三方晶-直方晶構造相転移温度の見積もりを行った。図 3.9(a) に電流 $I \perp c$ 配置での抵抗の温度依存性測定結果を示す。450 K で抵抗に異常が見られた。このことから構造相転移温度 T_s を 450 K 付近と見積もった。次に実際に構造相転移が生じているか確かめるため、以下の実験を行った。まず室温で CaBaCo₄O₇ の c 面の偏光顕微鏡観察を行い、ドメインパターンを記録する (図 3.9(b))。その後試料を 430 K まで昇温してもう一度室温で偏光顕微鏡観察を行う (図 3.9(c))。さらにその後 470 K まで昇温してもう一度室温で偏光顕微鏡観察を行いドメインパターンの変化を調べた (図 3.9(d))。その結果図 3.9(b) と (c) の比較では大きなドメインパターンの変化は見られなかったが、図 3.9(c) と (d) では図の左上から右下にかけて明暗の異なるドメインが現れた。このことから構造相転移温度 T_s は $430 \text{ K} < T_s < 470 \text{ K}$ の範囲にあることが考えられる。抵抗測定の結果と合わせて $T_s = 450 \text{ K}$ と決定した。無双晶化を行うために図 2.5(b) の系を用いて a 軸方向に圧力を印加しながら試料を T_s 以上から冷却する操作を行った。

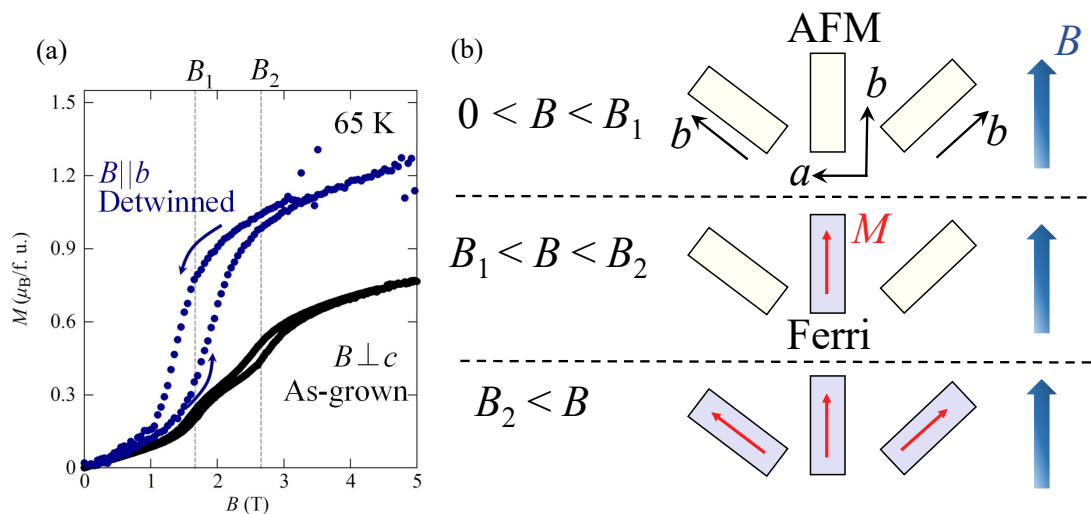


図 3.10: (a) 65 K における無双晶化した試料 (青線) と As-grown の試料 (黒線) の磁化測定結果 (b) 双晶ドメインを含む試料での反強磁性-フェリ磁性転移における磁化過程。AFM と Ferri はそれぞれ反強磁性、フェリ磁性相を意味する。

65 K での無双晶化した試料における磁化の測定結果を図 3.10(a) に示す。As-grown の試料の測定 (黒線) では B_1 , B_2 で異常を示した一方で、無双晶化を行った試料の測定 (青線) では B_1 でのみ異常が見られた。また 5 T の磁場下での磁化の値は As-grown:0.77

$\mu_B/f. u.$, Detwinned: $1.25 \mu_B/f. u.$ であった。

これらの振る舞いは双晶ドメインの影響を考慮すると図 3.10(b) で示したモデルで説明が可能と考えた。まず双晶ドメインを含んだ試料では 0 磁場で図 3.10(b) の上のように異なる b 軸を持つ 3 種のドメインが全て反強磁性相をなす。それにあるドメインの b 軸に平行に磁場を印加すると、図 3.10(b) の中段のように磁場に平行なドメインと傾いたドメインでそれぞれ磁場から受ける Zeeman エネルギーが異なるため、磁場に平行なドメインが B_1 で相転移する。その後さらに磁場を印加することで残りの二種類のドメインも磁場 B_2 で相転移する*³。このモデルでは無双晶化した試料の磁化を M_{Det} とすると、As-grown の試料の磁化 M_{As} は磁気異方性が強い極限では

$$M_{As} = \frac{1}{3}M_{Det} + 2 \times \frac{1}{3} \cos 60^\circ M_{Det} = \frac{2}{3}M_{Det} \quad (3.1)$$

と表される。式 3.1 によると As-grown 試料のフェリ磁性相の磁化は無双晶化試料の $2/3$ になっており、5 T の $M_{Det} = 1.25 \mu_B/f. u.$ から計算すると M_{As} は理想的には $1.25 \times 2/3 \sim 0.83 \mu_B/f. u.$ 程度になるはずである。この値は実験値の $0.77 \mu_B/f. u.$ とよい一致を示した*⁴。以上の議論より図 3.10(b) のモデルが正しいと考え、CaBaCo₄O₇ におけるメタ磁性転移は磁場により二段階生じるわけではなく、 B_1 のみがメタ磁性転移磁場であることを明らかにした。

3.5 CaBaCo₄O₇ の磁気相図とまとめ

この章の最後に CaBaCo₄O₇ の磁化、電気分極、誘電率、歪みの物性測定および中性子散乱実験の知見から磁気相図を作製し、結論を述べる。

図 3.11(a) に作製した CaBaCo₄O₇ の磁気相図を示す。前節の無双晶化した試料の磁化測定を参考に、磁気相図の作製に使用した物性異常として双晶ドメインの寄与を除外した。本研究では $T^* \sim 69$ K の物性異常は常磁性-反強磁性相転移に対応することを明ら

*³ 試料のアラインメントが完璧な場合は磁場に平行でないドメインはどちらも 60° 傾いているため、磁場からの影響は等しい。

*⁴ 生じた差は無双晶化した試料の量が非常に少なく重さが正確に測定できていないことなどに起因すると考えられる。

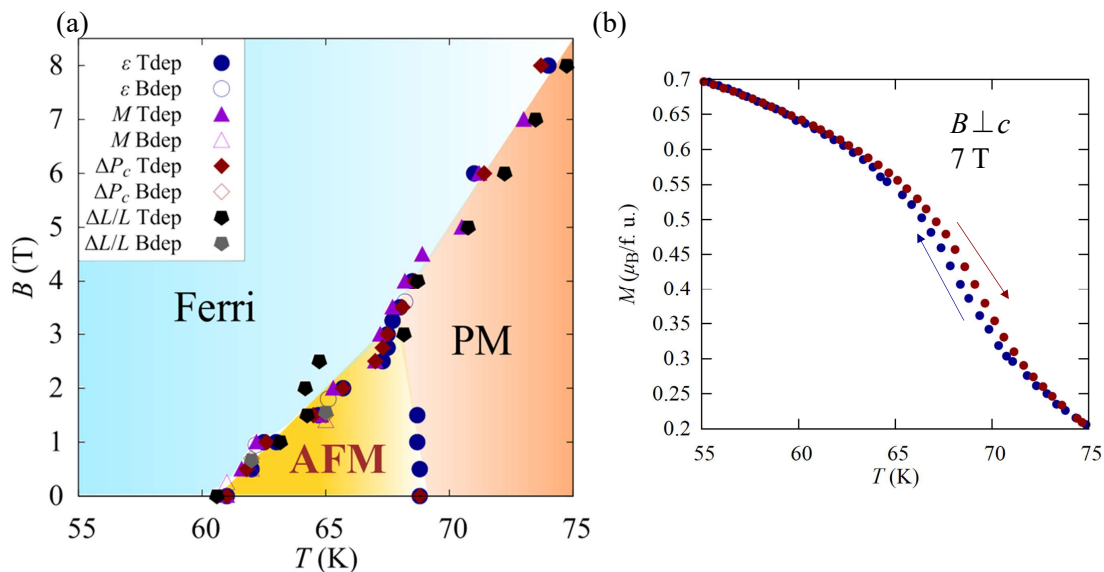


図 3.11: (a)CaBaCo₄O₇ における磁場 $B \parallel b$ 配置での磁気相図。Ferri, AFM, PM はそれぞれフェリ磁性相、反強磁性相、常磁性相を意味する。左上の凡例は、相境界と思われる点の決定に使用した物性測定を意味する。(b) 磁場 7 T 下での磁化の温度依存性測定結果。

かにした。磁気相図を作製することで電気分極や c 軸の歪みが急峻に変化する反強磁性-フェリ磁性相の境界を明らかにした。さらに磁場を大きくするとフェリ磁性相転移温度の上昇と共に反強磁性相の温度領域は縮小することを明らかにした。3 T 以上では常磁性相とフェリ磁性相が接続する。この振る舞いは誘電率測定 (図 3.7) の結果と一致する。この 3 T 以上での常磁性-フェリ磁性相転移については図 3.11(b) に示す通り、印加磁場 7 T 下での磁化測定の結果より、温度に対するヒステリシスが存在するため、一次転移であると考えられる^{*5}。

中性子散乱実験によって反強磁性相の磁気構造を得た。反強磁性相の磁気構造の特徴としてフェリ磁性相と比較して三角格子上的 Co の磁気モーメントが小さいことを明らかにし、巨大な電気分極変化が三角格子上的 Co の磁気モーメントの反強磁性相の無秩序化からフェリ磁性相への秩序化に起因すると結論づけた。

*5 磁気相図上では印加磁場 7 T 下において双晶ドメイン全てが常磁性相-フェリ磁性相転移を経験する。

第4章

CaBaCo₄O₇ の磁気特性における応力応答の異方性とピエゾ電気磁気効果

この章では CaBaCo₄O₇ の磁化や電気分極といった電磁氣的性質の一軸応力下での測定結果について述べる。以下磁場や荷重の方向で $\mathbf{B} \perp c$ や $\mathbf{p} \perp c$ と記述してある場合は双晶ドメインのうちある一つのドメインの直方晶の b 軸に平行に磁場や荷重を印加していることを意味する*1。

4.1 磁気特性における応力応答の異方性

本節では一軸応力下で磁化測定を行い、荷重 \mathbf{p} が c 軸に平行な配置 ($\mathbf{p} \parallel c$) と垂直な配置 ($\mathbf{p} \perp c$) で磁気特性の応答の異方性を調べた。これらの配置は結晶構造的にはそれぞれ Co イオンが形成する三角格子やカゴメ格子の面に垂直か平行に荷重を加えることに対応する。

*1 双晶ドメインの存在のため、 $\mathbf{p} \perp c$ 配置では応力の成分でなく荷重の方向で表記することとした。

4.1.1 応力応答に関する予想

表 4.1: a , b , c 軸長 [78] と温度の磁気転移付近における定性的な関係。伸長や短縮といった言葉は高温側から低温側に向けてどのように軸長が変化するかを定性的に述べている。

	$T < T_C$	$T_C < T < T^*$	$T^* < T$
a	変化小	微伸	短縮
b	伸長	伸長	伸長
c	短縮	微伸	短縮

まず磁気転移における軸長の変化をまとめ、応力に対する磁気的な応答を予想する。表 4.1 に図 1.11 の a , b , c 軸長の反強磁性相やフェリ磁性相の磁気転移付近の振る舞いを定性的に述べた。常磁性相から冷却して a 軸は反強磁性転移温度 T^* まで短縮し、反強磁性相ではフェリ磁性相転移温度 T_C に向けてわずかに伸長し T_C 以下で殆ど変化がなかった。 b 軸長は T^* までゆるやかに伸長し、 T^* から T_C の範囲でより急に伸長し、 T_C で 0.036 % 程度不連続に増加した。 c 軸長は T^* まで短縮し、反強磁性相で 0.01 % 伸び T_C 以下でまた短縮する振る舞いを示す。このような軸長の振る舞いに対して応力を印加することを考える。自由エネルギーに対して応力は軸長の歪みとの積で与えられる弾性エネルギーの形で影響するため、応力 σ_{22} (b 軸に平行な荷重に相当) を印加した場合は b 軸が伸長する状態は抑制される。すなわち CaBaCo₄O₇ においてはもっとも急峻に b 軸長が伸長しているフェリ磁性相が σ_{22} 印加により抑制されることが考えられる。また応力 σ_{33} (c 軸に平行な荷重に相当) を印加した場合は c 軸が伸長する状態は抑制され、逆に短縮する状態は安定化される。すなわち反強磁性相が σ_{33} 印加により抑制され、フェリ磁性相が安定化することが考えられる。また点群 $mm2$ および磁気点群 $m'm2'$ における圧電テンソルと圧磁テンソルから σ_{33} によって c 軸方向の電気分極が変化する圧電効果と b 軸方向の磁化が変化する圧磁効果が期待される*²。

*² これらの結晶軸に平行な荷重によって点群 $mm2$ の対称性は特に変化しない。

これらの予想から本研究では $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ に対して c 軸方向に平行な荷重と垂直な荷重を印加し、その磁化が上記の異方的な応力応答を発現するかどうかを調べた。 c 軸に平行な荷重は磁場と荷重が垂直となるため、図 2.7(c) の測定系を用いた。荷重が c 軸に垂直な配置については磁場と平行であるため図 2.7(b) の測定系を用いて測定を行った。また σ_{33} による圧電効果と圧磁効果の実証およびその大きさの評価を行った。誘電測定については図 2.7(d) の測定系を用いた。以降第 2 章で述べたように特に断わりがない限り c 面内の $\pm 120^\circ$ ドメインの存在を考慮して、応力でなく荷重の方向と大きさを印加荷重に関する情報を記述する。

4.1.2 一軸応力下での磁化測定

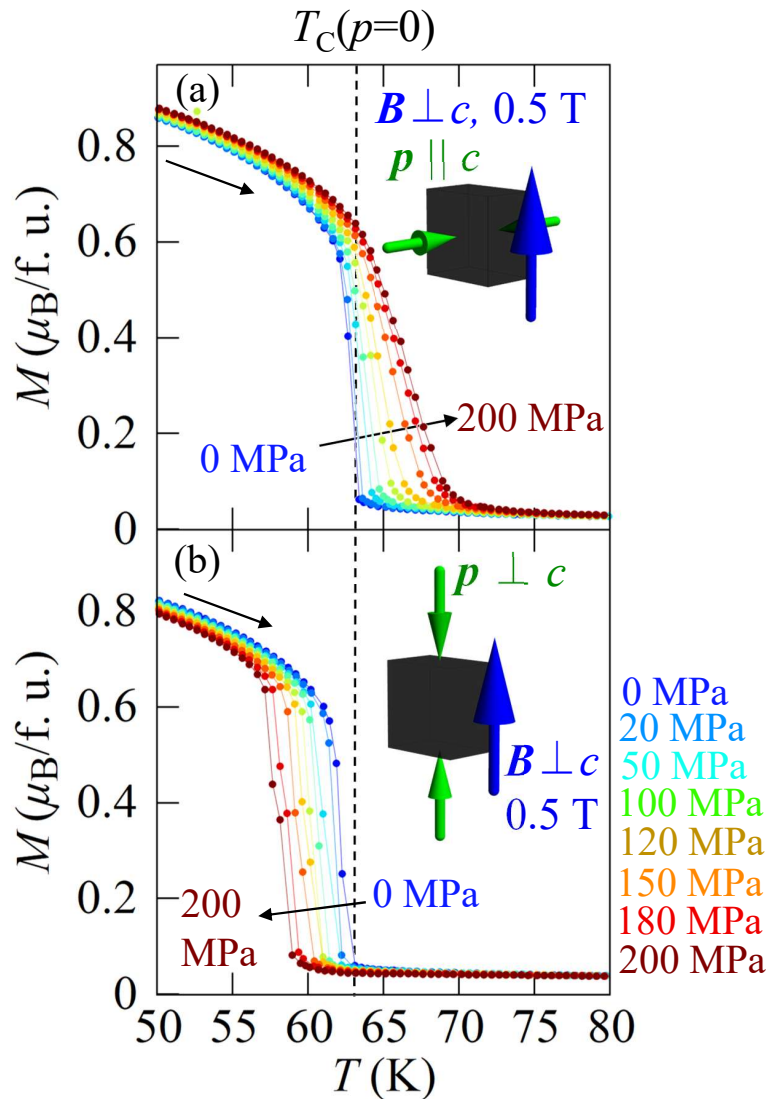


図 4.1: (a) 荷重 $p \parallel c$ 配置 (b) $p \perp c$ 配置で測定した一軸荷重印加下での磁化の昇温過程における温度依存性。磁場は 0.5 T の大きさで一つのドメインの b 軸に平行に印加しており、 $B \parallel c$ と表記した。

図 4.1 に磁場 $B \parallel c$ 配置で 0.5 T 印加下かつ一軸荷重印加下での磁化の温度依存性の測定結果を示す。図 4.1(a) は $p \parallel c$ 配置、(b) は $p \perp c$ 配置で、 $p = 0$ から 200 MPa まで

印加荷重を変化させながら磁化の温度依存性を昇温過程にて測定した。磁化の立ち上がりが見られるフェリ磁性転移温度 T_C について、(a) の $p \parallel c$ 配置では荷重を増加するにつれ T_C も高温側に移動しており、 $p = 0$ における $T_C \sim 62$ K と比較して 200 MPa 下では磁化の立ち上がりが見られる温度が 69 K まで上昇した。これは c 軸長の定性的な振る舞いからフェリ磁性転移にて軸長が短縮することから、フェリ磁性相が安定化されたためと解釈できる。また磁化の立ち上がりにおける急峻さが緩慢になる振る舞いが見られた。50 K における磁化は $p = 0$ の値より 200 MPa において増加しており、フェリ磁性相における正の圧磁効果が生じていることが考えられる。圧磁効果については後の節で詳しく述べる。

$p \parallel c$ 配置での測定と比較して図 4.1(b) の $p \perp c$ 配置では荷重を増加するにつれ T_C は低温側に移動した。 $p = 0$ における $T_C \sim 62$ K と比較して 200 MPa 下では 59 K 程度であった。 b 軸長の振る舞いとの対応を考えると、軸長の伸長が最も激しいフェリ磁性転移が抑制された結果、反強磁性相が安定化し T_C が低温に移動したと考えられる。また相転移の急峻性はいずれの応力においてもほとんど変化はなかった。フェリ磁性相の 50 K における磁化は $p = 0$ の値より 200 MPa において減少しており、負の圧磁効果が発現していると考えられる。

$p \parallel c$ 配置における荷重下で相転移の緩慢になる現象について調べるため以下の実験を行った。相転移の急峻さに荷重があまり影響しなかった $p \perp c$ 配置に用いた測定系 (図 2.7(b)) を用いて、図 4.1(a) で測定に使用した同試料で $p \parallel B \parallel c$ の配置において測定を行った。この配置では c 軸が磁化困難軸であるため、本来であれば磁気転移は見られないが試料のカット等の際に生じるミスアラインメントのため磁化容易軸の射影成分によって磁気転移の様子を知ることができる。図 4.2 に $p \parallel B \parallel c$ の配置において印加荷重を段階的に変化させ測定した磁化の昇温過程での温度依存性を示す。温度は図 4.1(a) の時と同様に 1 K/min の速さで掃引を行った。まずミスアラインメントの大きさについては、50 K の磁化の値によると、 2° 程度 c 軸からずれていることが考えられる。その射影成分によって図 4.2 でもフェリ磁性転移対応する磁化の立ち上がりが見られる。フェリ磁性転移温度は荷重を大きくするにつれ高温側に移動した。荷重 200 MPa 下で 7 K 程度 $p = 0$ のときと比較して高温側に移動しており、図 4.1(a) の測定結果と同程度の変化

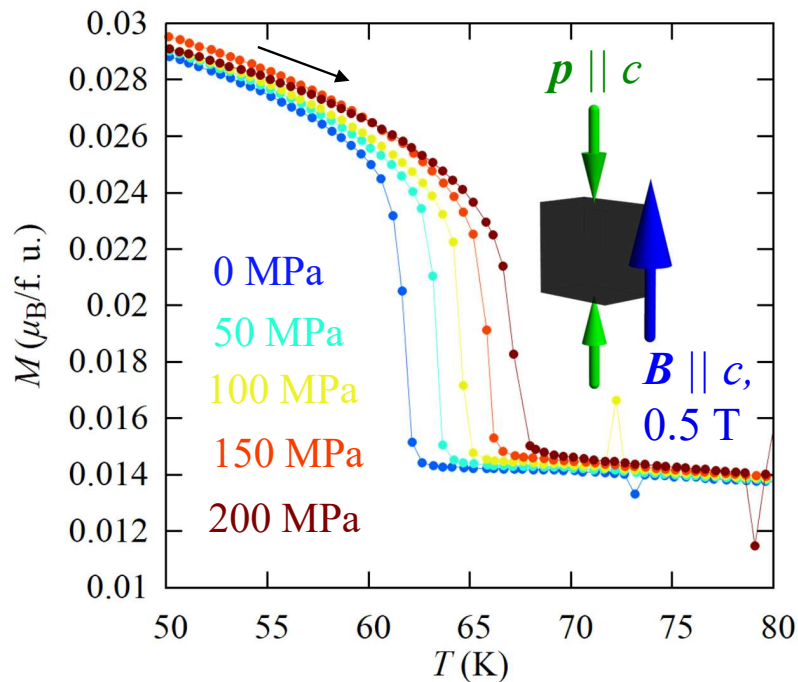


図 4.2: 磁場は 0.5 T の下、 $p \parallel B \parallel c$ 配置において印加荷重を段階的に変化させ測定した磁化の昇温過程での温度依存性。

であった。その一方で転移温度 T_C 付近では図 4.1(a) のように高荷重側で相転移が緩慢になることはなく急峻なままであった。この結果より図 4.1(a) で相転移が緩慢となったのは CaBaCo₄O₇ の本質的な性質ではなく、測定系 (図 2.7(c)) の不完全さによるものであると考えられる。例えば試料表面の平行性が同一であることを考えると、荷重の向きを 90° 変化させる ZrO₂ ピストンの少しの角度のずれのために試料に伝わる荷重にムラが生じたり、ZrO₂ ピストン間の摩擦による実効荷重の不均等な減少などの可能性を考えているが特定には至っていない*³。 $p \perp c$ 配置で用いた測定系 (図 2.7(b)) では ZrO₂ ピストンが周りの CuBe カバーとの熱膨張率の差によってブロックすることを防ぐため、平行性を保てる程度に ZrO₂ ピストンを細く設計しているため、試料全体で荷重のムラ等のな

*³ 印加磁場が磁化容易軸に平行であるか、射影成分であるかの違いがあるが、印加磁場が 0.5 T とそれほど大きくないこと、また磁気相図によるとどちらの測定においても磁化の立ち上がりは反強磁性-フェリ磁性転移に対応しており、磁場方向の違いによる影響は小さいと考えた。

い測定に成功したと考えられる。以降 $\mathbf{p} \parallel c$ 配置の測定においては同様の荷重ムラが存在することを考慮した。

4.1.3 磁気状態に関する温度-荷重相図に対する異方的な応力効果

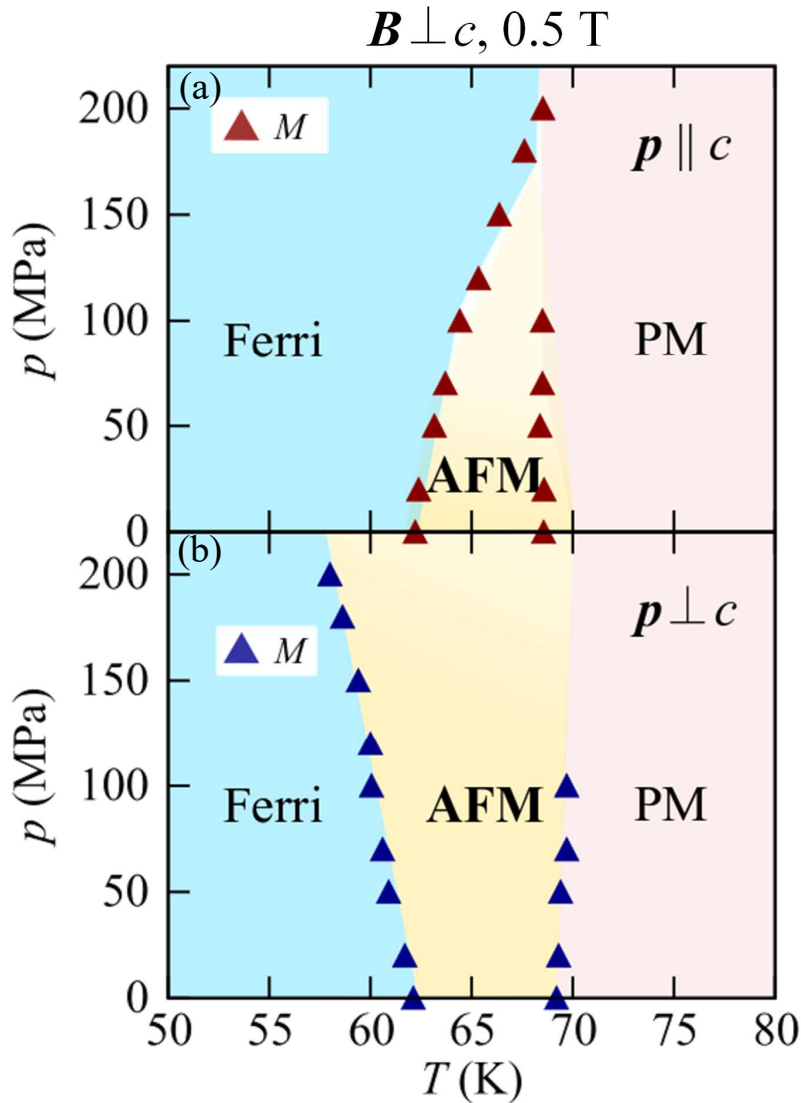


図 4.3: 磁場配置 $B \perp c$ で 0.5 T 下での (a) 荷重 $p \parallel c$ 配置 (b) $p \perp c$ 配置における磁化測定から得た磁気状態に関する温度-印加荷重相図。

前節の磁化測定の結果から磁気状態の応力依存性を調べるために、図 4.3 のような温度-印加荷重相図を作製した。それぞれ (a) は荷重 $p \parallel c$ 配置、(b) は $p \perp c$ 配置の結果をまとめたものである。相境界は磁化を温度微分しその微分値の極大値を採用した。 $p \parallel c$

配置では荷重を増加するにつれ T_C は高温側に移動した。その一方で $\mathbf{p} \perp c$ 配置では荷重を増加するにつれ低温側に移動した。これらの振る舞いは $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ のフェリ磁性転移における b 軸長および c 軸長の伸縮の振る舞いと矛盾しない。また反強磁性転移温度 T^* は $\mathbf{p} \parallel c$ 配置では荷重の増加につれ低温側に移動し、 $\mathbf{p} \perp c$ 配置では高温側に移動した。それぞれの配置における T^* の変化は T_C の変化と比較して小さかった。これは常磁性-反強磁性転移における b 軸長および c 軸長の変化が T_C での変化より小さく、自由エネルギーに対する歪みと応力の積で得られる弾性エネルギーの利得が小さいためと考えられる。これら T_C と T^* の応力に対する変化をまとめると、 $\mathbf{p} \parallel c$ 配置では反強磁性相が抑制される方向に相転移点が移動し、180 MPa 以上で常磁性相とフェリ磁性相が接続した。その一方で $\mathbf{p} \perp c$ では荷重印加下で反強磁性相が安定化されるように相転移点が移動し、反強磁性相が拡大した。

4.1.4 磁化曲線に対する応力効果

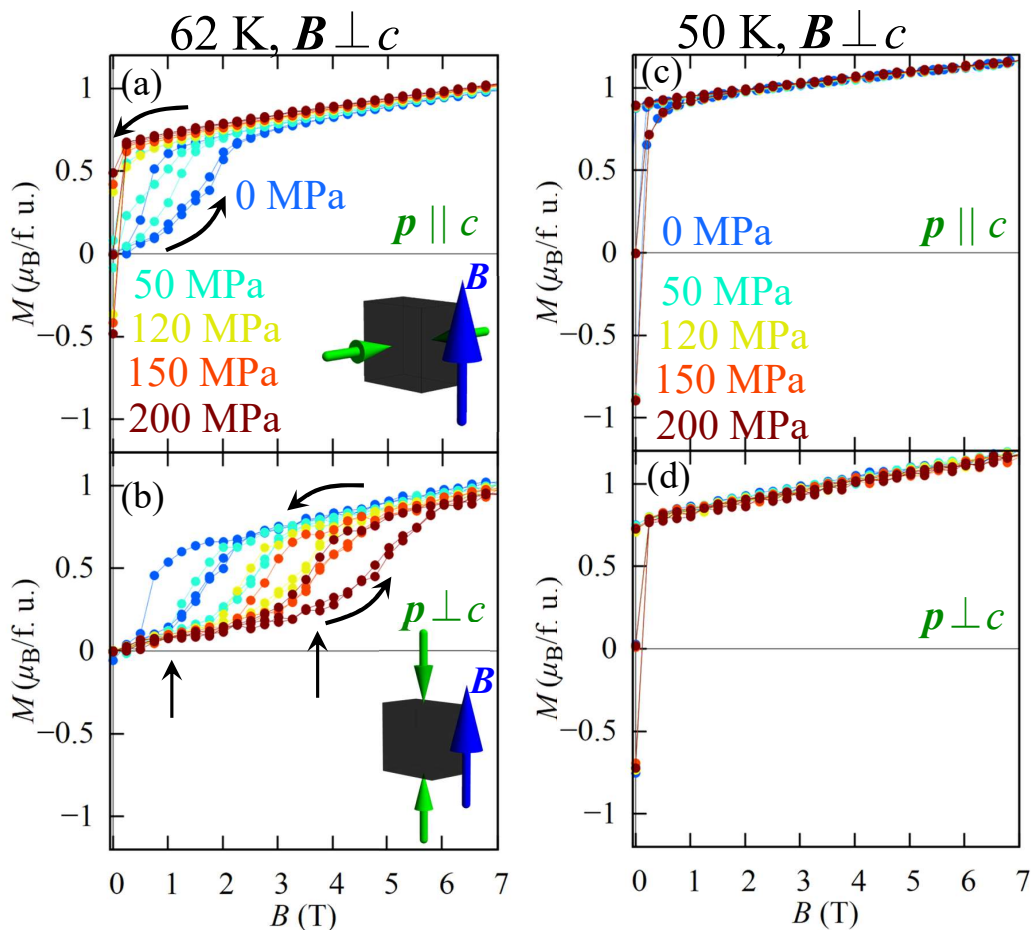


図 4.4: 温度 62 K, 磁場 $B \perp c$ 配置での (a) 荷重 $p \parallel c$ 配置および (b) $p \perp c$ 配置の一軸荷重下における磁化の磁場依存性。温度 50 K での (c) 荷重 $p \parallel c$ 配置および (d) $p \perp c$ 配置の磁化の磁場依存性。

次に磁化曲線に対する応力効果について述べる。図 4.4 に温度 62 K での (a) 荷重 $p \parallel c$ 配置および (b) $p \perp c$ 配置および温度 50 K での (c) 荷重 $p \parallel c$ 配置および (d) $p \perp c$ 配置の磁化の磁場依存性を示す。ゼロ磁場で 0 荷重において CaBaCo₄O₇ は磁気相図より 62 K で反強磁性相、50 K ではフェリ磁性相の状態である。磁場の掃引は常磁性相の 80 K から測定温度まで磁場を印加せずに冷却後 $B = 0, 7 \text{ T}, -7 \text{ T}, 7 \text{ T}$ の後、再度 $B = 0$ と

する順で掃引し測定を行った。このようにすることで磁化曲線のヒステリシスの特性を調べることができる。まず反強磁性相の 62 K での測定結果について述べる。第 3 章の図 3.8 のように反強磁性相で磁場を印加すると反強磁性-フェリ磁性のメタ磁性転移を生じる [59]。図 4.4(a), (b) の荷重 $p = 0$ については同様の反強磁性-フェリ磁性のメタ磁性転移が見られた。 $\mathbf{p} \parallel c$ 配置では印加荷重を増加させるとメタ磁性転移磁場は低くなり、120 MPa 以上でメタ磁性転移の振る舞いが見られなくなり、低磁場で磁化が飽和するフェリ磁性相での磁化曲線と似た振る舞いを示した。これは温度依存性の測定した場合と同様にフェリ磁性相が一軸荷重下で安定化していることに対応する。また 50 MPa 以上で自発磁化成分が生じた。 $\mathbf{p} \parallel c$ 配置でのフェリ磁性相の安定化と比較して、 $\mathbf{p} \perp c$ 配置では荷重を増加するにつれメタ磁性転移磁場 B_c も高磁場側に移動し、 $p = 0$ で $B_c = 1$ T であったが 200 MPa 下で $B_c = 4.2$ T となった。つまりは $\mathbf{p} \perp c$ 配置では反強磁性相が安定化していると考えられる。このように応力という非共役な外場によってメタ磁性転移磁場が異方的に変化することが明らかとなった。また図 4.4(c), (d) のフェリ磁性相状態に対応する温度 50 K における磁化の磁場依存性について印加荷重による変化が $\mathbf{p} \parallel c$ 配置と $\mathbf{p} \perp c$ 配置ともに殆ど見られなかった。このことから反強磁性-フェリ磁性のメタ磁性転移のような軸長が大きく変化する境界でのみ応力効果が顕著に現れることが考えられる。

$\mathbf{p} \parallel c$ 配置における磁化曲線の自発磁化について応力 σ_{33} 依存性を様々な温度で調べた。図 4.5 に $\mathbf{p} \parallel c$ 配置での自発磁化の σ_{33} 依存性を示す。 $p = 0$ で常磁性相状態の 70 K では自発磁化はほとんどなく荷重に対してほとんど変化しなかった。対して $\sigma_{33} = 0$ で反強磁性相状態の温度である 65 K では 180 MPa 以上、62 K では 50 MPa 以上で有限の自発磁化が生じた。また 62 K の自発磁化は $\sigma_{33} = 100$ MPa 以下では非線形に増加し、それ以上ではほぼ線形に増加する振る舞いが見られた。 $\sigma_{33} = 100$ MPa における自発磁化の値 $0.36 \mu_B/\text{f. u.}$ は $\sigma_{33} = 0$ のメタ磁性転移磁場以上の磁化を外挿した値 $0.51 \mu_B/\text{f. u.}$ と同程度であった。このことから $\sigma_{33} > 100$ MPa の領域ではフェリ磁性相の磁気構造が実現していることが考えられる。また自発磁化が 100 MPa 以上で σ_{33} に対してほぼ線形に増加しているのは、フェリ磁性相における線形圧磁効果によるものと考えられる。 $\sigma_{33} = 0$ でフェリ磁性相である温度 50 K 下でも同様に応力によって自発磁化は線形でわずかに増

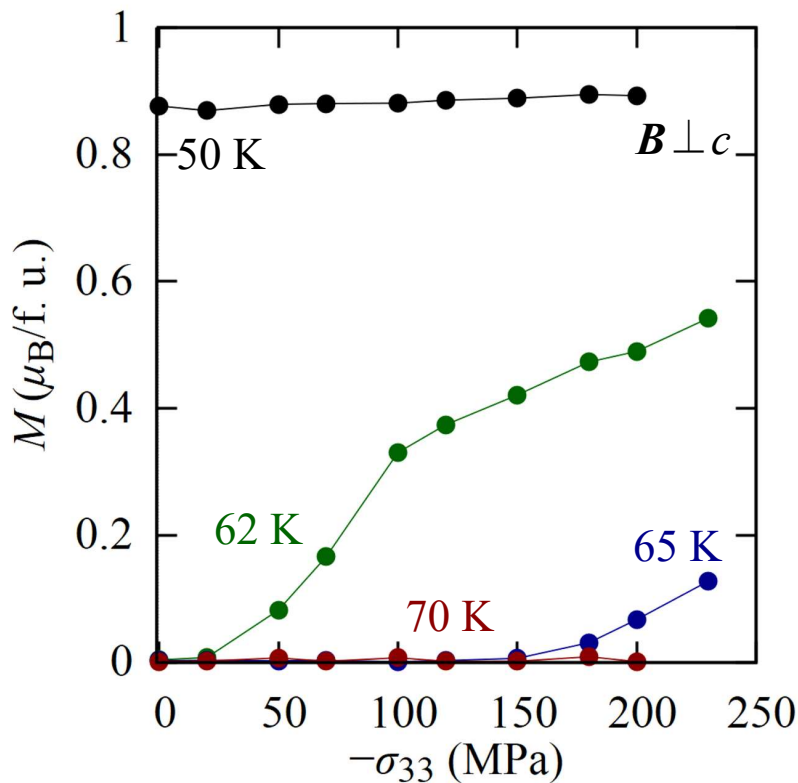


図 4.5: $p \parallel c$ 配置での自発磁化の σ_{33} 依存性。自発磁化はメタ磁性転移磁場より十分大きい 7 T まで磁場を掃引後に磁場を 0 とした際の磁化の値として得た。

加した。

4.1.5 磁気特性における応力応答の異方性のまとめ

以上の一軸荷重下での磁化測定についてまとめる。磁化の温度依存性の測定によって磁気状態に関する温度-圧力相図を作製した。 $p \parallel c$ 配置では印加荷重を増やすとフェリ磁性転移温度 T_C は高温側に移動し、常磁性-反強磁性転移温度 T^* はわずかに低温側に移動するという反強磁性相が抑制される振る舞いが見られた。さらに 180 MPa 以上では常磁性相とフェリ磁性相が接続した。その一方で $p \perp c$ 配置では T_C は低温側に、 T^* はわずかに高温側に移動するという、反強磁性相が安定化する振る舞いが見られた。これら荷重の方向に対する異方的な応答は CaBaCo₄O₇ における磁気転移の際の軸長の異方的

な伸縮と矛盾しないことを明らかにした。また磁化の磁場依存性への応力効果については $\mathbf{p} \parallel c$ 配置ではメタ磁性転移磁場 H_c が荷重の増加に対して減少する振る舞いが見られた。これもフェリ磁性相が安定化していることを示し、ゼロ磁場での状態が反強磁性からフェリ磁性となる応力の境界が 62 K では $\sigma_{33} = 100$ MPa であることが明らかとなった。 $\mathbf{p} \perp c$ 配置では荷重の増加に対して H_c が増加する振る舞いが見られ、反強磁性相が安定化する振る舞いが見られた。このメタ磁性転移磁場の応力による変化は $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁気状態を応力という非共役な外場で制御できることに対応し、一種の交差相関応答に属すると言える。本研究では $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の異方的な軸長の変化に起因する、応力と磁気状態に関する異方的な交差相関応答の発見に成功したと考えている。

4.2 応力誘起磁気相転移とその異方性

前節までは印加荷重を固定して温度や磁場による $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁気転移にどのような影響があるかについて述べた。本節では温度と印加磁場を固定したうえで応力を変化させた測定による磁気相転移の有無について議論する。温度-印加荷重相図 4.3 から予想すると 62 K の反強磁性相で $\mathbf{p} \parallel c$ 配置で荷重を加えると、50 MPa 程度で反強磁性-フェリ磁性相転移を示すことが考えられる。また $\mathbf{p} \perp c$ 配置では 60 K で荷重を印加するとフェリ磁性-反強磁性相転移を生じうると考えられる。以下実際の実験結果について述べる。

図 4.6 に (a) 荷重 $\mathbf{p} \parallel c$ 配置および (b) $\mathbf{p} \perp c$ 配置における 50 K, 62 K, 80 K での磁化の荷重依存性を示す。測定は常磁性相の温度 80 K から磁場を $\mathbf{B} \perp c$ 方向で $B = 0.5$ T 印加して測定温度まで冷却し、測定温度で安定させたのち測定を行った。図 4.6(a) のように $\mathbf{p} \parallel c$ 配置においてゼロ応力下で常磁性相の温度 80 K では殆ど磁化が変化しなかった。またゼロ応力下で反強磁性相の 62 K では応力を加えると磁化が 30 MPa から応力に対して非線形に変化し、減応力過程においてヒステリシスを描いて初磁化に戻ってくる振る舞いが見られた。磁化の大きさについては初磁化 $0.07 \mu_B/\text{f. u.}$ に対し、荷重 250 MPa 下での磁化の値は約 $0.6 \mu_B/\text{f. u.}$ と 10 倍程度に増加した。この高応力下での磁化の値は図 4.4 で示した 0 応力下の磁化曲線のメタ磁性転移磁場直上の磁化の値と同程度であっ

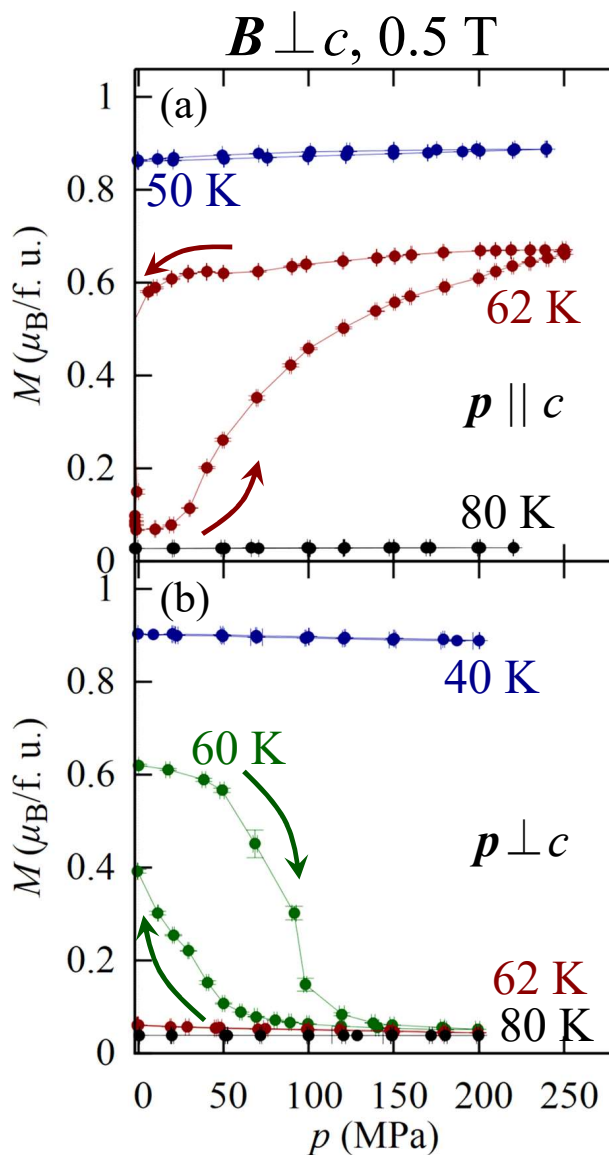


図 4.6: 磁場 $B \perp c$ 配置、 $B = 0.5 \text{ T}$ 下での (a) 荷重 $p \parallel c$ 配置および (b) $p \perp c$ 配置の磁化の荷重依存性。

た。これは応力を与えることによって反強磁性状態からフェリ磁性相にメタ磁性転移した可能性を示唆する^{*4}。ゼロ応力下でフェリ磁性相の温度 50 K 応力に対して磁化はほぼ

^{*4} 62 K において磁化が示した応力に対するヒステリシスは章 1 で述べたように ZrO_2 ピストン間の摩擦のために荷重が完全に取り除かれず生じた可能性がある [46]。実際 80 K の測定では増応力過程と減応力過程の同じ応力値で磁化が異なり、測定系由来と考えられるヒステリシスが見られた。しかし本研究

線形な応答であった。これはフェリ磁性相における磁気点群 $m'm2'$ における線形の圧磁効果とみなすことができ、圧磁効果係数としては $d_m = 1.3 \times 10^{-5}$ Am/N であった。

次に図 4.6(b) で示した $p \perp c$ 配置においてはゼロ応力下で常磁性相の 80 K や反強磁性相の 62 K, そしてフェリ磁性相の 40 K では磁化が応力に対し線形に減少する応答が見られた。この磁化の減少は温度依存性の測定 (図 4.1(b)) と矛盾しなかった。それらの応力効果が小さかった一方で、フェリ磁性転移温度 T_C に近い 60 K においては初めの磁化 $0.61 \mu_B/f. u.$ より荷重を印加することで $p = 50$ MPa 以上で非線形に減少し、 $p > 120$ MPa の領域で $0.07 \mu_B/f. u.$ 程度となった。またこの値は 62 K の 150 MPa 以上の磁化値と同程度であった。このことから $p \perp c$ の荷重によってフェリ磁性相から反強磁性相に相転移した可能性が示唆される。さらに減荷重過程では $p = 70$ MPa まで磁化がほとんど変化せず、それ以下で磁化が増加した。しかし $p = 0$ では初めの磁化の値より $2/3$ 倍小さい $0.40 \mu_B/f. u.$ であった。

$p \perp c$ 配置での磁化が減荷重過程の $p = 0$ で始状態よりも小さな磁化値であった原因を調べるため、磁化曲線との比較を行った。図 4.7(a) に温度 60 K, $B \perp c$ の印加磁場値を変えながら $p \perp c$ において磁化の荷重依存性を測定した結果を、(b) には 60 K, $p \perp c$ の荷重印加下における磁化曲線を示す。図 4.7(a) の印加磁場はそれぞれ 0.5 T, 2 T, 5 T で測定しており、それに対応する磁場を図 4.7(b) に点線で描画した。図 4.7(a) のように測定の始状態と終状態は 0.5 T で異なり、2 T では非線形に変化するものの始状態と終状態の磁化は同程度の値を示した。また 5 T 荷重に対して線形に磁化が減少する振舞いが見られた。これらの応答を荷重下での磁化曲線 (図 4.7(b)) と比較する。0.5 T では $p = 0$ で飽和していた磁化が荷重を印加するとメタ磁性転移磁場が大きくなるにつれ磁化が小さくなる。200 MPa の荷重下ではメタ磁性転移磁場が十分 0.5 T より大きくなる。その結果、状態としてフェリ磁性相にいた履歴が失われ、減荷重過程における $p = 0$ の終

の 62 K の磁化のヒステリシスにおいては $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の反強磁性-フェリ磁性転移が一次転移であることと、80 K の測定において得られた増応力過程と減応力過程でロードセルの読み値が同じ点 (実際の荷重の値は異なる可能性が高い) で減応力過程の方が 62 K では優位に磁化が大きかった二点を考慮し、応力に対する試料の本質的なヒステリシスの存在もありうると考えた。ただし減応力過程から得られる情報には精査して議論する必要はある。ただし残留応力に関しては応力依存性の測定後、磁化の温度依存性を測定することで転移温度が測定前と等しいことを確認することで 0 となっていることを確認した。

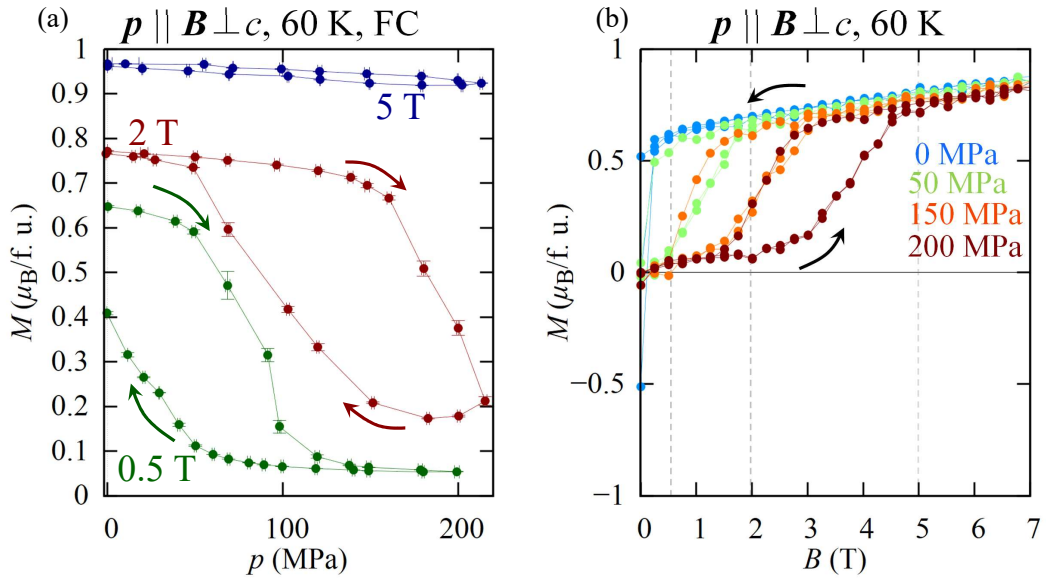


図 4.7: (a)Field Cool(FC) で 60 K まで冷却後、磁場 $B \perp c$, $p \perp c$ 下での磁化の荷重依存性。(b)60 K, $p \perp c$ の荷重印加下における磁化曲線。

状態の磁化の値は始状態の磁化と異なると考えられる。対して印加磁場を 2 T に増加して、磁化が飽和した始状態から荷重を印加していくと、磁化は荷重の増大に対して減少していく。一方で $p = 200$ MPa の荷重下でも減磁場過程のメタ磁性転移磁場は 2 T より小さかった。このため荷重印加によりフェリ磁性相にいた履歴が失われることなく、減荷重過程における $p = 0$ の終状態の磁化は始状態と同じ値となったことが考えられる。印加磁場が 5 T のときは 200 MPa までの荷重下におけるメタ磁性転移磁場よりも印加磁場が大きい。よって非線形に磁化が減少することなく、負の線形圧磁効果が見られたことが考えられる。すなわち、フェリ磁性相と反強磁性相の境界にあたる温度かつ磁場領域では荷重によって磁気状態の履歴を書き換えることができると言える。

4.2.1 弾性エネルギーの変化と磁気エネルギーの比較

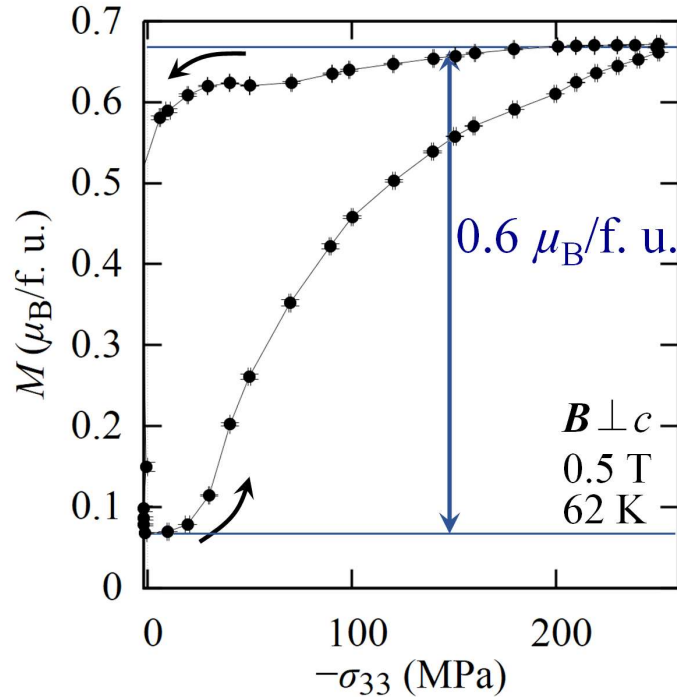


図 4.8: 62 K, 磁場 0.5 T 下での $\mathbf{p} \parallel c$ 配置での磁化の σ_{33} 依存性。

前節の磁化の非線形な変化が応力誘起磁気相転移によるものかを調べるため、磁気転移における磁気エネルギーの変化と応力から受ける弾性エネルギーの変化を比較した。応力により誘起された磁気相転移であれば、自由エネルギー上で磁気エネルギーの変化と歪みと応力による弾性エネルギーの変化が一致することが考えられる [90]。そこで図 4.8 で示した 62 K, 磁場 0.5 T 下での $\mathbf{p} \parallel c$ 配置での磁化の非線形な変化について磁気エネルギーの変化及び弾性エネルギーの変化を計算する。磁気エネルギーの変化 ΔU_m は磁化の変化 ΔM と印加磁場 B の積で表される。磁化の変化として $\Delta M = 0.60 \mu_B/\text{f. u.}$, 磁場 $B = 0.5 \text{ T}$, ボア磁子 $\mu_B = 5.788 \times 10^{-5} \text{ eV/T}$ を用いると、

$$\Delta U_m = -\Delta MB = -0.6 \times 5.788 \times 10^{-5} \times 0.5 \sim -1.74 \times 10^{-5} \text{ eV/f. u.} \quad (4.1)$$

となった。対して弾性エネルギーの変化 ΔU_ε は局所的な応力 σ と歪み ε の積を試料全体

で積分した式で表される。今回の測定に用いた試料が平行平板として近似できると考えて、応力や歪みは試料全体で一定とした。転移応力 $\sigma = 30$ MPa, 相転移の際の c 軸方向の歪み $\varepsilon = 0.050$ % を用いると*5弾性エネルギーの変化は

$$\Delta U_{\varepsilon} = -\sigma\varepsilon = -30 \times 10^6 \times 0.05 \times 10^{-2} = -1.50 \times 10^4 \text{ J/m}^3 \sim -1.59 \times 10^{-5} \text{ eV/f. u.} \quad (4.2)$$

となった。式 4.1 および式 4.2 を比較すると、応力によって非線形に磁化が変化するところでの磁気エネルギーの変化と弾性エネルギーの変化はよい一致を示していると考えられる。この事実及び高応力下での磁化が磁場によるメタ磁性転移後の磁化の大きさと等しいことから $\mathbf{p} \parallel c$ 配置において応力誘起反強磁性-フェリ磁性相転移に成功したと結論付けた。

同様に $\mathbf{p} \perp c$ 配置の測定結果に対して同様に計算すると、 b 軸方向のフェリ磁性相転移における歪み 0.036 % [78] を用いて、 $\Delta U_m \sim 6.95 \times 10^{-5}$ eV/f. u., $\Delta U_{\varepsilon} \sim 5.03 \times 10^{-5}$ eV/f. u. とオーダーが一致した。上記と同様に高応力における磁化が反強磁性相の磁化と同程度であることを考慮すると $\mathbf{p} \perp c$ 配置でのフェリ磁性-反強磁性相転移の荷重による誘起に成功したと結論付けた。また図 4.7(a) で印加磁場が 0.5 T と 2 T のときに転移荷重が異なる理由も自由エネルギーの観点から説明される。印加磁場が変化すると磁気エネルギーの利得が変化するため、相転移における磁化の変化や歪みが変わらないと仮定した時、印加磁場が変化すると転移荷重も変化することが考えられる。図 4.7(a) の場合、 $B = 0.5$ T で転移応力 $\sigma \sim 40$ MPa に対し、 $B = 2$ T で $\sigma \sim 150$ MPa と磁場が四倍になっていることに応じて、転移応力も約 4 倍となっていた。

さて、以上の事柄をまとめると CaBaCo₄O₇ において、荷重 $\mathbf{p} \parallel c$ 配置では反強磁性相で荷重を加えることで荷重に対して非線形に磁化が増加する応答が見られた。これは応力誘起反強磁性-フェリ磁性相転移に起因することを明らかにした。その一方で $\mathbf{p} \perp c$ 配置ではフェリ磁性相と反強磁性相の境界付近の温度と磁場領域で荷重を印加することで、非線形に磁化が減少する応答が見られた。これも応力誘起フェリ磁性-反強磁性相転移に起因すると考えられる。

*5 先述した応力ムラが存在がありえるので、転移応力は磁化が立ち上がり始める応力とした。

4.2.2 応力による Co-O-Co ボンド角の変化

この節では前節で明らかになった $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における応力誘起磁気相転移のミクロな機構について考察する。章 1 で紹介したように磁性に対する応力効果は格子変形によってスピン軌道相互作用が変化した結果、磁気異方性が変わり磁性に影響を与えるなどが知られる [36]。しかし $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ においては応力を印加した後の磁化の値がフェリ磁性相の値と同程度であることから、応力によって反強磁性の磁気構造 (図 3.6(a)) から報告されているフェリ磁性相の磁気構造 [87] が実現していることが考えられる。そこで磁気異方性の変化よりも応力印加による結晶構造の変形による磁氣的相互作用の変化に注目し、相転移を生じうる機構について考えた。特に反強磁性-フェリ磁性相転移における Co1 の磁気モーメントの秩序化のプロセスが磁性に大きく影響を与えうると考え、 c 軸方向の Co-O-Co のネットワークに関して磁気相互作用と結晶構造の対応を調べた。

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁性を担う陽イオンは Co である。そこで Co 間の磁気相互作用の変化を調べるため、Co とその周りの酸素との関係に着目した。図 4.9(a) に $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の Co と O に関する最小単位となる構造を示す。Co は Co1 が形成する三角格子層 (T) と Co2, Co3, Co4 が形成するカゴメ格子層 (K) が交互に積層した構造をしている。それぞれの Co に酸素は四面体配位するが、図 4.9(a) のように Co2, Co3, Co4 の最近接の Co1 に対して、上半分の Co1-O-Co $_i$ ($i=2, 3, 4$) のボンドで酸素を共有しない構造と下半分の酸素が共有されている構造で形成される。この構造において c 軸方向のネットワークである三角格子上 Co1 とカゴメ格子上の Co2, Co3, Co4 の磁気モーメント間に働く相互作用を考えると、Co 間の距離が離れていることから直接交換相互作用は弱く、O を介した超交換相互作用が支配的であると考えられる。そこで Co-O-Co のボンド角の大きさを結晶構造解析によって常磁性相 (80 K)、反強磁性相 (65 K) そしてフェリ磁性相 (30 K) において求めた。図 4.9(b) に Co-O-Co のボンド角の温度変化を示す。ボンド角の振る舞いとして反強磁性相とフェリ磁性相の間で Co-O-Co のボンド角で Co4-O-Co1 のボンドが誤差を含めて優位に変化した。変化の方向は反強磁性相からフェリ磁性相に向けて上下のネットワークで約 1° ずつ狭くなった。また付録 B で示すように Co1 および Co4 は

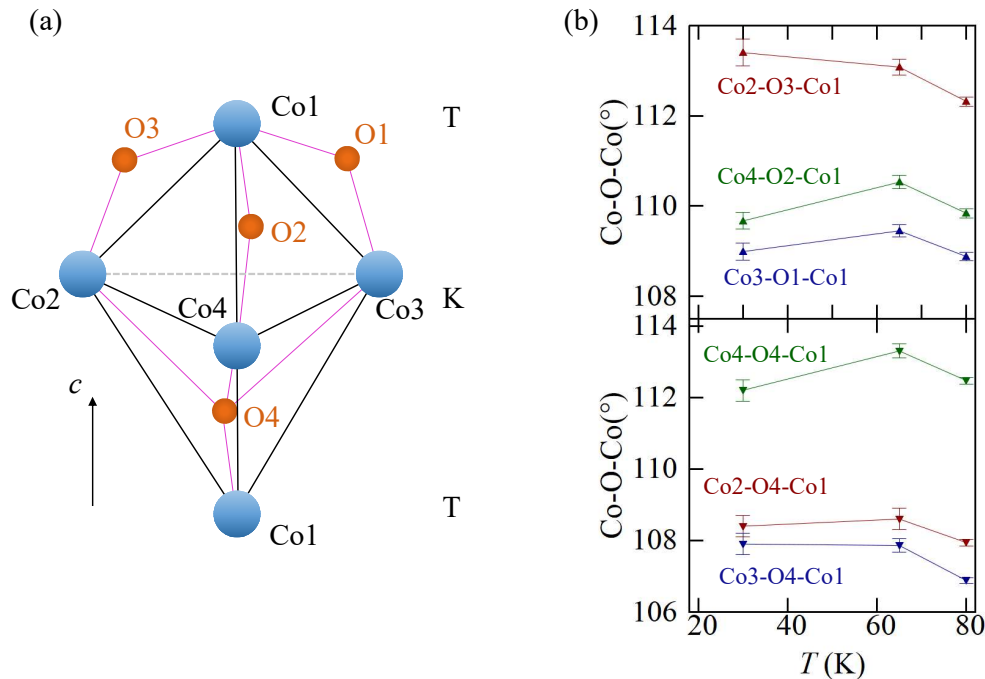


図 4.9: (a) 磁性イオン Co とその最近接の酸素イオン O の配置の模式図。T および K はそれぞれ Co の三角格子層 (Co1) とカゴメ格子層 (Co2, Co3, Co4) を意味する。(b) Co-O-Co のボンド角の温度依存性、上図は (a) の上半分の Co-O-Co ボンドの角度、下図は (a) の下半分のボンド角の大きさを示す。

反強磁性相とフェリ磁性相でどちらも $3+$ の価数が割り当てられるため、同種イオンとみなせると考えられる。ここで同種イオンとその間の陰イオンに関する超交換相互作用は Goodenough-Kanamori 則 [91, 92] よりそのボンド角が 180° となる時反強磁性的であり、 90° のとき強磁性的となる。以上の事柄を踏まえると、Co4-O-Co1 のボンド角が 90° に近づき強磁性的相互作用が強くなることで Co1 の無秩序化した磁気モーメントが秩序化するというプロセスが考えられる。実際文献 [61] によると Co4 と Co1 の磁気モーメント間では強磁性的相互作用が働くことが報告されている。

図 4.9(b) のボンド角の振る舞いから応力効果に関して $\mathbf{p} \parallel \mathbf{c}$ 配置で荷重を印加することで、ミクロには Co4-O-Co1 のボンド角が 90° に近づき反強磁性-フェリ磁性相転移を示したと考えた。また $\mathbf{p} \perp \mathbf{c}$ 配置では Co4-O-Co1 のボンド角が 90° から広がるこ

とで強磁性相互作用が小さくなり、フェリ磁性相から反強磁性転移を示したと考えた。Co4-O-Co1 のボンドはそれぞれのイオンの価数が 3+ であることから他の Co^{2+} イオンと比較してイオン半径が小さいため、結晶構造的に不安定であると考えられる。そのため Co4-O-Co1 のボンドが選択的に応力効果を受け、上記の機構で応力誘起磁気相転移が生じると考えた。この考察については結晶構造と磁気相互作用の関係の一端に過ぎず、*c* 軸方向だけでなく三角格子間や C カゴメ格子間の Co の相互作用の影響等を取り入れておらず、完全に明らかにしたとは言えないと考えている。ただし応力誘起磁気相転移のミクロな機構として、応力によってボンド角が変化するとともに超交換相互作用が変化し、その結果磁気相転移が生じるという過程は一つの支配的な効果としては十分にありえると考えている。ここで $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の性質を理解するための一つの可能性として先述したプロセスを提案することとする。

4.3 CaBaCo₄O₇ のピエゾ電気磁気効果

前節において CaBaCo₄O₇ が一軸応力によって磁気相転移を示し、かつその相転移では応力に対し非線形に磁化が変化することが明らかとなった。本節では $p \parallel c$ 配置において応力誘起反強磁性-フェリ磁性相転移の際の電気分極変化の大きさについて述べ、CaBaCo₄O₇ のピエゾ電気磁気効果について議論する。

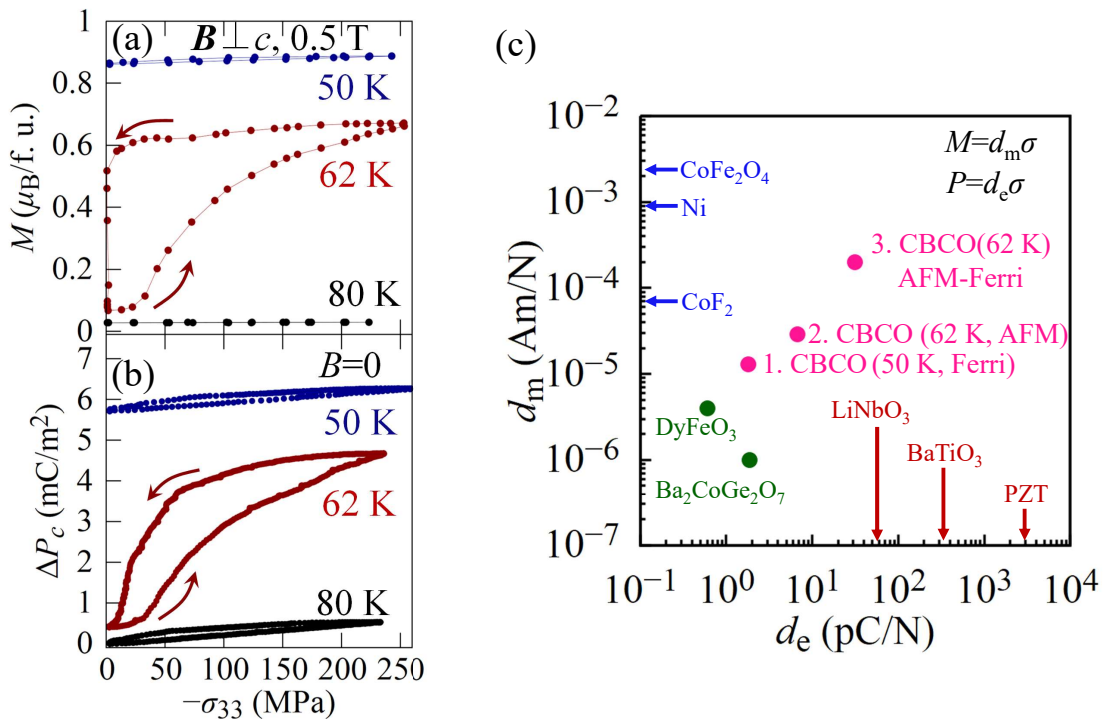


図 4.10: (a) 磁場 $B \perp c$, $B = 0.5$ T 下での磁化の σ_{33} 依存性および (b) $B = 0$ での c 軸方向の電気分極変化 ΔP_c の σ_{33} 依存性。電気分極は ($T = 80$ K, $B = 0$, $\sigma_{33} = 0$) を原点とした。(c) 図 1.6 の圧電効果係数 d_e と圧磁効果係数 d_m のまとめに本研究の結果を追加したグラフ。AFM は反強磁性、Ferri はフェリ磁性相の状態を示す。

図 4.10(a) に磁場 $B \perp c$ での磁化の σ_{33} 依存性、(b) に $B = 0$ での c 軸方向の電気分極変化 ΔP_c の σ_{33} 依存性を示す。(a), (b) はそれぞれ CaBaCo₄O₇ における圧磁効果と圧電効果に対応する。常磁性相の温度 80 K で磁化はほとんど変化しなかった一方で、電

電気分極は σ_{33} に対し線形に増加した*6。これは結晶点群 $mm2$ の焦電体における圧電効果に対応し、その圧電効果係数 $d_e \sim 1.8$ pC/N であった。それと比較して反強磁性相の温度 62 K では磁化の非線形な振る舞いと似た電気分極の σ_{33} に対する非線形な増加が見られた。電気分極変化 ΔP_e は $\sigma_{33} = 230$ MPa で $\Delta P = 4$ mC/m² にも上った。この値は図 3.8(b) の電気分極の磁場依存性で磁場によるメタ磁性転移に伴った電気分極変化と同等の値である。すなわち CaBaCo₄O₇ の持つ巨大な電気磁気結合を通して、応力誘起磁気転移に伴って電気分極も変化したと言える。この応答から CaBaCo₄O₇ の非線形な piezo 電気磁気効果が実証されたと結論付けた。またフェリ磁性相の温度 50 K においては磁化が σ_{33} に対し線形に増加するとともに ΔP_e も線形に増加した。これらはそれぞれ線形の圧磁効果と圧電効果に対応し、フェリ磁性相における線形の piezo 電気磁気効果の存在を示す。

さて CaBaCo₄O₇ がそれぞれの磁気相で非線形若しくは線形の piezo 電気磁気効果を示すことが明らかとなったため、その piezo 電気磁気効果の大きさを図 1.6 で挙げた物質と比較する。図 4.10(c) に本研究で得た CaBaCo₄O₇ の piezo 電気磁気効果係数を追加したまとめを示す。本研究では CaBaCo₄O₇ の piezo 電気磁気効果の特性として 1. フェリ磁性相の 50 K、2. 反強磁性相 (62 K かつ $0 < \sigma_{33} < 30$ MPa の領域)、3. 反強磁性-フェリ磁性相転移の過渡状態 (62 K の $30 \text{ MPa} < \sigma_{33} < 100$ MPa の領域) の三つの状態について圧電効果係数及び圧磁効果係数を求めた。なお 3. 反強磁性-フェリ磁性相転移の過渡状態では、ヒステリシスの存在のため降応力過程では昇応力過程効果より応力に対する磁化や電気分極変化が小さくなるため、効果として期待できる最大の値という意味で過渡状態での傾きをプロットした。線形の piezo 電気磁気効果について 1. のフェリ磁性相では $d_e \sim 1.8$ pC/N, $d_m \sim 1.3 \times 10^{-5}$ Am/N, 2. の反強磁性相では $d_e \sim 6.7$ pC/N, $d_m \sim 2.9 \times 10^{-5}$ Am/N であった。反強磁性相での係数の値は他のマルチフェロイック物質 DyFeO₃[46] や Ba₂CoGe₂O₇[48] と比較して両方の値で 10 倍程度の値を示した。これは応力誘起磁気相転移が近づくにつれ物理量の不安定性が増して応答が大きくなった

*6 磁化測定と同様に 80 K や 50 K の電気分極測定における応力に対するヒステリシスは ZrO₂ ピストン間の摩擦のために生じたと考えている。62 K のヒステリシスの振る舞いはその効果の上で、反強磁性-フェリ磁性一次相転移のヒステリシスも含むと考えている。

ためと考えられる。また 3. 反強磁性-フェリ磁性相転移の過渡状態では $d_e \sim 31.6$ pC/N, $d_m \sim 20 \times 10^{-5}$ Am/N で、従来のマルチフェロイック物質における piezo 電気磁気効果と比較して圧電効果係数は 10 倍、圧磁効果係数は 100 倍の大きさであった。このことから本研究の目的の一つの応力誘起磁気相転移を通じた巨大な piezo 電気磁気効果を得ることに成功したと結論づけた。

次に CaBaCo₄O₇ の piezo 電気磁気効果について、印加静磁場の大きさを変化させた場合の挙動について述べる。図 4.11 に反強磁性相の温度 62 K、磁場 $B \perp c$ 配置での静磁場 0 (磁化測定では 0.01 T), 0.5 T, 5 T 下での (a) 磁化および (b) c 軸方向の電気分極変化の σ_{33} 依存性を示す。ゼロ応力下では磁気相図 3.11 より、 $B = 0$ と $B = 0.5$ T で反強磁性、 $B = 5$ T でフェリ磁性相状態をとる。応力誘起磁気相転移に伴う非線形な磁化と電気分極の変化は低磁場の $B = 0$ と $B = 0.5$ T でのみ見られ、 $B = 5$ T 下では温度 50 K と同様の線形の piezo 電気磁気効果を示した。 $B = 0$ と $B = 0.5$ T における磁気相転移応力は $B = 0.01$ T で $\sigma_{33} = 50$ MPa, $B = 0.5$ T で $\sigma_{33} = 30$ MPa 程度であり、印加磁場を増加することで低応力側に移動した。またそれに伴って電気分極が大きく変化する応力も印加静磁場の大きさに依存して変化した。これはすなわち電気分極変化という誘電的な量の応力に対する感度を磁場によって制御したという交差相関応答と考えられ、CaBaCo₄O₇ が示す誘電性、磁性そして弾性の三つの性質が強力に結合した結果、現れた交差相関物性であると考えている。

4.4 CaBaCo₄O₇ の一軸応力への応答のまとめ

最後に本章で得た CaBaCo₄O₇ が示す一軸応力への応答の知見についてまとめる。

一軸荷重下での磁化の温度依存性測定を行い荷重 $p \parallel c$ 配置および $p \perp c$ 配置のそれぞれで磁気状態に関する温度-印加荷重相図を得た。その結果 $p \parallel c$ 配置では荷重の増加につれ反強磁性相が抑制され、 $p \perp c$ 配置では反強磁性相が安定化する振る舞いが見られた。これらの振る舞いは CaBaCo₄O₇ のフェリ磁性転移における b 軸長および c 軸長の伸縮の振る舞いと矛盾しないことを明らかにした。

また荷重 $p \parallel c$ および $p \perp c$ 両配置において磁化の荷重依存性を測定した。その結果

$\mathbf{p} \parallel c$ では反強磁性-フェリ磁性相転移を応力によって誘起でき、 $\mathbf{p} \perp c$ 配置ではフェリ磁性-反強磁性相転移が誘起されることを実証した。さらに結晶構造解析により得た知見からこれらの振る舞いは CaBaCo₄O₇ における 3 価の Co 間を結ぶ Co-O-Co のボンド角の変化で説明できる可能性を提案した。

次に $\mathbf{p} \parallel c$ 配置において応力誘起反強磁性-フェリ磁性相転移の際の電気分極変化を測定した。その結果磁化の σ_{33} に対する非線形な変化に伴って c 軸方向の電気分極も非線形に変化することを明らかにした。またその piezo 電気磁気効果の大きさは従来のマルチフェロイック物質と比較してそれぞれ 10 倍以上の大きさであった。今後は超音波による交流の弾性歪みの電磁氣的応答への変換など巨大な piezo 電気磁気効果を活かした交差相関応答の実証を行いたい。

CaBaCo₄O₇ が魅せた応力応答としては他に、応力による磁化の履歴消去や、磁場による圧電効果の感度制御など、誘電性、磁性そして弾性の三つの性質が強力に結合した結果現れたと考えられる多彩な交差相関応答が見られた。その応答の多彩さから、従来のマルチフェロイック物質の電気磁気結合を活かしたメモリーや光学素子などの可能性に新しく弾性応答という軸を追加し、さらに研究分野の裾野が拡大することを期待する。

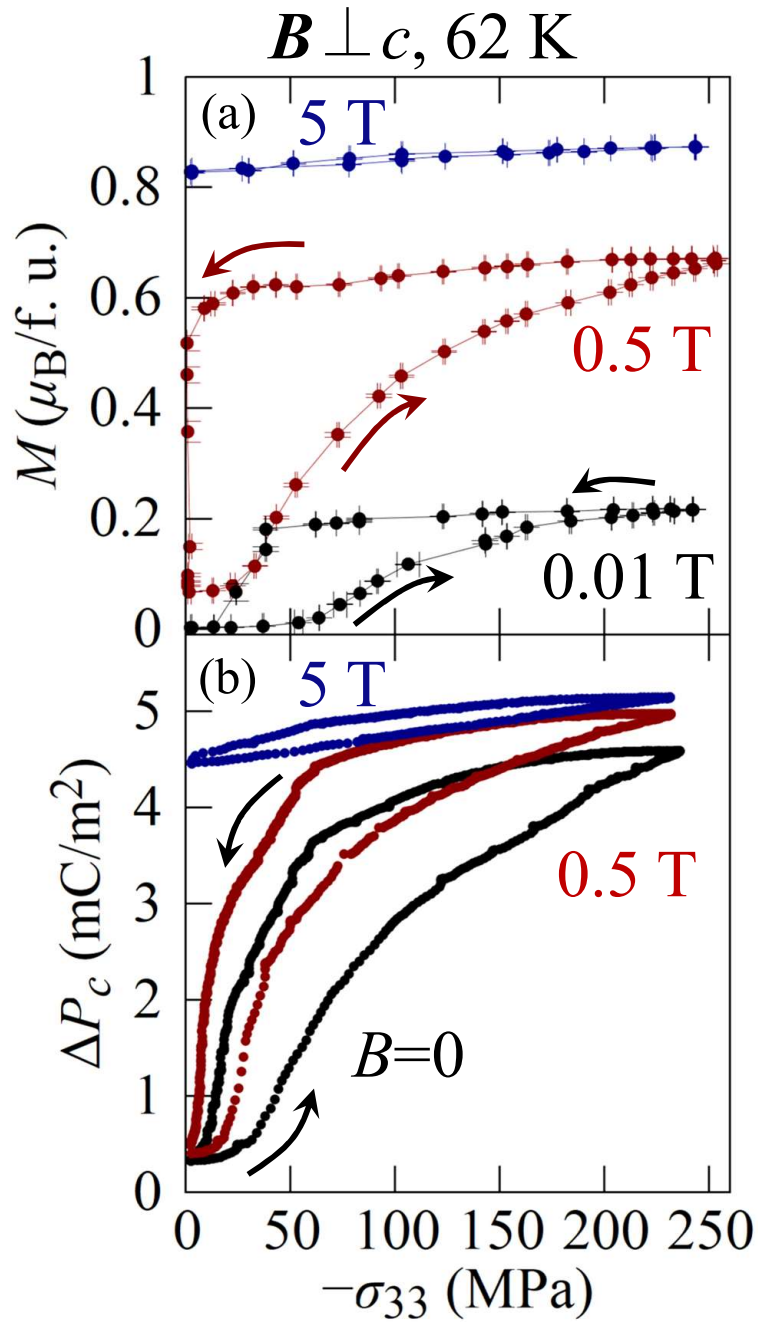


図 4.11: 温度 62 K、磁場 $B \perp c$ 配置における様々な静磁場下での (a) 磁化 (b) c 軸方向の電気分極変化の σ_{33} 依存性。

第 5 章

本研究の総括

本研究では $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁気転移の詳細を調べ電気磁気応答の起源を追求すること及び一軸応力による巨大ピエゾ電気磁気効果の発現を目指すことを目的とした。以下でそれぞれのまとめと全体の総括を述べる。

5.1 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁気相図

一つ目の目的に対応して、 $T^* \sim 69$ K の物性異常は常磁性-反強磁性相転移に対応する磁気転移であることを明らかにした。また中性子散乱実験によって反強磁性相の磁気構造を得た。反強磁性相の磁気構造の特徴としてフェリ磁性相と比較して三角格子上の Co の磁気モーメントが小さいことを明らかにした。また巨大な電気分極変化が三角格子上の Co の磁気モーメントの反強磁性相の無秩序化からフェリ磁性相への秩序化という状態遷移に起因すると結論づけた。加えて磁気相図を作製することで電気分極や c 軸の歪みが急峻に変化する反強磁性-フェリ磁性相の境界を明らかにした。

5.2 CaBaCo₄O₇ の磁気特性における応力応答の異方性とピエゾ電気磁気効果

二つ目の目的を達成するために CaBaCo₄O₇ に一軸応力を印加し、磁気特性、誘電特性の測定を行った。CaBaCo₄O₇ に荷重を印加し磁化を測定することで、荷重の方向を *c* 軸に平行に印加した場合はフェリ磁性相が安定化し、垂直に印加した場合は反強磁性相が安定化することを明らかにした。またこれは CaBaCo₄O₇ の軸長の変化がフェリ磁性転移において異方的であるためと結論付けた。

磁化の温度依存性測定で得た知見を活かして、適切な温度や印加磁場下では一軸応力によって磁気相転移が誘起されることを明らかにした。応力誘起磁気相転移においても荷重が *c* 軸に平行なときは反強磁性-フェリ磁性相転移が、垂直なときはフェリ磁性-反強磁性相転移が誘起される。その応力誘起磁気相転移は *c* 軸方向に積層した Co 間の酸素を介した超交換相互作用の変化により生じる可能性を提案した。さらに荷重が *c* 軸に平行な配置で電気分極を測定することで応力誘起磁気相転移に伴って、CaBaCo₄O₇ の巨大な電気磁気結合を通じて電気分極も大きく変化することを明らかにした。このピエゾ電気磁気効果は従来のマルチフェロイック物質が示すピエゾ電気磁気効果と比較して最大であった。

5.3 本研究の総括

本研究では CaBaCo₄O₇ という巨大な電気磁気結合を示すマルチフェロイック物質の磁気フラストレーションに起因すると考えられる反強磁性相の解明及びその磁気弾性結合を活かした応力による磁気相の制御に焦点を当てた。これらは結晶構造に由来する性質と磁氣的相互作用が強く関連した結果現れた性質であると考えられる。CaBaCo₄O₇ では、CoO₄ 四面体の向きが単位胞中で一方向にそろおうという電気分極変化が大きくなりうる結晶構造に対して、交換歪み機構による磁氣的相互作用由来の歪み加わることで巨大な電気磁気結合を生み出している。さらには Co のネットワークから幾何学的な磁気フ

ラストレーションが強い系である。本研究ではその磁気相同士のエネルギの競合を利用し、一軸応力によって磁気相転移を生じさせることに成功し、それに付随した圧電効果を実証することに成功した。またその結果巨大なピエゾ電気磁気応答を得ることに成功した。本研究では $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の持つ結晶構造に由来した誘電性と弾性、及び磁性が協奏して生み出す交差相関応答に着目した。今後これらの $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ から得た知見を基に、電気磁気効果やピエゾ電気磁気効果の巨大化について最適な結晶構造や磁気構造を追求する、より本質的で単純化された研究が発展することを願う。

謝辞

本博士論文を完成するにあたって本当にたくさんの方にお世話になりました。この場を借りて感謝の意を示します。

本学修士課程に入学してから五年間、有馬孝尚教授および徳永祐介准教授兩名には私の成長の糧となるご助言、ご指導をしていただきました。私の知識や経験の不足、自信のなさのためご迷惑をおかけしたことも多かったです。謝罪の意と感謝の意を込めまして、本当にお世話になりありがとうございます。

車地崇助教には着任間もなくでとても忙しい時期に、実験結果の議論や発表資料の相談にのっていただき、非常に参考になる様々な知識を頂きました。また秘書の上村美江子さんには、出張実験が多かった私の煩雑な事務作業や海外での金銭的なトラブルをすべて処理していただき非常に助かりました。ありがとうございます。

研究室の同期である荒木勇介君には同期としての立場から実験の相談にのってもらったり、雑談をしたりなど私のくだらない話を聞いてもらい、ありがとうございます。私一人では博士課程における研究を遂行することはできても楽しく学生生活を送ることは叶わなかったと思います。

研究室の後輩の海本祐真君、佐藤樹君、渡辺義人君方にはどんなときも様々な議論や雑談を交わしていただきました。会話を通して考えが整理されることが多く非常に助かりました、ありがとうございます。また磯貝レオナさん、柳内晃君、吉田健斗君、柳田真佑君、池田凜太郎君、木村真栄君、中澤世阿君方は頑張っている姿を見て、励まされました。特に参考にも頼りにもならなかった先輩で自信を恥ずかしく思っております。

共同研究者の日本大学の阿部伸行助教には私に実験の基礎の教育をするなどしてくだ

さり、ありがたく思っております。また高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の佐賀山基准教授には Photon Factory での構造解析の基本から丁寧に教えていただき助かりました。一般財団法人総合科学研究機構の中尾朗子さん、宗像孝司さんには J-PARC での実験と解析をお手伝いいただきました。

東京大学物性研究所の中島多朗准教授には一軸応力測定プローブの相談から実験結果の議論まで何度も議論していただき参考になりました。

MERIT の副指導教官の小形正男先生には 3 ヶ月に一回の成果報告会にて有益なご意見を五年間もいただきました。ありがとうございました。

最後に私をこの歳まで健康に育てて、ずっと見守りながら支えてくださった家族に感謝いたします。ありがとうございました。

付録 A

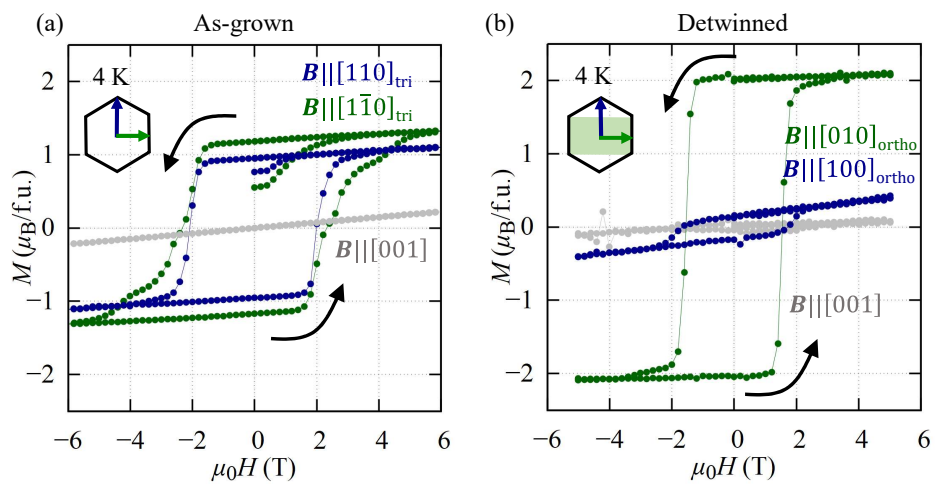
無双晶化した $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁化
曲線

図 A.1: (a) As-grown 試料と (b) 無双晶化操作後の試料の 4 K における磁化曲線。

この付録では章 3 における無双晶化した $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁化曲線と双晶ドメインのドメイン比について述べる。

図 A.1 に (a) As-grown 試料と (b) 無双晶化操作後の試料の 4 K における磁化曲線を示す。(a) では $\pm 60^\circ$ の双晶ドメインの存在を考慮して母相の三方晶の指数を用いて磁場の

方向を表した。 $[110]_{\text{tri}}$ と $[1\bar{1}0]_{\text{tri}}$ はそれぞれ直方晶の a 軸, b 軸に対応する。まず両試料について c 軸 ($[001]$ 軸) に平行な磁化は他の軸に平行な磁化と比較してヒステリシスも示さず 5 T での磁化も小さかった。これは c 軸が CaBaCo₄O₇ において c 軸が磁化困難軸と報告されていることと矛盾しない [87]。また As-grown 試料の磁化曲線では $[110]_{\text{tri}}$ と $[1\bar{1}0]_{\text{tri}}$ のそれぞれに平行な磁化について、飽和磁化にほとんど差が無かった。対して無双晶化操作後の試料では直方晶の a 軸, b 軸に平行な磁化で飽和磁化の差が As-grown 試料よりも大きかった。文献 [87] のフェリ磁性相における中性子磁気構造解析によると CaBaCo₄O₇ の磁化容易軸は b 軸である。図 1.10 の双晶ドメインの存在を考慮すると、磁化容易軸が $[110]_{\text{tri}}$ から $\pm 30^\circ$ だけ傾いたドメインの射影成分が現れ、マクロな磁化測定では磁化容易軸を決定できなかった。無双晶化操作後の試料の磁化測定の結果、 a 軸, b 軸に平行な磁化で飽和磁化の差が As-grown 試料の場合より大きくなったことを考慮すると、マクロな磁化測定において b 軸が磁化容易軸であることの傍証を得たと考えられる。また図 A.1(b) の a 軸の磁化が小さな飽和磁化を持ちヒステリシスを示しているのは、無双晶化操作で取り除ききれなかったドメインの影響のためと考えられる。これらの飽和磁化の値の比からそれぞれの試料に関してドメイン比を計算する。 b 軸 ($[1\bar{1}0]_{\text{tri}}$ 軸) に平行な磁化測定を行ったときの、 b 軸が磁場と平行なドメインの存在比を p とすると b 軸及び a 軸の磁化 M_b , M_a は飽和磁化を M_s としてそれぞれ

$$M_b = M_s[p + (1 - p) \cos 60^\circ] \quad (\text{A.1})$$

$$M_a = M_s[(1 - p) \sin 60^\circ] \quad (\text{A.2})$$

と表せる。式 A.2 より M_b と M_a の比をとることで

$$\frac{M_b}{M_a} = \frac{1 + p}{(1 - p)\sqrt{3}} \quad (\text{A.3})$$

となる。これに 5 T での磁化の値を代入することで無双晶化操作後の試料では $p \sim 0.91$, As-grown の試料では $p \sim 0.36$ となった。すなわち本研究の無双晶化操作によって体積分率で 90 % 程度、双晶ドメインを単一のドメインにそろえた試料を得ることができたといえる。

付録 B

CaBaCo₄O₇ における Co の電荷秩序について

この付録では CaBaCo₄O₇ の 80 K(常磁性相), 65 K(反強磁性相), 30 K(フェリ磁性相) での構造解析の結果得た Co-O ボンド長から Bond Valence Sum (BVS) によって単位胞内の Co の電荷を求め、その電荷秩序について述べる。

BVS とはボンド長を用いて陰イオンに囲まれた陽イオンの価数を決定する手法で Brown と Altermatt により経験則的に定式化された [93]。bond valence S はボンド長 R , bond valence parameter と呼ばれる定数 R_0 および B を用いて

$$S = \exp[(R_0 - R)/B] \quad (\text{B.1})$$

と表される。式 B.1 の S を陽イオンと陰イオンのボンドについて足し合わせることで陰イオンに囲まれた陽イオンの価数が得られる。例えば CaBaCo₄O₇ について Co は酸素に四面体配位されているため Co1 から Co4 のいずれかの価数 $V_i (i = 1, 2, 3, 4)$ は Co_{*i*} から O_{*j*} までの bond valence S_{ij} を用いて

$$V_i = \sum_j^4 S_{ij} = \sum_j^4 \exp[(R_0 - R_{ij})/B] \quad (\text{B.2})$$

となる。ここで R_{ij} は Co_{*i*} と O_{*j*} のボンド長であり構造解析により得た結果を使用した。構造解析は Photon Factory のビームライン 8A を使用して行った。構造解析は

Rigaku 社の CrystalStructure というソフトの直接法という解法を用い結晶構造を得た。また R_0 と B は文献 [94] の値を用いた。それぞれの陽イオンで R_0 は Ca^{2+} :1.907 Å, Ba^{2+} :2.223 Å, Co^{2+} :1.698 Å, Co^{3+} :1.655 Å であり、 B は Ca^{2+} :0.409 Å, Ba^{2+} :0.406 Å, Co^{2+} :0.376 Å, Co^{3+} :0.364 Å を用いた*¹。

表 B.1: 80 K, 65 K, 30 K における BVS により得た陽イオンの価数。Co の後の T は三角格子、K はカゴメ格子上的のサイトであることを示す。

	30 K	65 K	80 K
Ca	1.882(2)	1.884(3)	1.877(2)
Ba	1.318(2)	1.298(2)	1.306(2)
Co1 (T)	2.295(3)	2.324(4)	2.319(4)
Co2 (K)	2.016(4)	2.026(3)	2.035(3)
Co3 (K)	2.050(4)	2.019(3)	2.028(3)
Co4 (K)	2.287(4)	2.273(3)	2.279(4)

表 B.1 に CBCO における BVS により得た陽イオンの価数を示す。それぞれの陽イオンの価数は文献 [87] で報告されている 4 K の値に近い。Ba が価数 2+ よりも低いのは三方晶-直方晶構造相転移によって現れる構造の不安定性のためと考えられている [95]。Co の価数に注目すると 80 K, 65 K, 30 K の温度全てで、カゴメ格子上的の Co2 及び Co3 が 2+ に近い値を示した一方で、三角格子上的の Co1 とカゴメ格子上的の Co4 が優位に 2+ よりも大きい価数をとった。このことから Co^{2+} は Co2 と Co3 のサイトに、 Co^{3+} は Co1 と Co4 のサイトに位置する電荷秩序状態であることが考えられる。Co1 と Co4 の価数が 3 価よりも小さいことは Co^{3+} の結晶場効果を考えると、四面体配位が不安定であるため、Co から酸素に電子が移動し ligand hole 状態を形成するためと考えられている [87]。以上より 80 K 以下の常磁性相、反強磁性相、フェリ磁性相の三つの温度で Co の電荷秩序状態に変化がないことが明らかとなった。すなわち磁気転移と電荷秩序の変化に関係

*¹ それぞれの Co サイトのパラメータは、まず Co-O ボンドの平均長を求め、四面体配位における Co^{2+} -O ボンドの長さに近い場合は Co^{2+} のものを、短い場合は Co^{3+} のものを適応した。

はないことが示唆される。

参考文献

- [1] N. A. Spaldin, S.-W. Cheong, and R. Ramesh, *Phys. Today* **63**, 38 (2010).
- [2] A. S. Zimmermann, D. Meier, and M. Fiebig, *Nat. Commun.* **5**, 1 (2014).
- [3] M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [4] R. L. Comstock, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **13**, 509 (2002).
- [5] Z. Surowiak and D. Bochenek, (2008).
- [6] P. Curie and J. Curie, *Bulletin de la Societe mineralogique de France* **3** (1880).
- [7] K. Yamanouchi and K. Shibayama, *J. Appl. Phys.* **43**, 856 (1972).
- [8] M. Goldfarb and L. D. Jones, *J. Dyn. Sys., Meas., Control.* **121**, 566.
- [9] H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
- [10] Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 076501 (2014).
- [11] P. Curie, *Journal de Physique* **3**, 401 (1894).
- [12] I. E. Dzyaloshinskii, *J. Exp. Theor. Phys* **10**, 628 (1960).
- [13] D. N. Astrov, *JETP* **11**, 708 (1960).
- [14] L. D. Landau, J. S. Bell, M. J. Kearsley, L. P. Pitaevskii, E. M. Lifshitz, and J. B. Sykes, *Electrodynamics of continuous media*, Vol. 8 (elsevier, 2013).
- [15] N. A. Spaldin, M. Fiebig, and M. Mostovoy, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434203 (2008).
- [16] N. Talebi, S. Guo, and P. A. van Aken, *Nanophotonics* **7**, 93 (2018).
- [17] V. M. Dubovik, L. A. Tosunyan, and V. V. Tugushev, *J. Exp. Theor. Phys* **90**, 590 (1986).

- [18] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature(London)* **426**, 55 (2003).
- [19] H. Wiegmann, A. Jansen, P. Wyder, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 141 (1994).
- [20] D. Meier, N. Aliouane, D. Argyriou, J. Mydosh, and T. Lorenz, *New J. Phys.* **9**, 100 (2007).
- [21] Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T.-h. Arima, and Y. Tokura, *Nat. Phys.* **8**, 838 (2012).
- [22] X. Ren, *Nat. Mat.* **3**, 91 (2004).
- [23] A. S. Borovik-Romanov, *Sov. Phys. JETP* **11**, 786 (1960).
- [24] M. Zgonik, P. Bernasconi, M. Duelli, R. Schlessler, P. Günter, M. H. Garrett, D. Rytz, Y. Zhu, and X. Wu, *Phys. Rev. B* **50**, 5941 (1994).
- [25] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, *J. Appl. Phys.* **25**, 809 (1954).
- [26] S. Park and T. Shrout, *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [27] F. Li, S. Zhang, Z. Xu, X. Wei, J. Luo, and T. R. Shrout, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 2731 (2010).
- [28] W. Voight, Leipzig (1928).
- [29] I. Dzialoshinskii, *Sov. Phys. JETP* **6**, 621 (1958).
- [30] Z. Chu, M. PourhosseiniAsl, and S. Dong, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 243001 (2018).
- [31] D. Kendall and A. R. Piercy, *J. Appl. Phys.* **76**, 7148 (1994).
- [32] C. Bormio-Nunes and O. Hubert, *JMMM* **393**, 404 (2015).
- [33] A. McDannald, M. Staruch, G. Sreenivasulu, C. Cantoni, G. Srinivasan, and M. Jain, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 122905 (2013).
- [34] S. Breiner, *Nature* **202**, 790 (1964).
- [35] A. Yamazaki and T. Sakai, *Papers Meteorol. Geophys.* **57**, 21 (2006).
- [36] Y. Nii, T. Nakajima, A. Kikkawa, Y. Yamasaki, K. Ohishi, J. Suzuki, Y. Taguchi, T. Arima, Y. Tokura, and Y. Iwasa, *Nat. commun.* **6**, 1 (2015).

- [37] Y. Nii, A. Kikkawa, Y. Taguchi, Y. Tokura, and Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 267203 (2014).
- [38] M. L. Plumer and M. B. Walker, *J. of Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 7181 (1982).
- [39] T. Nakajima, V. Ukleev, K. Ohishi, H. Oike, F. Kagawa, S.-i. Seki, K. Kakurai, Y. Tokura, and T.-h. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 094709 (2018).
- [40] T. Aoyama, K. Yamauchi, A. Iyama, S. Picozzi, K. Shimizu, and T. Kimura, *Nat. commun.* **5**, 1 (2014).
- [41] T. Aoyama, A. Iyama, K. Shimizu, and T. Kimura, *Phys. Rev. B* **91**, 081107 (2015).
- [42] C. W. Hicks, D. O. Brodsky, E. A. Yelland, A. S. Gibbs, J. A. Bruin, M. E. Barber, S. D. Edkins, K. Nishimura, S. Yonezawa, Y. Maeno, et al., *Science* **344**, 283 (2014).
- [43] J. Cao, E. Ertekin, V. Srinivasan, W. Fan, S. Huang, H. Zheng, J. W. L. Yim, D. R. Khanal, D. F. Ogletree, J. C. Grossman, and J. Wu, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 732 (2009).
- [44] G. T. Rado, *Phys. Rev.* **128**, 2546 (1962).
- [45] V. D. Fil, M. P. Kolodyazhnaya, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, and K. R. Zhekov, *Phys. Rev. B* **96**, 180407 (2017).
- [46] T. Nakajima, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, Y. Tokura, and T.-h. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 197205 (2015).
- [47] G. Gorodetsky, B. Sharon, and S. Shtrikman, *J. Appl. Phys.* **39**, 1371 (1968).
- [48] T. Nakajima, Y. Tokunaga, V. Kocsis, Y. Taguchi, Y. Tokura, and T.-h. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 067201 (2015).
- [49] A. Warner, M. Onoe, and G. Coquin, *J. Acoust. Soc. Am.* **42**, 1223 (1967).
- [50] H. Tamatsukuri, S. Mitsuda, T. Shimizu, M. Fujihala, H. Yokota, K. Takehana, Y. Imanaka, A. Nakao, and K. Munakata, *Phys. Rev. B* **100**, 201105 (2019).

- [51] S. Mitsuda, M. Mase, T. Uno, H. Kitazawa, and H. A. Katori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 33 (2000).
- [52] S. Mitsuda, N. Kasahara, T. Uno, and M. Mase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 4026 (1998).
- [53] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. B* **73**, 220401 (2006).
- [54] A. H. Arkenbout, T. T. M. Palstra, T. Siegrist, and T. Kimura, *Phys. Rev. B* **74**, 184431 (2006).
- [55] K. Taniguchi, N. Abe, S. Ohtani, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 147201 (2009).
- [56] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. B* **73**, 220401 (2006).
- [57] S. Seki, Y. Yamasaki, Y. Shiomi, S. Iguchi, Y. Onose, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **75**, 100403 (2007).
- [58] A. Apostolov, I. Apostolova, and J. Wesselinowa, *Solid State Commun.* **292**, 11 (2019).
- [59] V. Caignaert, A. Maignan, K. Singh, C. Simon, V. Pralong, B. Raveau, J. F. Mitchell, H. Zheng, A. Huq, and L. Chapon, *Phys. Rev. B* **88**, 174403 (2013).
- [60] Z. Qu, L. Ling, L. Zhang, L. Pi, and Y. Zhang, *Solid State Commun.* **151**, 917 (2011).
- [61] R. S. Fishman, S. Bordacs, V. Kocsis, I. Kezsmarki, J. Viirok, U. Nagel, T. Room, A. Puri, U. Zeitler, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **95**, 024423 (2017).
- [62] R. D. Johnson, K. Cao, F. Giustino, and P. G. Radaelli, *Phys. Rev. B* **90**, 045129 (2014).
- [63] T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko, J. He, T. Goto, S. Miyasaka, T. Kimura, K. Oikawa, T. Kamiyama, R. Kumai, et al., *Phys. Rev. B* **70**, 064426 (2004).
- [64] H. Iwamoto, M. Ehara, M. Akaki, and H. Kuwahara, *J. Phys. Conf. Ser.* **400**, 032031 (2012).

- [65] S. Bordacs, V. Kocsis, Y. Tokunaga, U. Nagel, T. Room, Y. Takahashi, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **92**, 214441 (2015).
- [66] S. Yu, C. Dhanasekhar, V. Adyam, S. Deckoff-Jones, M. K. L. Man, J. Madeo, E. L. Wong, T. Harada, M. B. Murali Krishna, K. M. Dani, and D. Talbayev, *Phys. Rev. B* **96**, 094421 (2017).
- [67] T. Sarkar, M. Motin Seikh, V. Pralong, V. Caignaert, and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 232401 (2012).
- [68] M. M. Seikh, V. Caignaert, E. Suard, K. Preethi Meher, A. Maignan, and B. Raveau, *J. Appl. Phys.* **116**, 244106 (2014).
- [69] M. Motin Seikh, T. Sarkar, V. Pralong, V. Caignaert, and B. Raveau, *J. Appl. Phys.* **113**, 053910 (2013).
- [70] C. Dhanasekhar, A. K. Das, R. Singh, A. Das, G. Giovannetti, D. Khomskii, and A. Venimadhav, *Phys. Rev. B* **96**, 134413 (2017).
- [71] Y. Zou, Z. Qu, L. Zhang, W. Ning, L. Ling, L. Pi, and Y. Zhang, *J. Alloy. Compd.* **576**, 1 (2013).
- [72] J. Lohr, A. L. Larralde, J. Curiale, R. Sánchez, J. Campo, G. J. Cuello, D. Sheptyakov, L. Keller, M. Kenzelmann, and G. Aurelio, *Phys. Rev. B* **102**, 134406 (2020).
- [73] J. D. Reim, E. Rosén, O. Zaharko, M. Mostovoy, J. Robert, M. Valldor, and W. Schweika, arXiv:1801.04690 (2018).
- [74] B. Raveau, V. Caignaert, V. Pralong, and A. Maignan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635**, 1869 (2009).
- [75] Y.-W. Cui, T. Koyama, I. Ohnuma, K. Oikawa, R. Kainuma, and K. Ishida, *Acta Mater.* **55**, 233 (2007).
- [76] T. Sarkar, M. M. Seikh, V. Pralong, V. Caignaert, and B. Raveau, *Journal of Materials Chemistry* **22**, 18043 (2012).
- [77] M. M. Seikh, V. Pralong, V. Caignaert, and B. Raveau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **640**, 1141 (2014).

- [78] V. Cuartero, J. Blasco, G. Subias, J. Garcia, J. A. Rodriguez-Velamazán, and C. Ritter, *Inorg. Chem.* **57**, 3360 (2018).
- [79] Z. Qu, L. Ling, L. Zhang, L. Pi, and Y. Zhang, *Solid State Commun.* **151**, 917 (2011).
- [80] V. Pralong, V. Caignaert, T. Sarkar, O. Lebedev, V. Duffort, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **184**, 2588 (2011).
- [81] Keysight Technologies, *Basics of measuring the dielectric properties of materials* (2015).
- [82] C. P. Herrero, *Solid state commun.* **110**, 243 (1999).
- [83] T. Ohhara, R. Kiyanaagi, K. Oikawa, K. Kaneko, T. Kawasaki, I. Tamura, A. Nakao, T. Hanashima, K. Munakata, T. Moyoshi, T. Kuroda, H. Kimura, T. Sakakura, C.-H. Lee, M. Takahashi, K.-i. Ohshima, T. Kiyotani, Y. Noda, and M. Arai, *J. Appl. Crystallogr.* **49**, 120 (2016).
- [84] *International tables for crystallography, C* (International Union of Crystallography, 2006).
- [85] T. Nakajima, S. Mitsuda, T. Nakamura, H. Ishii, T. Haku, Y. Honma, M. Kosaka, N. Aso, and Y. Uwatoko, *Phys. Rev. B* **83**, 220101 (2011).
- [86] *Ceramics project*, <https://ceramics.s-projects.net/material/every-property/zro2.html>.
- [87] V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy, C. Ritter, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **81**, 094417 (2010).
- [88] J. C. Lashley, R. Stevens, M. K. Crawford, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, Y. Qiu, J. W. Lynn, P. A. Goddard, and R. A. Fisher, *Phys. Rev. B* **78**, 104406 (2008).
- [89] M. Matsuda, J.-H. Chung, S. Park, T. J. Sato, K. Matsuno, H. A. Katori, H. Takagi, K. Kakurai, K. Kamazawa, Y. Tsunoda, I. Kagomiya, C. L. Henley, and S.-H. Lee, *Euro. Phys. Lett.* **82**, 37006 (2008).

-
- [90] A. N. Vasilev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, and J. Tani, *Phys. Rev. B* **59**, 1113 (1999).
- [91] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [92] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [93] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst.* **B41**, 244 (1985).
- [94] O. C. Gagne and F. C. Hawthorne, *Acta Cryst.* **B71**, 562 (2015).
- [95] A. Huq, J. Mitchell, H. Zheng, L. Chapon, P. Radaelli, K. Knight, and P. Stephens, *J. Solid State Chem.* **179**, 1136 (2006).