

論文の内容の要旨

論文題目 CaBaCo₄O₇の磁気相転移とピエゾ電気磁気効果

氏名 近江 毅志

本研究のまとめ

極性磁性体 CaBaCo₄O₇ の磁気相図の解明とピエゾ電気磁気効果に関して研究を行った。以下の二点が得られた結論である。

- CaBaCo₄O₇ の中間温度相を反強磁性相と決定し、反強磁性-フェリ磁性相転移の際に巨大電気分極変化及び急峻な結晶格子の歪みが生じることを明らかにした。
- CaBaCo₄O₇ において一軸応力による反強磁性-フェリ磁性相転移の存在とその転移の際に磁化と電気分極が大きく変化することを明らかにした。CaBaCo₄O₇ 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の 100 倍以上の大きさであった。

序論

圧電効果に代表される非共役な外場によって物性が変化する現象は、小型の高効率電源や省エネルギーデバイスなどの技術開発のための応用が期待され、広い分野で研究の対象とされてきた。このような物性が非共役な外場に応答する現象のことを交差相関応答と呼ぶ。物質の持つ弾性と誘電性の結合といえる圧電効果が Pierre Curie と Jacques Curie により初めて発見された 1880 年[1]はまさしく交差相関応答が技術の発展の中核となる時代の幕開けと言えるだろう。

交差相関応答に関連した研究対象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。これは強誘電性、強磁性、強弾性という三つの強制的秩序の内二つ以上を併せ持つ物質群で、しばしばそれらの性質同士が強く結合し交差相関応答を示す。例えば物質の電気分極の磁場に対する応答及び磁化の電場に対する応答は電気磁気効果と呼ばれる。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て以降[2]、磁気構造と誘電性の関係の整理を通じて電気磁氣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[3]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。

さて近年電気磁気効果を背景とする交差相関応答の発展の一つに物質の弾性を変調させ

電氣的磁氣的性質を制御することが注目を集め始めている。物質の弾性とは格子系の歪みに関する性質であり、歪みは共役な外場である応力によって制御できる。応力による交差相関応答としては電気分極を制御する圧電効果や磁化を変調させる圧磁効果が知られる。応力による磁氣の変調としては他にもスキルミオン相といったトポロジカルな磁氣相の一軸応力による制御などが知られる[5]。

電気磁氣効果を発現する物質に応力を加えると圧電効果と圧磁効果の両方が同時に生じうる。これはピエゾ電気磁氣効果と呼ばれる[5]。ピエゾ電気磁氣効果は研究の対象となって日が浅いが、マルチフェロイック DyFeO_3 [5]などの物質で報告されており、磁化と電気分極が一軸応力に対して線形な変調を示すことが報告されている。これらの物質においては一軸応力によって格子を変形させ磁化や電気分極の発現が許されない対称性から許容される対称性に変化させることで磁化や電気分極を生じさせることをコンセプトとしている。しかしこの機構で現れるピエゾ電気磁氣効果の大きさについて、応力に対する電気分極や磁化の変化割合である圧電効果係数と圧磁効果係数はそれぞれ従来の物質に比べ 1/100 程度であった。

本研究ではピエゾ電気磁氣効果を従来の物質以上に増強することを目標にマルチフェロイック材料の開拓および一軸応力印加装置の作製を行った。応力による物性変化の増強のために応力誘起磁氣相転移とそれに付随する圧電効果に着目した。理由は一般に相転移付近の臨界状態では物性応答が巨大化するためである。応力によって相転移を誘起するために強力な磁氣弾性結合を持ち、磁氣フラストレーションが強くいくつかの相が競合しやすい物質が適すると考えた。そこでそれらの条件を満たし、誘電性と磁性の間に強い結合を持つ $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ というマルチフェロイック物質にスポットライトを当てた。

直方晶の空間群 $Pbn2_1$ に属する極性磁性体 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は c 軸方向に自発電気分極が現れる結晶構造を持つ。磁性イオンである Co は酸素の四面体に囲まれて三角格子 (T) とカゴメ格子(K)を形成し、それらが交互に c 軸方向に積層している。そのため、強い磁氣フラストレーションの存在が示唆されている[6]。 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ は $T_c \approx 60$ K で直方晶の b 軸を容易軸としたフェリ磁性転移を示す。その際軸長も不連続に変化し、強い磁氣弾性結合が期待される[7]。マルチフェロイックという観点で最も特筆すべきは、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ はフェリ磁性相転移に伴ってこれまで報告のある物質で最大の 17 mC/m^2 に達する磁氣秩序由来の電気分極変化を示す点である[8]。この巨大な電気分極変化はフェリ磁性相において交換歪み機構により CoO_4 四面体が変形することで説明される[9]。従来は常磁性-フェリ磁性相転移において巨大な電気分極変化が生じると考えられていた。しかし近年 $T^* \approx 69$ K における物性異常が報告され、 T_c 直上に中間温度相の存在が示唆された[8]。この中間温度相が磁氣秩序相であるか、それ以外の相であるのかの決着は未だについておらず、 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の電気磁氣的特性と相転移の関係は完全には明らかになっていない。

本研究の目的と研究内容

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ことである。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。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、誘電率測定を行いピエゾ電気磁気効果の検出を試みた。

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁気相図

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の測定を系統的に行い、異常が生じる温度と磁場をまとめたのが図 1 に示した磁気相図である。 $T^* \approx 69 \text{ K}$ 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かにした。図 2(a) に中性子散乱実験によって解いた反強磁性相の磁気構造を示す。磁気構造は磁気空間群 $P_{21}112_1$ によって図 2(c) の精度で解くことができた。その特徴として図 2(b) のフェリ磁性相と比較して三角格子上的 Co の磁気モーメントのみが無秩序化していた。ま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。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。

$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ のピエゾ電気磁気効果

図 3 に 62 K での磁化(a) 及び c 軸方向の電気分極変化(b)の応力 σ_{33} 依存性を示す。なお応力 σ_{33} による対称性の低下は応力誘起磁気相転移を生じない限りは起こらない。 $\sigma_{33} = 0$ 下での常磁性相 (80 K)、反強磁性相 (62 K)、フェリ磁性相 (50 K) で応力を印加し比較を行った。80 K や 50 K では磁化と電気分極は応力に対し線形に変化し、線形な圧電効果と圧磁効果が同時に生じた。それらと比較して 62 K では磁化と電気分極が共に応力に対し非線形に変化し、ヒステリシスを示した。62 K で磁化は $\sigma_{33} = 0$ の $0.05 \mu_B/\text{f. u.}$ から $\sigma_{33} = 250 \text{ MPa}$ では $0.6 \mu_B/\text{f. u.}$ まで増加している。また反強磁性-フェリ磁性転移のエネルギー変化 ΔU_m と弾性的エネルギー

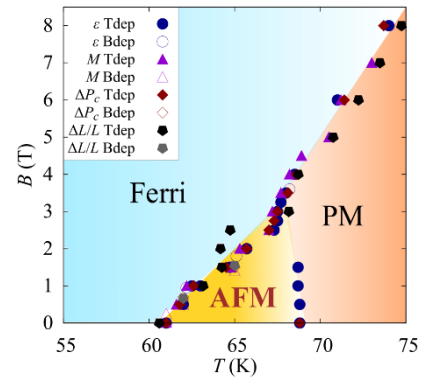


図 1: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の磁場 $B \parallel b$ における磁気相図。Ferri, AFM, PM はそれぞれフェリ磁性相、反強磁性相、常磁性相を示す。

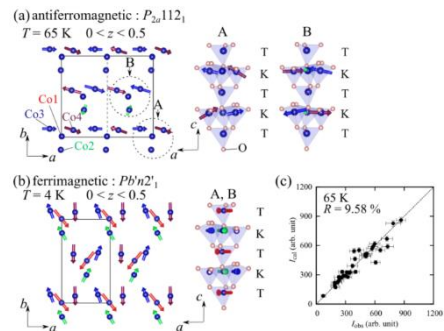


図 2: (a) 反強磁性相の磁気構造、(b) フェリ磁性相の磁気構造 [6] (c) 反強磁性相 (65 K) における中性子磁気散乱の観測強度と計算強度の比較。

ギ一変化 ΔU_ϵ をそれぞれ計算すると $\Delta U_m \approx -1.74 \times 10^{-5}$ eV/f. u., $\Delta U_\epsilon \approx -1.59 \times 10^{-5}$ eV/f. u. と、よい一致を示した。これらの結果は応力により反強磁性からフェリ磁性に一次転移することを示唆する。次に piezo 電気磁気効果の大きさについて議論する。電気分極は磁気転移に伴って 4 mC/m^2 だけ変化した。一次相転移の過渡状態といえる 30 MPa から 100 MPa で計算した圧電効果係数 (d_e) と圧磁効果係数 (d_m) はそれぞれ、 $d_e = 31.6 \text{ pC/N}$, $d_m = 0.2 \text{ Am/N}$ となった。他のマルチフェロイック物質 DyFeO_3 [6] ($d_e = 0.61 \text{ pC/N}$, $d_m = 0.004 \text{ Am/N}$) と比べると d_e , d_m とともに 100 倍程度であった。これらの結果より応力による対称性の低下でなく、磁気相転移を誘起することで大きな piezo 電気磁気効果を発現させることに成功した。

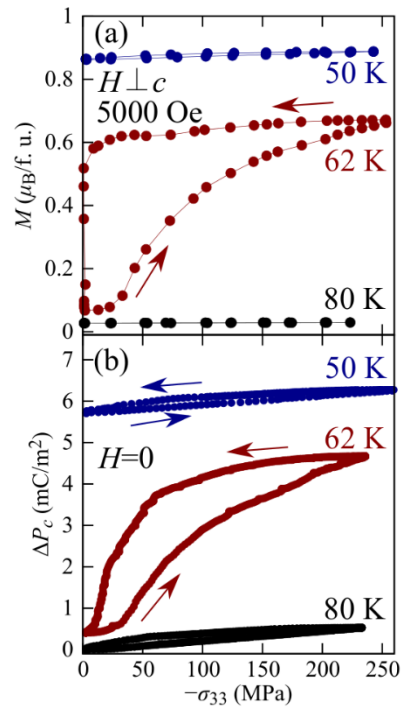


図 3: (a) 磁場 $B \perp c$, 5000 Oe における磁化と (b) $B=0$ での電気分極変化の σ_{33} 依存性。電気分極は ($T=80 \text{ K}$, $B=0$, $\sigma_{33}=0$) を原点とした。

- [1] P. Curie *et al.*, Bulletin de la Socit minralogique de France **3** (1880).
- [2] T. Kimura *et al.*, Nature(London) **426**, 55 (2003).
- [3] Y. Tokura *et al.*, Rep. Prog. Phys. **77**, 076501 (2014).
- [4] Y. Nii *et al.*, Nat. Commun. **6**, 1 (2015).
- [5] T. Nakajima *et al.*, Phys. Rev. Lett. **115**, 197205 (2015).
- [6] V. Caignaert *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 094417 (2010).
- [7] V. Cuartero *et al.*, Inorg. Chem. **57**, 3360 (2018).
- [8] V. Caignaert *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 174403 (2013).
- [9] R. S. Fishman *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 024423 (2017).