

令和3年度 博士学位論文

常磁性電気磁気効果の新規増強手法の開拓と
微視的機構の解明

東北大学大学院工学研究科
応用物理学専攻 淡路研究室

大月 保直

令和4年1月

Development of the New Method to Enhance the Magnetoelectric Effect in Paramagnetic Compounds

Introduction: In usual, the magnetization and electric polarization are controlled by the magnetic and electric fields, respectively, and the strain is controlled by the stress. However, if coupling between these physical properties exists in a material, cross-correlated phenomenon can appear. For instance, when the strain and the electric polarization couple each other in a non-centrosymmetric material, the strain is induced by the electric field due to the piezoelectric effect. The cross-correlated phenomena have attracted much interests because they are useful for novel types of device application. Especially, the magnetoelectric (ME) effect, in which the magnetic field induces the electric polarization and the electric field induces the magnetization, is applicable for the low energy consuming and fast respondable spintronics device using the change in the magnetization by electric fields without electric currents.

The linear ME effect, in which the magnetization and the electric polarization are induced linearly by the electric and the magnetic fields, respectively, is known to occur in materials with spontaneously broken time-reversal and space-inversion symmetries. Therefore, the ME multiferroic materials, in which the ferroelectricity and the magnetic order coexist, have been the main target of the research of the ME effect. Although the ME effect in a multiferroic compound is expected to be applicable to ME devices, a multiferroic compound has a serious disadvantage that its ME effect disappears when the magnetic order disappears above the ordering temperature. The second order ME effect, caused by applying the magnetic field on a piezoelectric paramagnetic compound, overcomes this disadvantage because the ME effect occurs in the paramagnetic state without the magnetic order. However, the maximum electric polarization of $\sim 18 \mu\text{C}/\text{m}^2$ by the second order ME effect in the transition metal complex $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, which is the first material showing the second order ME effect [1], is small. To apply the second order ME effect to ME devices, it is important to find the novel mechanism to induce large ME effect. Furthermore, the phenomenological understanding of the second order ME effect, which is important from the point of view of fundamental physics, has not been obtained yet. To induce the large ME effect, we consider that usage of atomic displacements by the magnetic field is more advantageous than the hybridization of the p and d orbitals, which is the origin of the ME effect in $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. In this research, we propose a new method to enhance the second order ME effect by utilizing the Jahn–Teller (JT) effect in the transition metal complex $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ ($\text{H}_3\text{taa} = \text{tris}(1\text{-}(2\text{-azoly})\text{-}2\text{-azabuten-}4\text{-yl})\text{amine}$), which generates large electric dipole in its molecule by atomic displacements. In addition, we clarify that the cluster magnetic quadrupole, induced by the magnetic field, can be regarded as the origin of the second order ME effect in $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$.

Development of the new method to enhance the second order ME effect by the Jahn-Teller effect: The $3d^4$ transition metal complex $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ shows the spin-crossover transition between the low-spin (LS) and the high-spin (HS) states [2]. In the HS state, the JT instability is arisen because the two-fold degenerated d_y orbitals under the trigonal symmetry of $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ molecule are occupied by one electron. The JT distortion in $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ molecule generates large electric dipole. Because the JT distortion in the molecule has three

equal directions, the JT distortion and the electric dipole are disordered [3]. Our previous research has clarified the coupling between the spin and the JT distortion with the electric dipole through the spin-orbit interaction, resulting in the reorientation of the electric dipole by the magnetic field. In addition, because [Mn^{III}(taa)] crystal belongs to the piezoelectric point group $\bar{4}3m$, [Mn^{III}(taa)] is expected to show the second order ME effect. In this research, the induction of the large electric polarization owing to the second order ME effect, reaching to $\sim 100 \mu\text{C}/\text{m}^2$, is achieved by using the reorientation of the JT distortion by the magnetic field.

The occurrence of the ME effect by the magnetic field-induced magnetic quadrupole: The second order ME effect in a material, belonging to the $\bar{4}3m$ point group, can be expressed by a symmetric and non-diagonal ME tensor, of which tensor components are in proportion to the magnetic field. This ME tensor has the same form with that of the q_{xy} type magnetic quadrupole, which is the one of the representatives of odd parity cluster magnetic multipole moments to cause the linear ME effect [4]. Therefore, the second order ME effect in [Mn^{III}(taa)] is considered to originate from the field-induced magnetic quadrupole. In this research, the existence of the field-induced magnetic quadrupole is verified experimentally by observing the anisotropic behaviors of the magnetization, induced by the ME effect under external electric and magnetic fields. Our microscopic calculation considering the alignment of the JT distortion by the magnetic and electric fields under the influence of the spin-orbit interaction successfully explained the both electric polarization and the magnetization induced by the second order ME effect in [Mn^{III}(taa)].

References

- [1] S. L. Hou and N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **138**, A 1218 (1965).
- [2] P. G. Sim and E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 241 (1981).
- [3] M. Nakano, G. Matsubayashi and T. Matsuo, *Adv. Quantum Chem.* **44**, 617 (2003).
- [4] K. Kimura, P. Babkevich, M. Sera, M. Toyoda, K. Yamauchi, G.S. Tucker, J. Martius, T. Fennell, P. Manuel, D.D. Khalyavin, R.D. Johnson, T. Nakano, Y. Nozue, H.M. Rønnow and T. Kimura, *Nat. Commun.* **7**, 13039 (2016).

目次

第1章 研究背景

| | |
|------------------------|----|
| 1.1 非共役な外場を用いた交差相関物性制御 | 2 |
| 1.2 電気磁気効果とマルチフェロイクス | 4 |
| 1.3 常磁性体における二次の電気磁気効果 | 23 |
| 1.4 研究目的 | 44 |

第2章 Jahn-Teller 効果を用いた電気磁気効果の新規増幅手法実現

| | |
|---|-----|
| 2.1 遷移金属錯体[Mn ^{III} (taa)] | 48 |
| 2.1.1 [Mn ^{III} (taa)]における Spin-crossover と動的 Jahn-Teller 効果 | 48 |
| 2.1.2 [Mn ^{III} (taa)]における動的 Jahn-Teller 歪の磁場配向 | 61 |
| 2.1.3 [Mn ^{III} (taa)]における二次の電気磁気効果 | 79 |
| 2.1.4 研究目的 | 84 |
| 2.2 実験方法 | 85 |
| 2.3 実験結果および考察 | 91 |
| 2.3.1 磁場中電気分極の磁場・温度・角度依存性 | 91 |
| 2.3.2 結晶対称性と磁気点群からの考察 | 95 |
| 2.3.3 動的 Jahn-Teller 歪の磁場配向による電気分極のモデル解析 | 97 |
| 2.4 小括 | 113 |

第3章 磁場誘起磁気四極子による常磁性電気磁気効果発現の実証

| | |
|--|-----|
| 3.1 二次の電気磁気効果と磁場誘起磁気四極子の関係 | 116 |
| 3.1.1 磁場誘起磁気四極子であらわされる二次の電気磁気効果 | 116 |
| 3.1.2 研究目的 | 121 |
| 3.2 実験方法 | 122 |
| 3.3 実験結果および考察 | 132 |
| 3.3.1 磁場中電場誘起磁化の磁場・温度・電場依存性および異方性 | 132 |
| 3.3.2 動的 Jahn-Teller 歪の磁場配向による電場誘起磁化のモデル解析 | 134 |
| 3.3.3 磁場誘起磁気トロイダルモーメントによる二次の電気磁気効果 | 147 |
| 3.4 小括 | 148 |

第4章 総括

| | |
|------|-----|
| 参考文献 | 155 |
|------|-----|

| | |
|-------------------------------|-----|
| Appendix 電場誘起磁化測定セル設計図 | 159 |
| 研究業績 | 163 |
| 謝辞 | 167 |

第 1 章

研究背景

1.1 非共役な外場を用いた交差相関物性制御

一般に、物質における磁化 M 、電気分極 P 、歪み ΔL などの物理量は、それぞれ共役な外場である磁場 H 、電場 E 、応力 σ によって制御される。しかし、例えば歪みと磁化、磁化と電気分極などの物理量間に結合がある場合、この結合を介して非共役な外場による物理量の制御が可能になる。例えば、応力で電気分極が発生する圧電効果や、磁場で電気抵抗が変化する磁気抵抗効果などがある。このような現象は交差相関物性と呼ばれ、古くから基礎物理、応用物理の両視点で注目を集めてきた。代表的な交差相関物性として Fig. 1.1 に示すような圧電効果や磁歪、磁気キャパシタンス効果などが知られている。これらの交差相関物性は非共役な外場により巨大な応答を引き出せるため、信号の変換や消費エネルギーの高効率化が可能であり、現代社会の様々な技術の基盤となっている。例えば、圧電効果は電場により機械応答を誘起できるため、電気信号を高効率に機械応答へ変換する音響素子の材料として利用されている。焦電効果やゼーベック効果などの熱電変換効果は現代社会が必要とするエネルギーコスト削減、未来社会に向けたカーボンゼロの取り組みなど、環境・エネルギー問題に重要な役割を果たす。磁気抵抗効果などは HDD に代表される磁気メモリの中核となる現象として利用され、現在のスピントロニクス基礎となっている。これら以外にも、交差相関物性を示す物質の機能性材料としての可能性は数え上げると限りがない。

新しい電子デバイス分野の開拓など、これまでになかった新たな技術を実現する応用物理的な観点から、材料科学の分野でも交差相関物性は現在も盛んに研究されている。また、これらの交差相関物性は、複数の分野にまたがる物性であるため、異なる学術分野の融合や新学術領域の開拓を起こす現象として、現在最も注目を集める研究の一つとなっている。数ある交差相関物性の中でも、電場により電流を伴わずに磁氣的性質を制御できる電気磁気効果は省電力かつ高速なスピントロニクス材料を実現する現象として大きな注目を集めている。本研究では広い温度範囲で安定に動作する電気磁気材料の基礎として、常磁性体における二次の電気磁気効果に着目しその効果の増幅と現象論的な理解を目指した。

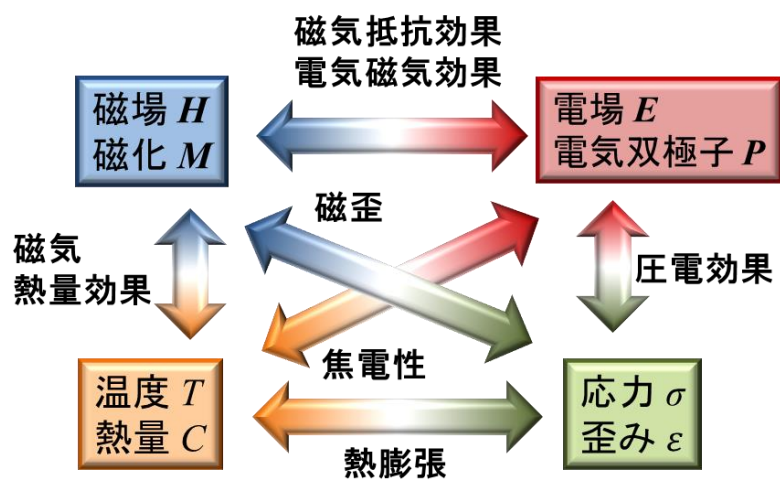


Figure 1.1 非共役な物理量と外場との相互作用による交差相関物性。

1.2 電気磁気効果とマルチフェロイクス

交差相関物性の中でも、電気磁気(ME)効果が近年大きな注目を集めている。ME効果とは、Fig. 1.2に示すような磁場 H による電気分極 P と電場 E による磁化 M の誘起を指す。大きなME効果を示す材料は、微弱な磁場による巨大な電気信号の誘起を応用した高感度の磁気センサや、電流を伴わない静電場による磁気記録が可能な超低消費電力不揮発メモリを実現するものとして、精力的に研究されている。

ME効果は歴史的には、「物質への静電場印加によって電流を伴わずに磁化を誘起する効果は存在するか」というP. Curieによる問題提起に端を発する [1-1]。その後、L.D. Landau と E. Lifshitz により、磁気点群の観点からME効果の発現は可能である、という理論予想がなされ、I.E. Dzyaloshinskii が Cr_2O_3 を候補物質として提示した。1960年、D.N. Astrovによって、 Cr_2O_3 において印加磁場に比例して電気分極があらわれる一次のME効果(線形ME効果)が実際に観測された [1-2]。線形ME効果による電気分極 P と磁化 M はMEテンソル $\tilde{\alpha}$ と磁場 H 、電場 E を用いて以下の(1-1)式であらわされる。

$$P = \tilde{\alpha}H, \quad M = \tilde{\alpha}'E \quad (1-1)$$

しかし、 Cr_2O_3 におけるME効果は非常に小さかったため、研究分野としての大きな広がりを見せなかった。最近になり、(反)強磁性、(反)強誘電性、強弾性のうち、複数の強的秩序を併せ持つマルチフェロイック物質における巨大なME効果が報告されたことでME効果の新規機能性材料への期待が高まり、注目が集まるようになった。

線形ME効果を表す(1-1)式を対称性の観点でみてみると、電気分極 P は空間反転操作に対して奇、磁化 M はおよび時間反転操作に対して奇であり、それぞれの操作によって

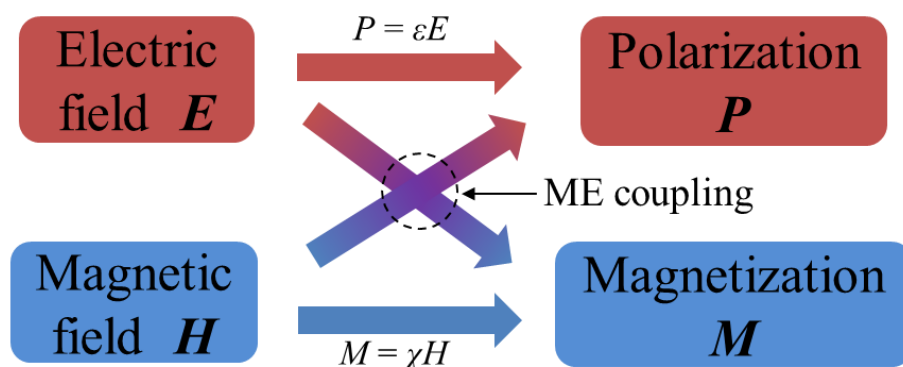


Figure 1.2. ME効果における電気と磁気の交差相関。ME結合により電場 E で磁化 M が、磁場 H で電気分極 P が誘起される。

符号が反転する。一方で、 \mathbf{M} に結びつく電場 \mathbf{E} は空間反転操作に対して奇、磁化 \mathbf{P} に結びつく磁場 \mathbf{H} は時間反転操作に対して奇であるため、ME テンソル $\tilde{\alpha}$ はそれぞれの対称性によって符号反転しなければならない。このため、有限な $\tilde{\alpha}$ を持って線形 ME 効果を発現する物質では空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れている必要がある。

線形 ME 効果はこれら2つの対称性を同時に破る奇パリティ磁気多極子構造がその微視的な起源として働くことが提案されている。Fig. 1.3 に線形 ME 効果の微視的起源として考えられる3種類の磁気多極子を示す [1-3]。Fig. 1.3 (a) の磁気単極子は単一の磁荷を持つ物理量である。古典電磁気学からは磁場の湧き出しが存在しないことなどから磁気単極子の存在は否定されているが、Fig. 1.3 (a) のように空間に存在する磁気双極子を連続体近似することで、あたかも $\text{div}\mathbf{M} \neq 0$ のように見える部分を磁気単極子として扱うことができる [1-3]。Fig. 1.3 (a) の磁気単極子に時間反転操作を行うと、スピンの位置が入れ替わり単極子の極性が反転するため、時間反転対称性は破れている。空間反転操作を行うと、スピンの位置が入れ替わり単極子の極性が反転するため、空間反転対称性は破れている。磁気単極子は符号と大きさしか持たないためスカラーで表示され、ME テンソルは対角成分のみを持つ。磁気トロイダルモーメントはスピンの位置が円環状に連なった配置に

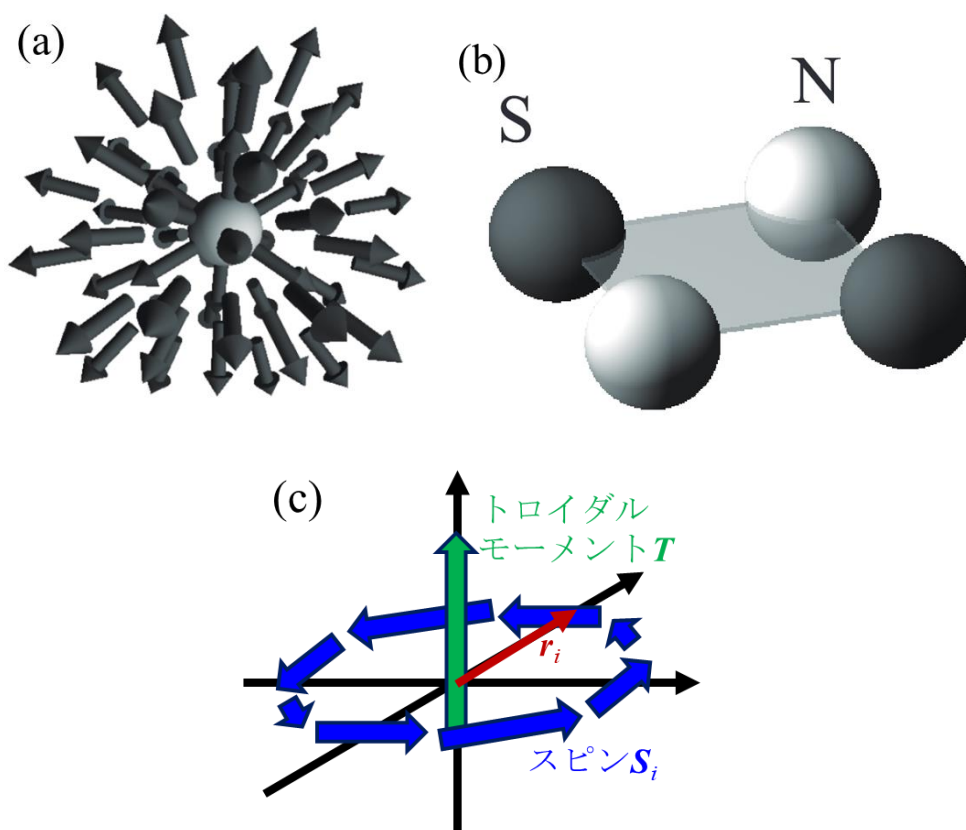


Figure 1.3. (a) 磁気単極子 [1-3]。(b) 磁気四極子 [1-3]。(c) 磁気トロイダルモーメント。

第1章 研究背景

よってあらわされる。トロイダルモーメント \mathbf{T} の定義は以下の(1-2)式であらわされる。 \mathbf{r}_i はトロイダルモーメントの中心点とトロイダルモーメントを形成するスピン \mathbf{S}_i の間を結ぶ方向ベクトルである。

$$\mathbf{T} \propto \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{S}_i \quad (1-2)$$

Fig. 1.3 (c)のトロイダルモーメントに空間反転操作を行った場合、磁気単極子と同様にスピンの向きが反転し、トロイダルモーメント \mathbf{T} も反転するため、やはり空間反転対称性は破れている。Fig. 1.4 (a)に磁気トロイダルモーメント \mathbf{T} に磁場 \mathbf{H} を印加した時の、 \mathbf{H} と電気分極 \mathbf{P} の関係を示す。 \mathbf{T} に垂直に \mathbf{H} を印加した時 $\mathbf{H} \times \mathbf{T}$ の方向に \mathbf{P} が現れる。

$$\mathbf{P} = \mathbf{H} \times \mathbf{T} \quad (1-3)$$

トロイダルモーメントに起因したME効果の直感的な説明を Fig. 1.4 (b), (c)に示す [1-3]。スピンの円環状につながったトロイダルモーメントを、スピンの向きを中心軸とした

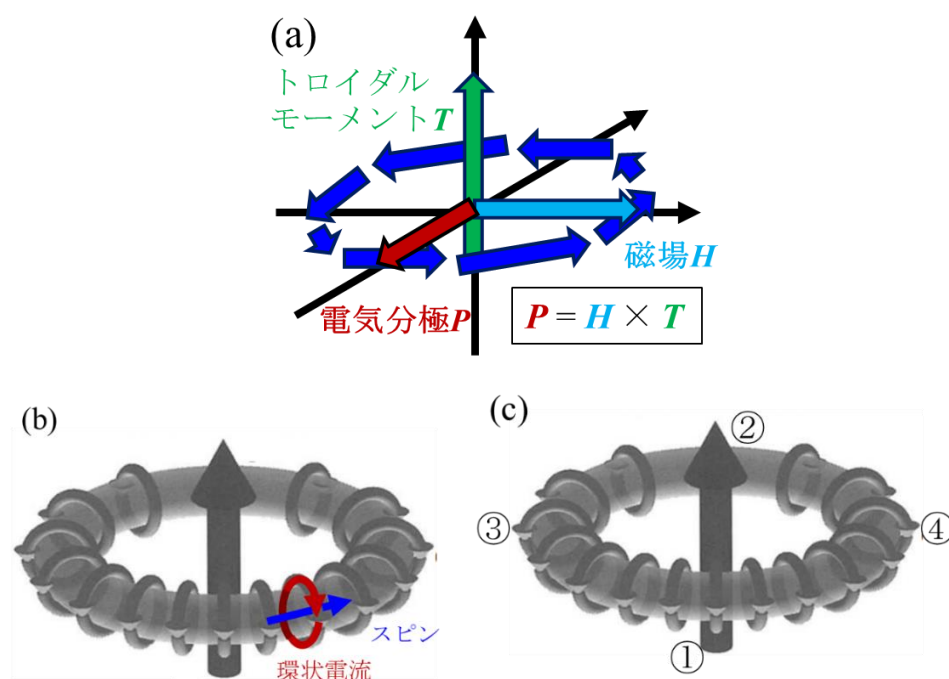


Figure 1.4. (a) 磁気トロイダルモーメント \mathbf{T} における磁場 \mathbf{H} と誘起される電気分極 \mathbf{P} の関係。電気分極は $\mathbf{P} = \mathbf{H} \times \mathbf{T}$ の向きに現れる。(b) (c) 円環状スピンをトーラス配置の環状電流で置き換えた図 [1-3]。③から④の方向に磁場を印加すると、電荷が偏り②から①の方向の電気分極が誘起される。

円環電流がトーラス状に配置された状態と置き換えて考える。Fig. 1.4 (c)の③から④の方向に磁場を印加すると、環状電流の①と②の部分が生み出す磁場と印加磁場はそれぞれ平行と反平行になるため、エネルギーは①では下がり②で上がる。これにより①、②の環状電流はそれぞれ増大、減少する。電流は電流に垂直な面を単位時間あたりに通過する電荷量であらわされるため、環状電流の増減は電荷量の増減に等しい。結果として①と②に電荷の偏りがあらわれ、②から①の方向に電気分極が生じる。一方、磁気四極子は N 極と S 極の磁荷を 2 つずつ持つ磁氣的な構造を持つ。磁気多極子 M_{pq} は定数 C_1 、磁気双極子 $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$ と原子座標 $\mathbf{R} = (x, y, z)$ 、球面調和関数 $Y_{p,q}$ を用いて $M_{pq} = C_1 \mathbf{m} \cdot \nabla (|\mathbf{R}|^p Y_{p,q})$ と定義され、 $p = 0, 1, 2$ は順に磁気単極子、磁気双極子、磁気四極子をあらわす。このため、磁気四極子の対称性は球面調和関数 $Y_{2,m}$ と対応しており、 $Y_{2,\pm m}$ を足し合わせて実関数表示した $q_{xy}, q_{yz}, q_{zx}, q_{x^2-y^2}, q_{z^2}$ の 5 つの成分を持つことになる。例えば xy 型の磁気四極子 q_{xy} は(1-4)式であらわされる ME テンソル $\tilde{\alpha}$ で ME 効果を示す。

$$\tilde{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \alpha_{xy} & 0 \\ \alpha_{yx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1-4)$$

これらのように、磁気多極子が微視的起源となった線形 ME 効果が考えられる。磁気秩序によって磁気多極子が生じることで考えられる線形 ME 効果のほかに、磁気秩序に伴って自発電気分極が生じる磁気強誘電状態で起こる ME 効果も存在する。磁気強誘電によって(反)強磁性と強誘電の複数の秩序が生じるため、系はマルチフェロイックな状態となる。磁気強誘電の微視的起源には、以下で述べるスピнкаレント機構と交換歪機構、 $p-d$ hybridization 機構の 3 つが考えられる [1-4 – 1-6]。

磁気強誘電を示す代表的な例は TbMnO_3 でありその磁気強誘電はスピнкаレント機構に起因する。2005 年に桂, 永長, Balatsky によって提唱されたスピнкаレント機構は、隣り合うスピンの互いに傾いて整列する場合に発生する微視的な電気分極を説明している [1-5]。Fig. 1.5 に示すような二つの遷移金属イオン \mathbf{M} の間に陰イオン \mathbf{X} が存在する原子系を考える。このような原子系では、遷移金属が持つスピンを $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ 、遷移金属イオン同士を結ぶ方向ベクトルを \mathbf{e}_{ij} とすると、この金属イオン間のボンド上には以下の(1-5)式であらわされる局所的な電気分極 \mathbf{p}_{ij} が誘起される。

$$\mathbf{p}_{ij} = A \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (1-5)$$

A はスピン軌道相互作用と電子の飛び移り積分に依存した定数である。隣り合うスピン同士の外積を示す物理量 $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ はベクトルスピнкаイラリティと呼ばれる。隣り合う

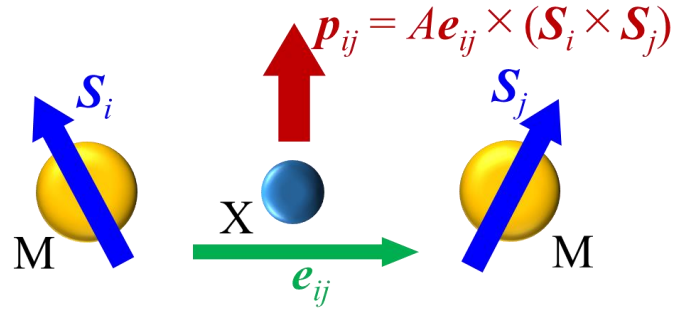


Figure 1.5. 二つの遷移金属イオン M に陰イオン X が挟まれた原子系。二つの M イオンはそれぞれスピン S_i , S_j を持っており, e_{ij} は M イオン同士を結ぶ方向の単位ベクトルである。スピントラント機構により電気双極子 $p_{ij} = A e_{ij} \times (S_i \times S_j)$ がボンド上に誘起される。

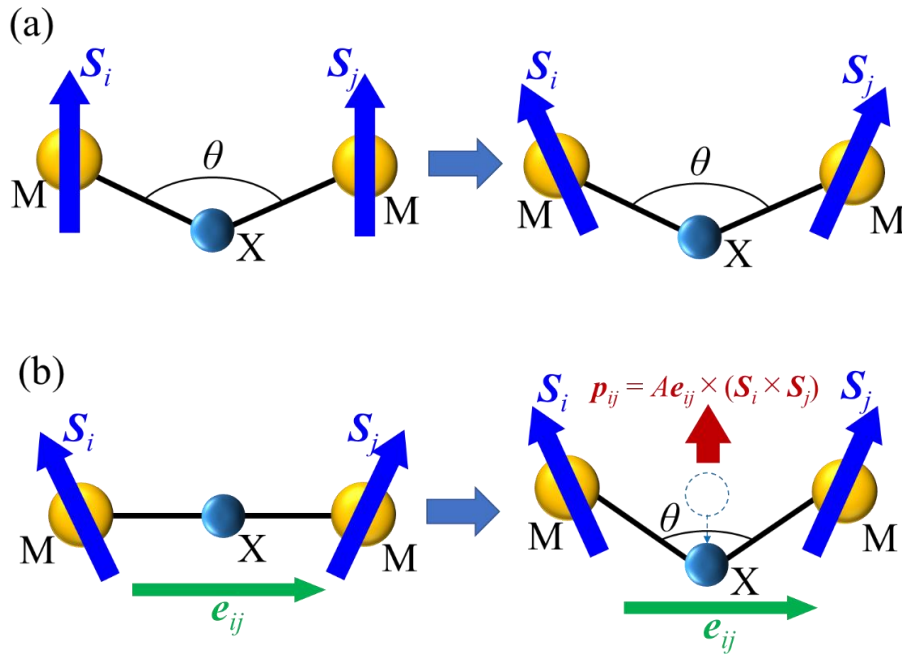


Figure 1.6. (a) DM 相互作用によりスピン同士が傾く様子。(b) 逆 DM 相互作用によって傾いたスピン同士が結合角 θ を有限にする様子。陰イオン X の原子変位により図の上向きに電気双極子が誘起される。

スピン同士が互いに傾くと $S_i \times S_j$ は有限になり, (1-5)式の電気分極も有限となる。この式は Dzyaloshinskii と守谷によって提案された反対称交換相互作用(Dzyaloshinskii–Moriya 相互作用, DM 相互作用)の逆効果として直感的に理解できる。Fig. 1.5 の原子系では, DM 相互作用のハミルトニアン \mathcal{H}_{DM} が以下の(1-6)式で考えられる。

$$\mathcal{H}_{\text{DM}} = \mathbf{D}(\theta) \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (1-6)$$

$\mathbf{D}(\theta)$ はDMベクトルと呼ばれ、エネルギーの次元を持った定ベクトルである。Fig. 1.6 (a)に示すようなM-Xの結合角 θ が有限な原子系でDMベクトルは有限となり、スピン同士の間隔を大きくすることによって \mathcal{H}_{DM} のエネルギー利得を稼ぎ、系を安定化をする。これに対し逆DM相互作用では、Fig. 1.6 (b)のように、もともと互いに傾いたスピンをもつ2つのMイオンと中間のXイオンが一本の直線で結ばれる場合に、結合角 θ を有限にすることで \mathcal{H}_{DM} のエネルギー利得を得る。この時のXの原子変位により系の電荷分布に偏りが生じて電気分極が発生する。桂らによるスピнкаレント機構はp軌道とd軌道の混成に由来した電荷分布の偏りがスピン軌道相互作用によって変調されて発生する電気分極を摂動計算から導出したが、現象論的な逆DM相互作用と共通して電気分極は(1-6)式であらわされる。TbMnO₃では、 $T_N = 27$ K以下におけるサイクロイド型らせん磁気構造により隣り合ったスピン同士のベクトルスピнкаイラリティが有限になる。これにより磁気秩序に伴う磁気強誘電が発生する。TbMnO₃は室温において斜方晶型に歪んだペロブスカイト構造を持ち、空間群Pbmnに属する。 $T_N = 41$ Kにおいて波数 k_s が非整合な $\mathbf{q} = (0, k_s, 1)$ ($k_s \sim 0.295$)の正弦波型反強磁性秩序を示し、 $T_N = 27$ Kで $k_s = 0.28$ のサイクロイド型らせん磁気相へ転移する。Fig. 1.7にサイクロイド型らせん磁気構造を示す。このサイクロイド型らせん磁気秩序によりFig. 1.6 (b)のような隣り合うスピンが傾いた状態が実現され、スピнкаレント機構による電気分極が生じる。このため、TbMnO₃は $T_N = 27$ K以下でME効果を示す。Fig. 1.8にTbMnO₃の誘電率および電気分極の温度依存性、磁化および電気分極の磁場依存性を示す [1-7]。Fig. 1.8 (a)に示したc軸方向の誘電率は、 $T_N = 27$ Kにおいて強誘電秩序を示す鋭いピークを持つ。このことから、Fig. 1.8 (b)に示すように、 $T_N = 27$ Kより低温でc軸方向の電気分極が発生することがわかる。

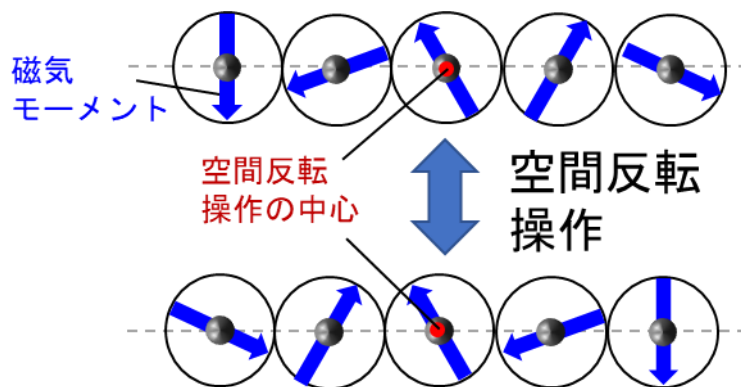


Figure 1.7. サイクロイド型らせん磁気構造の模式図。磁気秩序によって時間反転対称性が破れている。空間反転操作によって時計回りの構造が反時計回りに変わっており、空間反転対称性も破れている。

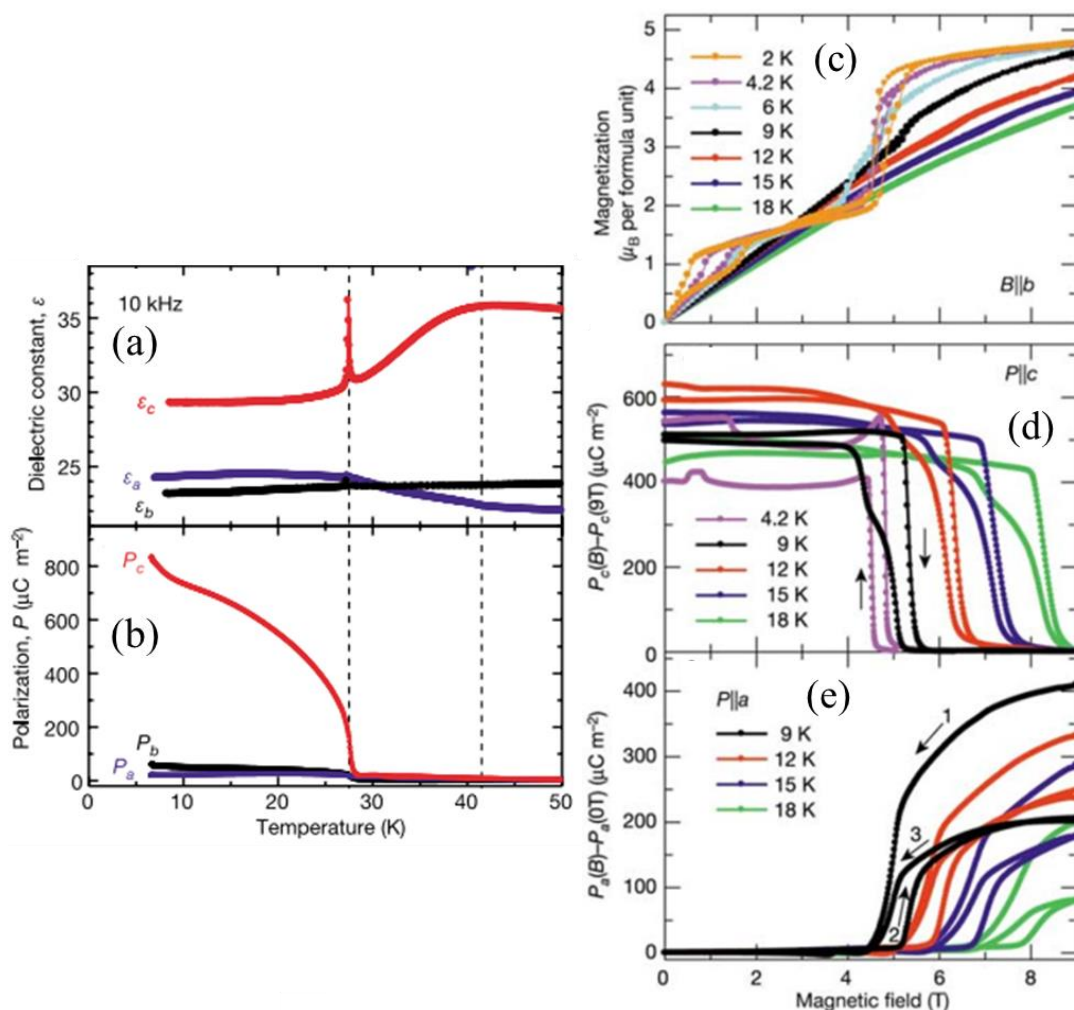


Figure 1.8. TbMnO_3 における (a) 誘電率と (b) 電気分極の温度依存性 [1-11]。 (a) c 軸方向の誘電率は $T_N = 27 \text{ K}$ で強誘電転移を示す鋭いピークを示す。(c) 磁化 M と (d), (e) 電気分極 $P_c \parallel c$, $P_a \parallel a$ の磁場依存性 ($H \parallel M \parallel b$) [1-7]。磁化 M は $\mu_0 H \sim 5 \text{ T}$ でメタ磁性転移を示す。メタ磁性転移に伴って P_c は消失し, P_a が誘起される。

b 軸方向に磁場を印加すると, Fig. 1.8 (c)に示すようなメタ磁性転移が観測される。Fig. 1.8 (c)(d)から, このメタ磁性転移に伴って c 軸方向の電気分極が消失し, a 軸方向に電気分極が発生する。このことは, 電気分極が c 軸方向から a 軸方向へ回転したことを示す。このように, TbMnO_3 はサイクロイド型らせん磁気秩序によりスピнкаレント機構に起因した磁気強誘電を示し, 電気分極の 90° 回転を伴う ME 効果を生ずる。

TbMnO_3 は圧力の印加により磁気強誘電の発現機構がスピнкаレント機構から交換歪み機構に移り変わることも知られている。磁気強誘電の微視的機構の中でも, この交換歪み機構は特に大きな電気分極を示す。交換歪み機構は 2 つの金属イオン M 間の陰イオン

X を介した超交換相互作用に関する Goodenough–Kanamori(GK)則に関連した機構である。この GK 則によると、2つの金属イオン M が持つスピン S_i , S_j に陰イオン X を介して働く超交換相互作用 $JS_i \cdot S_j$ の定数 J の符号は M_i , M_j の d 電子スピンの状態と M_i -X- M_j の結合角 θ に依存すし、結合角が $\theta = 180^\circ$ と 90° の場合で J の符号が反転する。従って GK 則の逆効果を考えた場合、隣り合うスピンの平行、反平行に応じて結合角 θ が変化することが考えられる。Fig. 1.9 に示すような $\theta = 180^\circ$ で反強磁性相互作用が働く場合を考えると、隣り合うスピンが反強磁性的な配置を持つとき $\theta = 180^\circ$ に、強磁性的なスピン配置では $\theta = 90^\circ$ に近づくようそれぞれ結合角が変化する。このように陰イオンが原子変位を起こすことによって原子系には局所的な電気分極が発生する。例えば, Fig. 1.10 (a)

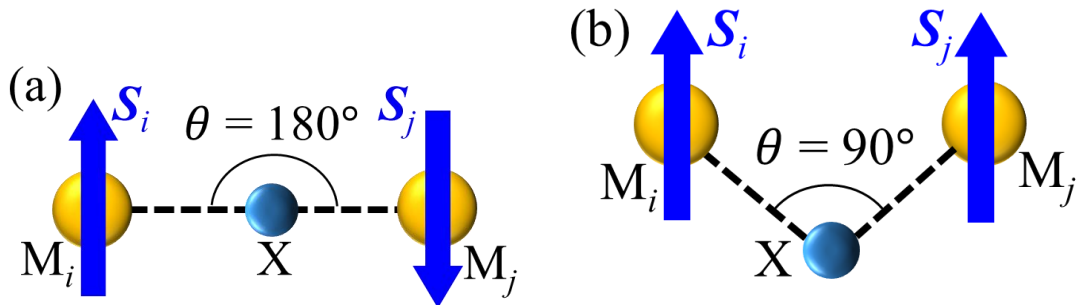


Figure 1.9. 2つの金属 M と陰イオン X による原子系で Goodenough–Kanamori(GK)則を適用した場合のボンド角 θ と金属イオンのスピンがとる Ferro, Antiferro の関係。(a) $\theta = 180^\circ$ では 2つのスピン間の相互作用は Antiferro 的になる。(b) $\theta = 90^\circ$ では Ferro 的となる。

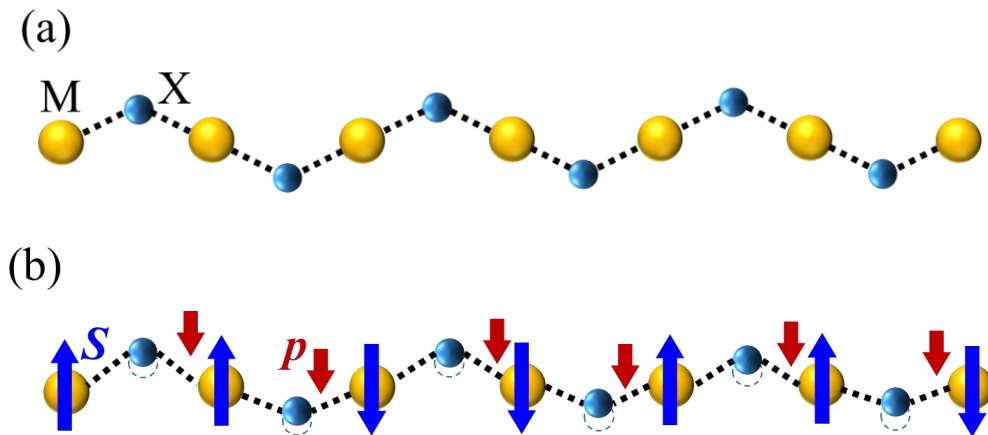


Figure 1.10. (a) M–X–M 原子系がジグザグに連なった格子系。(b) M のスピンの up, up, down, down と並ぶ場合。点線の円は常磁性状態での原子座標をあらわす。磁気秩序によってすべての陰イオンが上方に変位し電気分極 p が下向きに発生するため、系全体に電気分極が発生している。

第1章 研究背景

に示すような M_i-X-M_j がジグザグに並んだ格子系を考える。Fig. 1.10 (b)のようにスピ
ンが左から up, up, down, down の順で4個周期の反強磁性秩序が生じた場合、交換歪み
による電気分極が格子全体に生じる。磁性イオンがすべて同種な場合、GK 則に従って、
隣り合うスピンの強磁性的な部分では結合角 θ が小さくなるように、反強磁性的な部分
では結合角 θ が大きくなるように陰イオン X が変位する。Fig. 1.10 (b)のようなスピ
ン配列ではこれらの変位が同じ方向であるため、格子全体に電気分極が発生する。特にこの
ような up, up, down, down という反強磁性配列は斜方晶 $RMnO_3$ (R : 希土類元素)におけ
る E -type 反強磁性構造で実現されている [1-8]。 $RMnO_3$ は R の種類によってさまざまな
スピン配列の磁性秩序を示し、 $TbMnO_3$ は上で述べたサイクロイド型らせん磁気秩序を
示す。 $RMnO_3$ は Fig. 1.11 に示すような、空間群 $Pbmn$ の歪んだペロフスカイト構造を持
っている [1-9]。 MnO_6 八面体互いの頂点を共有することで三次元的なネットワークを組
んでおり、その隙間を埋めるように希土類イオンが配置されている。しかし、希土類イ
オンがその隙間を埋めるのに十分なイオン半径を持たないことから、このような歪ん
だ三次元ネットワークとなる。このため、希土類イオンを変えることにより構造の歪み
方も変わり、 $Mn-O-Mn$ ボンドの角度が変化する。Fig. 1.12 に $RMnO_3$ における $Mn-O-Mn$
ボンド角 ϕ に対する磁気相図を示す [1-10]。ランタノイド収縮に従って希土類のイオン
半径が小さくなると、ペロフスカイト構造がより歪み、ボンド角 ϕ が小さくなる。 ab 面
内の最近接 Mn 同士で強磁性的な相互作用 J_1 、第二近接 Mn 同士で反強磁性的な相互作用

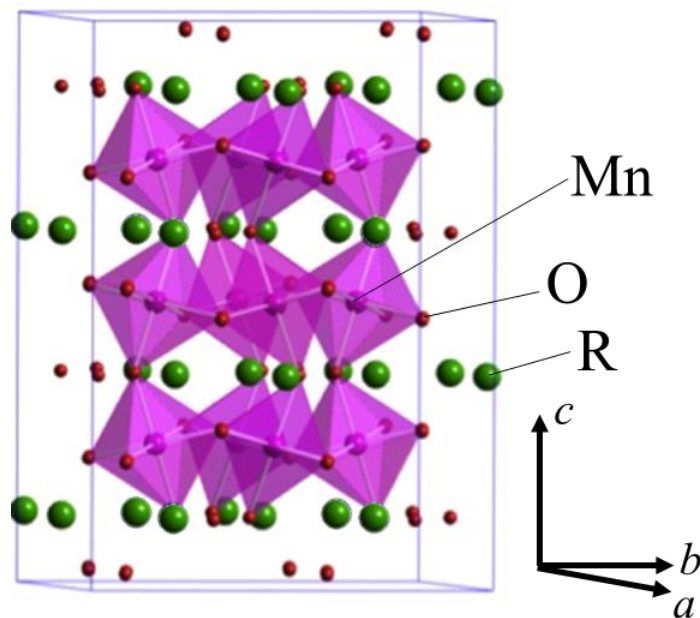


Figure 1.11. $RMnO_3$ (R : 希土類)における歪んだペロフスカイト構造 [1-9]。互いに頂点共有した MnO_6 八面体による三次元ネットワークの隙間を希土類イオン R が埋めている。

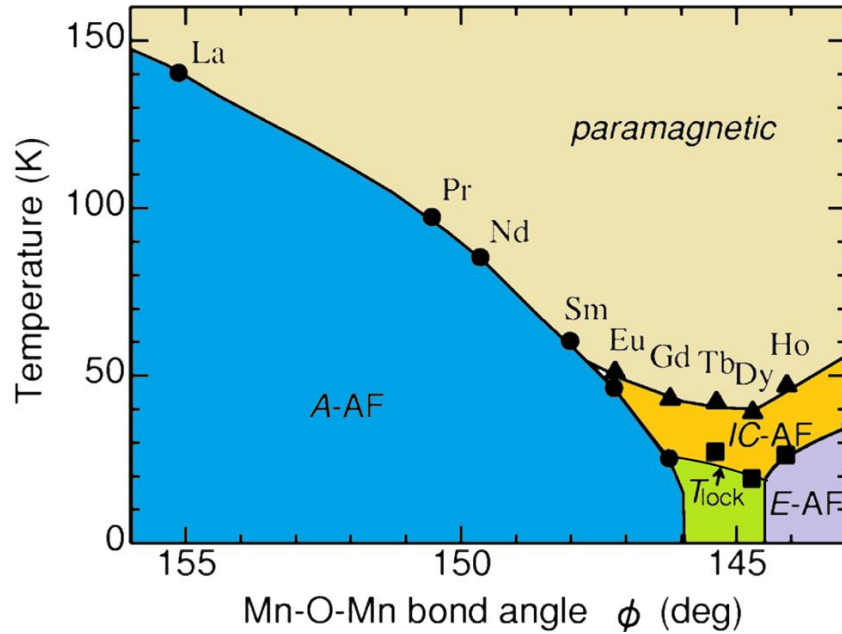


Figure 1.12. $RMnO_3$ の Mn-O-Mn ボンド角 ϕ に関する磁気相図 [1-10]。ランタノイド収縮により希土類のイオン半径が小さくなることでペロフスカイト構造がより歪み、ボンド角 ϕ が小さくなる。 $R = Gd$ までは低温で A-type 反強磁性相(A-AF)であるが、 $R = Ho$ では低温相が E-type 反強磁性相(E-AF)となっている。IC-AF は伝搬ベクトルの波数が非整合な正弦波型磁気秩序を示す相であり、 T_{lock} より低温の小さな領域はサイクロイド型らせん磁気秩序相である。

J_2 が働いており、ボンド角 ϕ が小さくなるにしたがって J_2 が大きくなる [1-10]。 J_1 と J_2 が拮抗するとき、磁気フラストレーションによって $TbMnO_3$ で観られるようならせん磁気構造になる。ボンド角 ϕ がさらに小さくなり J_2 が J_1 より十分大きくなると、 ab 面内において反強磁性相互作用が支配的になる。このため、ボンド角 ϕ が小さくなることで、磁気基底状態は ab 面で強磁性的に並んだ磁気モーメントが c 軸方向の層ごとに反転した A-type 反強磁性から、サイクロイド型らせん磁気構造を示す反強磁性を経て、 ab 面内で up, up, down, down の並びになる E-type 反強磁性へ移る [1-10]。Figure 1.13 に $LaMnO_3$ と $HoMnO_3$ がそれぞれ示す、A-type 反強磁性と E-type 反強磁性の様子を示す。特に、Figure 1.13 (b)では E-type 反強磁性の up, up, down, down のスピンの並びが誘起されているため、Fig. 1.10 (b)で示したような交換歪みによる電気分極が起こる。

$RMnO_3$ のうち、 $TbMnO_3$ は $T_N = 27$ K より低温のサイクロイド型らせん(spiral)磁気秩序によりスピncレント機構に起因した磁気強誘電を示すと述べたが、高圧を印加することで E-type 反強磁性構造が誘起され、スピncレント機構から交換歪機構へ変化してより大きな電気分極を示すことが T. Aoyama らによる実験で明らかになっている

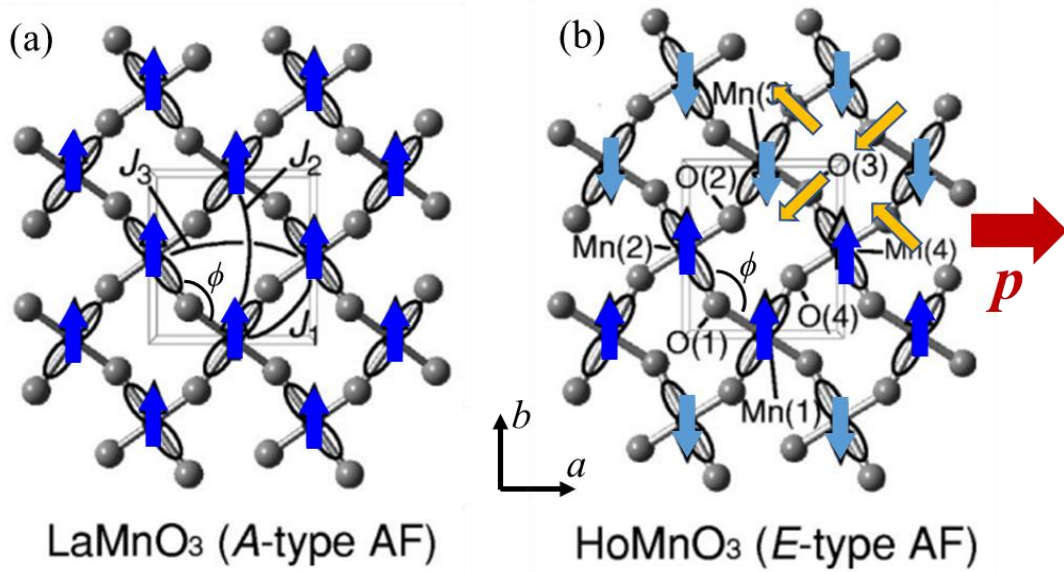


Figure 1.13. (a) LaMnO_3 が低温で示す A-type 反強磁性。 (b) HoMnO_3 が低温で示す E-type 反強磁性 [1-10]。青と薄青の矢印はそれぞれ up, down スピンを示す。黄色の矢印は交換歪みによる O イオンの変位方向を示す。これらの O イオンの変位により結晶に電気分極 \mathbf{p} が発生する。

[1-11]。 RMnO_3 ではイオン半径の小さい R への置換によって Mn-O-Mn ボンド角 ϕ が小さくなり、反強磁性的相互作用 J_2 を持つ第二近接サイトとの距離が縮まることで、 J_2 が増加する。これにより ab 面内で反強磁性相互作用が支配的になり、交換歪機構につながる E-type 反強磁性へと移ると上で説明した。この Mn サイト間の距離の短縮は、 R イオンの置換だけでなく、高圧を印加して格子を縮めることでも誘起される。 TbMnO_3 の高圧印加による E-type 反強磁性への磁気構造変化は高圧下の粉末中性子回折からも示されていた [1-12]。 Fig. 1.14 (a)-(c) に様々な圧力下における熱容量 C_{ac} と c 軸方向および a 軸方向の誘電率 ϵ_c, ϵ_a の温度依存性を示す [1-11]。熱容量は 3 つの異常をそれぞれ 40 K, 27 K, 7 K で示しており、これらはそれぞれ Mn サイトの反強磁性転移温度 T_N^{Mn} 、強誘電秩序を伴うらせん磁気秩序温度 T_N 、Tb サイトの反強磁性転移温度 T_N^{Tb} を示している。これらはすべて圧力の増大により高温へ移動しているが、 T_N の異常は 4 ~ 5 GPa 以上の高圧で消失している。これに応じて、 Fig. 1.14 (b) の c 軸方向の誘電率における強誘電秩序を示すピークが消失することから、4 ~ 5 GPa 以上の高圧では c 軸方向の電気分極が消失することがわかる。これに対して、 Fig. 1.14 (c) の a 軸方向の誘電率には 4.5 GPa 以上でヒステリシスを伴うピークが現れ、強誘電転移が a 軸方向で起きていることを示している。 Figure 1.15 に 2.7 GPa, 5.2 GPa, $\mathbf{E} \parallel c$ の場合の c 軸方向の電気分極 P_c と、0.6 GPa, 5.2 GPa, $\mathbf{E} \parallel a$ の場合の a 軸方向の電気分極 P_a を示す。 Fig. 1.14 (b) の ϵ_c が c 軸方向の

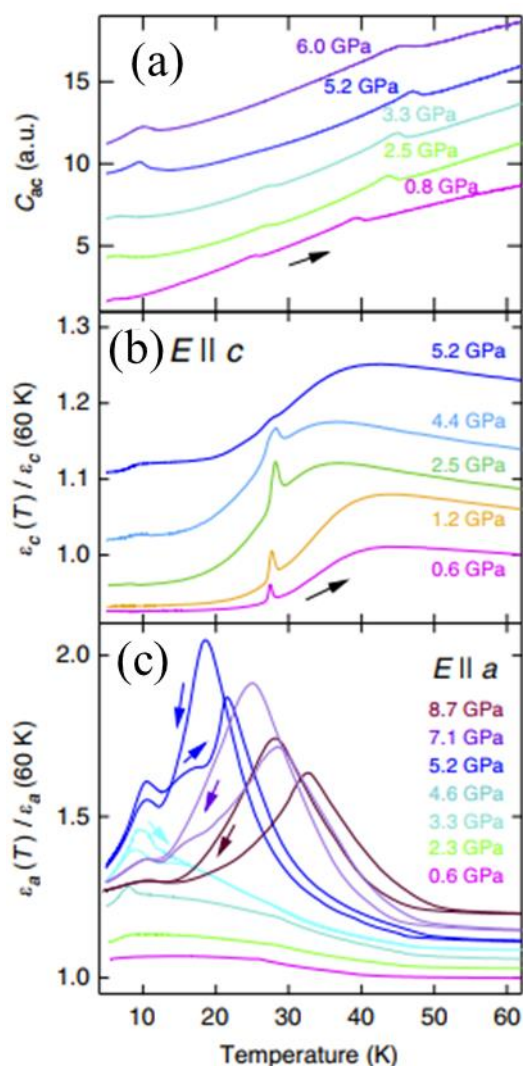


Figure 1.14. 様々な圧力下における TbMnO_3 の (a) 熱容量 C_{ac} と (b), (c) c 軸および a 軸方向の誘電率 ϵ_c , ϵ_a の温度依存性 [1-11]。 (a) 40 K, 27 K, 7 K 付近にそれぞれ Mn サイトの反強磁性秩序, Mn サイトのサイクロイド型らせん磁気秩序, Tb サイトの反強磁性秩序を示す異常が観測されている。(b) 低圧力では強誘電秩序を示すピークが 27 K 付近で観測され, 4-5 GPa 以上の高圧で消失する。(c) 4.5 GPa 以上の高圧で強誘電転移を示すヒステリシスを伴ったピークが観測される。

強誘電転移ピークを示す 2.7 GPa と 0.6 GPa では, P_c は電場に対しヒステリシスを持ち, P_a はヒステリシスを示さないため, この圧力領域では自発電気分極が c 軸方向を向いていることがわかる。これとは反対に, Fig. 1.14 (c) の ϵ_a が a 軸方向の強誘電転移ピークを示す 5.2 GPa では, P_c はヒステリシスをほとんど示さず, P_a には 2.7 GPa における ϵ_c より 1 桁大きい値でヒステリシスを示す。Fig. 1.14, 1.15 から得られるこれらの結果から,

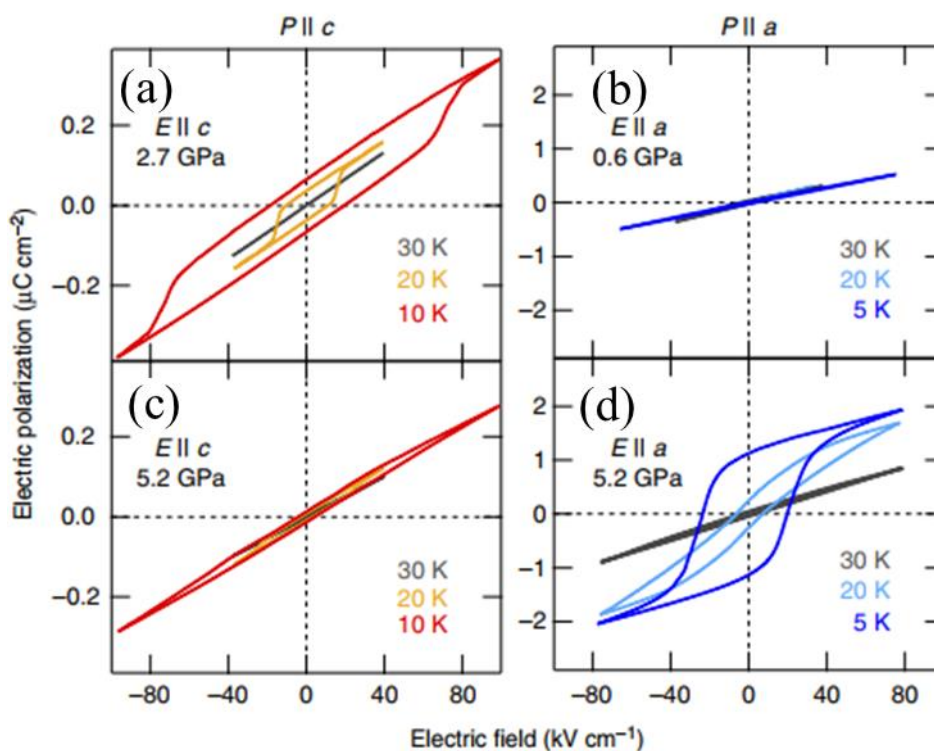


Figure 1.15. 種々の圧力における (a) c 軸方向の電気分極 P_c ($E \parallel c$) と (b) a 軸方向の電気分極 P_a ($E \parallel a$) の電場依存性。 a 軸方向の誘電率に強誘電秩序のピークが現れ始める 4.5 GPa を下回る圧力では P_c が現れ, P_a は現れない。4.5 GPa 以上の圧力では P_c が消失し, P_a が現れる [1-11]。

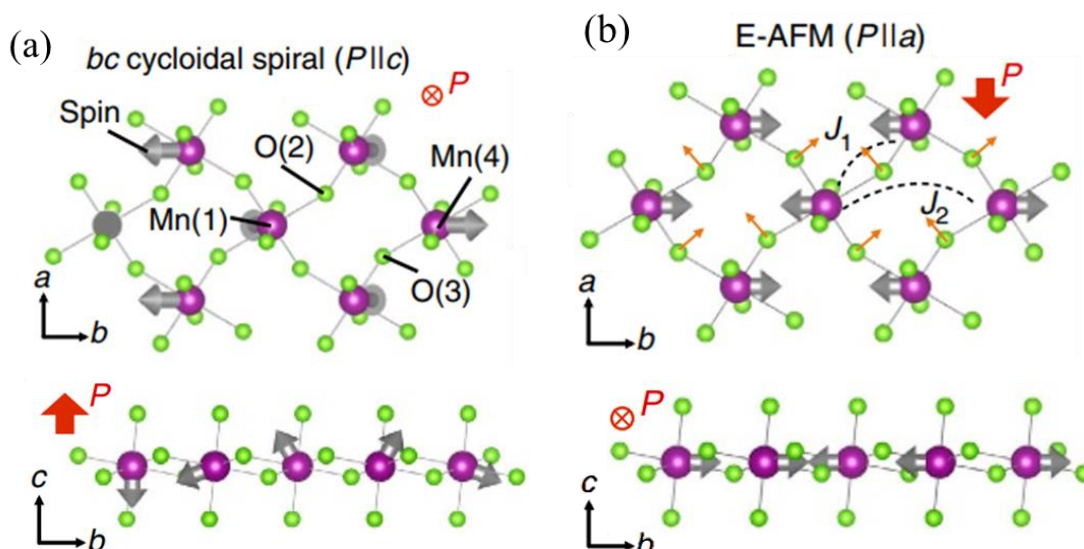


Figure 1.16. (a) 低圧力下で bc 面内に現れるサイクロイド型らせん磁気構造。スピнкаレント機構によって c 軸方向の自発電気分極が生じる。(b) 高圧力下における E-type 反強磁性構造。橙色の矢印方向への交換歪みにより a 軸方向の電気分極が生じる [1-11]。

4.5 GPa を超える圧力の印加により c 軸から a 軸方向への圧力誘起の分極フリップが生じていることがわかる。これは高圧力によって結晶の格子間距離が縮み, ab 面内の反強磁性相互作用 J_2 が大きくなることにより, 低圧力領域で bc 面内に生じていた spiral 磁気構造が高圧力領域で ab 面内の E -type 反強磁性構造に転移することで理解できる。Fig. 1.16 (a), (b) に bc 面内の spiral 磁気構造と, ab 面内の E -type 反強磁性構造を c および a 方向から見た図を示す。Fig. 1.16 (b) における橙色の矢印方向に交換歪みが発生することにより, 自発電気分極 P_a が生じる。 J_1 と J_2 の変化による磁気構造の変化を確認するため TbMnO₃ に関する密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)を用いた計算が行われた。Fig. 1.17 (a)–(d) に DFT 計算から算出される結晶の総エネルギーと超交換相互作用エネルギーの圧力依存性, 結晶構造と Mn–O–O–Mn ボンド角の圧力依存性を示す。Fig. 1.17 (a) から, spiral 磁気構造の場合と E -type 反強磁性構造の場合の総エネルギーが圧力の増大に伴って減少することがわかり, ~ 3.5 GPa より低圧では spiral 磁気構造のエネルギーの方が低エネルギーであったのが, ~ 3.5 GPa より高圧では E -type 反強磁性構造の

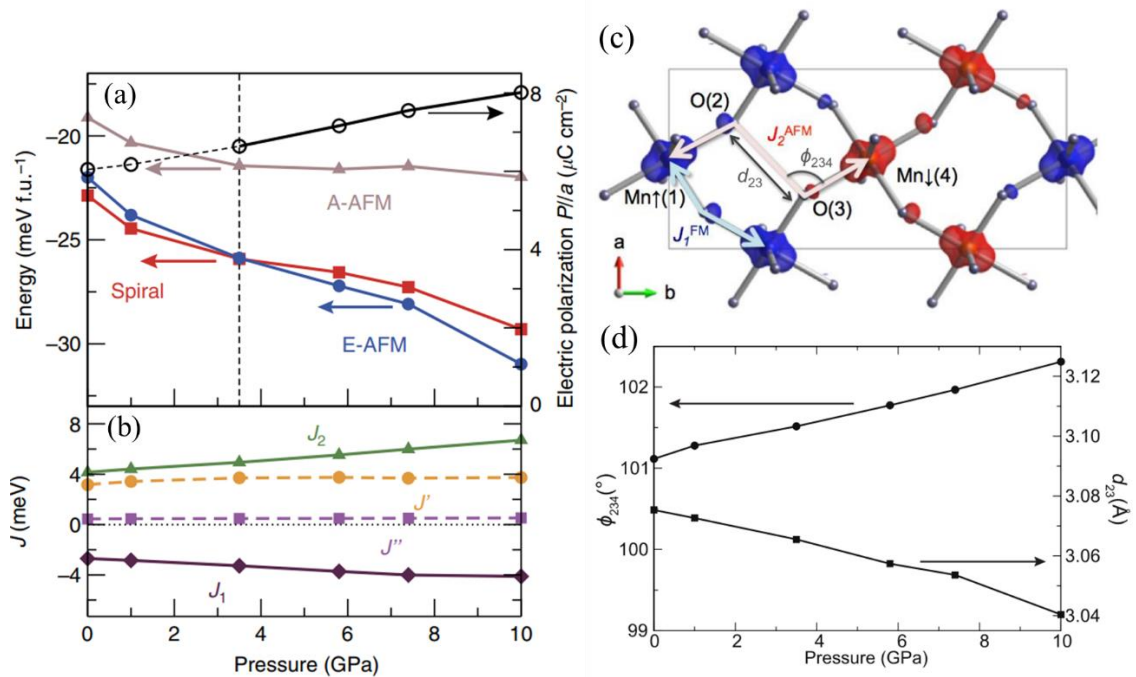


Figure 1.17. (a), (b) DFT 計算から得られる各磁気構造における系のエネルギーおよび超交換相互作用の圧力依存性。(a) 圧力印加により E -type 反強磁性構造が安定化し, ~ 4 GPa でサイクロイド型らせん(Spiral)よりも安定になる。(b) 圧力印加により強制的相互作用 J_1 が減少し, 反強相互作用 J_2 が増加する。(c) DFT 計算から得られる結晶構造。(d)(c) における 1 つの Mn サイト Mn(1) から第二近接サイト Mn(4) を結ぶ 2 つの O サイト O(2), O(3) における O(2)–O(3)–Mn(4) ボンド角 ϕ_{234} と O(2)–O(3) ボンド長さ d_{23} の圧力依存性。圧力の増大に伴って ϕ_{234} が開き d_{23} が縮まる [1-11]。

方が低エネルギーとなることから、高圧力領域では *E*-type 反強磁性構造に磁気転移することで系がエネルギー的に安定であることを示している。Fig. 1.17 (b)では圧力の増大に伴って J_1 および J_2 がそれぞれ減少, 増大することがわかる。Fig. 1.17 (c)に示された, Mn(1)サイトから第二近接サイト Mn(4)を結ぶ2つの O サイト O(2), O(3)における O(2)–O(3)–Mn(4)ボンド角 ϕ_{234} は, Fig. 1.17 (d)から, 圧力の増大に伴って大きくなり, ボンド角が開いていくことがわかる。同時に O(2)–O(3)ボンド長さ d_{23} が縮まっており, 結果として Mn(1)–Mn(4)距離も縮まることで J_2 が増大することが説明される。また, 0 GPa と 10 GPa における最近接 Mn 同士の Mn–O–Mn ボンド角 ϕ はそれぞれ 145.0° , 145.8° と得られており, この結果, 最近接 Mn 同士の距離が大きくなることで J_1 の減少が説明される。これらのことから, 圧力の印加により反強磁性相互作用 J_2 が増加し, spiral 磁気構造から *E*-type 反強磁性構造への磁気転移が起こることが計算からも示された。交換歪みによる原子変位は大きな電気分極を誘起するためスピнкаレント機構との比較では交換歪み機構の電気分極の方が大きい。実際, Fig. 1.15 に示した TbMnO₃ における自発電気分極は低圧下でスピнкаレント機構に由来して起こる場合よりも, 高圧下で交換歪み機構に由来して起こる場合の方が一桁大きい。

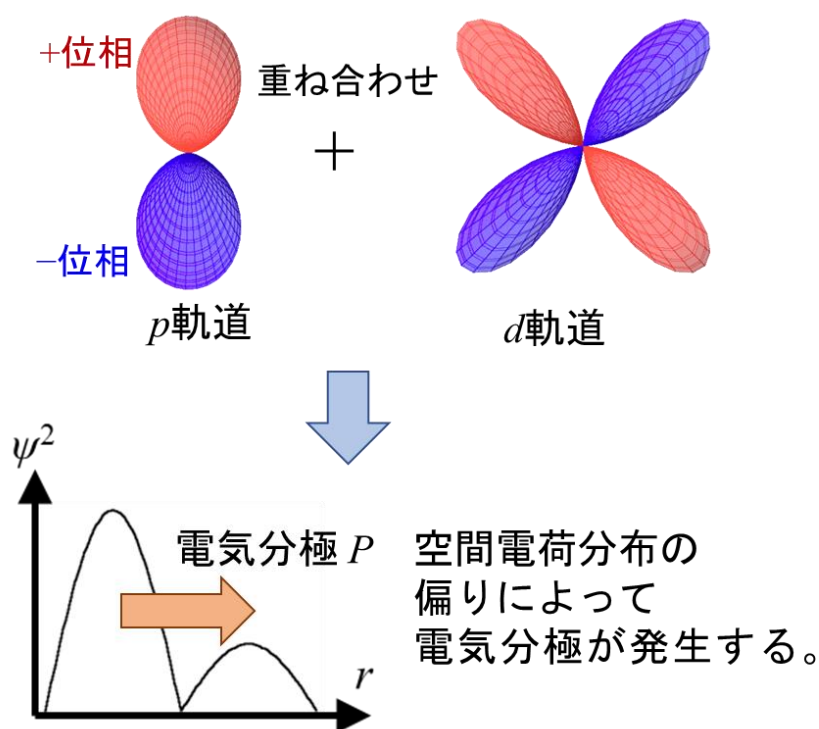


Figure 1.18. *p*-*d* hybridization の模式図。 *p* 軌道と *d* 軌道の混成により電子分布が空間的に非対称に変調し, 電気分極が発生する。

第 1 章 研究背景

ここまでで述べた磁気強誘電に関する二つの機構のうち、スピнкаレント機構では電荷分布の偏りによって電気分極が生じると説明した。電荷分布の偏りで磁気強誘電を発生するもう一つの機構として p - d hybridization 機構がある。 p - d hybridization 機構ではその名が示す通り, Fig. 1.18 に示すような p 電子軌道と d 電子軌道の混成によって発生した電気分極がスピンと結合して ME 効果や磁気強誘電が発生する。 p - d hybridization 機構により電気分極が誘起される代表的な例として $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ が挙げられる [1-13]。Fig. 1.19 に結晶の[001]方向からみた $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ の結晶構造を示す。 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ は、空間群 $P\bar{4}2_1m$ および中心対称を持たない正方晶点群 $\bar{4}2m$ に属しており、互いに頂点共有した CoO_4 と GeO_4 の四面体とその隙間に入り込む Ba イオンで構成される。Co が持つ $S = 3/2$ の磁気モーメントは $T_N = 6.7$ K において反強磁性秩序を示し、(001)に平行な磁化容易面を持つ [1-14, 1-15]。上で説明したスピнкаレント機構や交換歪機構による磁気強誘電や ME 効果が起こるためには、それぞれ、隣り合う i, j サイトの磁性イオンが持つスピンによる有限なベクトルスピンカイラリティ $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$, またはスピンの内積 $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ を持って周期的な整合波を形成するスピン構造が必要になる。しかし $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ で磁性を担う Co イオンは非等価なサイトを 2 種類しか持たないため、掌性による $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ はなく、 $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ によるスピン構造の周期性もあらわれない。その一方で、 T_N 以下の温度領域ではゼロ磁場における自発電気分極を示し、この電気分極が磁場によって大きく変化する ME 効果が起こる [1-16]。Fig. 1.20 に $\mathbf{H} \parallel (001)$, $\mu_0 H = 1$ T, 2 K における磁場に平行な磁化および電気分極の磁場角度依存性、スピンと磁場の向きとの関係、そして磁場と結晶軸の向きの関係を示す。 ϕ_H は磁場と[100]が成す角である。平行磁化は ϕ_H の変化に対してほとんど

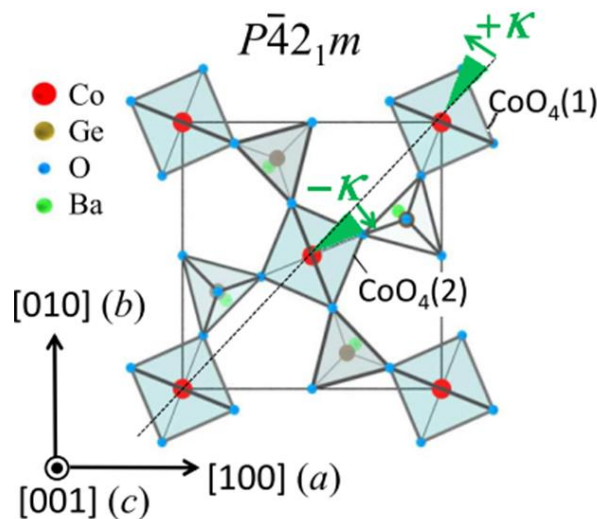


Figure 1.19. $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ の[001]から観た結晶構造 [1-13]。底辺側の O-O ボンドの方向が [110]に対して $\pm\kappa$ 傾いた $\text{CoO}(1)$ と $\text{CoO}(2)$ の四面体が存在する。

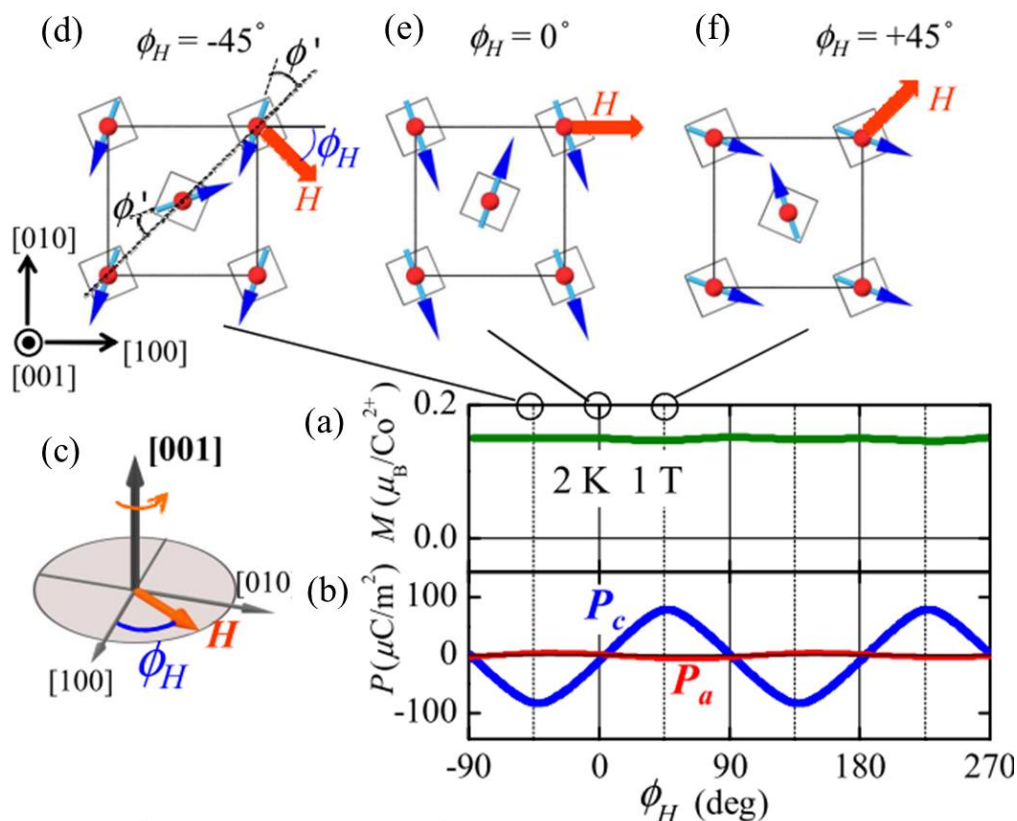


Figure 1.20. $H \parallel (001)$, 1 T, 2 K における (a) 磁場に平行な磁化の磁場角度依存性 [1-13]。磁場角度によらず、ほぼ一定の値を示している。(b) [001]方向の電気分極 P_c と [100]方向の電気分極 P_a の磁場角度依存性 [1-13]。磁場角度の変化に対して P_c は 180° 周期の正弦波様の振る舞いを示す。 P_a は非常に小さい。(c) (001)面内の磁場 H と結晶軸の向きの関係 [1-13]。[100]と H が成す角を ϕ_H としている。(d) (e) (f) 平行磁化の振る舞いから考えられるスピンと磁場の向きの関係 [1-13]。スピンは磁場に垂直な方向からわずかに磁場方向にキャントした向きを常に保っている。

一定となり、これは Fig. 1.20 (d)–(f)に示すように、スピンが磁場に対して垂直な方向からわずかに磁場方向にキャントした関係を保って磁場と共に回転していくことで説明できる。その際のキャント角を ϕ' とする。[001]方向の電気分極 P_c は 180° 周期で正弦波様に変化しており、[100]方向の電気分極 P_a は非常に小さい。この、スピントメント機構にも交換歪機構にもよらない磁気強誘電は、2007年に T. Arima らにより提唱された p - d hybridization 機構で説明される [1-4]。この機構は spin-dependent hybridization と呼ばれ、Fig. 1.21 に示すような隣り合う $3d$ 遷移金属イオン M と配位陰イオン X によるクラスターモデルで考えられる [1-4]。 M イオンが持つスピンを S 、 M イオンと結合した i 個の X イオンのうち、 M イオンから i 番目の X イオンへ向いた単位ベクトルを e_i として、

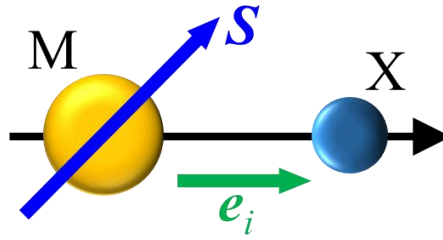


Figure 1.21. T. Arima によるクラスターモデルにおける 3d 金属 M, 陰イオン X の関係図 [1-4]。M イオンはスピン S を有しており, M と X イオンを結ぶ方向の単位ベクトル e_i が定義されている。

この M-X ボンド上に現れる電気分極 P_i は以下の(1-7)式であらわされる [1-4]。

$$P_i \propto (S \cdot e_i)^2 e_i \quad (1-7)$$

$Ba_2CoGe_2O_7$ では, Fig. 1.22 に示す CoO_4 四面体において 4 つの Co-O ボンドが存在する。4 つの O サイトを順番に $i = 1-4$, S と e_i が成す角を η_i として, (1-7)式から CoO_4 四面体が示す電気分極 P は(1-8)式であらわされる。

$$P \propto \sum_{i=1}^4 (S \cdot e_i)^2 e_i \propto \sum_{i=1}^4 (S \cos \eta_i)^2 e_i \quad (1-8)$$

この式から電気分極 P とスピン S の向きの関係を考えてみると, 例えば Fig. 1.22 の O_1-O_2 と平行に S が向く場合 $P // [001]$, S が 90° 回転して O_3-O_4 と平行に向く場合 $P // [00\bar{1}]$ となる。また, 上述の 2 種類の Co サイトに対応して, 結晶に 2 種類の CoO_4 四面体が存在しており, これらは Fig. 1.22 に示したように, $[001]$ から見るとそれぞれ O_3-O_4 ボンドの方向が $[110]$ 方向から $\pm\kappa$ の角だけ傾いている。これら 2 種類の四面体に属する Co スピンが, 極座標空間 (r, θ, ϕ) でそれぞれ $(\sin\theta_1 \cos\phi_1, \sin\theta_1 \sin\phi_1, \cos\theta_1)$, $(\sin\theta_2 \cos\phi_2, \sin\theta_2 \sin\phi_2, \cos\theta_2)$ の方向を向いているとすると, (1-8)式で考えられる電気分極 $P = (P_a, P_b, P_c)$ は, 以下の(1-9)式となる。

$$\begin{aligned} P_a &= A_a [\sin 2\theta_1 \sin(2\kappa - \phi_1) - \sin 2\theta_2 \sin(2\kappa + \phi_2)], \\ P_b &= -A_a [\sin 2\theta_1 \sin(2\kappa - \phi_1) + \sin 2\theta_2 \sin(2\kappa + \phi_2)], \\ P_c &= A_c [\sin^2 \theta_1 \sin(2\kappa - 2\phi_1) - \sin^2 \theta_2 \sin(2\kappa + 2\phi_2)]. \end{aligned} \quad (1-9)$$

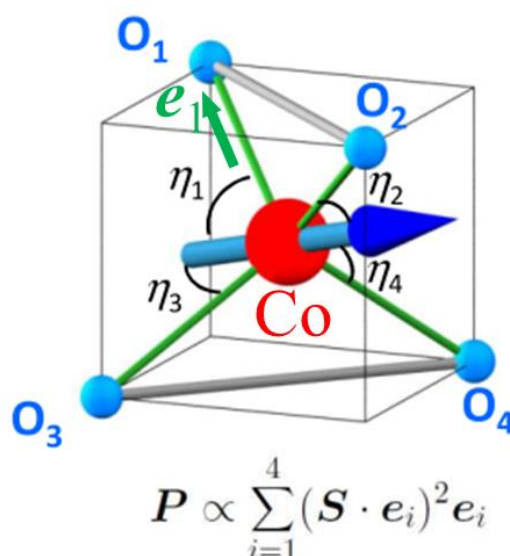


Figure 1.22. $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ の CoO_4 四面体 [1-13]。Co から各頂点 4 つの O_i ($i = 1-4$) へ向いた単位ベクトル e_i と Co のスピン S は η_i の角度を成している。

A_a と A_c は電気分極とスピンの間の結合定数である。これに対して Fig. 1.20 (d)–(f) で示されたキャントスピンを考慮すると、 θ_1 , θ_2 , ϕ_1 , ϕ_2 はそれぞれ、 $\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$, $\phi_1 = \phi_H - 90^\circ + \phi'$, $\phi_2 = \phi_H + 90^\circ - \phi'$ の値を常に示す関係となる。これらの θ_1 , θ_2 , ϕ_1 , ϕ_2 を (1-9) 式に入れなおすと、 $\mathbf{P} \propto [0, 0, \sin 2\kappa \cos(2\kappa - 2)]$ となり、Fig. 1.20 (b) における P_c が 180° 周期で正弦波様に変化し、 P_a が常に 0 となる振る舞いを再現する。以上のことから、 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ における磁気強誘電が p - d hybridization 機構で説明された。

これらのように、マルチフェロイック物質における磁気強誘電は、スピнкаレント機構、交換歪み機構、 p - d hybridization 機構で説明されてきた。 TbMnO_3 の例では、同じ物質であっても磁気強誘電の機構が変化することで自発電気分極の大きさが変化することがわかる。 TbMnO_3 の常圧におけるスピнкаレント機構による自発電気分極は p - d hybridization に由来しており、軌道混成による電荷分布の偏りによって電気分極が発生する。高圧力では磁気強誘電の機構はスピнкаレント機構から交換歪み機構に変化し、結晶中の原子変位による電気分極が発生する。交換歪み機構による電気分極はスピнкаレント機構による電気分極と比較して一桁大きく、軌道混成よりも原子変位を用いた方が大きい電気分極を誘起することが示唆される。このことから、マルチフェロイック物質における磁気強誘電の例に限らず、ME 効果においても、磁場による軌道混成の変調ではなく、原子変位を用いた方が大きな電気分極を起こすことが可能であり、より強い ME 結合を実現できると考えられる。

1.3 常磁性体における二次の電気磁気効果

2.2 節で言及したように，線形電気磁気(ME)効果は空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れた物質で発現する。一方で，磁気秩序を示さない常磁性体においても，結晶が圧電性の構造を持つ場合には ME 効果が起こる [1-17–1-24]。圧電性結晶であることにより空間反転対称性が破れ，また，磁場の印加によって時間反転対称性が破れるため，両対称性が同時に破れるという条件が満たされる。この圧電性常磁性体における ME 効果は二次の ME 効果として知られる [1-17–1-24]。マルチフェロイック物質における磁気強誘電は時間反転対称性が自発的に破れた磁気秩序相でのみ起こり，高温で磁気秩序が消失すると自発電気分極が消失するという弱点がある。これに対して二次の ME 効果は，高温領域でも安定して存在する常磁性相で発現することからその弱点を補っている。二次の ME 効果の電気分極は圧電効果のアナロジーで理解できる。圧電効果による電気分極 P^k は，3 階の圧電テンソル d_{ij}^k と 2 階の応力テンソル σ_{ij} の積であらわされる。

$$P^k = d_{ij}^k \sigma_{ij} \quad (i, j, k = x, y \text{ or } z) \quad (1-10)$$

このとき磁場の積 $H_i H_j$ を考えると， $H_i H_j$ は応力テンソルと同じ 2 階の極性テンソルであるため対称性の観点から応力テンソル σ_{ij} との置き換えが許容される。この置き換えにより電気分極は以下の(1-11)式のようにあらわされる。 β_{ij}^k は二次の ME 感受率で d_{ij}^k と同じテンソル成分を持つ。

$$P^k = \beta_{ij}^k H_i H_j \quad (1-11)$$

二次の ME 効果は遷移金属錯体 $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ において 1965 年に S.L. Hou と N. Bloembergen によってはじめて報告された [1-17]。 $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は $3d^8$ の Ni^{II} イオンが磁性を担い，結晶は正方晶の空間群 $P4_12_12$ または $P4_32_12$ のキラルな構造をとり，圧電性点群 422 に属する [1-25]。2 次 ME 効果に関する自由エネルギー F_{PME} は点群 422 の場合，電場 $\mathbf{E} = (E_a, E_b, E_c)$ および磁場 $\mathbf{H} = (H_a, H_b, H_c)$ を用いて以下の(1-12)式のようになる。ここで， c は c 軸， a, b は c 面内の直交した 2 つの軸を示す。

$$F_{\text{PME}} = \beta(E_a H_b - E_b H_a) H_c \quad (1-12)$$

これを電場および磁場で微分することによってそれぞれ電気分極および磁化が以下の(1-13), (1-14)式の様求められる。

$$P_a = \beta H_b H_c, \quad P_b = -\beta H_a H_c \quad (1-13)$$

$$M_a = -\beta E_b H_c, \quad M_b = \beta E_a H_c \quad (1-14)$$

Hou と Bloembergen は Fig. 1.23 に示すような実験系で、交流磁場誘起電気分極および電場誘起磁化を測定した。クライオスタットの外側に横向きに配置されたスプリット磁石によって定常磁場 H_{dc} を印加し、この磁石とクライオスタットの両方に垂直な方向に配置されるスプリット型の励起コイルによって振幅 h_0 、周波数 ω_m の交流磁場 $h = h_0 \cos(\omega_m t)$ を H_{dc} と垂直に印加する。交流磁場を発生する励起コイルは 24 ゲージ ($\phi = 0.511$ mm) の銅線を 720 巻きして作製されている。励起コイルは紙面に垂直な方向であるため、Fig. 1.23 には描かれていない。(1-12)式に従って H_{dc} と h の両者に垂直に $P \propto \beta h H_{dc}$ の交流電気分極が誘起される。測定には Fig. 1.24 に示すような平板状の試料が

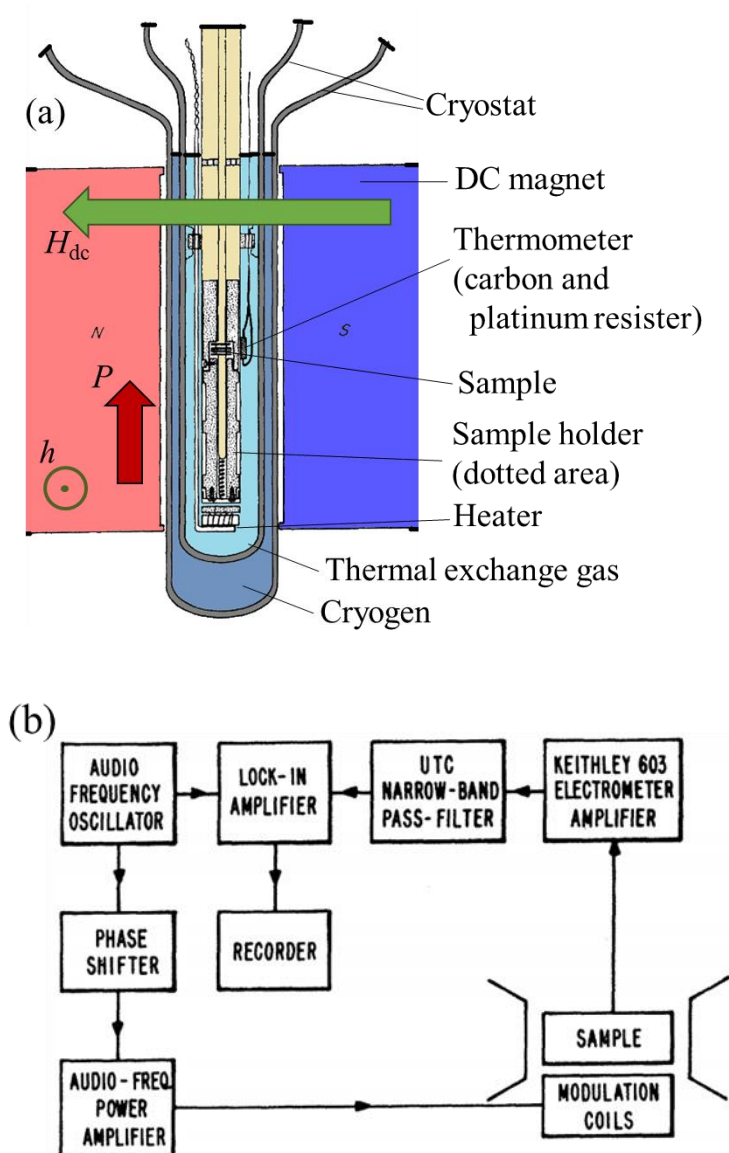


Figure 1.23. 磁場誘起電気分極および電場誘起磁化測定の (a) 測定系を横から見た図と (b) ブロック線図 [1-17].

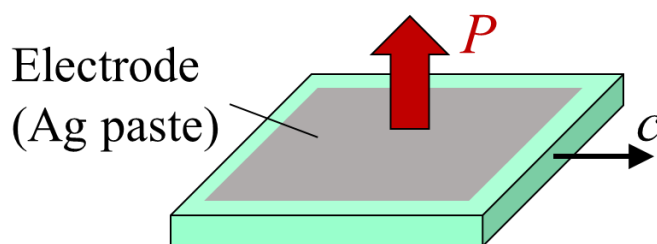


Figure 1.24. 測定に用いられた平板状試料の様子。c 軸方向のみが同定されており，試料の広い面に電極として銀ペーストを塗布して電気分極を測定する。

用いられた。c 軸方向のみが同定されており，試料の c 軸を含んだ広い面に銀ペーストを塗布することで電気分極を測定する。この面内に定常磁場 H_{dc} ，交流磁場 h が印加される。発信器(Fig. 1.23 (b), audio frequency oscillator)から発生した交流電圧を，アンプ(audio-freq. power amplifier)によって昇圧して励起コイルに印加することで，最大 90 G, 30–50 Hz の交流磁場が発生する。交流磁場により面積 A の試料面に誘起される電気分極 P が起こす微小な変位電流 I_s は以下の(1-15)式であらわされる。

$$I_s = AdP/dt = i\omega_m AP \quad (1-15)$$

電気分極 P により試料に取り付けた電極に電荷が蓄積されることで電極間に電位差 V_s が生じる。 V_s をアンプ(Fig. 1.23 (b), KEITHLEY 603 electrometer amplifier)で増幅し，ロックインアンプで検出することで電気分極が測定された。Fig. 1.25 に， b 軸方向に 40 G の交流磁場， c 軸方向に定常磁場 H_c を印加した場合の，温度 4.2 K における V_s の H_c 依存性を示す。 V_s は H_c に比例して大きくなっており，この傾きから温度 4.2 K における二次の ME 感受率は， $\beta(4.2 \text{ K}) = 7.4 \times 10^{-12} \text{ erg(G)}^{-2}(\text{V/cm})^{-1} = 5.454 \times 10^3 \text{ } \mu\text{C/m}^2\text{T}^2$ と見積もられる。Fig. 1.26 に $\beta(4.2 \text{ K})$ で規格化した β の温度依存性を示す。10–80 K の高温では β の温度変化は T^2 に従っており，温度の低下に伴って，3 K において最大値を迎えたのち減少し，1.28 K において符号が反転する。これらに加えて， bc 面内で磁場方向を変化させた場合の電気分極の磁場角度依存性が測定された。定常磁場 H_{dc} と結晶の c 軸がなす角度を θ とし，Fig. 1.27 (a), (b) に 4.2 K, $h_0 = 40 \text{ G}$ における $H_{dc} \perp h$ と $H_{dc} \parallel h$ それぞれの場合の任意単位の電気分極の θ 依存性を示す。また，Fig. 1.27 (c), (d) に $H_{dc} \perp h$ と $H_{dc} \parallel h$ それぞれの場合の試料の c 軸と定常磁場 H_{dc} ，交流磁場 h の向きを電極方向から俯瞰した図を示す。 H_{dc} の各結晶軸方向成分は， $H_c = H_{dc} \cos(\theta)$ ， $H_a = H_{dc} \sin(\theta) \cos(\varphi)$ そして $H_b = H_{dc} \sin(\theta) \sin(\varphi)$ である。角度 φ は a 軸と ab 面内方向の磁場が成す角であり，この実験では正確な値を決めてはいないが固定されている。このため， $\cos(\varphi)$ と $\sin(\varphi)$ は定数として

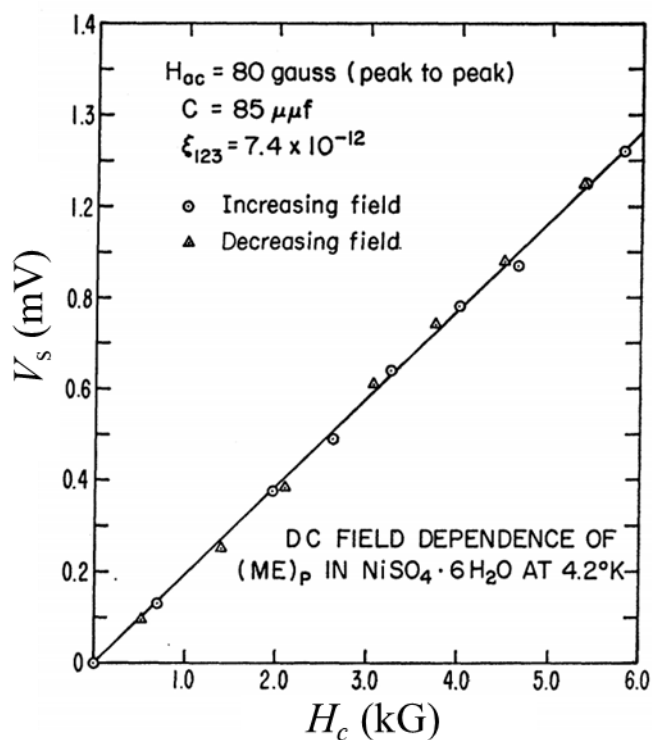


Figure 1.25. $4.2 K$, b 軸に平行な振幅 $40 G$ の交流磁場下での、磁場誘起電気分極 P_a により誘起される起電力 V_s の c 軸方向の磁場 H_c 依存性 [1-17]。 V_s は H_c に比例している。

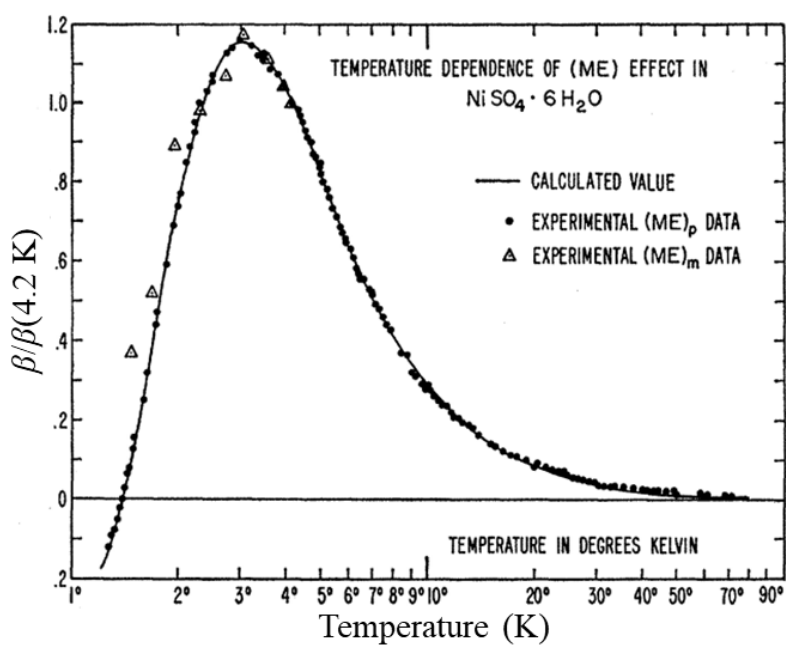


Figure 1.26. 二次の ME 感受率 $\beta(T)$ の温度依存性 [1-17]。 $T = 4.2 K$ の値 $\beta(4.2 K)$ で規格化している。 $10-80 K$ で T^2 に従い、 $3 K$ の最大値を迎えたのち減少し、 $1.28 K$ で符号が反転している。

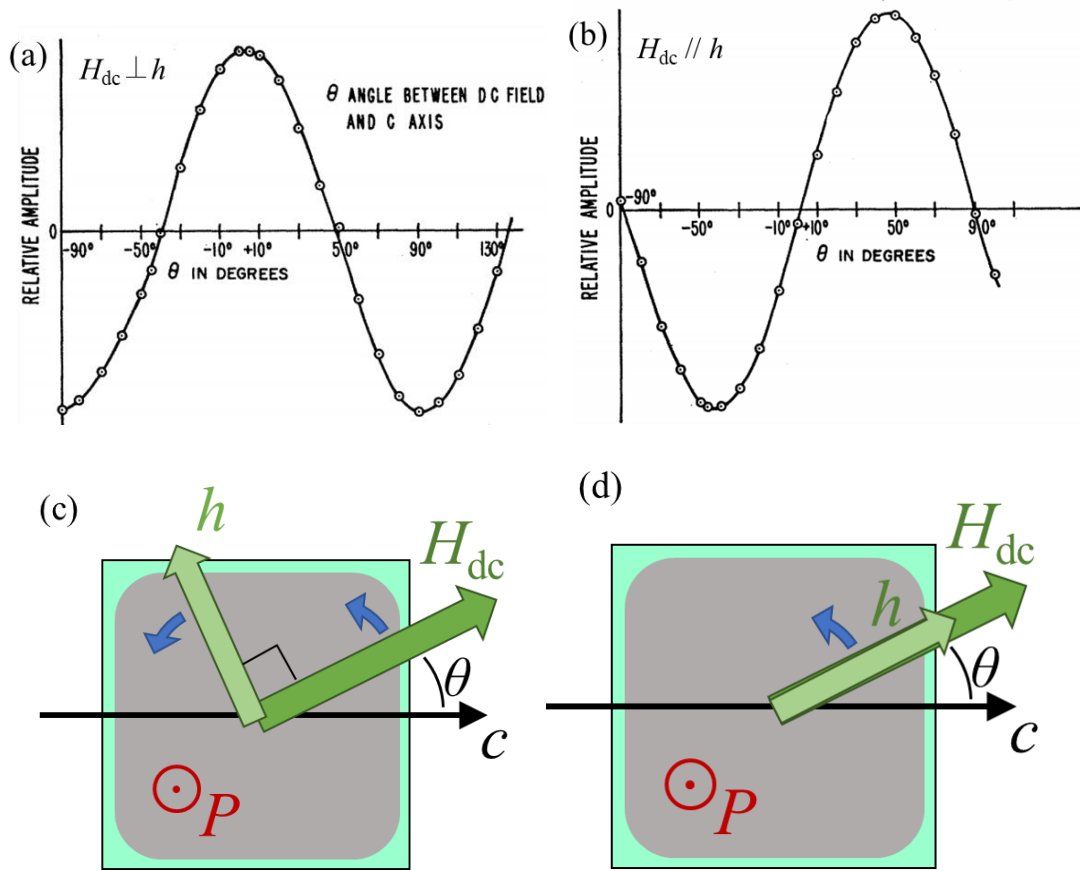


Figure 1.27. 定常磁場 H_{dc} と交流磁場 h を電気分極と垂直な面内で回転させた場合の (a) $H_{dc} \perp h$ と (b) $H_{dc} \parallel h$ における電気分極の磁場角度 θ 依存性 [1-17]。 θ は H_c と c 軸の成す角である。(a) $\theta = 0^\circ$ で最大値を示し、 $\cos(2\theta)$ に従った振る舞いを示す。(b) $\theta = 45^\circ$ で最大を示し、 $\sin(2\theta)$ に従った振る舞いを示す。(c) $H_{dc} \perp h$ と (d) $H_{dc} \parallel h$ の場合の c 軸と H_{dc} , h の向きの関係。

扱う。 $h \parallel H_{dc}$ の場合、 h の各成分 $h_c \propto h_0 \cos(\omega_m t) \cos(\theta)$, $h_a \propto h_0 \cos(\omega_m t) \sin(\theta)$ そして $h_b \propto h_0 \cos(\omega_m t) \sin(\theta)$ であるため、 (1-13) 式から電気分極は $(h_b H_c - h_a H_c + H_b h_c - H_a h_c) \propto \cos(\theta) \sin(\theta) = \sin(2\theta)$ に比例する。 $h \perp H_{dc}$ の場合、 $h_c \propto h_0 \cos(\omega_m t) \sin(\theta)$, $h_a \propto h_0 \cos(\omega_m t) \cos(\theta)$ そして $h_b \propto h_0 \cos(\omega_m t) \cos(\theta)$ であるため、 (1-13) 式から電気分極は $(h_b H_c - h_a H_c + H_b h_c - H_a h_c) \propto \cos^2(\theta) - \sin^2(\theta) = \cos(2\theta)$ に比例する。 続いて、 電場誘起磁化が測定された。 振幅 470 kV/m, 480 Hz の交流電場が印加され、 これによる交流電場誘起磁化が巻き数 8000 のピックアップコイルで検出された。 これにより得られた β は Fig. 1.26 に示したように、 交流磁場誘起の電気分極と同様の挙動を示した。 これらの実験結果に加えて α -NiSO₄·6H₂O における二次の ME 効果を説明するための理論的考察が行われた。 Fig. 1.28 に α -NiSO₄·6H₂O 結晶の単位胞と Ni サイトのローカルな構造を示す。 各 Ni サイト

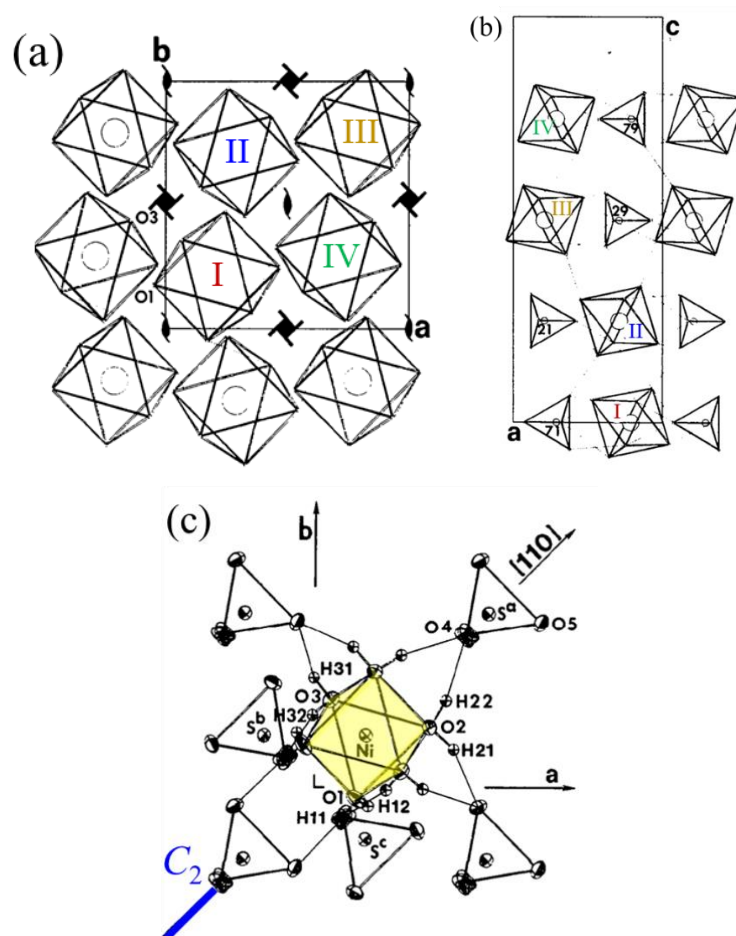


Figure 1.28. (a), (b) α -NiSO₄·6H₂O の結晶構造と (c) Ni サイトで形成される Ni(H₂O)₆ 八面体および八面体を修飾する SO₄ [1-25]. (a) c 軸から見た図。 (b) b 軸から見た図。 (c) Ni サイトは修飾 SO₄ により二回対称になっており、 C_2 軸は[110]もしくは[1 $\bar{1}$ 0]を向く。 c 軸の低い位置から I-IV の Ni サイトが存在し、I, III と II, IV の C_2 軸はそれぞれ[110], [1 $\bar{1}$ 0]を向いている。

で Ni(H₂O)₆ 八面体を形成しており、4つの八面体の中心の Ni イオンが c 軸に沿ってらせん状に $4c$ サイトを占有している。各 Ni サイトは Ni(H₂O)₆ 八面体がさらに SO₄ で修飾されることで、[110]方向の周りに C_2 対称性を持つ。Fig. 1.28 (c)から見て取れるように、Ni サイトのローカルな結晶場は空間反転中心を持たない。4個の Ni サイトを I, II, III, IV としたとき、サイト I, III および II, IV の C_2 軸はそれぞれ[110], [1 $\bar{1}$ 0]方向を向いている。 α -NiSO₄·6H₂O において磁性を担う Ni^{II} は、 $3d^8$ の基底多重項として $3d^8$ の 3F を持つ。 3F 基底多重項は八面体結晶場によって e_g と t_{2g} に分裂を起こし、スピン配置によって、高エネルギーの T_{1g} , T_{2g} 三重項($t_{2g}^5 e_g^3$)軌道状態と最低エネルギーの A_{2g} 一重項($t_{2g}^6 e_g^2$)軌道状態を形成する。Hou と Bloembergen はこのような状況において電場 E の効果が加わったス

第1章 研究背景

ピンハミルトニアン $\mathcal{H}_{S,E}$ を考えることで、二次の ME 効果における電場誘起磁化および磁場誘起電気分極を導出した。スピン軌道相互作用 $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ 、電場 \mathbf{E} のエネルギー $-e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$ 、そして空間反転中心を持たない Ni サイトのローカルな結晶場ポテンシャル V_{cr}^u をとり入れた 4 次摂動から得られる有効ハミルトニアン $\mathcal{H}_{S,E}$ を(1-16), (1-17)式に示す。

$$\mathcal{H}_{S,E} = -\lambda^2 \sum R_{jkl} E_j S_k S_l - \lambda \mu_B \sum R_{jkl} E_j S_k H_l - \mu_B^2 \sum R_{jkl} E_j H_k H_l \quad (1-16)$$

$$R_{jkl} = 2 \sum_{m,n,u} \frac{\langle {}^3A_{2g} | L_k | m \rangle \langle m | V_{cr}^u | u \rangle \langle u | -e E_j r_j | n \rangle \langle n | L_l | {}^3A_{2g} \rangle}{(W_m - W_0)(W_n - W_0)(W_u - W_0)} \quad (1-17)$$

ここで、 m, n は $3d^8 T_{2g}$ 三重項 ($t_{2g}^5 e_g^3$) 軌道励起状態、 u は電子が 1 個 $4p$ 軌道に励起された $3d^7 4p$ の軌道状態を示し、 W_0 は $3d^8$ が持つ最低軌道状態である A_{2g} 一重項 ($t_{2g}^6 e_g^2$) のエネルギー、 W_f ($f = m, n, u$) は軌道励起状態のエネルギーである。この $\mathcal{H}_{S,E}$ は電場に依存するハミルトニアンとなっており、これにより二次の ME 効果を導出できるが、 $\mathcal{H}_{S,E}$ が有限であるためには(1-17)式の R_{jkl} が有限な値を持つ必要がある。 R_{jkl} において $-e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$ に関する行列要素が有限であるためには $|u\rangle$ と $|n\rangle$ のパリティが異なっていなければならない。奇パリティなポテンシャル V_{cr}^u による偶パリティの $3d^8$ 状態と奇パリティの $3d^7 4p$ 状態との混成が $-e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$ の有限な行列要素を生じさせている。したがって $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の二次の ME 効果は p - d hybridization により起こると解釈することができる。この $\mathcal{H}_{S,E}$ に基づいて導き出される二次の ME 感受率 β の低温近似を(1-18)–(1-20)式に示す。

$$\beta = F_D(T) \left(\frac{1}{2} R_{11} + \frac{1}{2} R_{12} - R_{13} \right) \lambda^2 - F_E(T) \left(-\frac{1}{2} R_{11} + \frac{1}{2} R_{12} \right) \lambda^2 \quad (1-18)$$

$$F_D(T) = 2Ng^2\mu_B^2 \left\{ \frac{1 - e^{-(D+E)/k_B T}}{Z(D+E)^2} - \frac{1}{Z^2 k_B T} \left[\frac{e^{-(D-E)/k_B T} + 2e^{-(D+E)/k_B T}}{D+E} - \frac{e^{-(D-E)/k_B T} - e^{-(D+E)/k_B T}}{2E} \right] \right\} \quad (1-19)$$

$$F_E(T) = 2Ng^2\mu_B^2 \left\{ \frac{1 - e^{-(D+E)/k_B T}}{Z(D+E)^2} \left[\frac{e^{-D/k_B T} \left(1 - \frac{3E}{k_B T} + 2e^{-D/k_B T} \right)}{Z^2 k_B T (D+E)} \right] \right\} \quad (1-20)$$

D, E は以下の(1-21)式であらわされるスピン軌道相互作用の二次摂動から得られる単イオン型磁気異方性の異方性定数、 Z は(1-22)式であらわす分配関数である。

$$\mathcal{H}_S = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1-21)$$

$$Z = \sum_{l=0,m,n,u} \exp(-W_l/k_B T) \quad (1-22)$$

$F_D(T)$, $F_E(T)$ は高温領域では $F_D(T) = F_E(T) = 2Ng^2\mu_B^2/6k_B^2T^2$ と近似され、高温領域の実験値で示された $\beta \propto T^{-2}$ を再現する。Fig. 1.29 に $\beta/\beta(4.2 \text{ K})$ の実験値および(1-18)–(1-20)式による計算値を示す。 $F_D(T)$ は 5 K 近傍までは T^{-2} に比例しており、4 K 近傍の山を迎えたのち減少していく。 $F_E(T)$ は T^{-2} に比例した振る舞いが低温へ向かうに従って鈍っている。実線であらわされる β の計算値は点でプロットされた実験値を再現しており、このことから、*p-d hybridization* により有限となるスピンハミルトニアン $\mathcal{H}_{S,E}$ から $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の二次の ME 効果が説明される。この結果から、 $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の二次の ME 効果は *p-d hybridization* 機構で実現されていることがわかる。また、Hou と Bloembergen の報告の後、強磁場領域における磁化と磁場誘起電気分極が報告されている [1-21]。Fig. 1.30 に $\mathbf{H} // [101]$ の各温度における磁化と電気分極の磁場依存性を示す。磁化は常磁性 Brillouin 関数に従っており、4.2 K 以下などの低温では 4–6 T 付近でほぼ飽和に達する。電気分極は 20 K 以上の高温では磁場の二乗に比例しており、20 K より低温ではこの振る舞いから外れ、低温における磁化の飽和を反映して電気分極も飽和する。1.56 K における電気分極の最大値は $\sim 18 \mu\text{C}/\text{m}^2$ である。

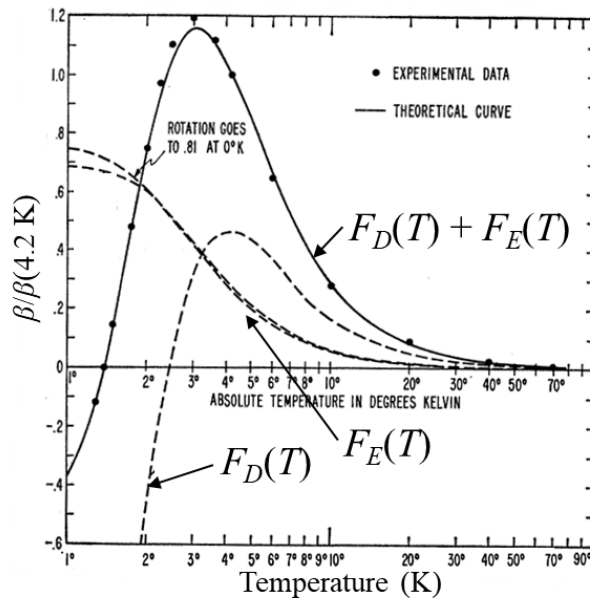


Figure 1.29. $T = 4.2 \text{ K}$ の値 $\beta(4.2 \text{ K})$ で規格化された二次の ME 感受率 $\beta(T)$ の温度依存性 [1-17]。点と実線はそれぞれ実験値と計算値を示し、破線は計算値の 2 つの成分である。計算値は実験値を再現している。

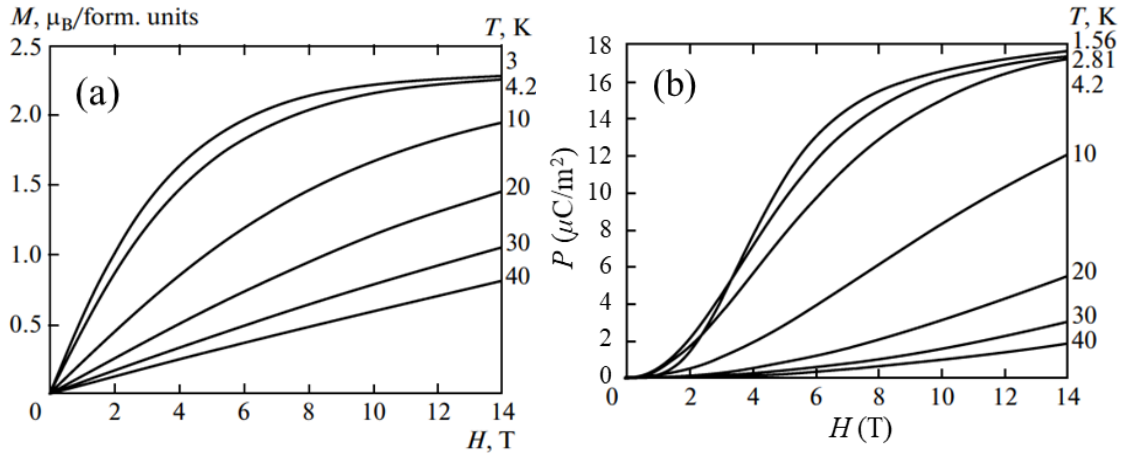


Figure 1.30. (a) $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ における磁化の磁場依存性。常磁性 Brillouin 関数に従っており、20 K より低温では低磁場で線形性が失われて飽和へ向かっていく。(b) 電気分極の磁場依存性 [1-23]。20 K より高温では電気分極が磁場の二乗に比例した振る舞いを示す。20 K より低温では磁化が低磁場で飽和することを反映して、電気分極も飽和へ向かっている。

$\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のほかにも、二次の ME 効果は CsCuCl_3 や $\text{REAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (RE: Tm, Ho) などの化合物で報告されている [1-20 – 1-23]。 CsCuCl_3 は磁気秩序相において磁場印加により磁気強誘電を示し、常磁性相において二次の ME 効果を示す。 CsCuCl_3 は三角格子反強磁性体の一種で、結晶はキラルな構造を持ち、空間群 $P6_122$ または $P6_522$ 、結晶点群 622 に属する [1-19]。点群 622 は圧電性であるため、圧電性磁性体という二次の ME 効果の条件を満たしている。 Fig. 1.31 に CsCuCl_3 が属する ABX_3 型三角格子反強磁性体の結晶構造を示す [1-26, 1-27]。 Fig. 1.31 (c) から ABX_3 構造では三角格子が c 軸方向に積層した構造を持ち、B イオンの周りに X イオンが八面体配位していることがわかる。 CsCuCl_3 ではこの八面体構造に協力的 Jahn-Teller 効果による一軸歪みが発生し、その歪み方向がらせん状になることで Fig. 1.31 (a), (b) のようにキラルな構造となる [1-28]。このとき、Cu イオンの位置もらせん状に移動し、 c 軸から見て Fig. 1.31 (d) のような構造になる。このらせん構造において、 c 軸方向の強磁性相互作用 $J_0 = 28 \text{ K}$ が Cu イオンが持つ $S = 1/2$ のスピン間に働く。さらに、結晶構造の空間反転対称性の破れに起因して、隣り合うスピン同士をらせん軸方向に垂直な面内で互いに傾けようとする DM 相互作用が作用するため、強磁性交換相互作用 J_0 と競合して c 軸をらせん軸としたらせん磁気構造が現れる [1-29]。また、 $T_N = 10.7 \text{ K}$ 以下の磁気秩序相では隣り合ったらせん同士に反強磁性相互作用 $J_1 = -4.9 \text{ K}$ がはたらくため、隣り合ったらせんのスピンは互いに 120° の角度をとる。 Fig. 1.32 に $T < T_N$ 、ゼロ磁場におけるらせん磁気構造を示す [1-30]。このらせん構造は伝搬ベクトル $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, \delta)$ を持っており、 $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}^*$ の磁場を印加

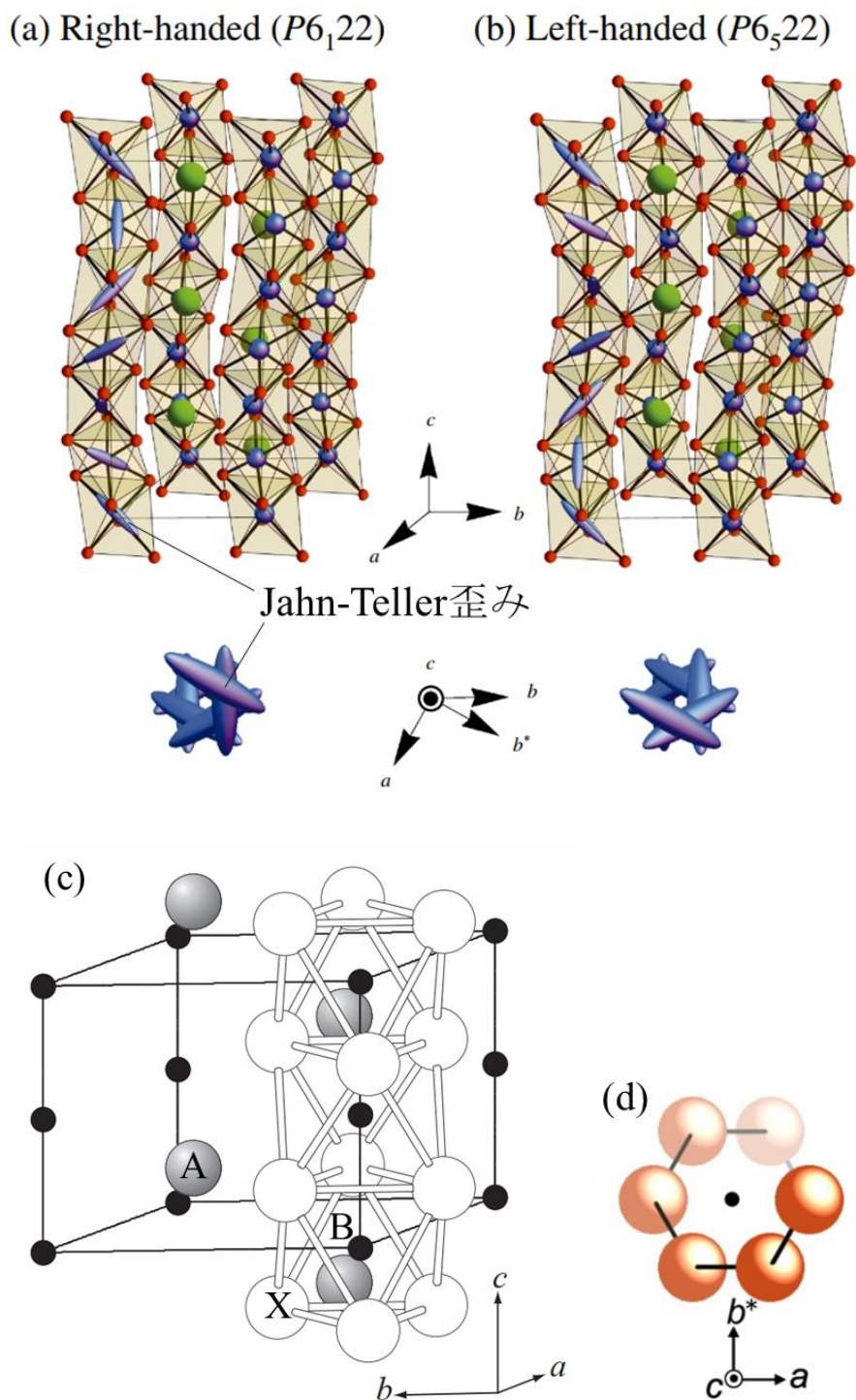


Figure 1.31. (a), (b) CsCuCl_3 の右巻きと左巻きの結晶構造と (c) ABX_3 型構造 [1-26, 1-27]。 (c) X イオンが B イオンの周囲に八面体配位している。(a), (b) Cl イオンによる八面体結晶場により協力的 Jahn-Teller 効果が起こり、水色の楕円で示される歪み軸は c 軸方向にらせんを描いている。(d) らせん状の協動的 Jahn-Teller 歪みにより c 軸周りにらせん状に原子変位した Cu イオンを c 軸から観た図。

することで δ の値が変化し, 3つの非整合, 1つの整合らせん磁気構造相が現れる。 b^* は a と c 両方に垂直な向きである。Fig.1.33に $H \parallel b^*$ の場合の磁気相図を示す。低磁場領域では $\delta = 0.05-0.085$ の非整合相 IC1, 6-14 T の中程度磁場領域では $\delta = 0-0.05$ の非整合相 IC2, IC3, 高磁場領域では $\delta = 0$ の整合相 C が現れる。整合相 C ではらせん構造は消失するため, 磁気強誘電はあらわれない [1-30]。IC3 相と C 相の間の相では自発電気分極を示すマルチフェロイック(MF)相が存在する。MF 相で磁気強誘電が発現する理由は以下のように考えられる。通常の磁気強誘電ではらせんの進行方向に垂直な面内にスピンの寝たねじ型らせん磁気構造による自発電気分極は考えられない。しかし, CsCuCl₃の構造が Fig. 1.31 (d)のように Cu イオンがらせん状に変位していることを再考すると, 隣り合う Cu イオン i, j 同士を結ぶ単位ベクトル e_{ij} は Fig. 1.34 に示すように c 軸から傾くことがわかる。この傾きによって, c 軸と $S_i \times S_j$ 両方に垂直なベクトル e_{ij}^{ab} が ab 面内に現れる。この e_{ij}^{ab} と $S_i \times S_j$ の関係はスピントラントモデルによる磁気強誘電 $P \propto e_{ij}^{ab} \times (S_i \times S_j)$ が有限となる関係を満たしており, これによる電気分極 $P_a \parallel a$ が Fig. 1.35 (a)のように観測される。このように, CsCuCl₃ では磁気秩序相において磁場印加により磁気強誘電が発現するとともに, Fig. 1.35 (b), Fig. 1.36 に示すような磁場の二乗に比例した電気分極が観測される。この CsCuCl₃ における二次の ME 効果は, おそらく

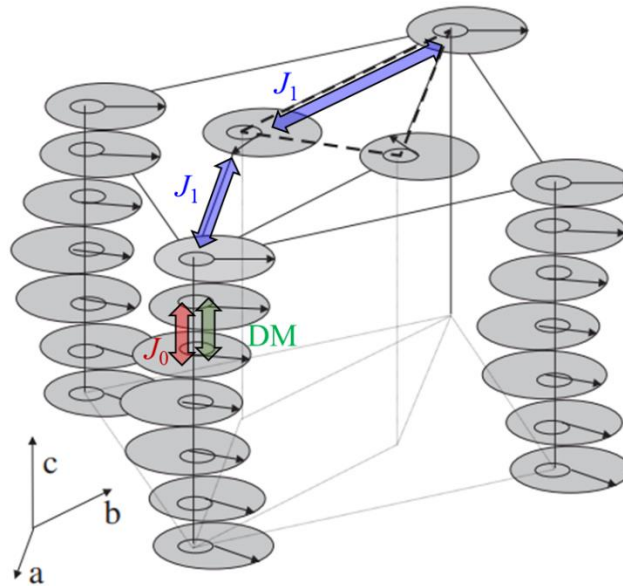


Figure 1.32. $T_N = 10.7$ K 以下の反強磁性相における磁気構造 [1-30]。 c 軸方向の層間に働く強磁性相互作用 J_0 と反対称交換相互作用(DM 相互作用)の競合により c 軸をらせん軸としたらせん磁気構造となる。 ab 方向に隣り合うスピン同士には反強磁性相互作用 J_1 が働き, スピンの向きが互いに 120° の関係をとる。

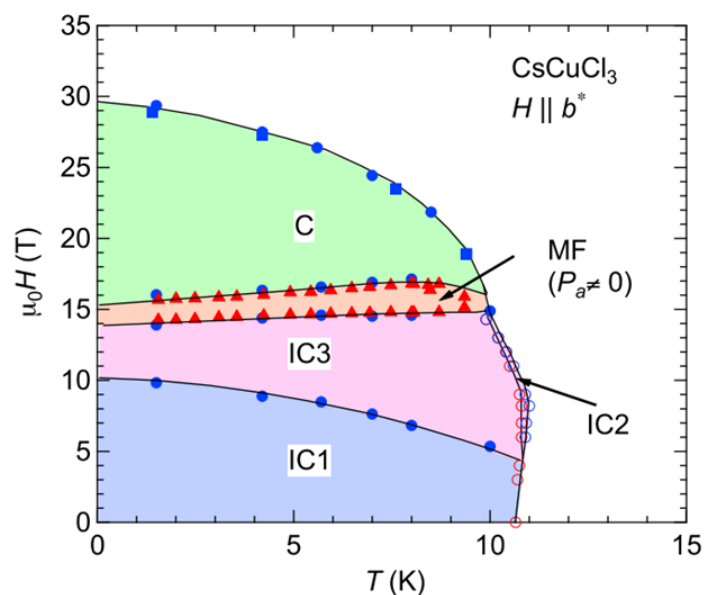


Figure 1.33. CsCuCl₃の磁気相図 [1-19]。低温低磁場の第一非整合スピン(IC1)相から磁場を大きくしていくと、順にIC3、マルチフェロイック(MF)、整合(C)相へ移っていく。MF相では a 軸方向に有限な電気分極 P_a が現れる IC3 相の高温における常磁性相との境界付近に IC2 相が存在する。IC1-IC3 は伝搬ベクトル $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, \delta)$ を持ち、それぞれ δ の値が異なる。

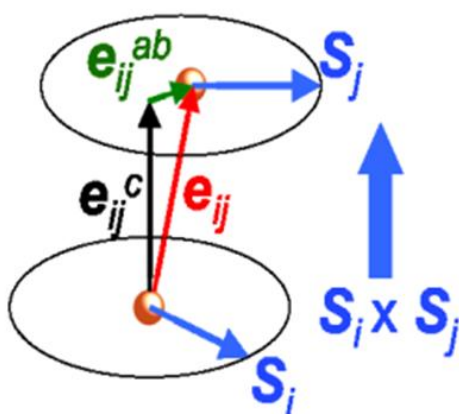


Figure 1.34. らせん磁気構造における c 軸方向からわずかに傾いた位置関係を持つ2つのスピン $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ [1-19]。2つのスピンスイトを結ぶベクトル \mathbf{e}_{ij} が c 軸から傾くことで $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ に垂直なベクトル \mathbf{e}_{ij}^{ab} が発生し、スピントラント機構による磁気強誘電の条件を満たす。

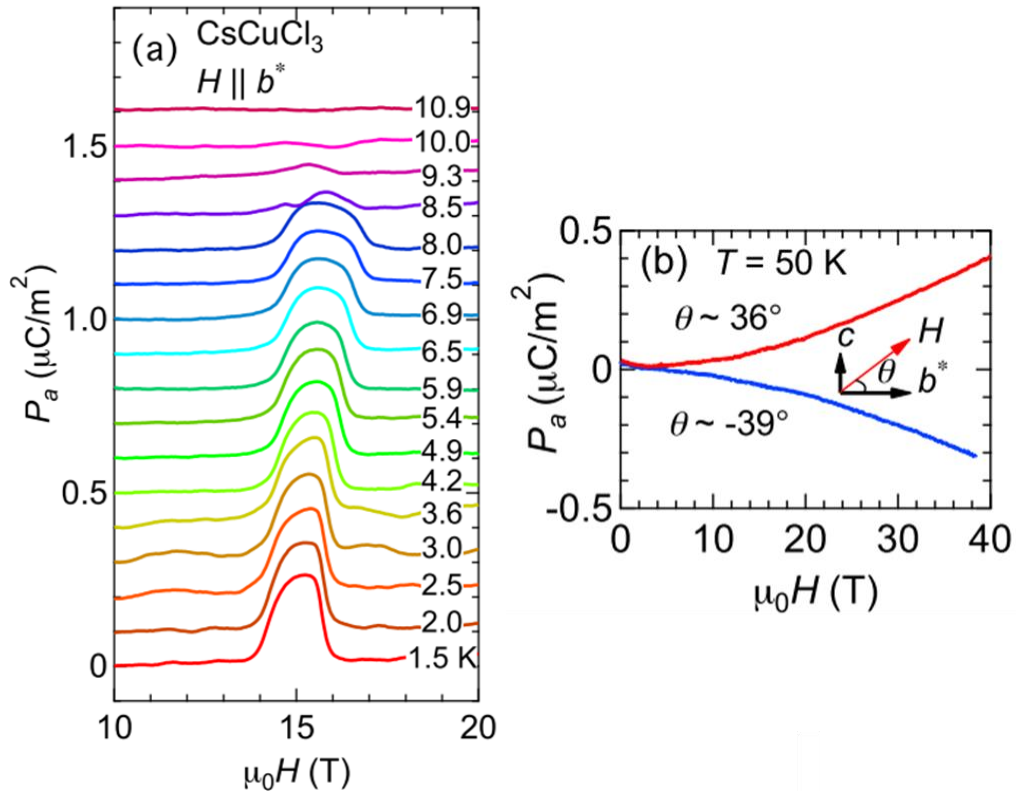


Figure 1.35. (a) $H \parallel b^*$ の様々な温度における a 軸方向の電気分極 P_a の磁場依存性と (b) 常磁性相において b^*c 面内の磁場 H が b^* 軸から角度 θ 傾いた状態の P_a の磁場依存性 [1-19]。 (a) 磁気相図の MF 相に該当する, $T < T_N = 10.7$ K, 14 T $< \mu_0 H < 17$ T の範囲で有限な電気分極が発生している。 (b) 電気分極の大きさは磁場の二乗に比例した振る舞いを示す。

p - d hybridization に由来すると思われる電気分極と、磁歪誘起の圧電効果によると思われる電気分極の足し合わせで説明される [1-21]。 (1-11)式に示した、二次の ME 効果による磁場誘起電気分極をあらためて示す。

$$P^k = \beta_{ij}^k H_i H_j \quad (1-11)$$

六方晶点群 622 の結晶では, $\beta_{ca}^{b^*} = \beta_{ac}^{b^*} = \beta$ のテンソル成分を持つため, 二次の ME 効果による b^* 方向の電気分極は (1-24) 式であらわされる。 i, j は CsCuCl₃ の六方晶の底面内の直交した a, b^* 軸にとる。

$$P^{b^*} = \beta_{ca}^{b^*} H_c H_a \quad (1-24)$$

A.I. Kharkovskiy らは、最初に(1-24)式に従った磁場誘起電気分極を常磁性相および反強磁性相で測定した。このとき、 ac 面内で a 軸と c 軸の間を通る軸を d 軸、 ac 面内で d 軸と垂直な軸を d^* 軸と定義している (Fig. 1.36 挿入図)。Fig. 1.36 に $\mathbf{H} \parallel d$ の場合の様々な温度における P^{b^*} の $\mu_0^2 H^2$ 依存性を示す。 $T_N = 10.7$ K 以上の常磁性相では電気分極は磁場の二乗に比例している。また、 T_N より低温では、低磁場の IC1 相で電気分極が磁場の二乗に概ね比例しており、IC3 相への転移に伴って平坦化している。反強磁性相における磁場の二乗に比例した電気分極は、このあと述べるように、磁歪を介した圧電効果による分極がほとんど寄与していると考えられる。次に、 d 軸と平行な磁歪および垂直な d^* , b^* 方向の磁歪が測定された。試料の長さを L 、磁歪を $\Delta L/L$ として、Fig. 1.37 (a)–(c) に $\mathbf{H} \parallel d$, $\Delta L/L \parallel d, d^*, b^*$ の磁歪を示す。いずれの方向でも正の磁歪が現れており、温度の低下に伴って磁歪が大きくなる振る舞いも似通っている。 b^* 方向の磁歪は d, d^* と比較してそれぞれ 2 倍、2.5 倍と大きい。これらの磁歪が起こす圧電効果による電気分極を考える。Fig. 1.38 に d 軸方向の応力によって誘起される電気分極を測定することで得られる、圧電定数 $d_{ac}^{b^*}$ の温度依存性を示す。最低温 4.2 K では 0.16 pC/N であり、温度の上昇に伴って 60 K の 0.19 pC/N まで増加し、そこから減少に転じて最高温度の 240 K で

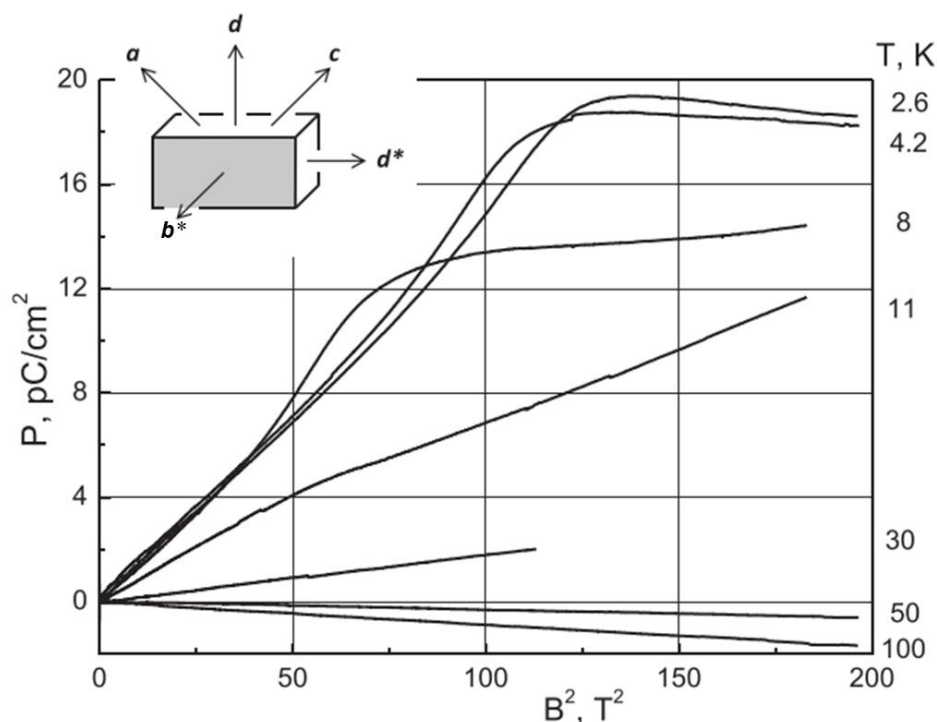


Figure 1.36. ac 面内で a 軸と c 軸の中間の向きを d 軸として、 $\mathbf{H} \parallel d$ の様々な温度における b^* 方向の電気分極の二乗磁場依存性 [1-20]。反強磁性秩序温度 $T_N = 10.7$ K 以上では電気分極は磁場の二乗に比例しており、 T_N 以下では IC1–IC3 転移磁場~ 12 T までは電気分極が磁場の二乗に比例する。

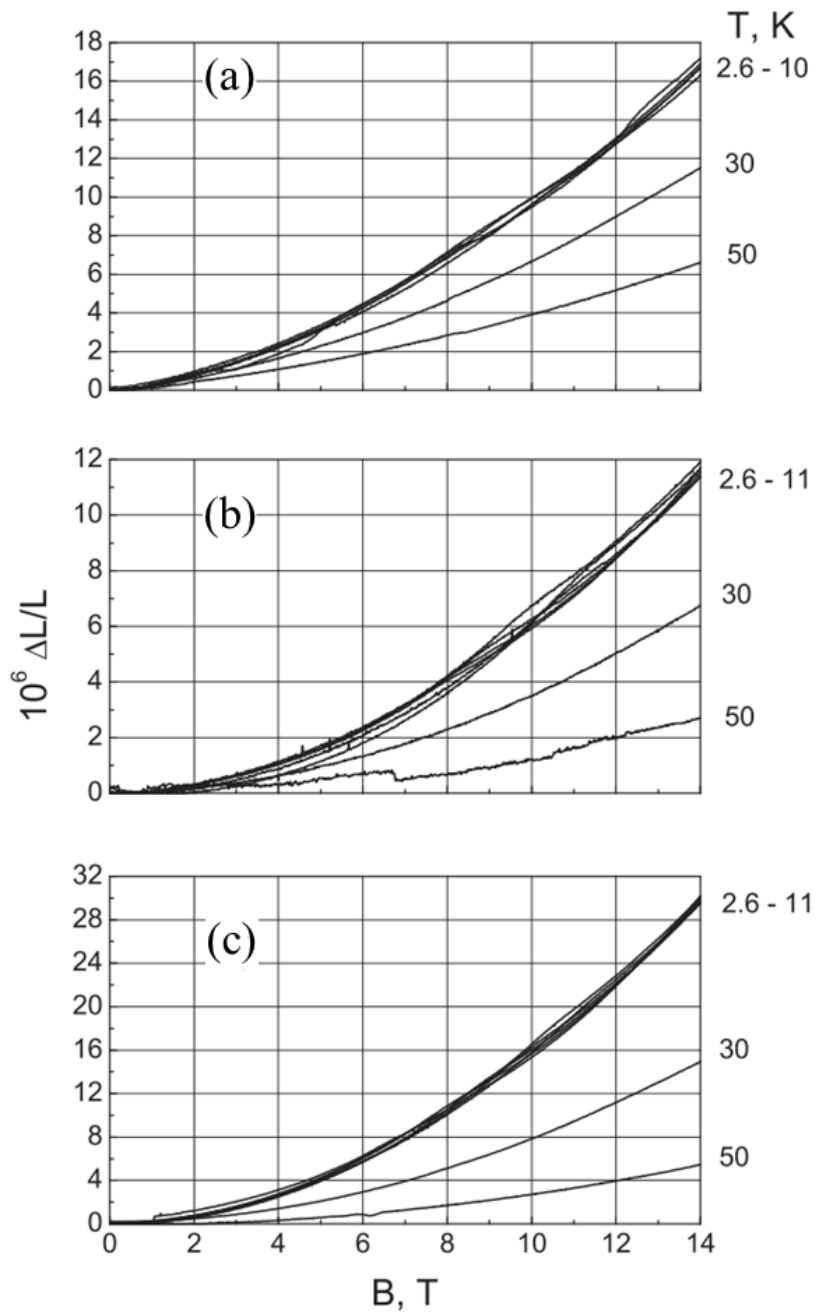


Figure 1.37. $\mathbf{H} \parallel d$ の場合の様々な温度における (a) d 方向, (b) d^* 方向, (c) b^* 方向の磁歪 $\Delta L/L$ [1-20]。いずれも似通った振る舞いを示し、温度の低下に伴って磁歪は大きくなる。 b^* 方向の磁歪は d, d^* 方向と比較して 2 倍, 2.5 倍大きい。

0.11 pC/N となった。この d の値から、圧電効果による電気分極 $P_{\text{piezo}} = d_{ac}^{b*} \sigma_{aa}^*$ を考える。 σ_{aa}^* は a 軸方向の応力 σ_{aa} を b^* 軸の周りで 45° 回転させることで d 方向に変換したものである。Fig. 1.39 に P_{piezo} と応力 σ_{aa}^* , σ_{aa} および歪み ε_{aa}^* , ε_{aa} の関係を示す。 σ_{aa}^* は弾性係数テンソル C_{ijkl}^* と歪みテンソルの成分 ε_{kl}^* により(1-25)式のようにあらわされる。

$$\sigma_{aa}^* = C_{aakl}^* \varepsilon_{kl}^* = C_{aaaa}^* \varepsilon_{aa}^* + C_{aab^*b^*}^* \varepsilon_{b^*b^*}^* + C_{aaccc}^* \varepsilon_{cc}^* \quad (1-25)$$

ここで、文献値 $C_{aaaa}^* = 5.89$, $C_{aab^*b^*}^* = 0.57$, $C_{aaccc}^* = 2.95$ を適用する [1-31]。磁歪を(1-25)式の ε_{kl}^* に代入して応力 σ_{aa}^* を求め、これを $P_{\text{piezo}} = d_{ac}^{b*} \sigma_{aa}^*$ に代入することで圧電効果による電気分極 P_{piezo} が求められる。Fig. 1.40 に 2.6 K, 30 K および 50 K における、圧電分極 P_{piezo} , 実験で観測された磁場誘起電気分極 P^{b*} , P^{b^*} から P_{piezo} を差し引いて得られる電気分極 P_{int} の磁場依存性を示す。2.6 K では P^{b^*} と P_{piezo} の大きさがほぼ同じであり、 ~ 9 T 以下の IC1 相では P_{int} はほぼ現れない。このことから、磁気秩序相では磁歪による電気分極の発生が二次の ME 効果に支配的に寄与していることがわかる。30 K, 50 K の常磁性相では P_{piezo} と P_{int} は互いに打ち消しあう方向に現れることがわかり、その大きさはほぼ等しく $\sim 0.2 \mu\text{C}/\text{m}^2$ となる。これらの結果から CsCuCl_3 の常磁性相では磁歪による

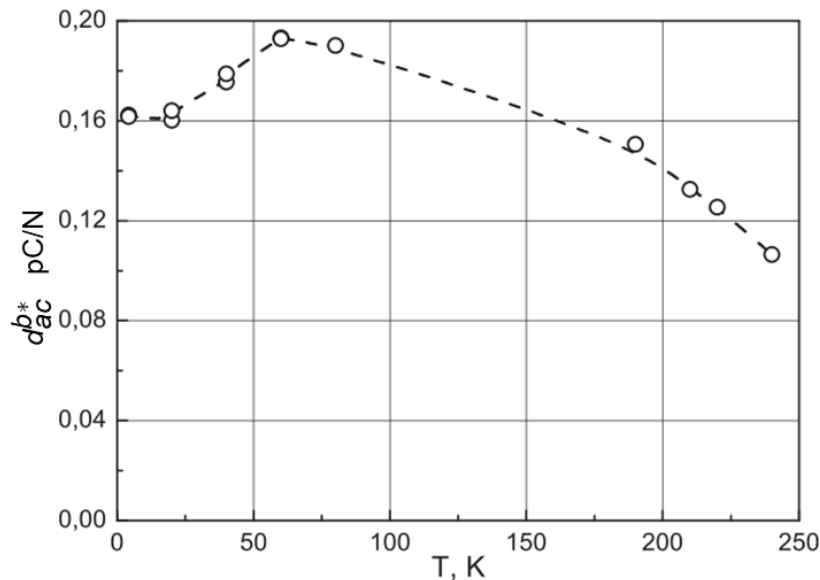


Figure 1.38. d 軸方向に応力 σ_{aa}^* を印加した場合の b^* 方向の圧電定数 d_{ac}^{b*} の温度依存性 [1-20]。最低温度 4.2 K の 0.16 pC/N から温度上昇に伴って 60 K の 0.19 pC/N まで増加し、そこから減少に転じて最高温度 240 K の 0.11 pC/N となる。

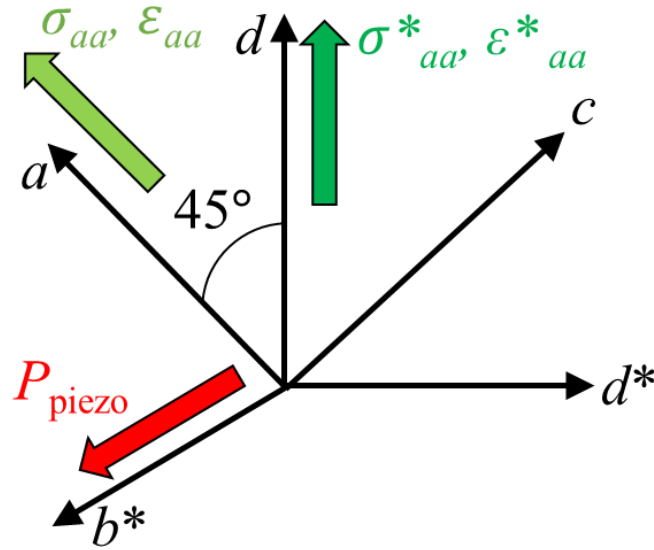


Figure 1.39. b^* 方向の圧電分極 $P_{\text{piezo}} = d_{ac}^{b*} \sigma_{aa}^*$ に関する, P_{piezo} , d_{ac}^{b*} および σ_{aa}^* , σ_{aa}^* による歪み ϵ_{aa}^* , そして a 軸方向の応力と歪み σ_{aa} , ϵ_{aa} の関係を示した図。 σ_{aa}^* , ϵ_{aa}^* は σ_{aa} , ϵ_{aa} を b^* 軸周りに 45° 回転させ, d 軸方向を向いたものに相当する。

圧電効果が寄与した電気分極と、これ以外の機構による電気分極が磁場により誘起されることがわかった。また、二次の電気磁気効果は磁気秩序相では磁歪による圧電効果が電気分極に支配的に寄与することがわかった。

CsCuCl₃ における電気分極は $\sim 0.2 \mu\text{C}/\text{m}^2$ と小さい値であったが, HoAl₃(BO₃)₄ では, $\sim 3600 \mu\text{C}/\text{m}^2$ にもおよぶ大きな磁場誘起電気分極が現れ, 磁歪誘起の圧電分極が支配的に働いていると考えられている [1-22]。この値はこれまでに報告されている常磁性物質の磁場誘起電気分極で最大の値である。HoAl₃(BO₃)₄ は結晶点群が圧電性の $R32$ であり, Ho^{III} イオンの持つ磁気モーメント $10.6 \mu_B/\text{ion}$ による常磁性を示す。三方晶の a , b , c 軸に対して, a 軸と c 軸両方に垂直な軸を b^* 軸, a , b^* , c をそれぞれ x , y , z と定義する。Fig. 1.41 に x および z 方向の常磁性帯磁率 χ_x , χ_z の温度依存性を示す。高温では $\chi_z/\chi_x = 1.2$ で異方性は小さいが, 25 K を下回ると異方性 χ_z/χ_x が急激に大きくなる。Fig. 1.42 に $\mathbf{H} // x$, y , z の場合の x 方向の電気分極 ΔP_{xx} , ΔP_{xy} , ΔP_{xz} の磁場依存性を示す。Fig. 1.42 挿入図は横軸が磁場の二乗になっている。いずれも高温では磁場の二乗に比例して電気分極が現れており, 低温では低磁場で電気分極が飽和し始める振る舞いがみられる。このように大きな磁場誘起電気分極はほかの REAl₃(BO₃)₄ 系 (RE: 希土類) でも現れておりこれらの電気分極は磁歪が誘起する圧電効果による電気分極であると考えられている。

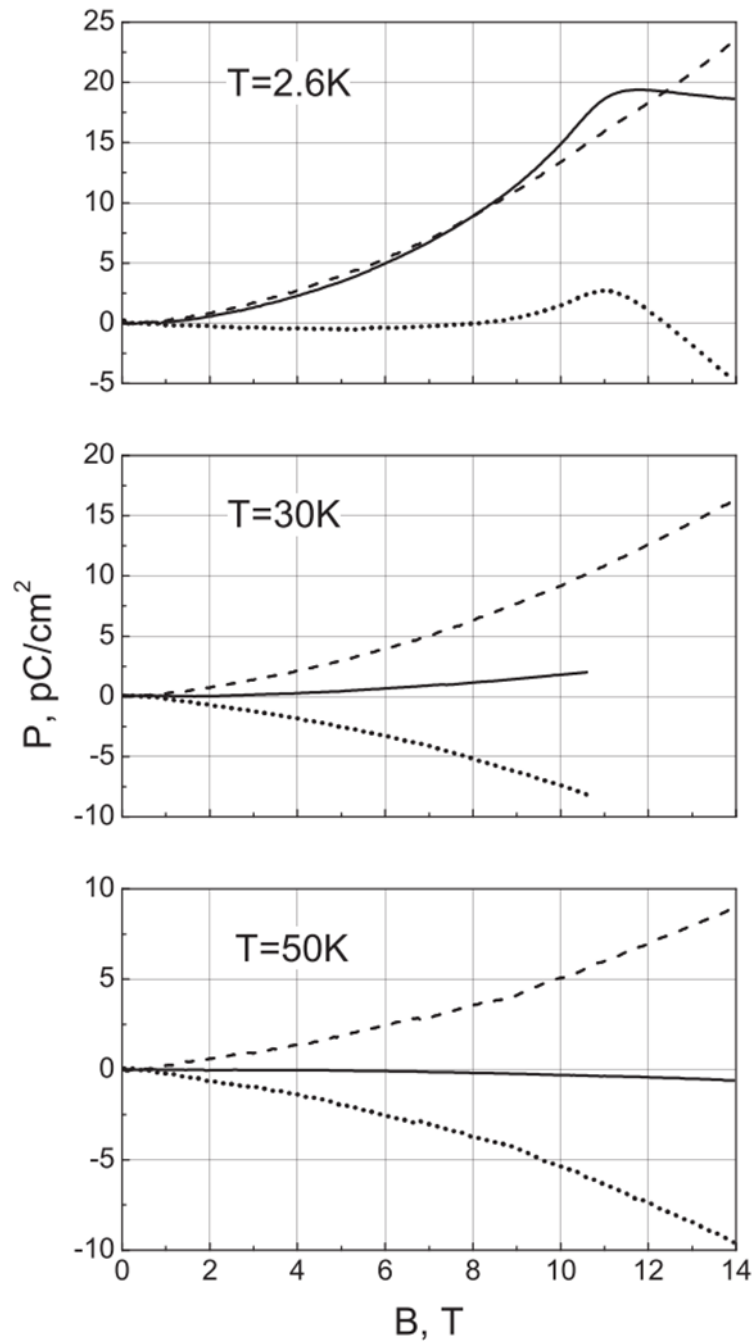


Figure 1.40. $\mathbf{H} // d$, 2.6 K, 30 K, 50 K における圧電分極 P_{piezo} , 磁場誘起電気分極の実験値 P^{b*} , 磁歪以外の電気分極 $P^{b*} - P_{\text{piezo}}$ の磁場依存性 [1-20]。破線, 実線, 点線がそれぞれ P_{piezo} , P^{b*} , $P^{b*} - P_{\text{piezo}}$ である。30 K, 50 K の常磁性状態では P_{piezo} と $P^{b*} - P_{\text{piezo}}$ が互いに打ち消しあう方向にほぼ 1 対 1 の大ききで発生している。

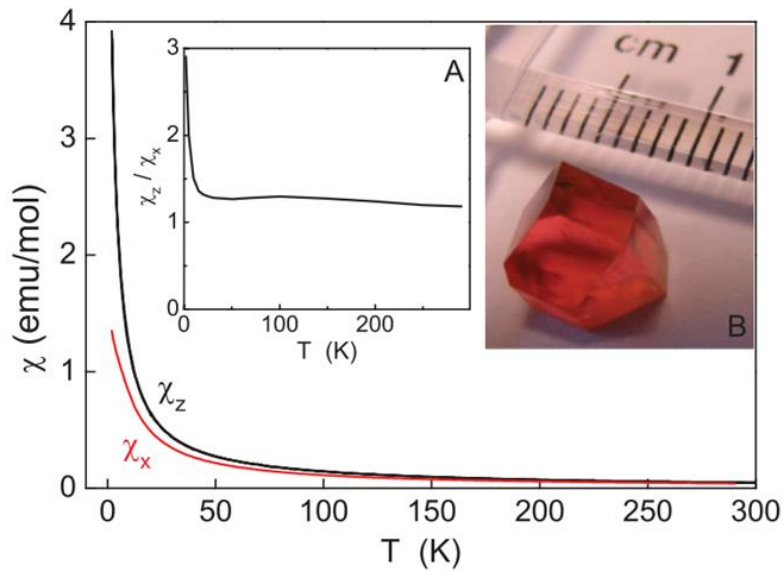


Figure 1.41. $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ の x, z 方向の常磁性帯磁率 χ_x, χ_z の温度依存性 [1-22]。Curie-Weiss の T^{-1} 則に従っている。内挿図 A のように χ_z / χ_x は 25–300 K では ~ 1.2 で異方性はほぼないが、25 K 以下では急激に大きくなり、異方性が強くなる。内挿図 B は $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 結晶の写真。

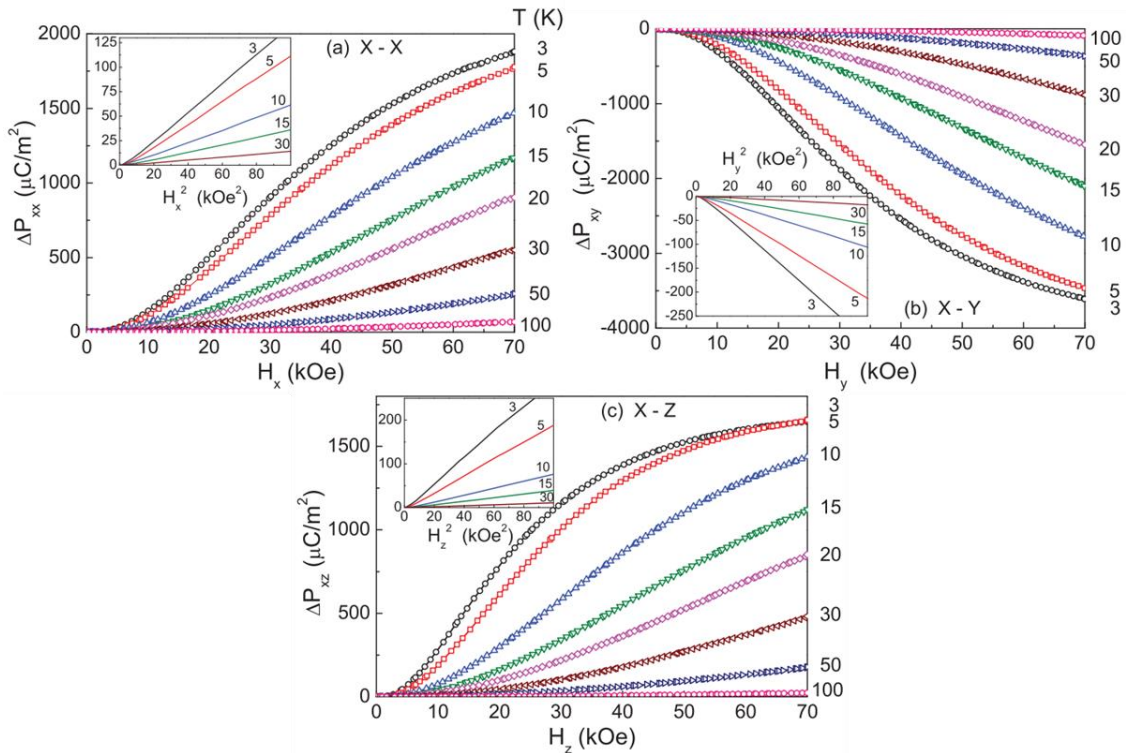


Figure 1.42. (a) $\mathbf{H} \parallel x$, (b) $\mathbf{H} \parallel y$, (c) $\mathbf{H} \parallel z$ の様々な温度における x 方向の電気分極 ΔP_{xx} , ΔP_{xy} , ΔP_{xz} の磁場依存性 [1-22]。 ΔP_{xx} , ΔP_{xz} は正, ΔP_{xy} は負の値を示す。高温では電気分極は磁場の二乗に比例しており、高磁場では飽和する振る舞いを示す。 ΔP_{xy} は 3 K で最大の分極 $\sim 3600 \mu\text{C}/\text{m}^2$ を示す。

例として, Fig. 1.43 に $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ における $\mathbf{H} // a$ の場合の様々な温度における磁場に平行な電気分極 ΔP および磁歪 $\Delta L/L$ の相関を示す [1-21]。すべての温度において電気分極と磁歪はほぼ相関している。これは応力 σ と歪みが比例していると考え、圧電定数を d として $\Delta P = d\sigma$ であらわされる磁歪誘起の圧電分極を示しているとみなせる。また、この比例関係がほとんど温度変化していないことから、 $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ における二次の ME 効果が主に磁歪を介した圧電効果によるものであると考えられる。Fig. 1.44 に $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ における、 $\mathbf{H} // x, y, z$ の場合の x 方向の磁歪 $\Delta x(H_i)/x(0)$ を示す。Fig. 1.42 との比較から、 ΔP_{xx} , ΔP_{yy} はそれぞれ $\Delta x(H_x)/x(0)$, $\Delta x(H_y)/x(0)$ に概ね比例しており、 $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ の例の様にほぼ温度に依存しない相関がある事から、磁歪誘起の圧電分極であると考えられる。 ΔP_{xz} と $\Delta x(H_z)/x(0)$ は振る舞いが大きく異なるが、これは ΔP_{xx} , ΔP_{yy} の場合より複雑な原子変位が関係している可能性があるとして A.I. Kharkovskiy らは結論付けている。

以上のように、二次の ME 効果はこれまでにいくつかの物質で報告され、それぞれ p - d hybridization と磁歪機構で説明された。 p - d hybridization による二次の ME 効果は小さく、材料応用を視野に入れるためには、より大きな ME 結合を実現する新たな手法を考える必要がある。ME 結合の増強を考えたとき、二次の ME 効果においても、交換歪機構による磁気強誘電のように原子変位を用いることでより強い ME 結合が実現できると考えられる。 $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ で報告されている二次の ME 効果は $\sim 3600 \mu\text{C}/\text{m}^2$ と

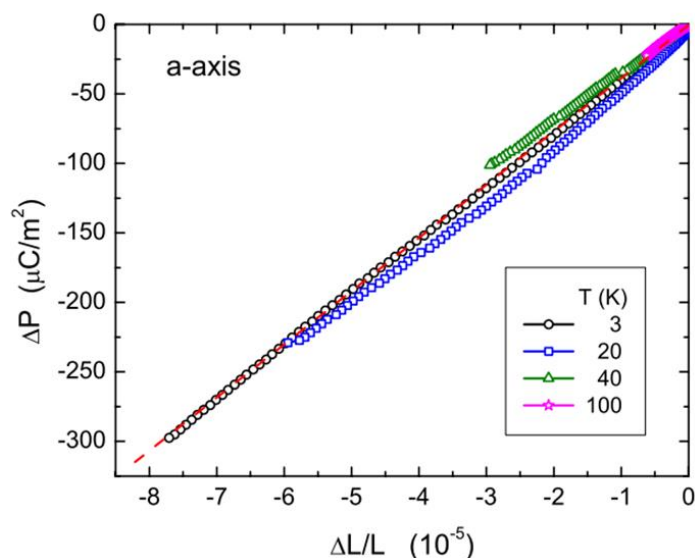


Figure 1.43. $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ の $\mathbf{H} // a$ の場合の様々な温度における a 軸に平行な電気分極 ΔP と $\Delta L/L$ の関係 [1-21]。すべての温度において ΔP は $\Delta L/L$ ($\propto \sigma$, σ : 応力) に比例しており、電気分極が圧電定数を d として $\Delta P = d\sigma$ であらわされる磁歪による圧電分極であることを示す。

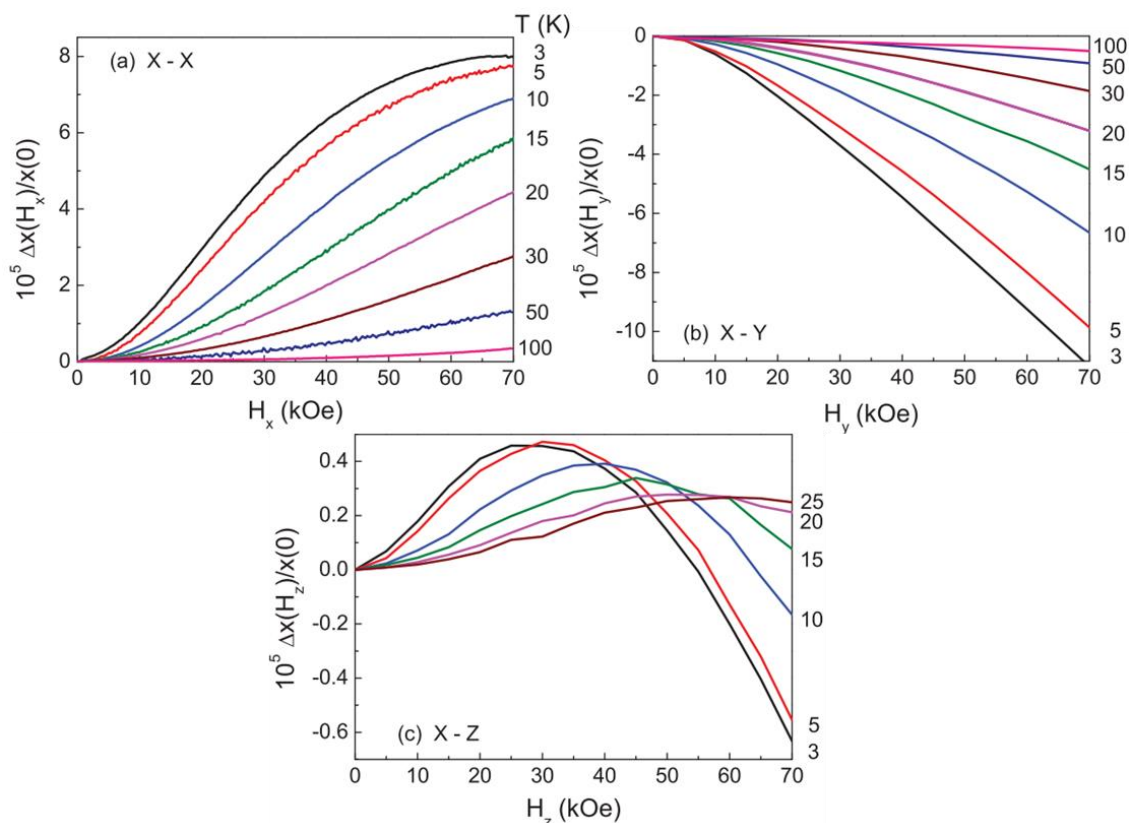


Figure 1.44. $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ が示す, (a) $\mathbf{H} \parallel x$, (b) $\mathbf{H} \parallel y$, (c) $\mathbf{H} \parallel z$ の様々な温度における x 方向の磁歪 $\Delta x(H_i)/x(0)$ ($i = x, y, z$) [1-22]。Fig. 1.41 の ΔP_{xx} , ΔP_{xy} はそれぞれ $\Delta x(H_x)/x(0)$, $\Delta x(H_y)/x(0)$ にほぼ比例している。 ΔP_{xz} と $\Delta x(H_z)/x(0)$ の振る舞いは異なっている。

非常に大きく、その機構は磁歪による格子歪みを介して圧電効果による電気分極が誘起されるものと考えられている。この、 $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ における磁気強誘電に匹敵する磁場誘起電気分極の例から、二次のME効果の増強にも磁場による原子変位が有効であることがわかる。一方で、二次のME効果に関する複数の報告では、微視的機構は考察されているが、現象論的機構が明らかにされた例はなく、その解明が望まれる。本研究では新規な二次のME効果の増強手法を開拓するため、動的Jahn-Teller歪みを用いたME結合を考えた。また、二次の電気磁気効果を磁場誘起電気分極だけでなく、電場誘起磁化の観点からも考察することでその現象論的機構の解明を試みた。

1.4 研究目的

電子機器の音響装置などに用いられる圧電効果に代表される、非共役な外場により制御される交差相関物性は現代技術を支える重要な物理現象として注目されている。中でも、電流を伴わずに電場によって磁気が制御できる電気磁気(ME)効果は省電力かつ高速なスピントロニクスデバイスへ応用可能な現象として大きな注目が集まっている。磁化および電気分極が電場および磁場に比例する線形 ME 効果の発生には、空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れている必要がある。線形 ME 効果は、磁気トロイダルモーメント、磁気単極子、磁気四極子の3種類の奇パリティ磁気多極子で実現されると考えられている。磁気秩序によるスピン配列が空間反転対称性を破るマルチフェロイック物質では磁気秩序に伴う自発電気分極の発現、すなわち磁気強誘電が起こり、磁気強誘電状態において電気分極とスピンの結合が生じる。磁気強誘電の起源には *p-d hybridization*, スピンカレント, 交換歪みの3種類の機構があり、それぞれ、*p, d* 軌道の混成によるスピン依存した電荷分布の変調, 反対称交換相互作用による電荷分布の変調, 超交換相互作用による原子変位によってスピン依存した電気分極が発生する。これらの磁気強誘電は $100\text{--}20000\ \mu\text{C}/\text{m}^2$ と大きな電気分極を示し、材料応用への期待が大きい。転移温度以上で磁気秩序が消失すると ME 結合も消失するという弱点がある。これに対して、転移温度を持たない圧電性常磁性体で起こる二次の ME 効果は高温まで安定なため、その弱点を補っている。その一方で、 $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で報告された *p-d hybridization* を起源とした二次の ME 効果による電気分極は最大で $18\ \mu\text{C}/\text{m}^2$ と、磁気強誘電による電気分極と比較すると小さい。一方で、 $\text{HoAl}(\text{BO}_3)_4$ は $\sim 3600\ \mu\text{C}/\text{m}^2$ と磁気強誘電に匹敵する電気分極を示し、その微視的機構は磁歪により誘起される圧電効果による電気分極の発生と考えられた。このことから、磁場による原子変位は二次の ME 効果の増強に有効であると考えられる。二次の ME 効果を機能性材料として利用するには、① *p-d hybridization* とは異なる機構によるより大きな ME 結合の実現が必要である。また、これまでに報告されている二次の ME 効果は、それぞれで微視的機構が明らかになっているが、②現象論的に二次の ME 効果全体を説明する機構はいまだ明らかになっていない、その解明が望まれる。これらを踏まえて、本研究では、課題①に対して、磁気強誘電の場合の交換歪機構の様に磁場による原子変位が大きな電気分極を生むと考え、遷移金属錯体における動的 Jahn–Teller 効果による原子変位を用いた二次の ME 効果の新規増強手法の開拓を試みる。また、課題②に対して、二次の ME 効果を磁場誘起電気分極だけでなく、磁場中の電場誘起磁化からも考察することによって、その現象論的機構を明らかにする。これらを通じて、二次の ME 効果と線形 ME 効果との関係を明らかにすることで、ME 効果の理解を深化させる。

本研究では常磁性体における二次の電気磁気(ME)効果の材料応用を実現に近づけるべく二次の ME 効果の増強手法を開拓し、さらにその現象論的な理解を得ることにより

第1章 研究背景

ME 効果に関する基礎物理的な理解を深化させることを目的とした。本研究では第2章で取り上げる遷移金属錯体[Mn^{III}(taa)]における動的 Jahn–Teller 効果の磁場配向に着目し、これによる ME 効果の増強の実験による検証と計算による考察を行った。更に、二次の ME 効果の現象論的な説明として、第3章で磁場誘起磁気四極子による ME 効果を提案する。これを実証して二次の ME 効果の理解を深めるため、磁場中電場誘起磁化の振る舞いを実験および計算から検証した。

第 2 章

Jahn-Teller 効果を用いた 電気磁気効果の新規増強手法

2.1 遷移金属錯体[Mn^{III}(taa)]の物性と電気磁気効果の新規増強手法2.1.1 [Mn^{III}(taa)]における spin-crossover と動的 Jahn-Teller 効果

本研究では 3d⁴ 遷移金属錯体[Mn^{III}(taa)] (H₃taa = tris(1-(2-azolyl)-2-azabuten-4-yl)amine) における動的 Jahn-Teller(JT)歪みの磁場配向に着目して、磁場による原子変位を用いた大きな電気磁気(ME)結合の実現を目指す。[Mn^{III}(taa)]は室温の X 線回折による構造解析から Fig. 2.1 に示すような分子構造を持っていることが判明している。中心金属イオン Mn^{III}に 3 個の pyrol 基と 1 個の triaminotriethylamine 基が結合しており、これらの窒素が八面体様に Mn^{III} イオンに配位している。分子には図中の矢印であらわされる三回対称軸(C₃軸)が存在する。MnN₆八面体構造は C₃軸が貫く向かい合った三方プリズム構造を持っている。Fig. 2.2 に向かい合った三方プリズム構造を示す。Fig. 2.2 (b)は三方プリズムを C₃軸から見下ろした図であり、上下の三方プリズムが成す二つの正三角形が C₃軸を中心に互いに 50.8°ねじれた関係であることがわかる。ねじれ方には左巻きと右巻きがあり、左、右巻きの分子は結晶の中で互いに鏡映操作で移り変わる。このねじれた分子構造により Mn^{III}が受ける結晶場は正八面体場から対称性が低下して三回対称場となる。立方晶の単位胞の中には 16 個の分子が充填されている。これらの分子のうち半分の 8 個は分子のねじれが左巻き、残りの 8 個は右巻きの構造を持つ。これらの分子の C₃軸の向きは単位胞の[111]またはそれと等価な 4 種類の方角を向き、互いに 4 回回反の関係で移り変わる。このことから、単位胞の中の分子には、左巻きと右巻きの分子があり、その C₃軸の向きにはそれぞれ 4 種類あるため、それぞれ 2 個ずつの分子を含む合計

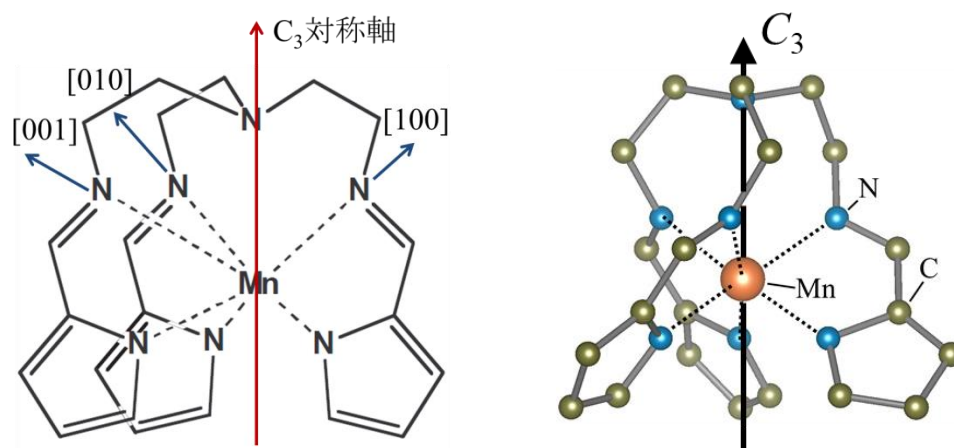


Figure 2.1. [Mn^{III}(taa)]の分子構造の模式図 [2-1,3-7]。中心の Mn^{III}イオンの周りに 6 個の窒素が八面体様に配位しており、7 個目の窒素が配位する方向に三回対称軸が存在する。(右は VESTA3 による描画[2-12])。

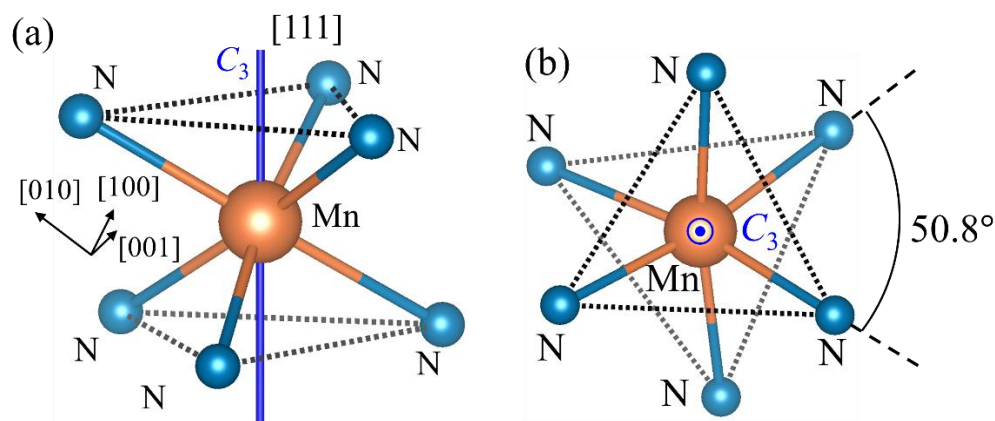


Figure 2.2. MnN_6 八面体の対面した 2 つの三方プリズム構造 [2-12]。(a) 斜め上から見た図。(b) C_3 軸方向から見下ろした図。上下のプリズムが作る正三角形が互いに 50.8° ねじれている。単位胞にはこのねじれが右巻きと左巻きの両方の分子が存在する。

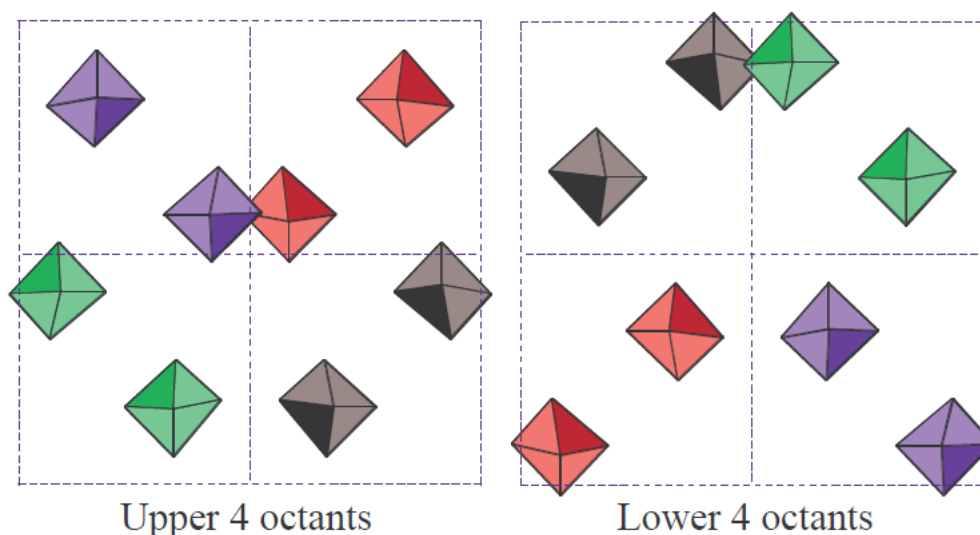


Figure 2.3. $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ 結晶の単位胞に内包される分子の位置と向きの関係 [2-1]。4 種類の分子が 4 色の正八面体に塗り分けられており、各八面体の暗い色の面に垂直な方向に向いた C_3 軸の向きが分子間で互いに 4 回回反な向きになっている。

8 つのグループに分類される。単位胞内の 16 分子の位置と向きを Fig. 2.3 示す [2-1]。このように単位胞が 16 個の分子から成る $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の結晶は立方晶系空間群 $I\bar{4}3d$ 、中心対称を持たない圧電性点群 $\bar{4}3m$ に属している。また、 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ は $3d^4$ 状態の Mn^{III} イオンが磁性を担う常磁性体であり、2.3 節に示した二次の ME 効果を起こす条件である「圧電性」と「磁性」の両者を併せ持っている。

$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ は $T_{\text{SCO}} \sim 47 \text{ K}$ でスピン量子数 $S = 1$ の low-spin(LS) 状態と $S = 2$ の

high-spin(HS)状態の間を行き来する spin-crossover(SCO)転移を示すことが知られている [2-2]。SCO 転移は $3d^4$ から $3d^7$ 系の遷移金属化合物において生じる、スピン量子数の小さい LS 状態と大きい HS 状態間の転移であり、温度、圧力、磁場の変化や光照射により誘起される。錯体分子中における遷移金属イオンの結晶場分裂した $3d$ 軌道を電子が占有する。またこのとき $3d$ 電子間にはクーロン相互作用が働く。このクーロン相互作用はスピンを平行にするように作用し、(2-1)式で表されるフント結合 E_{d-d} を生じる。一方、結晶場は(2-2)式で表される結晶場分裂 Δ を反映したエネルギー項 E_q を生じる。

$$E_{d-d} = J_{d-d} \sum_{i,j, i \neq j}^n \sigma_i \sigma_j, \quad \left(\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2} \right) \quad (2-1)$$

$$E_q = n_{HL} \Delta \quad (2-2)$$

ここで n_{HL} は高エネルギーの $d\gamma$ 軌道を占有する電子の数であり、 $J_{d-d} (< 0)$ は $3d$ 電子間相互作用の相互作用定数、 σ_{ij} は各 $3d$ 電子の持つスピンである。フント結合と結晶場分裂の大きさが拮抗する場合、SCO 転移が起こる。例として正八面体ポテンシャル中

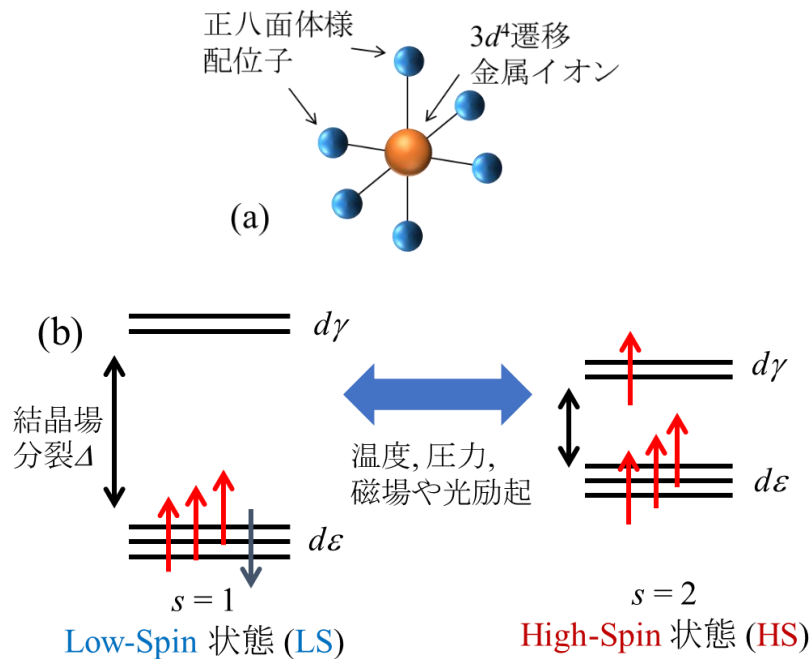


Figure 2.4. (a) 遷移金属イオンと正八面体配位子。この配位子によって遷移金属イオンに結晶場ポテンシャルが働く。(b) 正八面体ポテンシャル中に置かれた $3d^4$ イオンのエネルギー準位と電子配置。 $3d^4$ の場合、結晶場分裂 Δ が大きい LS 状態ではすべての $3d$ 電子が低エネルギーの $d\varepsilon$ 軌道に収まり合成スピンの値が小さい。 Δ が小さい場合 $3d$ 電子間のフント結合が支配的になり、電子スピンは強磁性的な配置をとる HS 状態が安定化する。この場合は合成スピンの値が大きくなる。

に置かれた $3d^4$ イオンの様子を Fig. 2.4 に示す。結晶場分裂幅 Δ が大きい場合には低エネルギー軌道に電子を全て詰めることで結晶場分裂のクーロンエネルギー損失が小さくなる LS 状態が安定 ($|E_{d-d}| < |E_q|$) となり, Δ が小さい場合にはスピンの向きをそろえることで $d-d$ 相互作用によるエネルギー利得が大きくなる HS 状態が安定 ($|E_{d-d}| > |E_q|$) となる [2-3]。相転移は一般に $F = U - TS$ で表される自由エネルギー F に基づいて議論される。ここで内部エネルギー U , 温度 T , エントロピー S である。温度が高くなると TS のエントロピー項が自由エネルギーに大きく寄与することになり, スピン縮重度が大きくエントロピーが大きい HS 状態が安定となるため LS 状態から HS 状態への温度誘起の SCO 転移が起こる。また, 磁場を印加した際にはスピン量子数が大きい大きな磁気モーメントを持つ HS 状態が Zeeman エネルギーの利得によって安定化し, LS から HS 状態への SCO 転移が誘起される。[Mn^{III}(taa)] の磁化率とこれから求められた有効磁気モーメントの温度依存性を Fig. 2.5 に示す [2-2]。T_{SCO} において冷却に伴う磁化率の急激な減少が観測され, SCO 転移が生じていることが判る。また一次相転移であることを反映して転移はヒステリシスを伴う [2-4]。Curie 則から求められる磁性イオン 1 つあたりの有効磁気モーメントの値は以下の(2-3)式で表される。

$$M = g\mu_B|S| = g\mu_B\sqrt{S(S+1)} \quad (\mu_B: \text{ボーア磁子}) \quad (2-3)$$

この式の S に $3d^4$ の LS, HS 各状態のスピン量子数 $S = 1$ および 2 と $g = 2$ を代入することでそれぞれ $M = 2.8 \mu_B$ および $4.9 \mu_B$ が得られ, それぞれ実験値 $3.2 \mu_B, 4.9 \mu_B$ と良く一致する。このことから T_{SCO} における異常は SCO 転移によりスピン量子数が変化したこと由来すると考えられる。また, この SCO 転移には Fig. 2.6 に示す低温 X 線回折測定の結果 [2-5] から観て取れるように, 格子定数および体積の大幅な変化を伴っている。

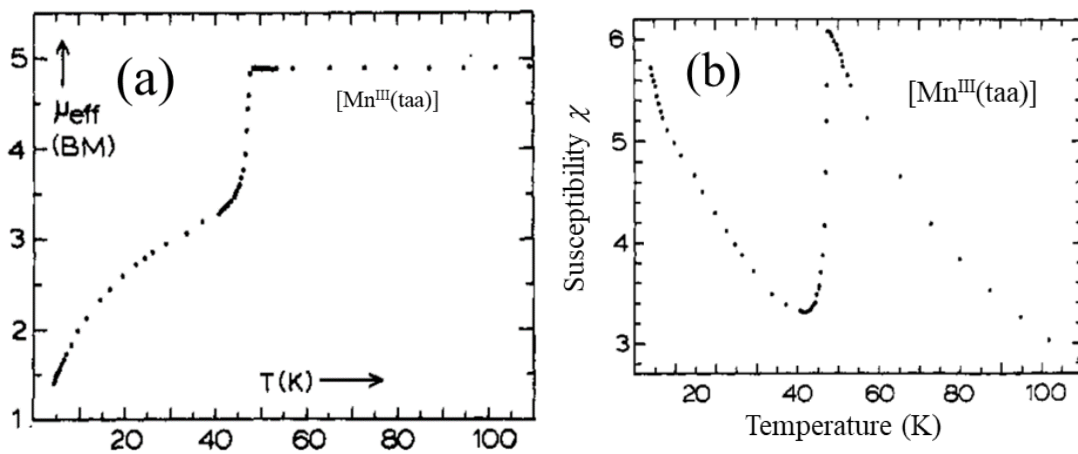


Figure 2.5. (a) 有効磁化と (b) 磁化率の温度依存性 [2-2]。~ 47 K で SCO 転移による異常が観測されている。

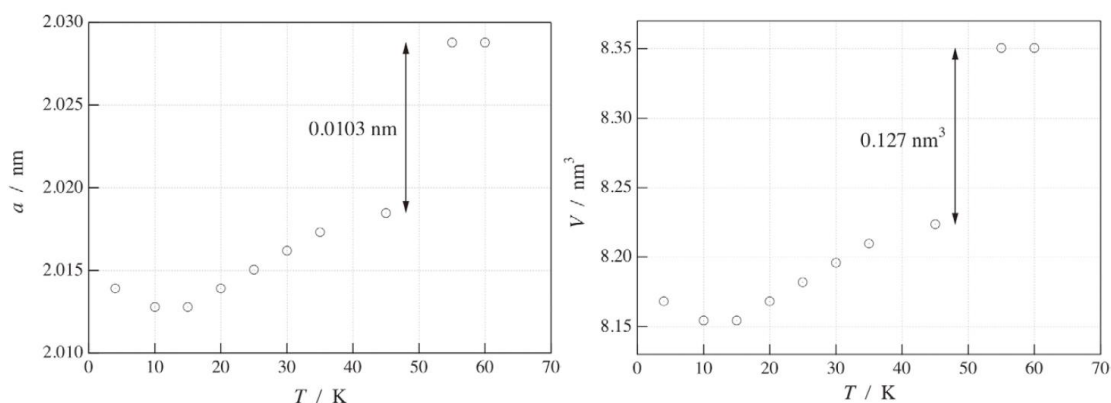


Figure 2.6. 格子定数と単位胞体積の温度依存性 [2-5]。SCO 転移に伴ってそれぞれ 0.0103 nm (0.53 %), 0.127 nm^3 (1.5 %) の大きな変化を示している。

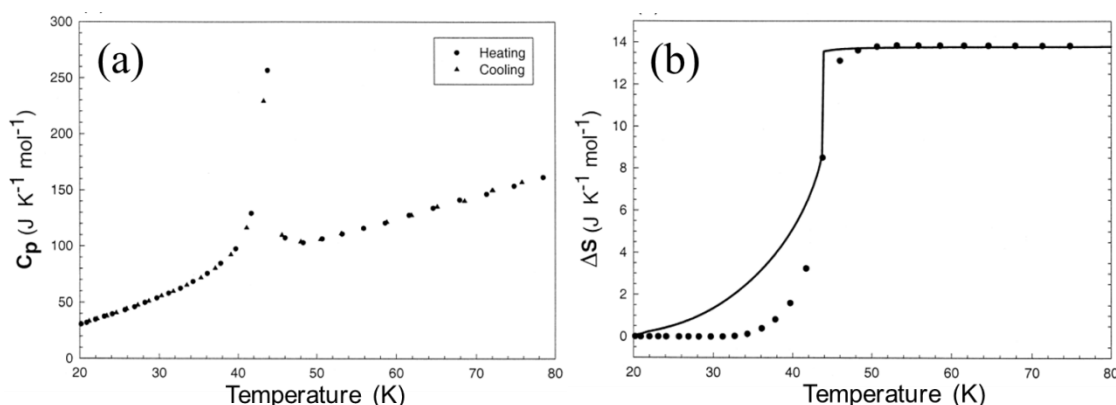


Figure 2.7. (a) DSC 比熱測定から得られた比熱曲線 [2-6]。 $T_{\text{SCO}} \sim 44 \text{ K}$ に鋭いピークが見える。(b) 比熱曲線から得られたエントロピー変化 [2-6]。 T_{SCO} で一次転移的に増加しており、その大きさは $\sim 13.4 \text{ J/mol K}$ である。

これらの格子定数、体積の変化率はそれぞれ $\sim 0.53 \%$ および $\sim 1.5 \%$ である。Fig. 2.7 に示差走査熱量(DSC)測定から得られた比熱 C_p とエントロピー変化 ΔS の温度依存性を示す [2-6]。比熱 C_p の温度依存性から $\sim 44 \text{ K}$ において吸熱ピークが観測されている。この測定から SCO 転移に伴う $\Delta S = 13.8 \text{ J/mol K}$ のエントロピー変化が見積もられるがこの値は $S = 1$ から $S = 2$ へのスピン量子数の変化によるスピン縮重度の変化だけでは説明ができない。スピン縮重度の変化によるエントロピー変化 ΔS_s は気体定数 R を用いて以下の(2-4)式のようにあらわされ、気体定数 $R = 8.31 \text{ J/mol K}$ として $\Delta S_s = 4.2 \text{ J/mol K}$ と計算される。

$$\Delta S_s = R \ln(2S + 1)|_{S=2:\text{HS}} - R \ln(2S + 1)|_{S=1:\text{LS}} = R \ln(5/3) \sim 4.2 \text{ J/mol K} \quad (2-4)$$

この ΔS_s を ΔS から差し引いた残りの値 9.6 J/mol K の状態は HS 状態の分子に生じる動的 JT 効果からのエントロピー寄与によるものと考えられている。三回対称場の下での d 電子準位は Fig. 2.8 のように三回対称性を反映して $d\gamma$ 軌道に二重縮退が残る。HS 状態ではこの二重縮退した $d\gamma$ 軌道を 1 つの電子が占有していることから $E \otimes e$ 型の JT 不安

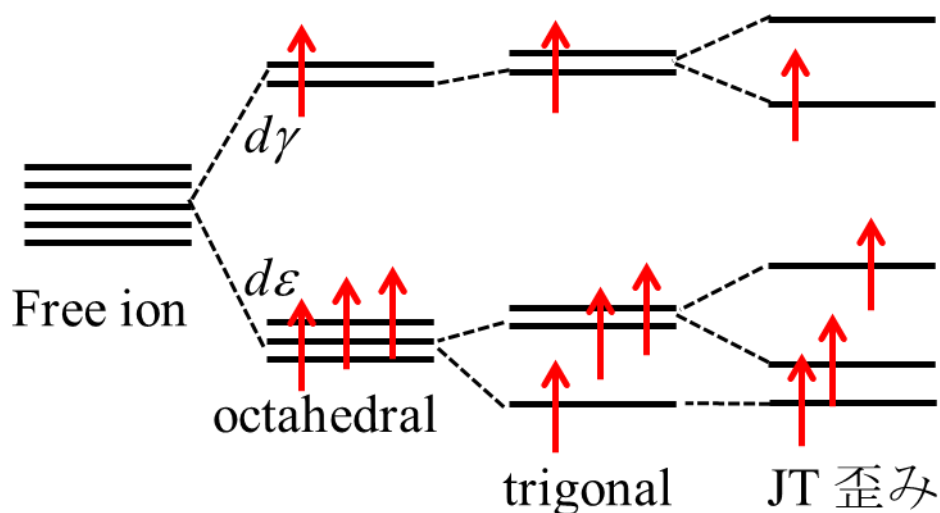


Figure 2.8. HS 状態の $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ における d 電子準位の結晶場分裂。三回対称場の下では $d\gamma$ 軌道に二重縮退が残るが、Jahn-Teller 効果による分子歪みにより結晶場が変形して縮退が解ける。

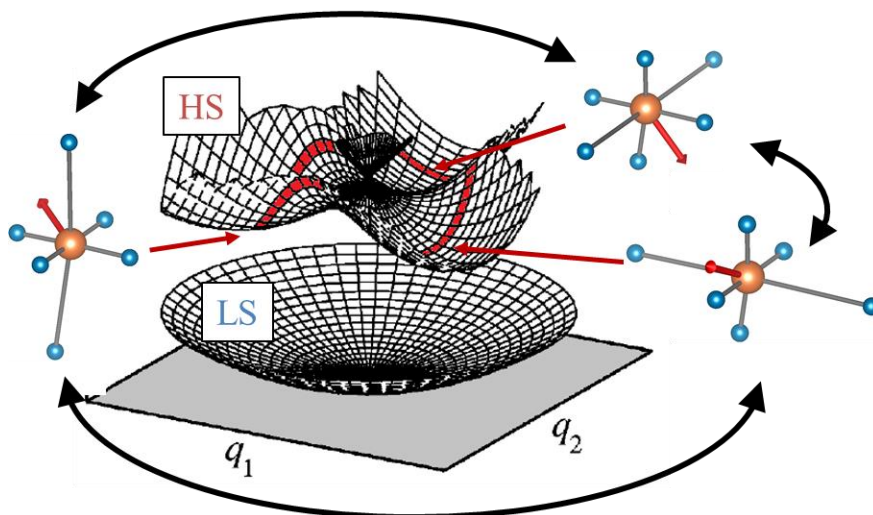


Figure 2.9. LS, HS 各状態の自由エネルギーポテンシャル曲面の様子 [2-1,3-7]。HS 状態には 3 つの安定な極小点が存在し、それぞれ Jahn-Teller 歪みが $[100]$, $[010]$, $[001]$ 方向に向いている状態に対応している。分子が各状態をとる確率は等しく、状態がこれら 3 つの極小点間を無秩序に動くため分子内で歪みが無秩序に配向する動的 Jahn-Teller 効果が現れる。

定性が生じる。この不安定性を解消するため分子は自発的な歪みを発生させることで結晶場の形を変え d 軌道の二重縮退を解く。この自発的な歪みの発生は JT 効果と呼ばれている。分子の 3 回対称性から HS 状態の断熱ポテンシャル曲面には Fig. 2.9 のようにエネルギーが等しい 3 つの極小点が現れ、それぞれの点に対応した 3 つの安定な歪み状態が生じる。これら 3 つの等価な歪み状態の存在により $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の HS 状態では JT 歪みが 3 方向に無秩序に配向する動的 JT 効果が現れると考えられる。この動的 JT 効果により HS 状態の分子にはスピン縮重度とは別に歪みに関する 3 重縮退が存在するため、エントロピー寄与として $R\ln(3) \sim 9.1 \text{ J/mol K}$ が加わる。この一方で LS 状態では JT 不安定性は存在しないためエントロピーはスピン縮重度によるもののみ考えれば良い。以上の動的 JT 効果の存在によって $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の SCO 転移のエントロピー変化 ΔS には ΔS_s の他に JT 効果からの寄与 ΔS_{JT} が生じ、その大きさは以下の(2-5)式から $\sim 9.1 \text{ J/mol K}$ と見積もられる。

$$\Delta S_{\text{JT}} = R\ln(3)|_{\text{HS}} - R\ln(1)|_{\text{LS}} = R\ln(3) \sim 9.1 \text{ J/mol K} \quad (2-5)$$

この値とスピン縮重度によるエントロピー寄与 ΔS_s を足し合わせた値 $\Delta S_{\text{JT}} + \Delta S_s$ は $\sim 13.3 \text{ J/mol K}$ となり実験から見積もられた値 $\sim 13.8 \text{ J/mol K}$ とほぼ一致する。

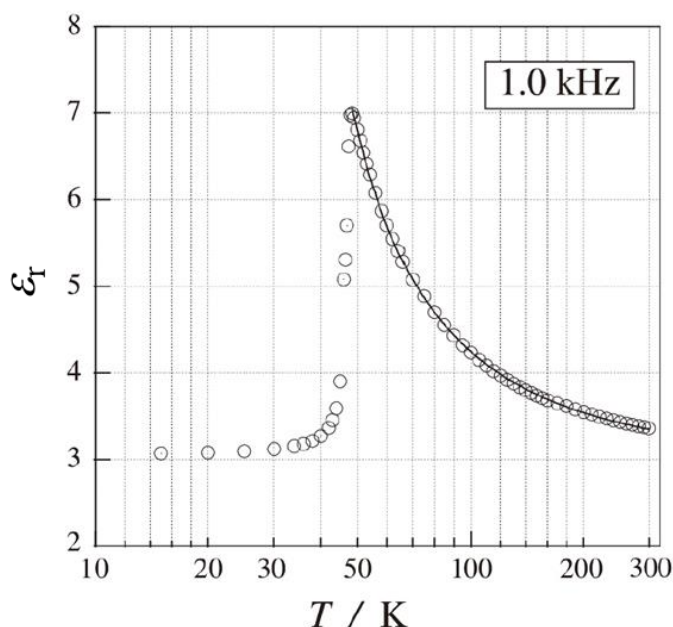


Figure 2.10. 誘電率の温度依存性 [2-1,3-7]。 $T_{\text{SCO}} \sim 47 \text{ K}$ より低温領域の LS 状態では ϵ は小さく、 T_{SCO} における SCO 転移にともなって誘電率が大きく増大している。 T_{SCO} より高温領域の HS 状態は Curie-Weiss 的な常誘電挙動を示しており、 Curie 定数 $C = 91 \text{ K}$ 、 Curie 温度 $\theta = 26 \text{ K}$ 、 オフセット $\epsilon = 3.0$ の Fitting 関数が実験結果とよく一致する [2-1]。

Fig. 2.10 に動的 JT 効果の存在を検証した誘電率測定の結果を示す [2-1,3-7]。 $T > T_{SCO}$ の HS 状態ではキュリー定数 $C = 91$ K, ワイス温度 $\theta_w = 26$ K, $\epsilon = 3.0$ として $\epsilon_r(T) = \epsilon + C/(T - \theta_w)$ で表される Curie–Weiss 的な常誘電挙動が観られる [2-1,3-7]。一方で $T < T_{SCO}$ の LS 状態ではこの Curie–Weiss 挙動は抑制されるため SCO 転移に伴って誘電率の値が大きく減少している。HS 状態で現れる Curie–Weiss 的な振る舞いは動的 JT 効果による分子歪みに伴って発生する、動的に無秩序配向した電気双極子によって現れると考えられる。一方 JT 歪みが現れない LS 状態ではこの電気双極子が存在しないため、Curie–Weiss 挙動は抑制され誘電率は小さい。HS 状態における動的 JT 効果は、中野らにより行われた密度汎関数(DFT)計算で得られた HS 状態の安定構造によっても支持されている。Fig. 2.11 に DFT 計算で得られた HS 状態の安定構造を示す [2-1]。6 個の Mn–N 間距離はそれぞれ 1.9785, 1.9778, および 2.2032 Å, 2.0642, 2.0365 および 2.3144 Å と見積もられており、4 つのボンドが短く 2 つが長いことから 3 回対称性を破る JT 歪みの存在を示唆している。それぞれのボンド長の平均値として 2.053 Å および 2.138 Å が得られ、これらの値は X 線回折から得られた値 2.054 Å, 2.148 Å とほぼ一致している。このことから X 線回折実験では DFT 計算で示される歪みが 3 方向の状態に動的に遷移する結果、三回対称性を持つ平均構造が観測されたと考えられる。動的 JT 効果による分子歪みによって三回対称軸に垂直な方向に発生する電気双極子と、LS, HS 状態の両方で元々存在する三回対称軸に沿った電気双極子の大きさは DFT 計算からそれぞれ 0.88 および 6.28 D (D:デバイ, 1 D $\sim 3.34 \times 10^{-30}$ Cm) と見積もられる。また、誘電率の温度依存性からは動的

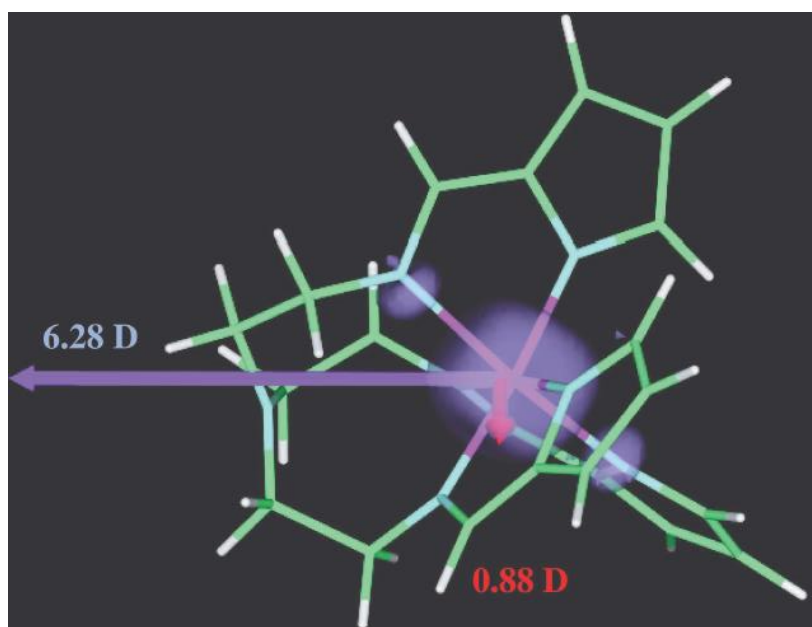


Figure 2.11. DFT 計算から得られた HS 状態分子の安定構造 [2-1]。Mn–N 距離は 1.9785, 1.9778 および 2.2032 Å, 2.0642, 2.0365 および 2.3144 Å と見積もられており、 C_3 軸方向に 6.28 D, これに垂直な方向に 0.88 D の電気双極子が見積もられた。

JT 効果によって発生する電気双極子は 1.25 D と見積もられ, DFT 計算から得られた三回対称軸に垂直な成分と近い値となっている。

[Mn^{III}(taa)]の HS 状態における動的 JT 効果は磁場中透過分光および高周波 ESR 測定の結果からも支持されている。Fig. 2.12 に透過分光測定により得られた光吸収スペクトルとそれらが帰属されると考えられる遷移を示したエネルギー準位を示す [2-8]。100 K で観測された HS 状態での光吸収スペクトルから、波数~ 9500, ~16000, ~ 18500

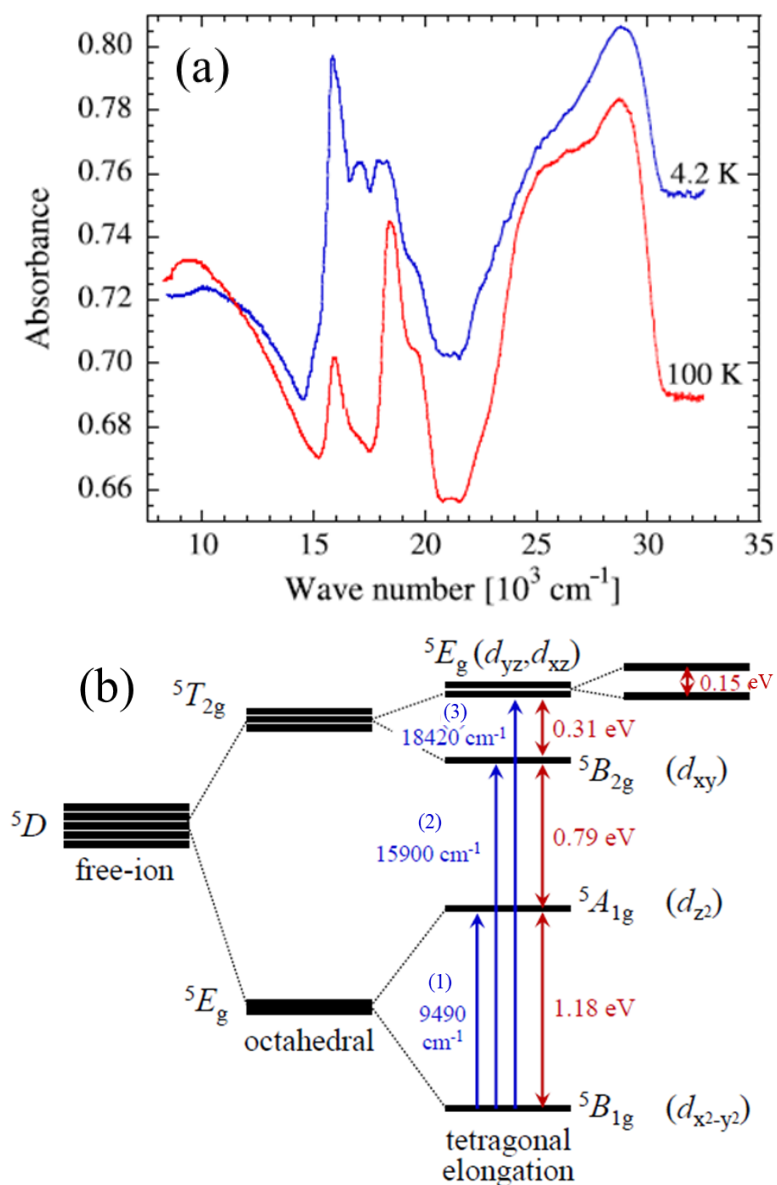


Figure 2.12. (a) 4.2 K と 100 K における透過分光測定から得られた吸収スペクトルと (b) HS 状態の吸収ピークが帰属すると考えられる遷移を示したエネルギー準位図 [2-8]。18500 cm⁻¹ の肩構造を持った吸収ピークから B_{1g} → E_g 遷移が分裂していると考えられ, JT 効果の存在を示している。

および $\sim 28500\text{ cm}^{-1}$ に光吸収ピークが観られる。 $\sim 28500\text{ cm}^{-1}$ のピークは、紫外領域に存在していること、4つの吸収ピークの中で最も強い強度を持つことから Mn^{III} イオンの d 軌道と配位子の p 軌道間の電荷移動遷移(Metal to Ligand Charge Transfer: MLCT)によるピークと帰属されている。MLCTはパリティ許容遷移であり、パリティ禁制遷移である $d-d$ 遷移よりも遷移確率が大きいため $d-d$ 遷移よりも強い強度で観測され、また、一般的に紫外領域に現れることが知られている。残りの吸収ピークは $d-d$ 遷移に起因すると考えられており、特に $\sim 18500\text{ cm}^{-1}$ のピークは高エネルギー側に小さな肩構造を伴っていることから B_{1g} 軌道から殆ど2重に縮退した E_g 軌道への遷移を表していると考えられる。Fig. 2.12 (b)における tetragonal elongation のエネルギー準位は結晶場を正方晶場と仮定しているが、実際には JT 効果によって斜方晶対称場まで対称性が低下しているため、わずかに E_g 軌道準位が分裂していると考えerことで肩構造として表れるピークの分裂を説明することができる。 E_g 軌道への遷移が最も高エネルギー側に現れていることから Fig. 2.12(b)のような一軸伸長型の歪みに伴った結晶場分裂準位があると考えられ、これらの遷移エネルギーの大きさに従って4つの吸収ピークは高エネルギー側から順に、 $\sim 28500\text{ cm}^{-1}$: MLCT, $\sim 18500\text{ cm}^{-1}$: $B_{1g} \rightarrow E_g$, $\sim 16000\text{ cm}^{-1}$: $B_{1g} \rightarrow B_{2g}$, $\sim 9500\text{ cm}^{-1}$: $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$ と帰属される。 18500 cm^{-1} のピークが肩構造を持っていることは E_g 軌道の縮退が解けていることを示しており、このことから JT 歪みが HS 状態に存在することが確かめられた。Fig. 2.13 に HS 状態で測定した粉末試料の ESR スペクトルを示す [2-9]。

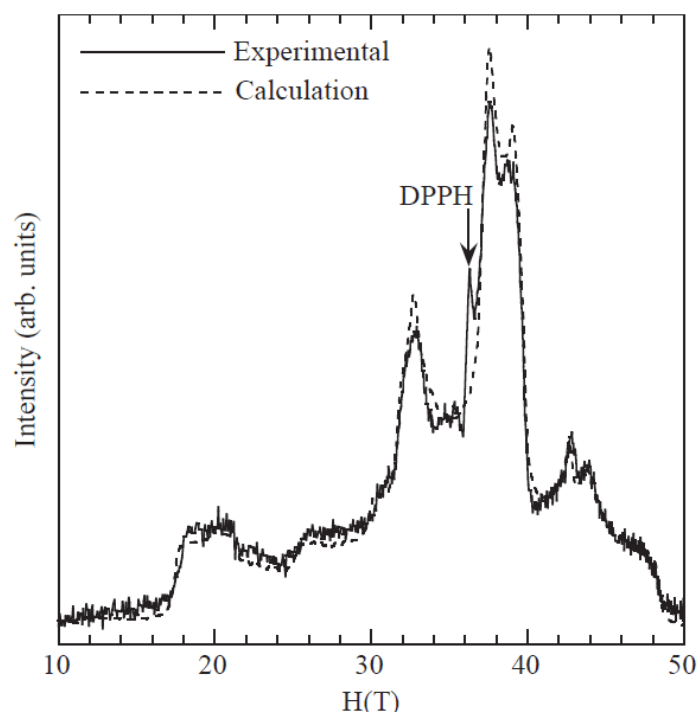


Figure 2.13. パルス強磁場下で測定された 50 K における $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ 粉末試料の ESR スペクトル [2-9]。破線は計算値であり、 $D/k_B = -8.49$, $E/k_B = 0.72$ の場合に実線の実験値と良く一致した。

第 2 章 Jahn–Teller 効果を用いた電気磁気効果の新規増強手法実現

ここで、以下の(2-6)式で表すような、スピン軌道相互作用に由来する単イオン型磁気異方性を考慮したスピンハミルトニアン \mathcal{H}_S を考える。

$$\mathcal{H}_S = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} \quad (2-6)$$

D および E は異方性定数を表す。Fig. 2.13 の破線 は(2-6)式を用いて計算した理論曲線であり、 $D/k_B = -8.49$ K, $E/k_B = 0.72$ K としたときに実線の実験結果を良く再現している。 $D < 0$ であることは容易軸型の磁気異方性の存在を示す。一方、*rhombic* な異方性に由来する E の値が有限であることは結晶場が JT 効果で歪んでいることを示しており、この結果も HS 分子に動的 JT 効果が存在することを支持している。以上のように[Mn^{III}(taa)] の HS 状態には動的 JT 効果が存在しており、SCO 転移の転移エントロピーに大きく寄与している。

また、これまでの我々の研究では、28 T までの定常強磁場下での磁場誘起 SCO の詳細な振る舞いを観測しており、SCO 転移に関する自由エネルギー計算から動的 JT 効果のエントロピー寄与を確認している。Fig. 2.14 に[Mn^{III}(taa)]における磁場中誘電率の温度依存性、磁場依存性、磁歪および SCO 転移の温度–磁場相図を示す [2-10]。誘電率の温度依存性から、磁場の印加に伴って転移温度が低下する振る舞いが確認できる。また、磁歪における SCO 転移に伴う異常は転移に伴う大きな体積変化を示しており、その格子定数変化の大きさ~0.6%はFig. 2.6の低温 X 線回折測定の結果~0.53%とよく合っている [2-5]。温度–磁場相図における相境界は、LS, HS 状態の自由エネルギーを F_{LS}, F_{HS} とし $\Delta F = F_{HS} - F_{LS} = 0$ の条件で求められる。 F_{LS}, F_{HS} は、 $F_{S=1,2}$ をスピン量子数 $S = 1, 2$ のスピンの磁場を加えた際の自由エネルギー、 S_{JT} を動的 JT 効果の歪み状態の 3 重縮退によるエントロピー $k_B \ln(3)$ 、 $S_{ext} = k_B \ln(3)$ をスピン自由度と動的 JT 効果からのもの以外の余剰エントロピー、 $\Delta E/k_B = 130$ K をゼロ磁場下における LS, HS 状態間の静電エネルギーの差として、以下の(2-7), (2-8)式であらわされる。

$$F_{LS} = F_{S=1}, F_{HS} = F_{S=2} - S_{JT}T - S_{ext}T + \Delta E \quad (2-7)$$

$$F_{S=1,2} = -k_B T \ln(Z_{S=1,2}),$$

$$Z_{S=1,2} = \sum_{-S}^S \exp\left(\frac{g\mu_B S H}{k_B T}\right) = \frac{\sinh(g\mu_B (S + (1/2))H / k_B T)}{\sinh(g\mu_B H / 2k_B T)} \quad (2-8)$$

この条件で得られた相境界が Fig. 2.14(e)の実線である。実験におけるヒステリシスを伴った転移点の中心を通っており、[Mn^{III}(taa)]における SCO 転移の振る舞いをよく説明している。この結果は、 S_{JT} の存在により動的 JT 効果の 3 つの歪み状態の縮退を裏付

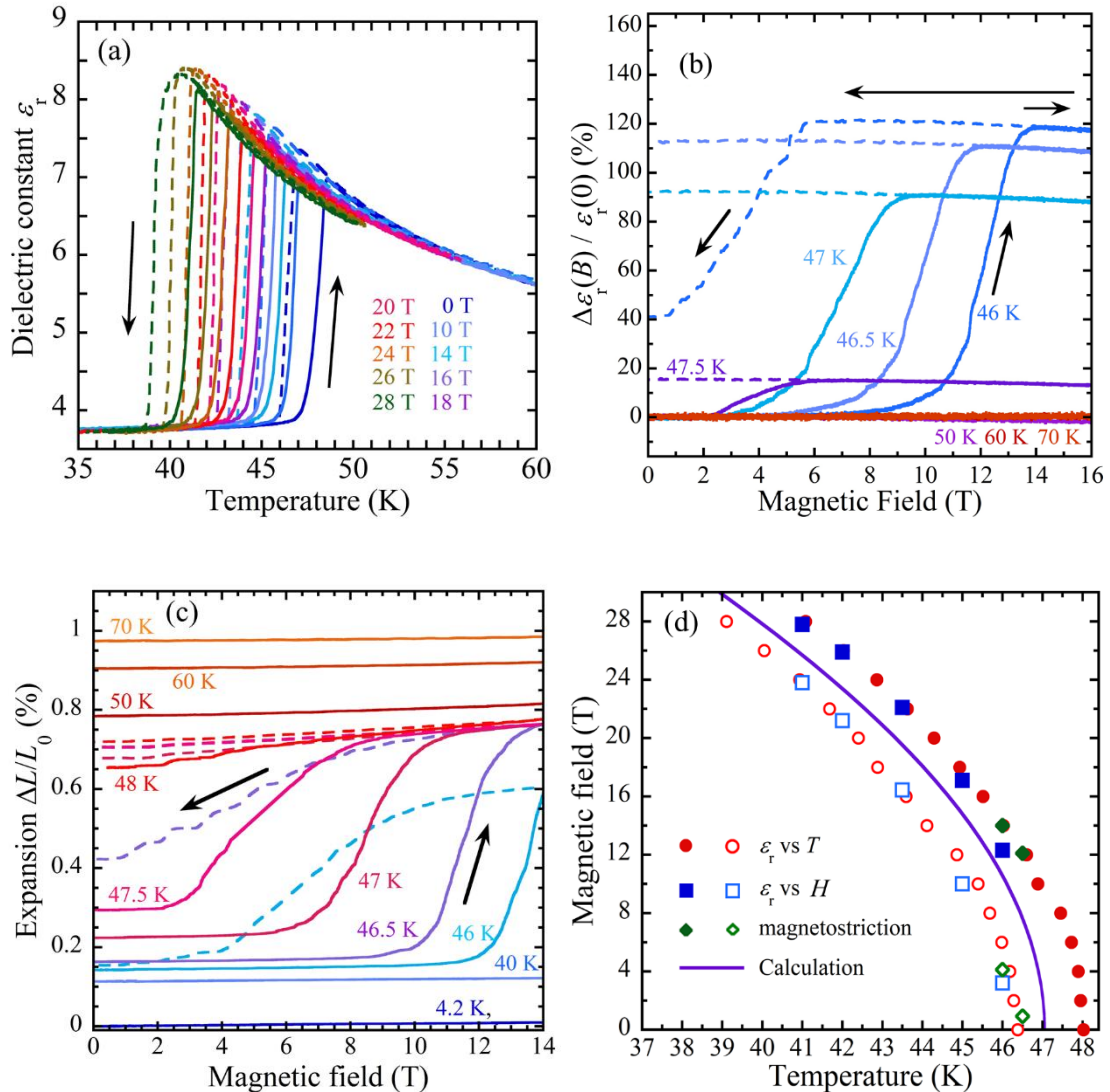


Figure 2.14. (a) 磁場中誘電率の温度依存性 ($\mathbf{E} // \mathbf{H} // [001]$)。実線・破線はそれぞれ昇温・降温過程であり、磁場の印加により SCO 転移温度がヒステリシス幅 ~ 2 K を維持して低下している。(b) 誘電率の磁場依存性 ($\mathbf{E} // \mathbf{H} // [001]$)。実線・破線はそれぞれ励磁・減磁過程を示す。 $T < T_{\text{SCO}}$ の各温度で磁場誘起 SCO 転移に伴って誘電率が急激に変化している。HS 状態での誘電率は磁場の増加に伴ってわずかに減少している。(c) $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ における磁歪($\Delta L/H$)。実線・破線はそれぞれ励磁・減磁過程を示す。 $T < T_{\text{SCO}}$ の各温度で磁場誘起 SCO 転移に伴う ~ 0.6 %の磁歪が観測された。(d) SCO 転移の温度-磁場相図。塗りつぶしたシンボルと白抜きシンボルはそれぞれ LS から HS 状態への SCO 転移点と HS から LS 状態への SCO 転移点を示している [2-10]。

けている。\$S_{ext}\$ であらわされる余剰エントロピーは動的 JT 歪みの擬回転のエネルギーの準位が大きく寄与していると考えている。Fig. 2.15 に動的 JT 歪みの擬回転の回転準位を示す [2-11]。縦軸は規格化されたエネルギー、横軸\$|\beta/\alpha\$の\$\alpha\$と\$\beta\$は断熱ポテンシャルの一次と二次の項の係数であり、\$|\beta/\alpha\$は Fig. 2.9 に示した断熱ポテンシャル底部の波打ち度合に対応している。\$|\beta/\alpha\$が大きいと考えられる\$[Mn^{III}(taa)]\$では二重縮退した \$E\$ と縮退の無い \$A_2\$ がほぼ縮退した基底状態を取っており、その上に近いエネルギーを持つ \$E\$ と \$A_1\$ から成る 3 つの回転準位が存在している。このほぼ縮退した 3 つの回転準位が \$S_{ext}\$ に寄与していると考えられる。

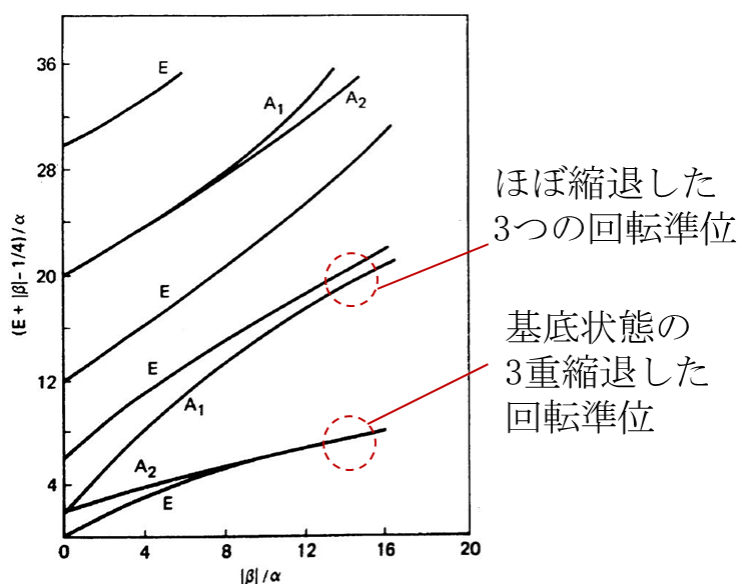


Figure 2.15. 動的 JT 歪みの擬回転の回転準位 [2-11]。縦軸は規格化されたエネルギースケール、横軸\$|\beta/\alpha\$の\$\alpha\$と\$\beta\$は断熱ポテンシャルの一次と二次の項の係数であり、\$|\beta/\alpha\$は Fig. 2.9 の断熱ポテンシャル曲面の波打ち度合に対応している。\$|\beta/\alpha\$が大きい領域では基底状態の上にはほぼ縮退した3つの擬回転準位が存在している。

2.1.2 [Mn^{III}(taa)]における動的 Jahn-Teller 歪の磁場配向

(2-6)式であらわされる単イオン型磁気異方性が存在する場合, JT 歪みが磁場配向することが考えられる。JT 歪みの磁場配向による物性変化は軌道の自由度に関係した現象として報告がある。例として, FeCr₂O₄における磁歪が挙げられる [2-13]。FeCr₂O₄ではFeO₄副格子中のFe^{III}(3d⁶)の3d軌道が四面体配位したO²⁻による結晶場の影響を受けてd_{3z²-r²}, d_{x²-y²}軌道が縮退したd_γ軌道が形成される。3d⁶系ではこのd_γ軌道に3つの電子が収まるため[Mn^{III}(taa)]の場合と同様のJT効果が現れる。そのJT歪みの方向は結晶場によるクーロン相互作用を介してd軌道の方向と結合しており, またd軌道はスピン軌道相互作用を介してスピンSと結合している。これにより実現されるスピンとJT歪みの結合をFig. 2.16に示す。スピン軌道相互作用によるスピンとd軌道の結合によって間接的に生じるJT歪みとスピンのカップリングは, 磁場印加によるスピンの整列に伴う磁歪を誘起すると考えられる。FeCr₂O₄ではこのあと説明するスピン軌道相互作用による有効ハミルトニアン $\mathcal{H}_{s.o.}$ により, JT歪みとスピンの向きが垂直になるような効果が現れる。FeCr₂O₄では, 協力的JT効果による立方晶からの対称性の低下を伴う構造相転移によって, 結晶内でa, b, c軸それぞれの向きにJT歪みが配向したドメインに分かれている。Fig. 2.17にFeCr₂O₄の磁歪 $\Delta L/L$ と(660)X線回折強度I, および磁化Mの磁場依存性を示す[2-13]。磁歪とX線回折の結果からc軸に磁場が印加されることでc軸方向にJT伸長軸が向いたドメインが減少していることが判り, JT歪みが磁場に対して垂直に配向していることが示された。文献[2-14]でFeCr₂O₄におけるd_{3z²-r²}, d_{x²-y²}軌道に対するスピン軌道相互作用の効果が計算されており, d_{3z²-r²}, d_{x²-y²}軌道とd_e軌道の電子波動関数との間でのスピン軌道相互作用の2次摂動のエネルギーを計算することで以下の(2-9)式で示した有効ハミルトニアン $\mathcal{H}_{s.o.}$ が得られた。A ~ λ²/Δはスピン軌道相互作用定数λと結晶場分裂Δの比で決まる定数, τ_z, τ_xはd_γ軌道を疑スピンで表したパウリ演算子であり, d_{3z²-r²}を疑スピンup, d_{x²-y²}をdownとしている。

$$\mathcal{H}_{s.o.} = \frac{A}{6} \left((3S_z^2 - S^2) \tau_z - \sqrt{3} (S_x^2 - S_y^2) \tau_x \right) \quad (2-9)$$

FeCr₂O₄ではA > 0となることから, 電子スピンSがz方向を向いたときは疑スピンのdown, すなわちd_{x²-y²}軌道を電子が占有した時にエネルギー的に安定となる。JT歪みの伸張方向はd_{x²-y²}と垂直に向くことから, この計算結果はFig. 2.17で観られた磁場と垂直にJT歪みが向いたと考えられる磁歪挙動を良く説明できている。[Mn^{III}(taa)]においてもFeCr₂O₄の場合と同じくスピン軌道相互作用を介したスピンとJT歪みとの結合によってFeCr₂O₄で観測されたような磁場によるスピン整列に伴うJT歪の配向が起こると考えられる。(2-9)式の係数A/6は(2-6)式の磁気異方性Dに対応している。上述したESR

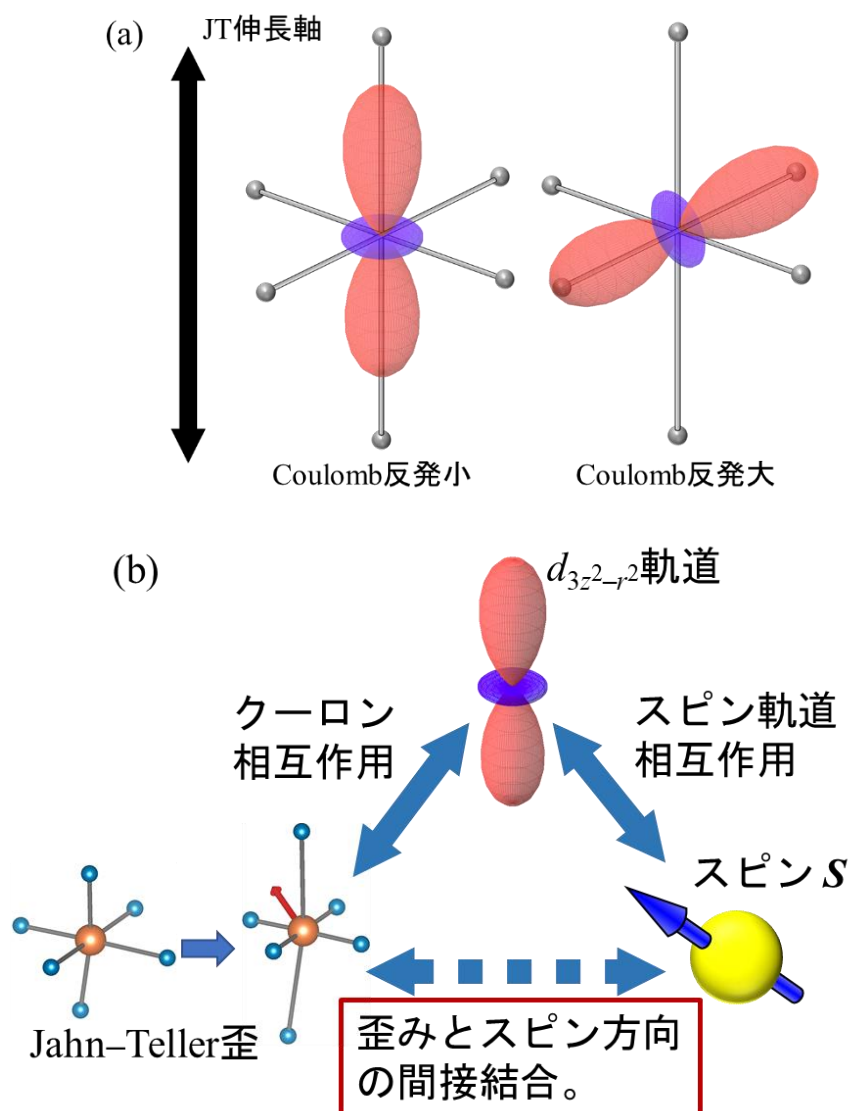


Figure 2.16. (a) JT 歪みと d 軌道の結合。JT 伸長方向に d 軌道が向く場合、電子雲と配位子の距離が大きくなり Coulomb 反発が小さくなるため系は安定である。一方、伸張方向と d 軌道方向がそろわないと Coulomb 反発が大きくなり系が不安定となる。(b) 軌道自由度を介したスピンと JT 歪みの結合。

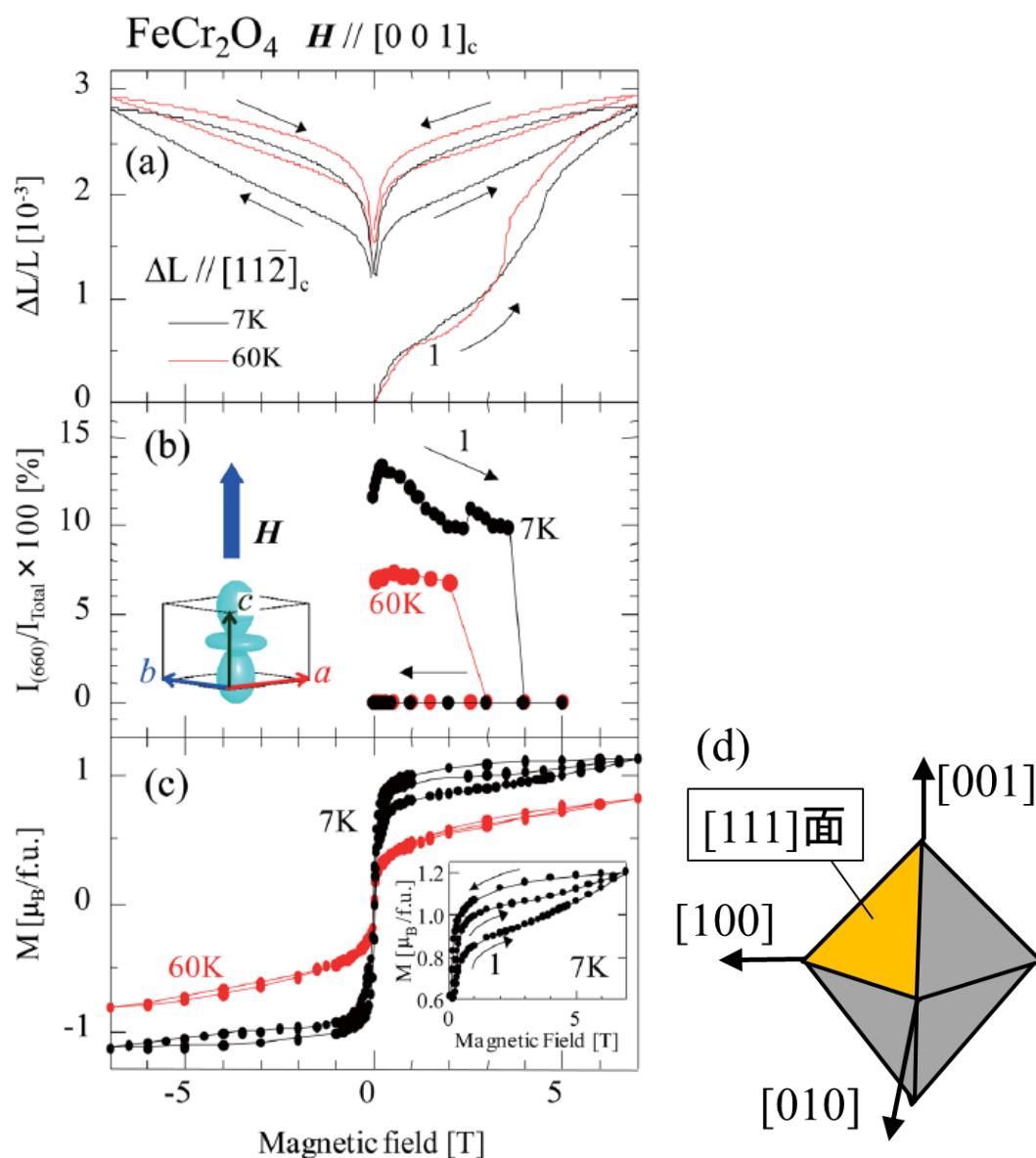


Figure 2.17. FeCr₂O₄における (a) 磁歪と (b) X線回折強度, および (c) 磁化の磁場依存性 [2-13]. [001]方向に磁場が印加されている。(d) 結晶の模式図と結晶軸の関係。[111]面が晶劈としてあらわれていることからこの面ストレインゲージを張り付けこれに水平な[11 $\bar{2}$]方向の磁歪を測定している。(a)から磁場の増大に伴って[11 $\bar{2}$]方向の正の磁歪が発生していることが観て取れる。(b)では磁場方向に軌道が配向したドメインの反射強度を測定しており, 磁場の増大に伴って強度が低下していることから[11 $\bar{2}$]の磁歪に伴って磁場方向に軌道が向いたドメインが減少していることが判る。

第2章 Jahn–Teller 効果を用いた電気磁気効果の新規増強手法実現

測定の結果から $D < 0$ であることが判っているので、JT 歪みの方向すなわち $d_{3z^2-r^2}$ 軌道の方向がスピントと平行になったとき系のエネルギーが安定である。以上のことから HS 状態の $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ では磁場と平行な方向に JT 歪が配向すると考えられる。実際、これまでのわれわれの研究で、動的 JT 歪の磁場配向に起因する誘電率の磁場変化と磁歪を発見している [2.15]。Fig. 2.18 に $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の HS 状態における誘電率の磁場依存性と磁歪 $\Delta L/L_0$ を示す。測定条件は $\mathbf{E} \parallel \mathbf{H}$, $\Delta L \parallel \mathbf{H}$ である。 $\Delta\epsilon_r(H) = \epsilon_r(H) - \epsilon_r(0)$ であり、 $\epsilon_r(H)$ と $\epsilon_r(0)$ はそれぞれ磁場 H とゼロ磁場下で測定された比誘電率である。ここで \mathbf{E} と \mathbf{H} はそれぞれ印加電場と磁場である。また、 L_0 と ΔL はそれぞれゼロ磁場における試料長さとの磁場印加による試料長の変化である。磁場の増加に伴って HS 状態における誘電率が減少し、正の磁歪があらわれている。これは(2-6)式であらわされるスピン軌道相互作用由来の単イオン型磁気異方性により動的 JT 歪が磁場配向したためと考えられる。Fig. 2.19 に動的 JT 歪と付随する電気双極子の磁場配向の模式図を示す。HS 状態の Curie–Weiss 的常誘電を与えるのは JT 歪と C_3 軸に対してほぼ垂直に現れる電気双極子であるため、磁場によって JT 歪みが配向すると磁場と垂直に電気双極子が配向する。このため測定電場 \mathbf{E} に対して磁場が平行な $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ の場合、JT 歪みが磁場配向すると電気双極子は電界方向から逸れ、測定電界に応答する電気双極子の数が減少し誘電率が小さくなると考えられる。また、 $\Delta L \parallel \mathbf{H}$ の正の磁歪は、JT 歪が磁場配向したことにより一軸的な分子歪みが磁場方向に整列して磁場方向への一軸伸張的な磁歪が現れたと考えられる。Fig. 2.20 に

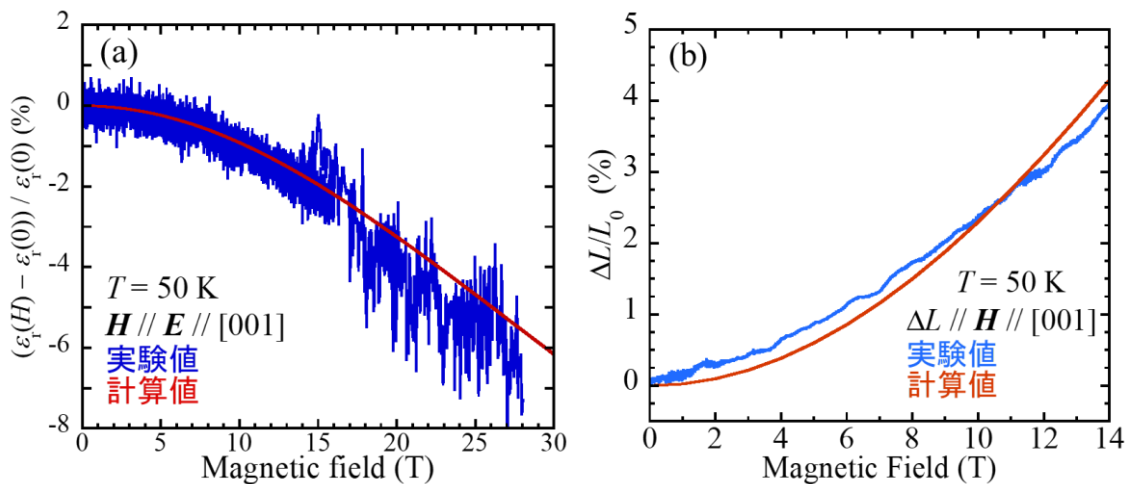


Figure 2.18. (a) HS 状態における誘電率の磁場依存性 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{H} \parallel [001]$, 50 K)。青と赤の実線はそれぞれ実験値と計算値を示している。実験値と計算値はともに磁場の増加に伴って誘電率が減少しており計算値は実験値をほぼ再現している。(b) HS 状態における磁歪 ($\Delta L \parallel \mathbf{H} \parallel [001]$, 50 K)。薄青と橙の実線はそれぞれ実験値と計算値。

JT 歪の磁場配向による磁歪の様子を示す。これらの振る舞いを, (2-6)式であらわされるスピンハミルトニアンを用いた誘電率の磁場依存性及び磁歪の計算から確認した。先行研究で見積もられた $D/k_B = -8.49$ K, $g = 2.0$ を用い, E 項は十分小さいとして無視した。(2-6) 式の z 方向が JT 歪の方向であり, $D < 0$ であることはスピンと JT 歪の向きが揃うと安定化することを示している。従って磁場によってスピンの配向すると JT 歪も磁場方向に揃う。Fig. 2.21 に $D/k_B = -8.49$ K としたときの(2-6)式のスピンハミルトニアンから計算される $S = 2$ のスピンのエネルギー準位 E_{S_z} の磁場依存性を示す。この

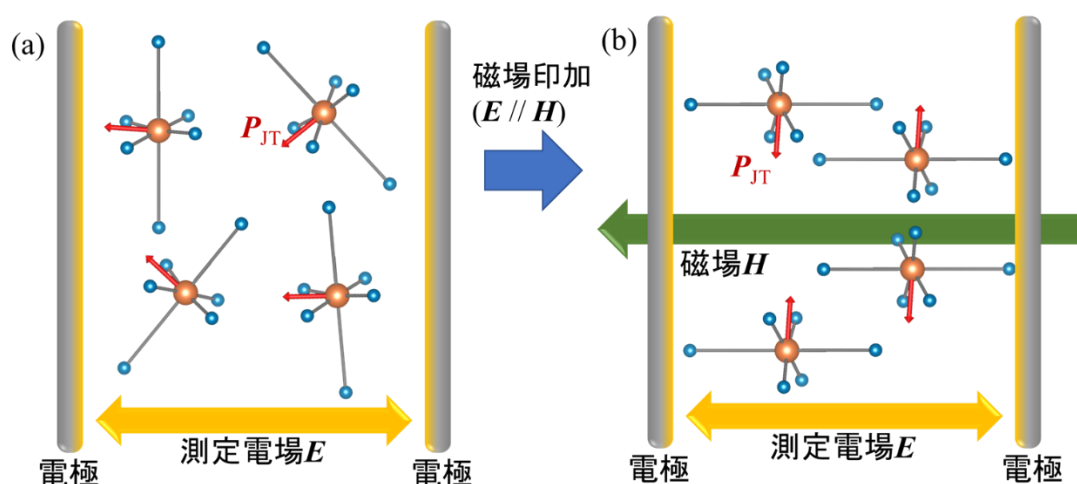


Figure 2.19. 誘電率測定のための測定電界 E と印加磁場 H , および磁場配向する JT 歪みと JT 歪みによって現れる電気双極子 P_{JT} 。(a) ゼロ磁場下では動的 JT 歪みが無秩序配向している。(b) 磁場配向により JT 歪みが磁場方向に配向し, P_{JT} が電界と垂直に配向する。

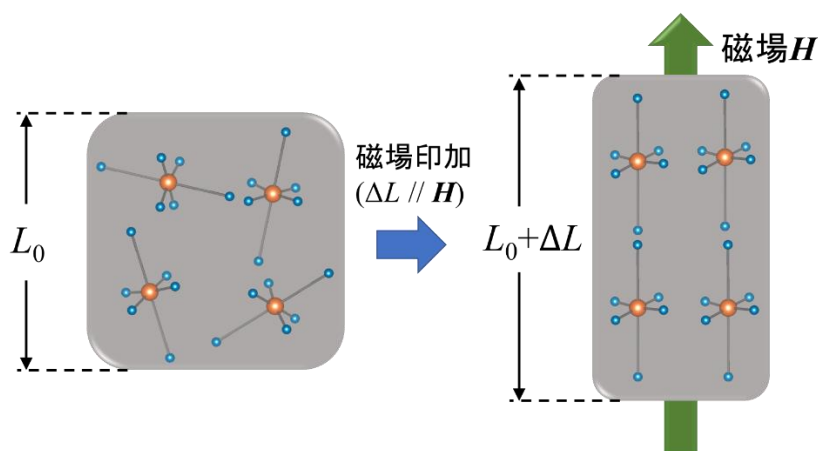


Fig. 2.20. JT 歪みの磁場配向による磁歪。無秩序配向していた JT 歪みが磁場配向することで磁場方向に伸張した一軸型の磁歪が発生する。

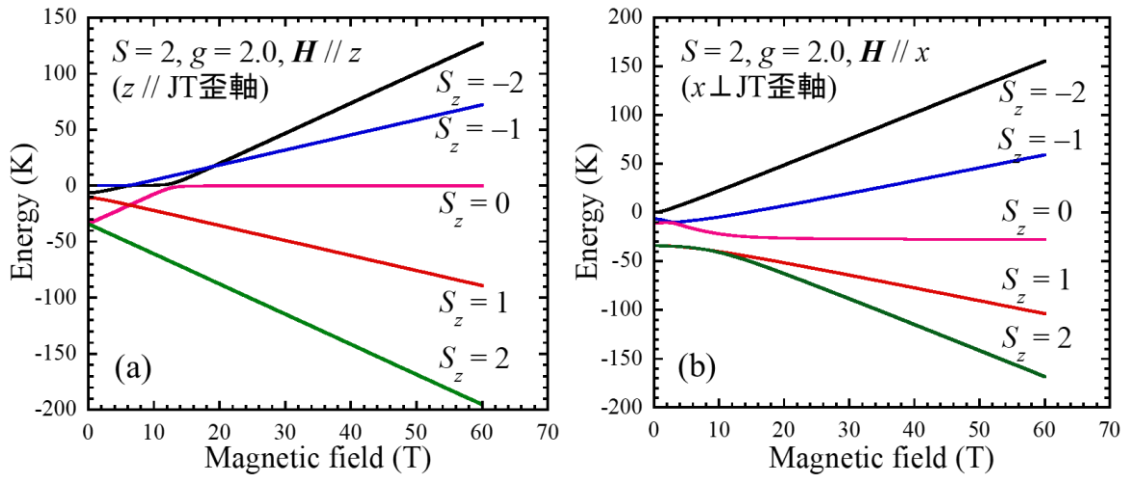


Figure 2.21. (2-4)式のスピンハミルトニアンを用いて計算したスピンのエネルギー準位の磁場依存性。それぞれ分子の伸張方向に(a) 平行と(b) 垂直に磁場を印加した場合の結果。

エネルギー準位を用いて、 z 方向とこれに垂直な x 方向に磁場を加えたときの分配関数 Z および自由エネルギー F を(2-10), (2-11)式から計算した。ここで E_{S_z} は $S_z = -2, -1, 0, 1, 2$ の準位のエネルギーである。

$$Z = \sum_{S_z} \exp\left(-\frac{E_{S_z}}{k_B T}\right) \quad (2-10)$$

$$F = -k_B T \ln(Z) \quad (2-11)$$

JT 歪方向に磁場が平行および垂直の場合に得られる自由エネルギー F_z, F_x の磁場依存性を Fig. 2-22(a)に示す。 z 方向に磁場印加した場合の自由エネルギー F_z が常に $H // x$ の F_x より小さいという結果は、磁場方向に JT 歪みが向いた方がエネルギー的に安定であることを示している。これらの自由エネルギーの差 $\Delta F = F_z - F_x$ を以下の(2-13)式の様子正準分布で扱うことにより誘電率の期待値を求めた。 $|\Delta F|$ は Fig. 2.22 (b)に示すように磁場と共に増大しており、このことは磁場の増大によって JT 歪がより磁場方向に向きやすくなることを示す。ここで C_3 軸が互いに四回回反の関係で移り変わる 4 分子を考え、 C_3 軸が [111] に平行な分子を (a), (a) 分子を四回回反操作して得られる分子を順に (b), (c), (d) とした。(a) から (d) の分子がそれぞれ [001], [100], [010] 方向に JT 伸張した場合の電気双極子 $\mathbf{P}_{n,m}$ ($n: a, b, c, d, m: [001], [100], [010]$) を以下の(2-12)式のように求める。実際には $\mathbf{P}_{n,m}$ は JT 歪み軸に対して垂直な方向からわずかに傾くが、ここではこれを無視して

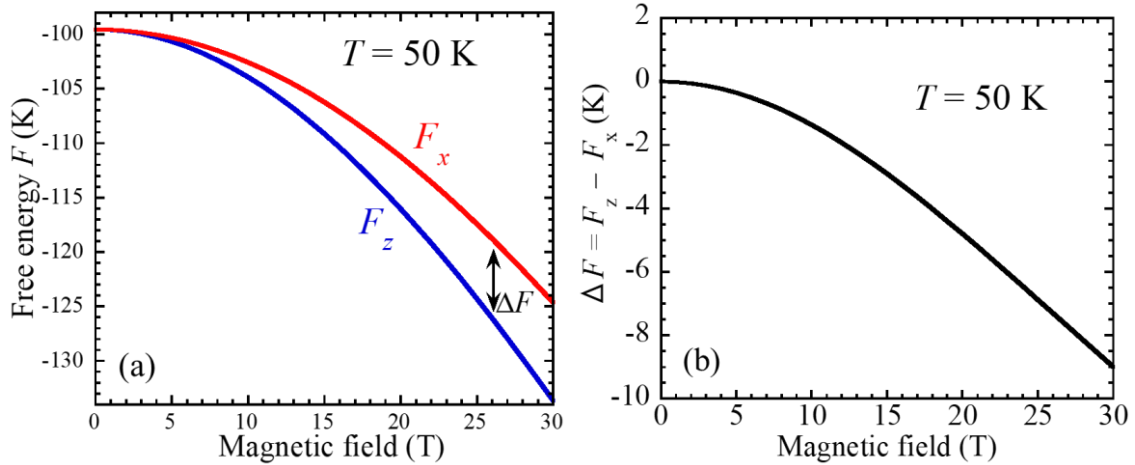


Figure 2.22. 正準分布に従って計算した, JT 歪に平行な z 方向, 垂直な x 方向に磁場を加えたときの分子の自由エネルギー F_z , F_x の磁場依存性。 F_z の方が F_x より常に小さい値であることから, JT 歪が磁場方向に向いた方が安定であることが判る。

C_3 軸と JT 歪み軸に対して垂直であるとして扱った。 P は電気双極子の絶対値である。

$$\begin{aligned}
 P_{a,[001]} &= P(0, 0, 1) \times (1, 1, 1) = P(\bar{1}, 1, 0), & P_{a,[100]} &= P(0, \bar{1}, 1), & P_{a,[010]} &= P(1, 0, \bar{1}) \\
 P_{b,[001]} &= P(0, 0, 1) \times (1, \bar{1}, \bar{1}) = P(1, 1, 0), & P_{b,[100]} &= P(0, 1, \bar{1}), & P_{b,[010]} &= P(\bar{1}, 0, \bar{1}) \\
 P_{c,[001]} &= P(0, 0, 1) \times (\bar{1}, \bar{1}, 1) = P(1, \bar{1}, 0), & P_{c,[100]} &= P(0, \bar{1}, \bar{1}), & P_{c,[010]} &= P(1, 0, 1) \\
 P_{d,[001]} &= P(0, 0, 1) \times (\bar{1}, 1, \bar{1}) = P(\bar{1}, \bar{1}, 0), & P_{d,[100]} &= P(0, 1, 1), & P_{d,[010]} &= P(\bar{1}, 0, 1)
 \end{aligned}
 \tag{2-12}$$

Fig. 2.23 にここで考えた分子(a)の電気双極子と JT 歪の方向の関係を示す。これらの電気双極子に電場 $\mathbf{E} = (0, 0, E)$, 磁場 $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ を印加した場合の [001] 方向の電気分極の期待値 $\langle P_a \rangle$, $\langle P_b \rangle$, $\langle P_c \rangle$, $\langle P_d \rangle$ は (2-13) 式のように求められる。ここで PE および $-PE$ は電気双極子 $\mathbf{P}_{n,m}$ と電界 $\mathbf{E} = (0, 0, E)$ との相互作用 $-\mathbf{P}_{n,m} \cdot \mathbf{E}$ から得られるエネルギー, F_x , F_z はそれぞれ上述の JT 伸長軸に平行・垂直に磁場を印加した時の磁気的な自由エネルギーである。

$$\begin{aligned}
 \langle P_a \rangle &= \frac{Pe^{-\frac{-PE+F_x}{k_B T}} - Pe^{-\frac{PE+F_x}{k_B T}}}{e^{-\frac{-PE+F_x}{k_B T}} + e^{-\frac{PE+F_x}{k_B T}} + e^{-\frac{F_z}{k_B T}}} & \langle P_b \rangle &= \frac{-Pe^{-\frac{PE+F_x}{k_B T}} - Pe^{-\frac{PE+F_x}{k_B T}}}{e^{-\frac{-PE+F_x}{k_B T}} + e^{-\frac{-PE+F_x}{k_B T}} + e^{-\frac{F_z}{k_B T}}} \\
 \langle P_c \rangle &= \frac{-Pe^{-\frac{PE+F_x}{k_B T}} + Pe^{-\frac{-PE+F_x}{k_B T}}}{e^{-\frac{-PE+F_x}{k_B T}} + e^{-\frac{PE+F_x}{k_B T}} + e^{-\frac{F_z}{k_B T}}} & \langle P_d \rangle &= \frac{Pe^{-\frac{-PE+F_x}{k_B T}} + Pe^{-\frac{-PE+F_x}{k_B T}}}{e^{-\frac{PE+F_x}{k_B T}} + e^{-\frac{PE+F_x}{k_B T}} + e^{-\frac{F_z}{k_B T}}}
 \end{aligned}
 \tag{2-13}$$

第2章 Jahn-Teller 効果を用いた電気磁気効果の新規増強手法実現

(2-14)式に従ってこれらの平均を電場 E で割って誘電率を求める。ここで $\Delta F = F_z - F_x$

であり、高温近似 $e^{\pm \frac{PE}{k_B T}} \cong (1 \pm \frac{PE}{k_B T})$ を用いている。

$$\varepsilon_r = \langle P \rangle / E = (\langle P_a \rangle + \langle P_b \rangle + \langle P_c \rangle + \langle P_d \rangle) / 4E \cong \frac{P^2}{k_B T} \cdot \frac{2}{2 + \exp(-\frac{\Delta F}{k_B T})} \quad (2-14)$$

(2-14)式に上で求めた ΔF を代入することで誘電率の磁場依存性を計算できる。誘電率の計算値を Fig. 2.18(a) に示す。実験値と計算値ともに磁場の増大に伴ってほぼ同じ振る舞いで減少しており、それぞれの減少率は 28 T において -5.5 % と -6.5 % とほぼ一致した。HS 状態の磁歪についても上述の $\Delta F = F_z - F_x$ を用いることで (2-15) 式から $\Delta L // \mathbf{H}$ の場合の $\langle \Delta L // \mathbf{H} \rangle / L_0$ が計算できる。

$$\langle \Delta L // \mathbf{H} \rangle / L_0 = \frac{c(e_1 e^{-\frac{F_z}{k_B T}} - 2e_2 e^{-\frac{F_x}{k_B T}})}{e^{-\frac{F_z}{k_B T}} + e^{-\frac{F_x}{k_B T}} + e^{-\frac{F_x}{k_B T}}} = \frac{c(e_1 e^{-\frac{DF}{k_B T}} - 2e_2)}{2 + e^{-\frac{DF}{k_B T}}} \quad (2-15)$$

DFT 計算から、JT 伸長時の 6 つの Mn-N ボンド長はそれぞれ 0.19785 nm, 0.19778 nm, 0.22032 nm, 0.20642 nm, 0.20365 nm, 0.23144 nm と見積もられており、これらの平均ボン

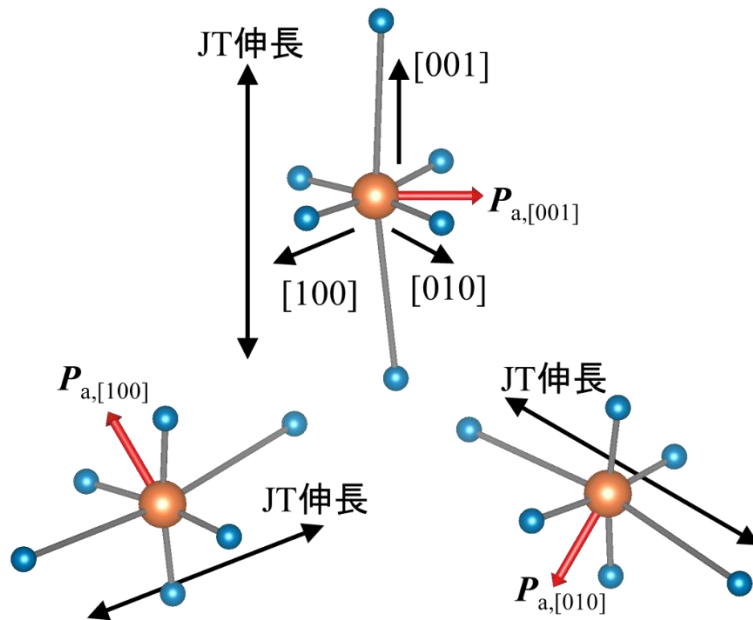


Figure 2.23. [111]方向に C_3 軸を持つ分子の JT 伸張とそれに伴って発生する電気双極子。[001], [100], [010] 方向の JT 伸張に伴ってそれぞれ $[\bar{1}10]$, $[0\bar{1}1]$, $[10\bar{1}]$ の方向に電気双極子が発生する。

ド長は 0.21 nm である。このことから対向する 2 つのボンドが伸張し、残りの 4 つのボンドは縮んでいることを示している。 $\epsilon_1 = \Delta_1/L = 0.076$, $\epsilon_2 = \Delta_2/L = 0.036$ はそれぞれ、DFT 計算で得られるボンド長の平均 $L = 0.21$ nm からの伸張 $\Delta_1 \cong 0.016$ nm と縮み $\Delta_2 \cong 0.008$ nm を用いて計算される JT 効果による分子の歪みである。定数 c を $c = 0.263$ とし、求めた磁歪の結果を Fig. 2.18(b) に示す。計算値と実験値はほぼ一致している。定数 $c = 0.263$ を計算値にかけることで実験と合う結果が得られたことは、JT 歪の磁場配向による変化がそのまま格子定数の大きさの変化そのものにはならないことを反映していると考えられる。これらの結果から、 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の HS 状態では単イオン型磁気異方性によるスピンと歪みの結合が JT 歪の磁場配向を起こし、誘電率の磁場変化と磁歪を誘起していることが示された。この動的 JT 歪と歪に伴う電気双極子を磁場により整列させることで大きな電気分極を生み、ME 結合を増強できると考えられる。

これまでに、協力的 JT 歪みによる電気双極子の発生を用いたマルチフェロイック相と ME 効果の実現が、黄長石(melilite)群化合物 $\text{Ba}_2\text{NiGe}_2\text{O}_7$ やアルカリ–希土類化合物 $\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2$ で報告されている [2-16, 2-17]。 $\text{Ba}_2T\text{Ge}_2\text{O}_7$ (T : 遷移金属) 型 melilite の結晶は正方晶 $P\bar{4}2_1m$ の空間群に属する。 Fig. 2.24 (a), (b) に $\text{Ba}_2T\text{Ge}_2\text{O}_7$ 型 melilite の

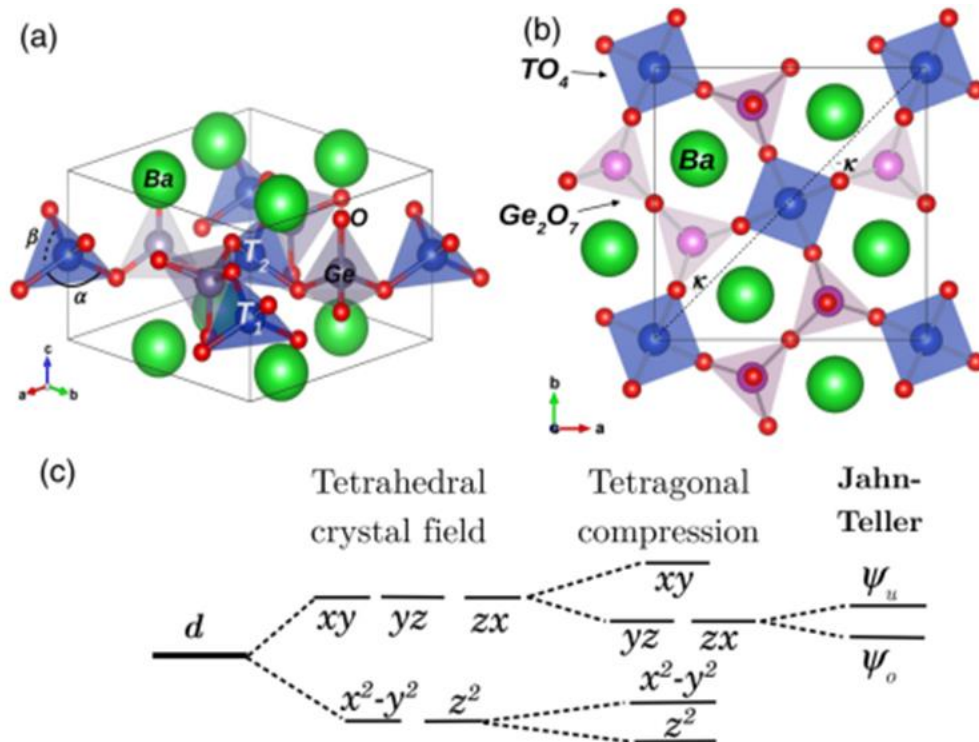


Figure 2.24. (a) (b) $\text{Ba}_2T\text{Ge}_2\text{O}_7$ 型 melilite (T : 遷移金属) の結晶構造 [2-16]。頂点を共有した TO_4 四面体と Ge_2O_7 がネットワークを組み、その間を Ba^{II} イオンが埋めている。 TO_4 四面体は c 軸方向にわずかにつぶれている。(c) 遷移金属 T の d 電子準位が TO_4 四面体の正方晶場で分裂する様子。二重縮退した d_{yz}, d_{zx} 軌道を 1 つの電子が占有するとき、JT 効果による自発歪みがおこり、縮退が解ける。

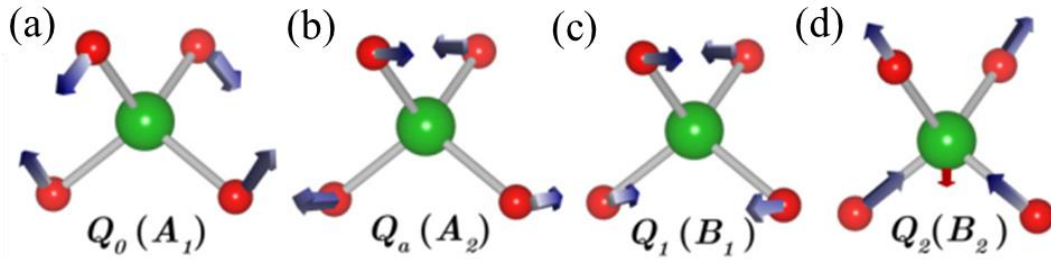


Figure 2.25. $\text{Ba}_2\text{TGe}_2\text{O}_7$ の TO_4 四面体の原子変位モード [2-16]。(a) (b) はそれぞれ四面体の一軸圧縮と四面体全体の回転を示しており、四面体の対称性が変化しない。(c) 分子がねじれる変位を示しており、四面体の対称性が変化するが、非極性の構造は維持する。(d) 上半分と下半分の T–O ボンドがそれぞれ伸長、収縮する変位。四面体の対称性は変換し、さらに極性の構造となることで赤矢印の電気双極子が生まれる。

結晶構造を示す。頂点の O を共有した TO_4 四面体と Ge_2O_7 によるネットワークの隙間を Ba^{II} イオンが埋めている。 TO_4 四面体は c 軸方向にわずかにつぶれており、これによる歪んだ正方晶場では 5 つの d 軌道は Fig. 2.24 (c) のように結晶場分裂する。この、 d_{yz} , d_{zx} 軌道が二重縮退した状態では $E \otimes a_1 + a_2 + b_1 + b_2$ の JT 効果が考えられる。ここで、 E は結晶場の、 a_1 , a_2 , b_1 , b_2 は NiO_4 の振動モードの既約表現をそれぞれ表す。各振動モードに対応する NiO_4 四面体の原子変位 Q_i ($i = 0, a, 1, 2$) を Fig. 2.25 に示す。これらのうち、 Q_0 , Q_a は TO_4 四面体の対称性を変えない変位である。 Q_1 による変位では四面体が一軸周りにねじれ、四面体は非極性の構造のままである。一方、 Q_2 による変位では Ni^{II} イオンが四面体の中心からずれることで極性構造となり、四面体に電気双極子を生じる。これらの変位の下での d 軌道状態 $|\psi\rangle$ は d_{yz} , d_{zx} 電子状態 $|yz\rangle$, $|zx\rangle$ の混合状態として $|\psi\rangle = \cos(\varphi)|yz\rangle + \sin(\varphi)|zx\rangle$ と書ける。 φ は $|yz\rangle$, $|zx\rangle$ 状態の混成度合いを示す位相である。このような系において、四面体の変位による弾性エネルギーをあらわすハミルトニアン行列は次の (2-16) 式であらわされる。 F_1 , F_2 と L_1 , L_2 , G_1 , G_2 はそれぞれ $\text{eV}/\text{\AA}$, $\text{eV}/\text{\AA}^2$ の次元を持つパラメータである。

$$W = \begin{pmatrix} \Delta_1 & \Delta_2 \\ \Delta_2 & -\Delta_1 \end{pmatrix},$$

$$\Delta_1 = F_1 Q_1 + L_2 Q_a Q_2 + G_1 Q_1 Q_0, \quad \Delta_2 = F_2 Q_2 + G_2 Q_0 Q_2 + L_1 Q_1 Q_a \quad (2-16)$$

$L_1 = L_2 = 0$ の場合、系のエネルギー ε の φ 依存性に極小値が現れる。このエネルギーの極小をとる状態として変位モード Q_i のうちの Q_1 , Q_2 どちらかのみが有限になる 2 つのケースが考えられ、 $Q_1 = 0$, $Q_2 \neq 0$ をケース a , $Q_1 \neq 0$, $Q_2 = 0$ をケース b とする。

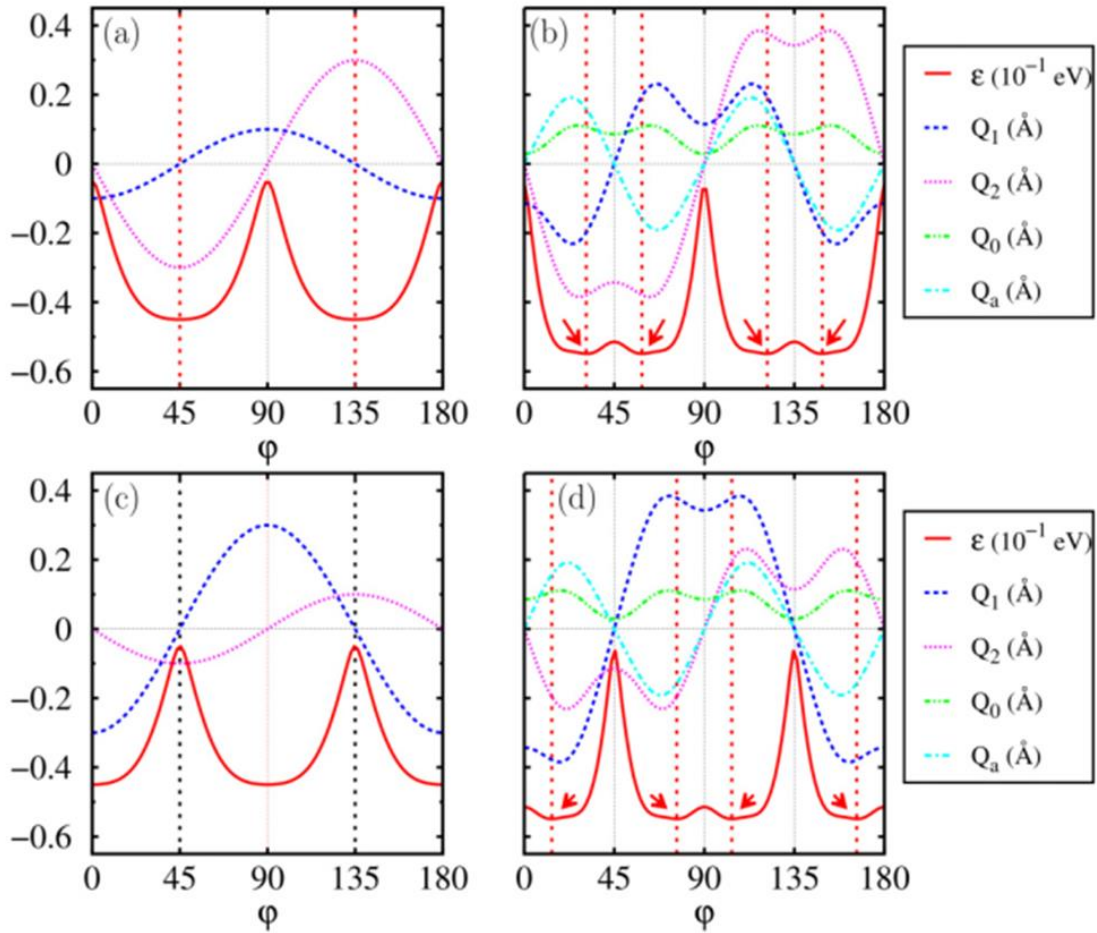


Figure 2.26. TO_4 四面体の原子変位基準モード Q_i の振幅と系のエネルギー ε の φ 依存性 [2-16]. φ は電子状態 $|yz\rangle, |zx\rangle$ の混合状態 $|\psi\rangle = \cos(\varphi)|yz\rangle + \sin(\varphi)|zx\rangle$ をあらわすパラメータ。(a) (b) エネルギーが極小となる $\varphi = 45^\circ, 135^\circ$ で $Q_1 = 0, Q_2 \neq 0$ となるケース。(c) (d) エネルギーが極小となる $\varphi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ で $Q_1 \neq 0, Q_2 = 0$ となるケース。(a), (c) (2-16) 式の Q_i の一次の項に関する結果 ($L_1 = L_2 = G_1 = G_2 = 0$)。 (b), (d) Q_i の二次の項まで含めた結果 ($L_1 = L_2 = 0.9 \text{ eV/\AA}^2, G_1 = G_2 = 0.5 \text{ eV/\AA}^2$)。

Fig. 2.26 に原子変位 Q_i の状態を表す波動関数の振幅と系のエネルギー ε の φ 依存性を示す。Fig. 2.26 (a), (b) では $F_1 = 0.3 \text{ eV/\AA}, F_2 = 0.1 \text{ eV/\AA}$ であり, (c), (d) では $F_1 = 0.1 \text{ eV/\AA}, F_2 = 0.3 \text{ eV/\AA}$ である。Fig. 2.26 (a), (c) では $L_1 = L_2 = G_1 = G_2 = 0$, (b), (d) では $L_1 = L_2 = 0.9 \text{ eV/\AA}^2, G_1 = G_2 = 0.5 \text{ eV/\AA}^2$ である。JT 効果は Q_i の一次の項で記述されるため, (a) と (c) に関して考える。(a) と (c) はそれぞれケース a と b を示しており, それぞれ $\varphi = 45^\circ, 135^\circ$ と $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ で ε が極小をとる。この結果との比較のため, JT 不活性な $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ の結晶空間群 $P\bar{4}2_1m$ を出発点として, JT 活性な Ni^{II} イオンに関する DFT 計算が行われた。 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ に関する DFT 計算からは, 空間群 $Cmm2$ に属する結晶構造が得られた。 $3d^8$ の

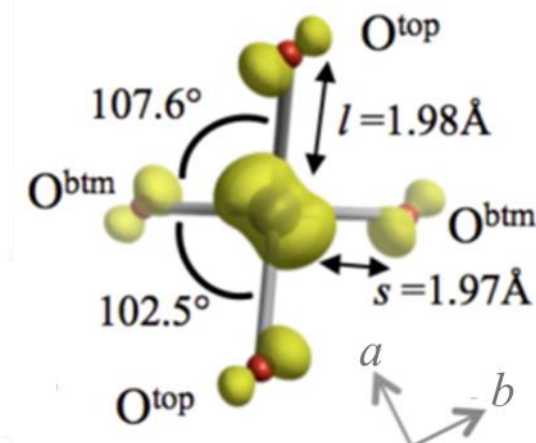


Figure 2.27. DFT 計算から得られた, $\text{Ba}_2\text{NiGe}_2\text{O}_7$ における NiO_4 四面体の構造 [2-16]。紙面に向かって手前と奥に伸びた Ni–O ボンドの O 原子をそれぞれ O^{top} , O^{btm} としている。Ni– O^{top} のボンド長は 1.98 Å, Ni– O^{btm} のボンド長は 1.97 Å となっている。 $\text{O}^{\text{top}}\text{–Ni–O}^{\text{btm}}$ の成す角は 107.6° と 102.5° の二種類あり, 四面体はわずかにねじれたような構造となっている。

Ni^{II} イオンを持つ $\text{Ba}_2\text{NiGe}_2\text{O}_7$ では Fig. 2.24 (c) に示した結晶場分裂した e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}), t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) それぞれの軌道を, アップスピン(\uparrow)とダウンスピン(\downarrow)が $e_g^{2\uparrow}$, $t_{2g}^{3\uparrow}$, $e_g^{2\downarrow}$, $t_{2g}^{1\downarrow}$ の配置で占有する。このため, 二重縮退した d_{yz} , d_{zx} 軌道を 1 つの電子が占有することで JT 不安定性が誘起され, 上で述べた Q_1 , Q_2 の変位が混成した自発歪みが NiO_4 四面体にあられる。DFT 計算から得られる NiO_4 四面体の構造を Fig. 2.27 に示す。 $\text{O}^{\text{top}}\text{–Ni–O}^{\text{btm}}$ の成す角が 107.6° , 102.5° と 2 種類ある事は JT 効果による歪みが, Q_1 , Q_2 のどちらか一方だけではないことを示している。Fig. 2.27 の構造は, Fig. 2.25 (c), (d) に示した Q_1 , Q_2 モードに関する, それぞれ 0.1 \AA , 0.05 \AA の大きさの O 変位が起こることによって形成される。この状態の電子固有状態は $|\psi\rangle = 0.79|yz\rangle \pm 0.61|zx\rangle$ であり, 位相 $\varphi = \pm 37.7^\circ$ を示している。この値は Fig. 2.26 (a) に示したケース a における最安定位相 $\varphi = 45^\circ$ に近く, Fig. 2.25 (d) の Q_2 モードの変位が支配的になることで NiO_4 四面体が極性構造となり, 電気双極子が生まれることを示している。このように, $\text{Ba}_2\text{NiGe}_2\text{O}_7$ では JT 歪による電気双極子が結晶内の NiO_4 四面体で誘起されることで巨視的な自発電気分極が起こり, 結晶が強誘電性を示すと期待される。また, P. Barone らは $\text{Ba}_2\text{NiGe}_2\text{O}_7$ が電子基底状態では反強磁性となると主張しており 強誘電性と反強磁性を同時に示すマルチフェロイック状態が現れると予想している。彼らは, このようなマルチフェロイック状態では第一章 1.2 節で示した $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ と同様に p – d hybridization による ME 効果が起こると考えている。

この報告に加えて, アルカリ–希土類化合物 $\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2$ では反強磁性相における Er の $4f$ 電子軌道の磁場による近接に由来した, 擬 JT 効果による自発電気分極の発現が

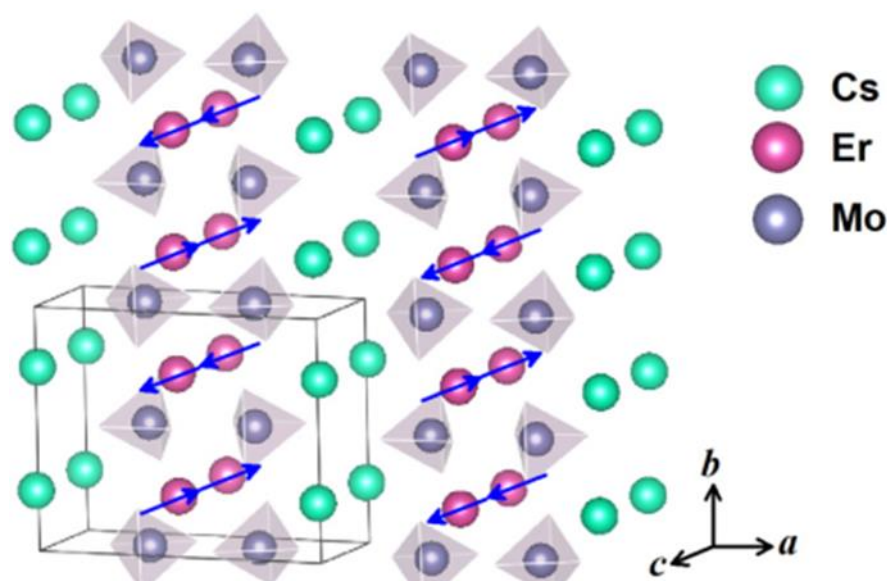


Figure 2.28. $\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2$ の結晶構造 [2-17]。Cs と Er, そして MoO_4 がそれぞれ b 軸方向に連なった構造を持つ。 Er^{III} イオンの磁気モーメントはこの後に示すように $T_N = 0.87$ K で反強磁性秩序し, 図中の青矢印の磁気構造をとる。

議論されている。 $\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2$ は $4f^{11}$ の Er^{III} イオンが磁性を担い, その結晶は単斜晶空間群 $P2/c$ に属する。Fig. 2.28 に $\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2$ の結晶構造を示す。 Er^{III} イオンが b 軸方向に連なった構造を持っており, それぞれの Er^{III} イオンは a 軸と平行な C_2 軸を持つ二回対称な結晶場を受ける。 Er^{III} イオンでは $J = 15/2$ の LS 多重項が基底となり, その状態は $2J + 1 = 16$ 重に縮退している。低対称な結晶場により基底多重項の縮退は 8 つのクラマース二重項に分裂し, 基底状態は $|J_z = \pm 15/2\rangle$, 第一励起状態は $|J_z = \pm 13/2\rangle$ となる。Fig. 2.29 (a)–(f) にそれぞれ, $\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2$ の $\mathbf{H} \parallel a$, $\mathbf{H} \perp a$, $\mu_0 H = 0.2$ T における直流帯磁率 χ の温度依存性, $\mathbf{H} \parallel a$, 2.4 K 以下の様々な磁場における χ の温度依存性, ゼロ磁場における比熱 C_p/T の温度依存性, $\mathbf{H} \parallel a$ の様々な磁場における交流帯磁率の実部 χ' および虚部 χ'' の温度依存性を示す。Fig. 2.29 (a), (b) には逆帯磁率 $1/\chi$ も示されており, それぞれの傾きから有効磁気モーメント μ_{eff} と Weiss 温度 θ_w が $\mu_{\text{eff}} = 10.3\mu_B$, $9.2\mu_B$, $\theta_w = -70$ K, 30 K が見積もられる。有効磁気モーメントの値は $J = 15/2$ の Er^{III} イオンの理想的な有効磁気モーメント $9.58\mu_B$ に近い値を示している。大きな Weiss 温度は系に強い磁気異方性が存在することを示し, 希土類化合物で観られる典型的な振る舞いである。Fig. 2.29 (a) の挿入図は低温における逆帯磁率を示しており, この傾きからは Weiss 温度が $\theta_w = -2$ K と見積もられる。Fig. 2.29 (c) は磁場中とゼロ磁場冷却を示す FC と ZFC のいずれも昇温過程を示しており, $\mathbf{H} \parallel a$, 0.01 T では 1.2 K 付近でブロードなピーク, 0.87 K で鋭いピークが観測される。Fig. 2.29 (d) のゼロ磁場における比熱が $T_N = 0.87$ K で二次相転移をあらわす λ 型の異常を示していることから $T_N = 0.87$ K において反強磁性秩序していると考えられる。

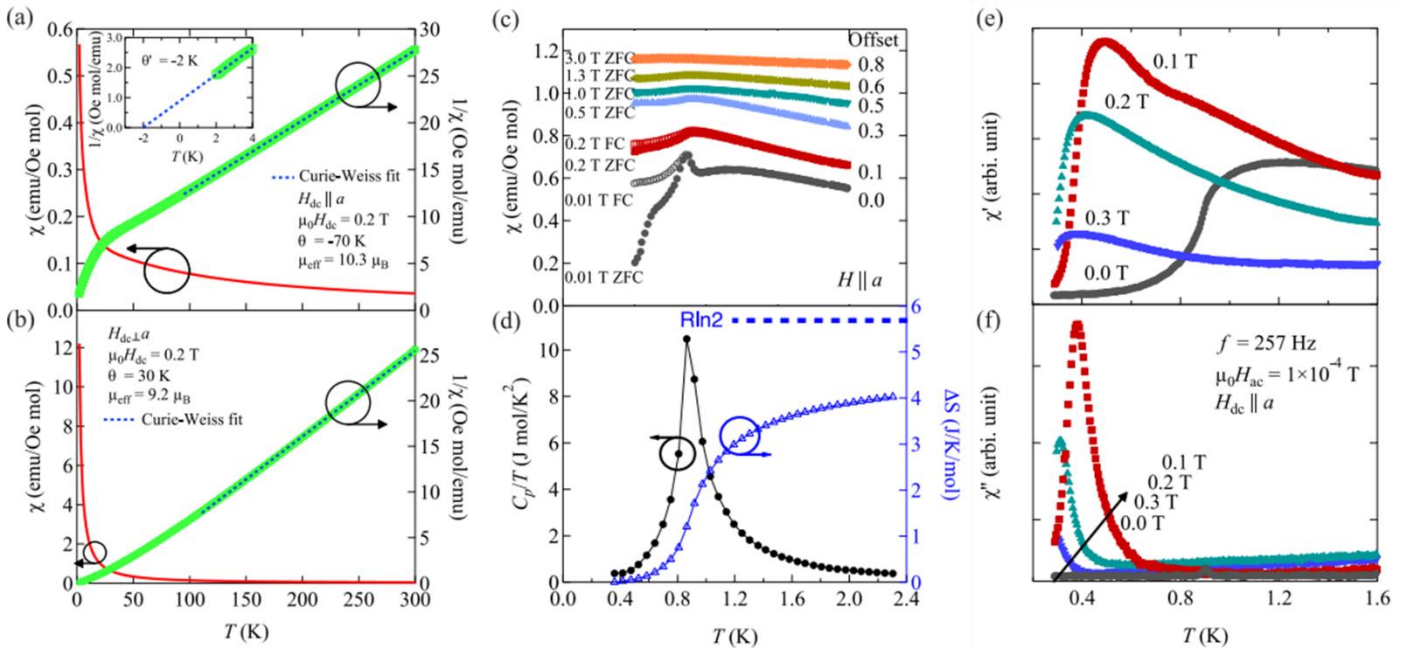


Figure 2.29. CsEr(MoO₄)₂における(a) $\mathbf{H} \parallel a$, (b) $\mathbf{H} \perp a$, $\mu_0 H = 0.2$ Tにおける直流帯磁率 χ の温度依存性 [2-17]。どちらの場合も温度 T , Weiss 温度 θ_w とした $(T - \theta_w)$ に比例して、低温になるにしたがって帯磁率が大きくなっている。右側の第二軸に逆帯磁率 $1/\chi$ が示されている。黒の点線は $1/\chi$ に対する温度 T , Weiss 温度 θ_w とした $(T - \theta_w)$ 関数のフィッティングである。(c) $\mathbf{H} \parallel a$, 2.4 K 以下の様々な磁場における χ の温度依存性。ZFC はゼロ磁場冷却, FC は磁場冷却を示す。0.0 T では 1.2 K と 0.87 K でそれぞれブロードなピーク, 鋭いピークを示す。0.1 T 以上ではブロードなピークは消失し, ピークは鋭さを失いながらわずかに高温にシフトする。(d) ゼロ磁場における比熱 C_p/T の温度依存性。0.87 K で二次相転移を示すラムダ型のピークを示す。右側の第 2 軸にエントロピー変化が示される。(e), (f) $\mathbf{H} \parallel a$ の様々な磁場における交流帯磁率の実部 χ' および虚部 χ'' の温度依存性。実部 χ' と虚部 χ'' は 0.0 T でそれぞれ急激な大きさの変化と小さなピークを示す。

Fig. 2.29 (c)で T_N を示すピークは磁場が大きくなるにしたがって高温にシフトし, ブロードなピークは 0.2 T 以上で観測されなくなる。Fig. 2.29 (e)に示される $\mathbf{H} \parallel a$ の交流帯磁率の実部 χ' は 0 T において, Fig. 2.29 (c)の 0.01 T のピークと同じ 0.87 K で帯磁率が急激に変化している。Fig. 2.29 (f)に示した $\mathbf{H} \parallel a$ の交流帯磁率の虚部 χ'' も 0 T, 0.87 K に小さくピークを示し, これらの χ' , χ'' の急激な帯磁率変化とピークは Fig. 2.29 (c)の 0.01 T における直流帯磁率の鋭いピークと温度が一致している。Fig. 2.29 (d)の第二軸に示されたエントロピーは 0.87 K 以上の非磁気秩序状態で $R \ln(2)$ まで回復しておらず, この振る舞いと Fig. 2.29 (c)の 0.01 T におけるブロードなピークは低次元の磁気構造を持つ磁性体の特徴である。また, ブロードなピーク構造は T_N より高温で短距離相関があることも示している。CsEr(MO₄)₂における低次元の磁気秩序構造として, Fig. 2.28 に示した矢

印のような、 c 軸方向に向いたスピンの b 軸方向に向かって互い違いに重なっていく反強磁性構造が考えられる。この反強磁性構造は 0.3 K で行った中性子回折実験からも確認された。Fig. 2.30 に $\mathbf{H} \parallel a$, $\mathbf{H} \perp a$ における 0.7 K と 4.4 K の磁化の磁場依存性を示す。 $\mathbf{H} \perp a$ の 4.4 K では、0.5 T 以下の低磁場で急激に磁化が大きくなり、その後 $8.97\mu_B$ の飽和値に向かって緩やかに大きくなっていく。0.7 K $< T_N$ ではさらに低磁場で急激な磁化の増大が観測され、同様に $8.97\mu_B$ の飽和値に向かう。これに対して、 $\mathbf{H} \parallel a$ では 25 T まで磁化は緩やかに大きくなり、25 T において磁化の大きさが急激に変化するメタ磁性転移を示す。このメタ磁性転移は Er^{III} イオンにおける基底状態 $|J_z = \pm 15/2\rangle$ と第一励起状態 $|J_z = \pm 13/2\rangle$ のエネルギー準位がゼーマン効果によって変化することを反映していると考えられる。Fig. 2.31 に $\mathbf{H} \parallel a$, $\mathbf{E} \parallel a$ における誘電率の温度依存性および磁場依存性を示す。Fig. 2.31 (a) の誘電率の温度依存性からは 0.5 T の磁場中で $T_N = 0.87$ K 近傍に強誘電秩序を示す鋭いピークが観測された。このピークは磁場が大きくなるにしたがって低温へシフトしていく。Fig. 2.31 (b) の誘電率の磁場依存性においても Fig. 2.31 (a) の温度依存性と温度、磁場が一致するピークが観測された。Fig. 2.32 (a), (b) に $\mathbf{H} \parallel a$, $\mathbf{E} \parallel a$, $E = \pm 882$ kV/m における焦電流の温度依存性と電気分極の温度依存性をそれぞれ示す。

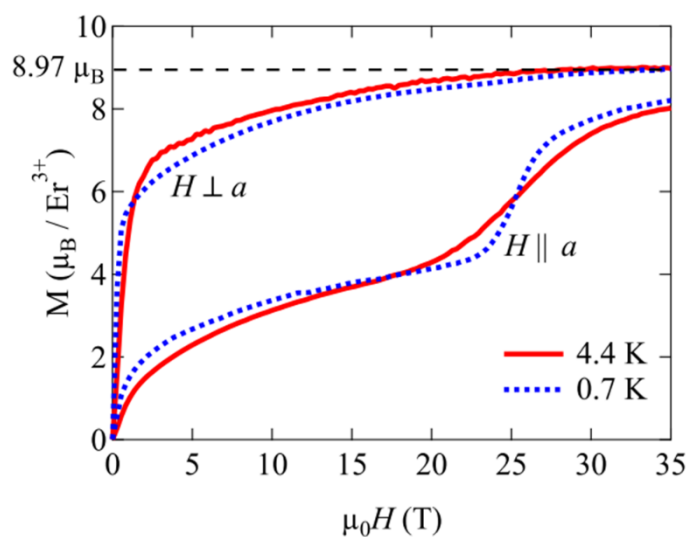


Figure 2.30. $\mathbf{H} \perp a$, $\mathbf{H} \parallel a$ の磁場下での 0.7 K と 4.4 K における磁化の磁場依存性 [2-17]。 $\mathbf{H} \perp a$ では 0.5 T 以下の低磁場で急激に磁化が大きくなり、その後 $8.97\mu_B$ の飽和値に向かって緩やかに大きくなっていく。 $\mathbf{H} \parallel a$ では緩やかに磁化が大きくなり、25 T で急激な変化を示す。

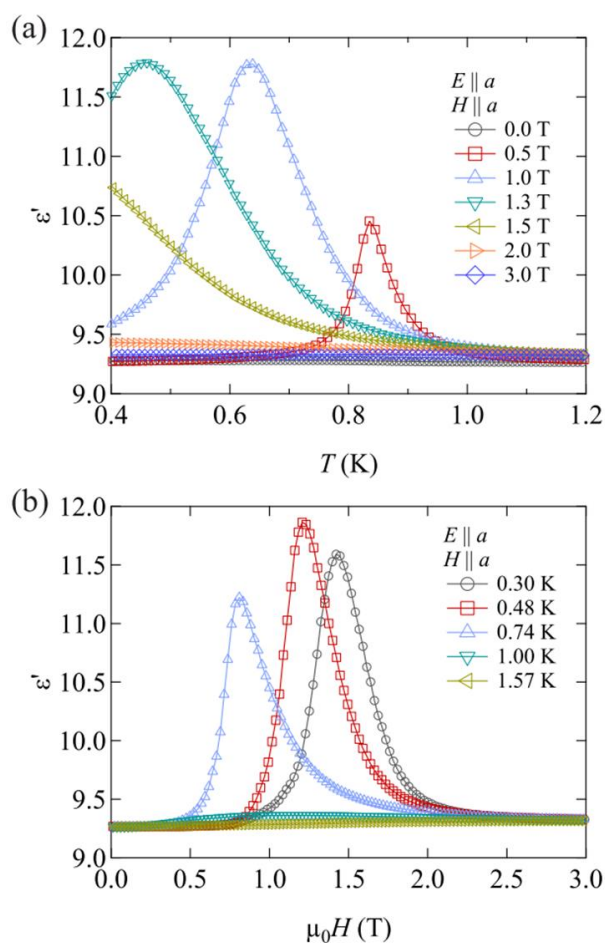


Figure 2.31. $H \parallel a, E \parallel a$ における誘電率の (a) 温度依存性と (b) 磁場依存性 [2-17]。 (a) 0.5 T の磁場中で 0.87 K 近傍に鋭いピークを示す。磁場が大きくなるにしたがってピークは低温側へシフトする。 (b) 0.74 K 以下の温度で鋭いピークが観測される。温度の低下に従ってピークは高磁場へシフトする。

Fig. 2.32 (a)の焦電流の温度依存性では, $E = 882 \text{ kV/m}$ で 0.2 T の磁場印加によって $T_N = 0.87 \text{ K}$ よりわずかに低温でピークが現れる。磁場を大きくすることでピークは低温側へシフトしている。0.8 T までは磁場が大きくなるにしたがってピークも大きくなり, 1 T では逆に小さくなっている。これらのピークがあらわれる温度と磁場は Fig. 2.31 の誘電率の温度依存性および磁場依存性と一致する。また, 電場を反転して $E = -882 \text{ kV/m}$ としたとき, 焦電流の符号も反転した。Fig. 2.32 (b)の電気分極は Fig. 2.32 (a) の焦電流を時間積分することで得られる。磁場の印加によって T_N 以下で電気分極が誘起され, 反強磁性と強誘電が共存したマルチフェロイック状態となることがわかる。0 T で電気分極が誘起されているように見えるのは, 焦電流測定におけるバックグラウンドノイズを拾って積分値が有限になったためと考えられている。この磁場によるマルチ

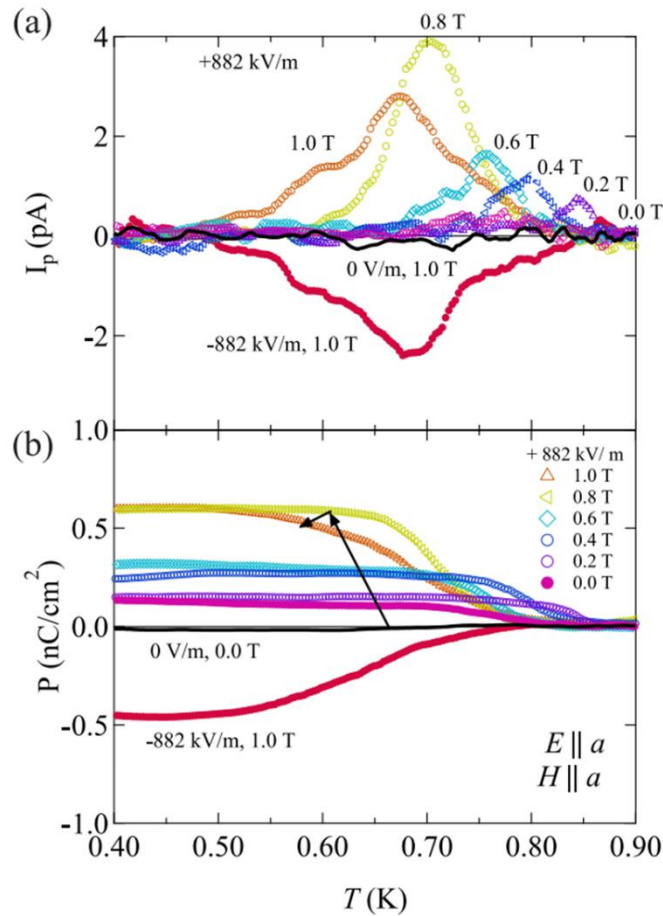


Figure 2.32. $\mathbf{H} \parallel a$, $\mathbf{E} \parallel a$, $E = \pm 882$ kV/m における (a) 焦電流の温度依存性と (b) 電気分極の温度依存性 [2-17]。 (a)+882 kV/m, 0.2 T 以上の磁場, 0.87 K 以下の温度にピークがあらわれ, 磁場が大きくなるにしたがってピークが低温にシフトする。1.0 T において電場を反転して-882 kV/m としたとき, ピーク構造も反転する。 (b) +882 kV/m, 0.2 T 以上の磁場, 0.87 K 以下の温度で電気分極が発生する。0.0 T における電気分極は焦電流に現れるバックグラウンドによるものと考えられる。磁場が大きくなるにしたがって電気分極が発生する温度が低温になる。 (a)の焦電流と同様に, 電場の反転に伴って電気分極も反転する。

状態の誘起は, Er^{III} イオンの $|J_z = 15/2\rangle$ 状態と $|J_z = 13/2\rangle$ 状態の擬縮退による擬 JT 効果により格子が歪み, 結晶が極性の構造に変化することで起こる自発電気分極に由来する可能性がある。Fig. 2.33 に $\mathbf{H} \parallel a$ で考え得る基底状態 $|J_z = \pm 15/2\rangle$ と第一励起状態 $|J_z = \pm 13/2\rangle$ のエネルギーダイアグラムを示す。 T_N 以上で $|J_z = \pm 15/2\rangle$ と $|J_z = \pm 13/2\rangle$ の状態はともに二重縮退しており, T_N 以下の反強磁性秩序により生まれる内部磁場により縮退が解ける。 $\mathbf{H} \parallel a$ では基底状態の $|J_z = +15/2\rangle$ の g 値 g_a よりも第一励起状態の $|J_z = +13/2\rangle$ の g 値

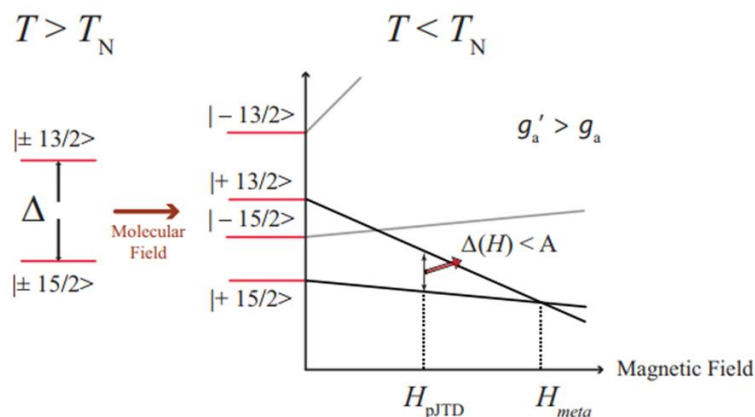


Figure 2.33. Er^{III} イオンの LS 多重項のうち、基底状態 $|J_z = \pm 15/2\rangle$ と第一励起状態 $|J_z = \pm 13/2\rangle$ のエネルギーダイアグラム [2-17]。反強磁性秩序温度 T_N 以上でそれぞれ二重縮退する $|J_z = \pm 15/2\rangle$ と $|J_z = \pm 13/2\rangle$ は、 T_N 以下の磁気秩序で発生する結晶内部磁場により分裂する。 $|J_z = +15/2\rangle$ と $|J_z = +13/2\rangle$ それぞれの g 値 g_a, g'_a に関して、 $\mathbf{H} // a$ では $g'_a > g_a$ あるため磁場が大きくなるにしたがってこれら二つの準位は近接していく。 H_{pJTD} において擬 JT 効果が起こり、 H_{meta} においてメタ磁性転移が起こる。

g'_a の方が大きく、磁場を印加した時のゼーマンエネルギー利得は $|J_z = +13/2\rangle$ の方が大きい。このことから磁場が大きくなるにしたがって $|J_z = +15/2\rangle$ と $|J_z = +13/2\rangle$ の準位は近接し、これらのギャップ $\Delta(H)$ が擬縮退した時、擬 JT 効果による自発歪みが電気分極を生む。さらに磁場が大きくなり二つの準位がクロスオーバーすることで、Fig. 2.30 の磁化の磁場依存性で観測された 25 T におけるメタ磁性転移が起こる。このように、反強磁性状態における擬 JT 効果による自発歪みが強誘電性を誘起し、擬 JT 効果によるマルチフェロイック状態の実現が考えられる。

以上のように、JT 効果によるマルチフェロイック状態の実現と ME 効果がこれまでに議論されているが、これらは JT 効果による自発歪みによって結晶が極性構造に変化することに由来している。これらに対して、 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ で考えられる動的 JT 効果の磁場配向による ME 効果はこれまでに観測されておらず、本研究によるアプローチが初の試みとなる。

2.1.3 [Mn^{III}(taa)]における二次の電気磁気効果

前節で述べたように, [Mn^{III}(taa)]では動的 JT 歪が磁場配向する。このことは JT 歪に伴う大きな電気双極子の磁場制御が可能であることを示唆しており, これを用いた ME 結合の増強が期待できる。

[Mn^{III}(taa)]が属する圧電性点群 $\bar{4}3m$ は三階の極性テンソルの有限な成分として $\beta_{yz}^x = \beta_{zx}^y = \beta_{xy}^z = \beta$ を持つため, その二次の ME 効果による z 方向の電気分極は以下の(2-17)式で与えられる [2-18]。

$$P^z = \beta_{xy}^z H_x H_y = \frac{1}{2} \beta H^2 \sin(2\theta) \quad (2-17)$$

θ は結晶の[100]方向と磁場の成す角である。このことから, [Mn^{III}(taa)]では結晶の(001)面内の磁場方向に応じて正弦波様に現れたり消失したりする電気分極が期待される。(2-17)式から予想される電気分極と磁場方向の関係を Fig. 2.34 に示す。

$\mathbf{H} // [100]$ の場合($\theta = 0^\circ$), 電気分極は現れず, $\mathbf{H} // [110]$ の場合($\theta = 45^\circ$), 電気分極が[001]方向に現れる。さらに磁場を回転させ $\mathbf{H} // [010]$ ($\theta = 90^\circ$)とすると, 電気分極は消失し, $\mathbf{H} // [\bar{1}10]$ の場合($\theta = 135^\circ$), [00 $\bar{1}$]方向に再び電気分極が現れる。 $\mathbf{H} // [\bar{1}00]$ ($\theta = 180^\circ$)に到達すると最初の状態に戻る。また, ($\bar{1}10$)面内に磁場を加えた場合には θ' を[110]方向と磁場の成す角として, H_x, H_y が $H_x = H_y = (H/\sqrt{2})\cos(\theta')$ と書けるため, 次の(2-18)式に示すように $\cos^2(\theta')$ に比例して変化する電気分極が期待される。

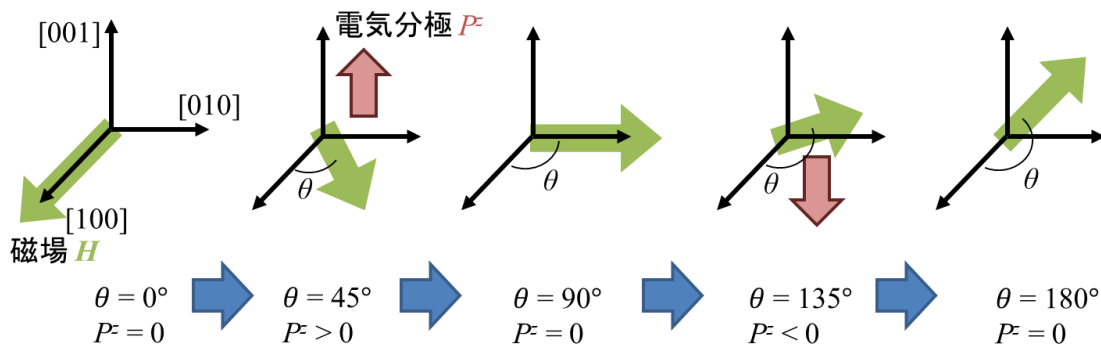


Figure 2.34. 圧電性点群 $\bar{4}3m$ で予想される電気分極と磁場角度の関係。 $\mathbf{H} // [100]$ の場合, 電気分極は誘起されず, $\mathbf{H} // [110]$ の場合, 有限な電気分極が現れる。 $\mathbf{H} // [010]$ になると電気分極は再び消失し, $\mathbf{H} // [\bar{1}10]$ の場合に符号が反転した電気分極が現れる。 $\mathbf{H} // [\bar{1}10]$ の場合に再び電気分極が消失することから, 磁場角度の変化に対して 180° 周期で変化する電気分極を示すことがわかる。

$$P^z = \beta_{xy} H_x H_y = \frac{1}{2} \beta H^2 \cos^2(\theta') \quad (2-18)$$

Fig. 2.35 に $(\bar{1}10)$ 面内に磁場を加えた場合に予想される電気分極と磁場方向の関係を示す。 $\mathbf{H} \parallel [00\bar{1}]$ の場合($\theta' = -90^\circ$)電気分極は現れず, $[00\bar{1}]$ から $[110]$ へ向けて磁場を傾けると $[001]$ 方向の電気分極が現れる。 $\mathbf{H} \parallel [110]$ の場合($\theta = 0^\circ$)に P^z は最大値を示す。さらに

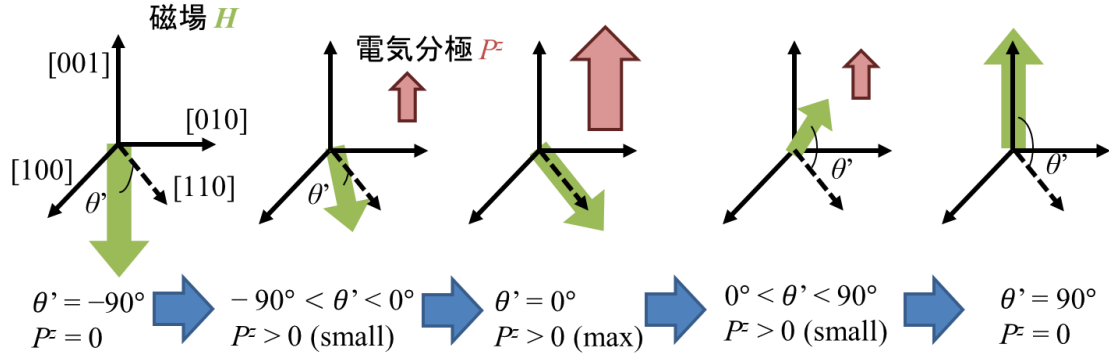


Figure 2.35. $\mathbf{H} \parallel (\bar{1}10)$ の場合に予想される電気分極 P^z と磁場方向の関係。 $\mathbf{H} \parallel [00\bar{1}]$ の場合には電気分極が誘起されず, 磁場が傾くと有限な電気分極が現れる。 $\mathbf{H} \parallel [110]$ で電気分極が最大となり, さらに磁場が回転すると電気分極は減少し, $\mathbf{H} \parallel [001]$ で電気分極が消失する。この振る舞いは電気分極が $\cos^2(\theta')$ に比例することを反映している。

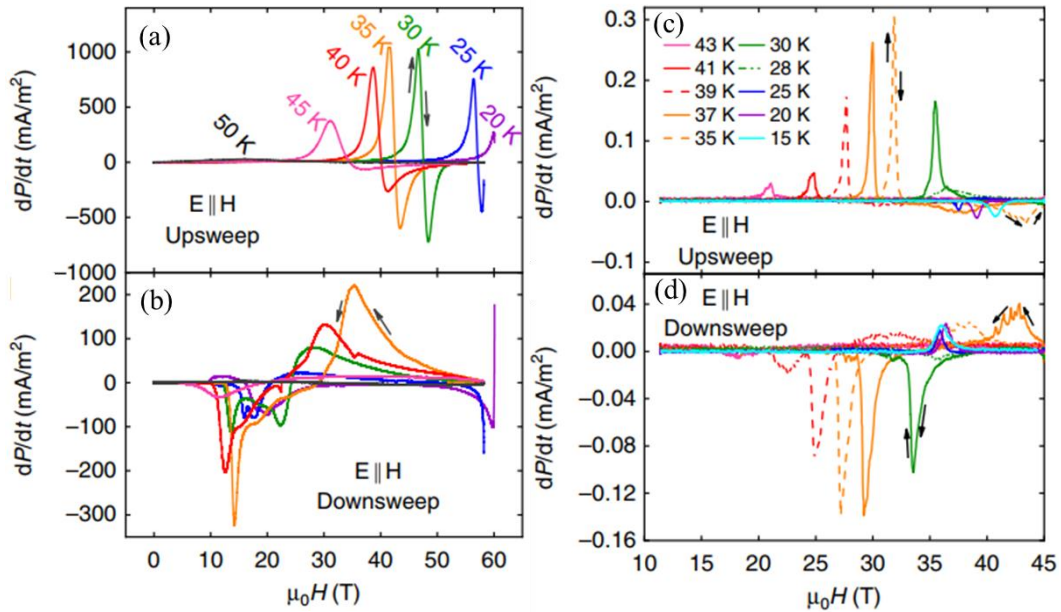


Figure 2.36. (a), (b) パルス磁場の励磁および減磁過程と(c), (d) 定常磁場の励磁および減磁過程で観測された変位電流の磁場依存性 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{H} \parallel [110]$) [2-19]。励磁および減磁過程ではそれぞれ LS から HS, HS から LS 状態への SCO 転移が観測されている。パルス磁場では SCO 転移に最大 30 T の幅のヒステリシスがあり, 定常磁場では温度によって 1 ~ 3 T のヒステリシスがある。

磁場を回転させると、 P^z は小さくなり、 $\mathbf{H} // [001]$ ($\theta' = 90^\circ$) に到達すると電気分極は消失する。このように P^z は磁場と平行には現れない。

[Mn^{III}(taa)]における磁場誘起電気分極に関して、最近、S. Chikara らによる報告が発表されている [2-19, 2-20]。彼女らは SCO 転移に伴う電気分極の発生を、 $\mathbf{E} // \mathbf{H} // [110]$ の条件下で、60 T までのパルス磁場下で温度 20 K から 50 K, 45 T までの定常磁場下では 15 K から 43 K の範囲で測定している。Fig. 2.36 にパルスと定常磁場で誘起された電気分極 ΔP の変化による、変位電流 dP/dt の磁場依存性を示す。(a), (c) の励磁および (b), (d) の減磁過程ではそれぞれ LS から HS, HS から LS 状態への SCO 転移に伴うピークが観測されている。パルス磁場では SCO 転移に伴う最大 30 T の幅のヒステリシス、定常磁場では温度によって 1 ~ 3 T のヒステリシスが観測されている。定常磁場においてもヒステリシスが観測されており、一次転移を反映している。Fig. 2.37 に定常磁場中誘電率 $\Delta\epsilon'$ の磁場依存性および温度依存性を示す ($\mathbf{E} // \mathbf{H} // [110]$)。各温度、磁場で SCO 転移に伴う誘電率の大きな変化が観測され、HS 状態においても 30 – 35 K, 30 – 34.5 T の範囲で

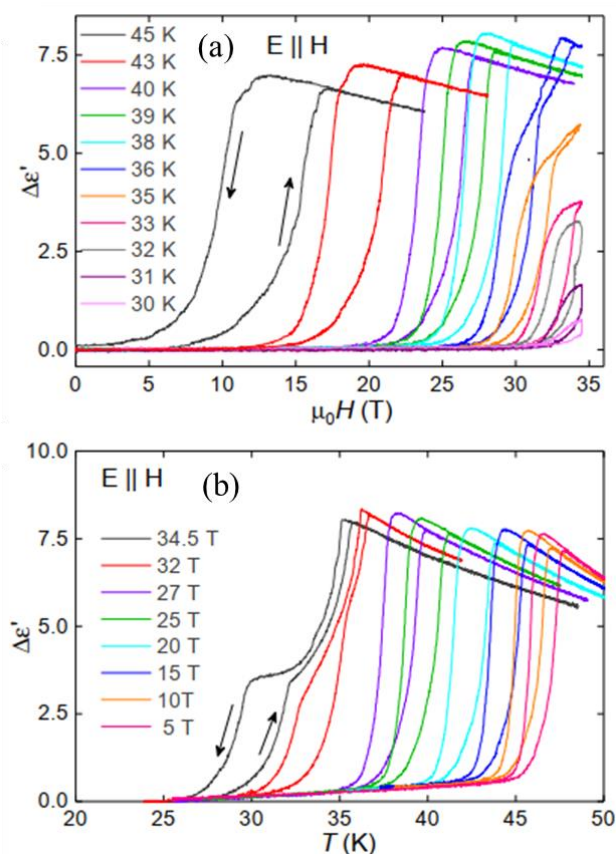


Figure 2.37. 定常磁場中で測定された (a) 誘電率の磁場依存性 および (b) 誘電率の温度依存性 ($\mathbf{E} // \mathbf{H} // [110]$) [2-19]。各温度、磁場で SCO 転移による誘電率の大きな変化が観測され、HS 状態においてもいくつかの異常が観測された。

誘電率が急激に変化する振る舞いが観測されている。定常磁場中の変位電流から得られた電気分極 ΔP と誘電率 $\Delta\epsilon'$ が急激な変化を示す温度から, Fig. 2.38(a), (b)に示す温度–磁場相図が作成された。低温, 低磁場領域の LS 相では電気分極は現れていない。LS と HS 状態の相境界は Fig. 2.14(d)に示した我々の誘電率測定から得られた相境界 [2-10]と

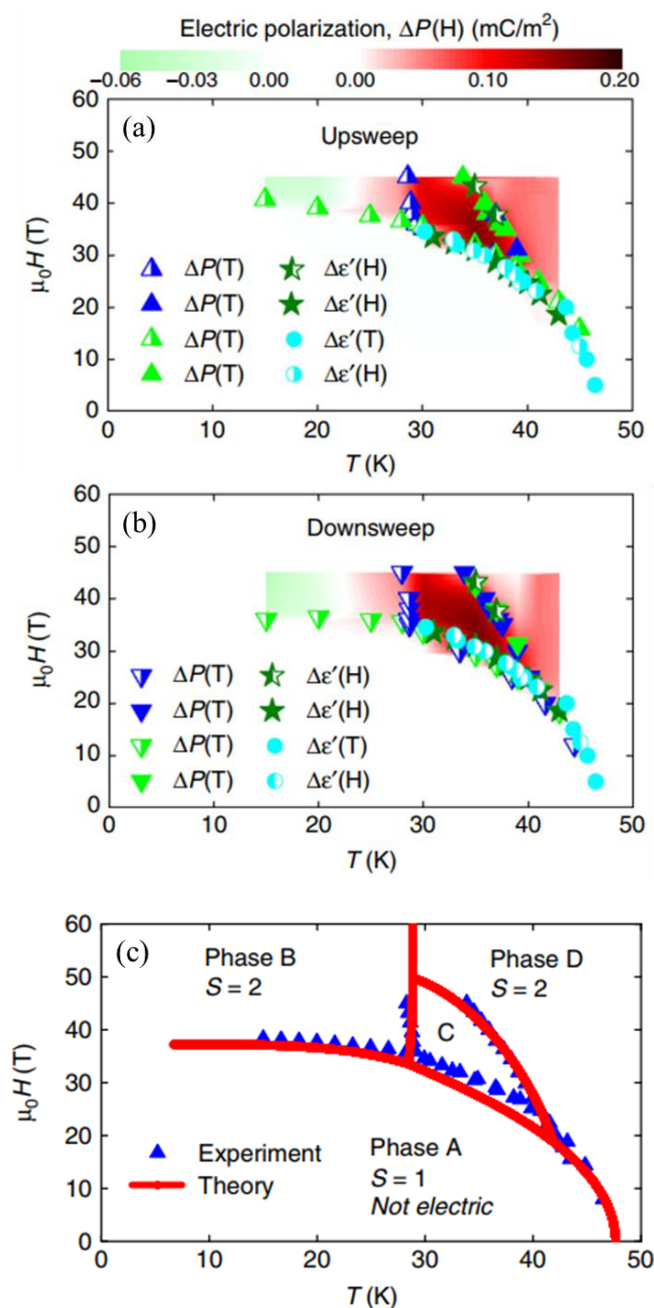


Fig. 2.38. 定常磁場中の電気分極および誘電率から得られた, SCO 転移と HS 状態の異常をプロットした温度–磁場相図 [2-19]。(a) 励磁過程の結果。(b) 減磁過程の結果。(c) 4 状態 Potts モデルにより計算された相境界曲線。

同様の振る舞いをしている。HS 相における 15 K から 28 K の領域では、温度の上昇に伴い電気分極が大きくなっている。温度がさらに上昇し 28 K における切り立った相境界を超えた相では電気分極が急激に大きくなるが、30 K から 40 K の傾いた相境界を超えると ΔP は急激に小さくなり、同時に $\Delta \epsilon'$ は大きくなる。これら 2 つの相境界では、相転移に伴うヒステリシスはほとんど観測されない。これらの相境界は、LS 状態と 3 種類の HS 状態を考慮した 4 状態 Potts モデルを用いた計算により Fig. 2.38(c) のように再現されている。LS 相を A, HS 状態における 3 つの相を低温側からそれぞれ B, C, D として、それぞれの相における電気分極 ΔP と誘電率 $\Delta \epsilon'$ の振る舞いが考察された。Fig. 2.37 の 30–35 K, 30–34.5 T における D 相から C 相の転移が $\Delta \epsilon'$ の急激な減少を伴うことから、動的 JT 歪および付随する電気双極子の凍結が起こっていると考えられる。このことは Fig. 2.36 (c), (d) に示す、強誘電型の秩序を示唆するヒステリシスを持たない 2 次相転移的な振る舞いからも支持される。このことから、D 相では動的 JT 歪による電気双極子が常誘電的にふるまい、C 相では JT 歪と電気双極子の凍結により極性を持つ構造へ構造相転移していると考えられる。また Fig. 2.36 (c), (d) の 28 K における C 相から B 相への転移においても 2 次相転移的な振る舞いがあり、電気分極の急激な減少が伴うことから、B 相では一転して非極性な構造へ構造相転移していると考えられる。これらの HS 状態の B, C, D 相は Monte Carlo シミュレーションから、動的 JT 歪が長距離相関により同一の方向に整列して秩序した固体相、短距離相関を持って無秩序化する液体相、相関をほとんど持たずに無秩序化する気体相で説明される [2-20]。シミュレーションは、固体相(B 相)において JT 歪が秩序し、これと垂直な電気双極子が互いにキャンセルすることを示し、液体相(C 相)では JT 歪の秩序はない一方で隣り合う JT 歪由来の電気双極子間の相関関数が D 相よりも大きくなっている、すなわち JT 歪間に大きい相関があることを示した。気体相(D 相)では JT 歪の 3 つの状態がどれもほぼ 1/3 の分率を持っており、JT 歪間に相関がほぼないことが示された。このように、 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の HS 状態では低温・強磁場領域で誘起される構造相転移により電気分極が現れることが示唆されている。一方で、高温相における JT 歪には相関はほぼなく、大きな電気分極の発生は観測されていない。このような相において JT 歪の磁場配向が大きな電気分極を起こすことを明らかにし、二次の ME 効果の新しい増強手法を開拓することは、基礎物理的にも興味深い課題といえる。

2.1.4 研究目的

[Mn^{III}(taa)]の HS 状態における動的 JT 歪は大きな電気双極子の発生を伴って無秩序配向する。これまでの我々の研究によって、HS 状態の誘電率の磁場変化および磁歪が観測され、スピン軌道相互作用に由来する単イオン型磁気異方性を取り入れた計算により、JT 歪および付随する電気双極子が磁場配向し、誘電率の磁場変化と磁歪を発生させることを明らかにした。このことから、JT 歪由来の電気双極子を磁場によって整列させ、大きな電気分極を起こすことが可能であると考えられる。また、[Mn^{III}(taa)]の結晶は圧電性の点群 $\bar{4}3m$ に属しており、二次の ME 効果により磁場と垂直な方向に電気分極があらわれると考えられる。[Mn^{III}(taa)]の LS から HS 状態への磁場誘起 SCO 転移に伴う電気分極はこれまでも報告されていたが、これは低温で JT 歪が凍結した結果、極性を持った結晶構造に構造相転移して起こると考えられていた。その一方で、 ~ 40 K 以上の領域では JT 歪が無秩序配向した、非極性の構造をとるため電気分極は現れないと考えられていた。これに対し、[Mn^{III}(taa)]における動的 JT 歪の磁場配向が高温領域でも大きな電気分極を示すことを実証することで、[Mn^{III}(taa)]の動的 JT 歪に関する物質科学的な理解が深まる。また、動的 JT 歪の磁場配向による二次の ME 効果の増強を実証することで、大きな ME 結合を得る新たな手法が開拓され、ME 効果の材料応用の実現に向けて前進することができる。そこで本章では、[Mn^{III}(taa)]が HS 状態で示す動的 JT 歪みおよび付随する電気双極子の磁場配向を用いた、ME 結合の新しい増強方法の開拓を目的とする。磁場中電気分極測定によって[Mn^{III}(taa)]における二次の ME 効果を観測し、これが動的 JT 歪と付随する電気双極子の磁場配向によって増強されることを実験的に実証する。また、動的 JT 歪の磁場配向を取り入れたモデルによって磁場誘起電気分極を計算し、その微視的な振る舞いを明らかにする。

2.2 実験方法

[Mn^{III}(taa)]単結晶試料は大阪大学大学院理学研究科の中野元裕教授から提供を受けた。この試料は Mn^{III}(acac)₃ (Mn^{III}アセチルアセトン錯体)に Schiff 塩基配位を行うことで合成された。外観は一边およそ 1 mm の正四面体状の黒褐色であり、正四面体様の試料の各面に三回対称性を反映した山型が形成されている。正四面体の各梁に垂直な方向が立方晶の結晶軸[100], [010], [001]であり、各面に分子の三回対称性を反映して現れる小さな山の頂点とその反対側にある正四面体の頂点を結んだ方向が[111]軸となっている。

Fig. 2.39 に試料の顕微鏡写真および概形図と結晶軸方向との関係図を示す。

二次の ME 効果による電気分極は、電気分極の時間変化に伴う変位電流をエレクトロメータで測定することにより観測した。この電気分極 P と変位電流 I の関係は、時間変数を t として以下の(2.19), (2.20)式であらわされる。

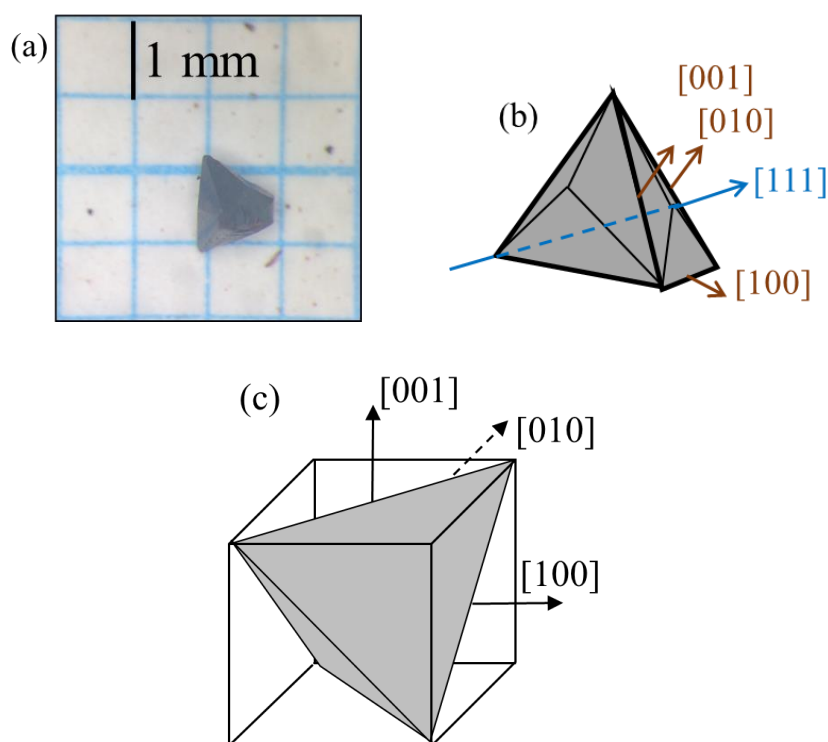


Figure 2.39. (a) [Mn^{III}(taa)]単結晶の顕微鏡写真。正四面体様の試料の各面に三回対称性を反映した山型が形成されている。(b) [Mn^{III}(taa)]単結晶の外形。正四面体の各梁に垂直な方向が立方晶の[100], [010]および[001]方向である。(c) 正四面体様の結晶と立方晶の軸方向との関係。

$$I = \frac{\partial P}{\partial t} \quad (2-19)$$

$$P = \int I dt \quad (2-20)$$

(2.20)式で得られる電気分極は分極した電荷量でC(クーロン)の次元を持つため、試料表面電極の電極面積を $S(\text{m}^2)$ で除算することで C/m^2 の次元に単位変換を施す。エレクトロメータはKEYTHLEY社製6517Bを用い、Lakeshore社製Cernox[®]温度計およびModel 350温度コントローラによって試料温度を測定した。[Mn^{III}(taa)]の二次のME効果では(2-17)式に示したように印加される磁場の角度変化によって電気分極の大きさが変化する。このため、磁場中の試料を回転させることで電気分極の時間変化が起こり、(2.19)式に従って現れる変位電流を観測することができる。磁場中で試料を回転させるため、ステッピングモータを用いて磁場中で試料ステージを回転させた。ステッピングモータおよびモータコントローラはそれぞれオリエンタルモーター社製VEXTA PMM33BH-MG50およびツジ電子株式会社製PM3C-05Aを用いた。モータのステップ幅は $1^\circ / (1944 \text{ pulse})$ であり、試料の回転速さは $36^\circ/\text{min}$ とした。測定系ブロック図と測定プローブの概略をFig. 2.40に示す。測定プローブに挿入された2本の同軸線の芯線を変位電流測定用の信号線として用いた。各同軸線の外部導体をはんだ着けにより互いに電氣的に接続し、接地することでシールド外皮として雑音を低減している。同軸線の先端から試料表面の電極までの接続は直径 $\phi 50 \mu\text{m}$ 、長さ10 mmの細銅線を用いることで測定線から試料にかかる張力負荷が小さくなるようにした。また、2本の細銅線を撚り線にすることで磁場中の試料ステージの回転により誘起される誘導電流の影響を低減している。

測定は温度範囲を40 Kから80 Kとし、磁場 H が(001)と($\bar{1}10$)面内に印加される2通りの測定を行った。(001), ($\bar{1}10$)それぞれの面内に磁場を印加する場合に、結晶の[001], [$\bar{1}10$]方向が試料ステージの回転軸と平行になるような配置で0 Tから17.5 Tの磁場を印加した。このように正四面体の各梁に垂直な方向へ向いた結晶軸に沿った電気分極測定のため、試料を正四面体の梁方向に自立させる必要がある。このため、Fig. 2.41に示すような、正四面体の梁がきれいに収まる銅製の治具を用いることで正確な方向に磁場が印加されるよう工夫した。正四面体の梁部分の角度は 70.52° と計算されるため、治具の溝は加工可能な角度で最も近い 70° と決定した。治具と試料は銀ペーストにより機械的、電氣的に接合した。銀ペーストはDu Pont社製4922Nを用いた。磁場を結晶軸と平行に印加する場合は試料を上にして治具を立て、垂直な面内に印加する場合は横向きに寝かせた。変位電流を測定するための電極として[Mn^{III}(taa)]の表面に銀ペーストを塗布する。電極の片側は銀ペーストから直接リード線を延ばし、もう片方は治具を電極としてリード線を治具の端にはんだ付けした。測定は東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターの18T超伝導マグネット(18T-SM)および20T超伝導マグネット(20T-SM)を用いて行った。

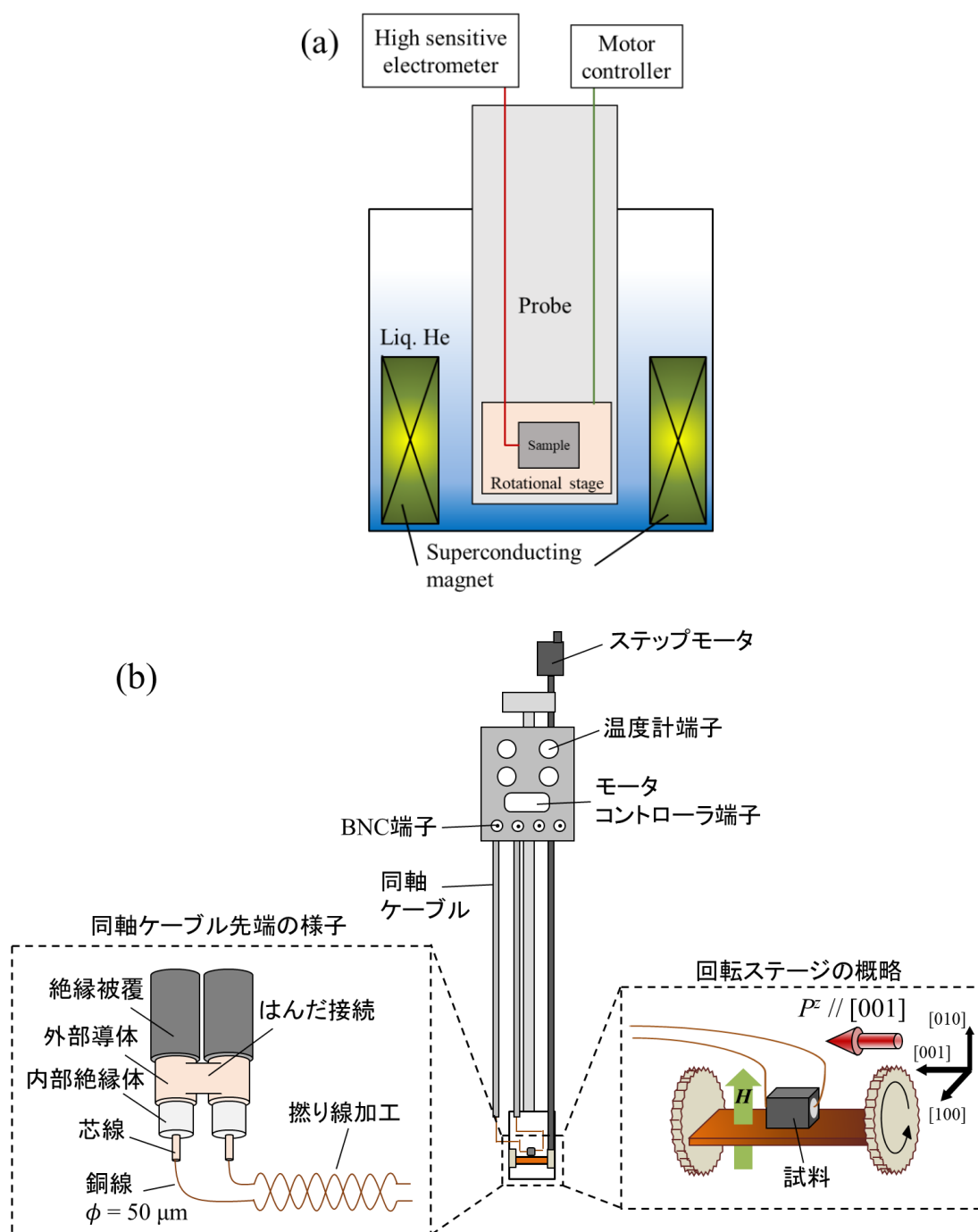


Figure 2.40. (a) 変位電流測定の測定系概略図。(b) 測定プローブの概略図。回転ステージの直前まで伸びた同軸ケーブルと試料からのリード線をはんだで接続する。同軸ケーブルの外部導体同士はノイズ低減のシールドとしてはんだ接続されている。同軸ケーブルの先端から試料までは試料にかかる張力と微小な磁場振動の影響を軽減するため細銅線を撚り線として用いた。ステップモータによりステージが回転することで、試料に印加される磁場の角度が変化する。

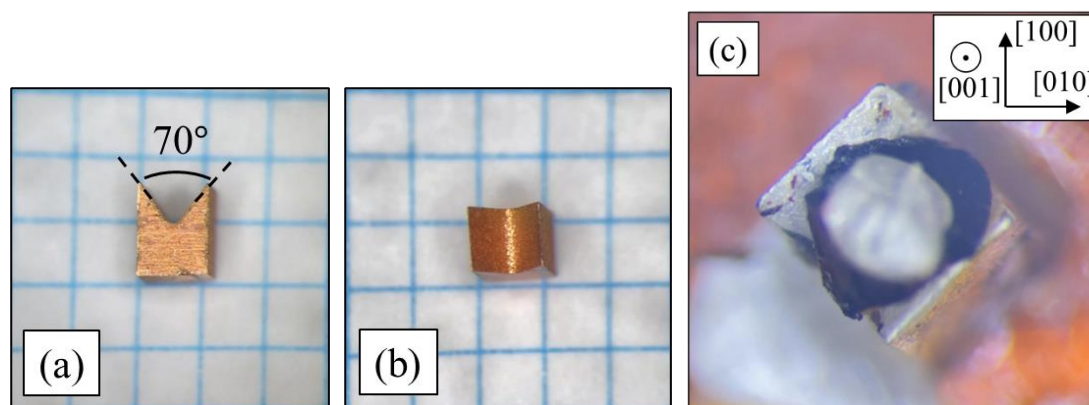


Figure 2.41. (a) $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の結晶軸の向きを誘導する治具。溝の角度は 70° 、深さは 0.8 mm である。(b) 上から俯瞰した写真。(c) $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ を取り付けた様子。 $[110]$ 軸が溝と平行になる。

Fig. 2.42 に (001) 面内の磁場下で測定した 50 K , 17.5 T の生データおよび、 50 K 、ゼロ磁場におけるバックグラウンド(BG), BG を差し引いたデータの積分結果を示す。磁場中の生データは、磁場角度の変化に伴って 180° 周期と約 14° 周期の振動が重なった振る舞いを示している。 180° 周期の振る舞いは $(2-17)$ 式の $\sin(2\theta)$ に比例する電気分極の時間微分である、 $\cos(2\theta)$ に比例した変位電流から来ている。一方、約 14° 周期の振動はゼロ磁場における BG 測定でも観測されていることから、試料ステージの回転に伴って現れる試料ステージの機械的な振動の影響で現れる雑音と考えられる。BG の信号を磁場中で観測された変位電流から差し引き、これを時間積分することで試料に誘起される電気分極を見積もった。積分計算は HULINKS 社製 解析ソフト KaleidaGraph4.5 に備わる “Integral Curve” 機能を、積分変数列を測定の経過時間、被積分値列を変位電流 I として実行することで行った。単位体積当たりの電気分極を求めるため Fig. 2.42(b) の積分結果を面積 S で除算するが、完全な平行平板でないため正確な面積が割り出せなかった。 S を決定するため、同じ測定系で同じ試料の誘電率測定を行った。誘電率 ϵ_r はキャパシタンスブリッジにより静電容量を測定することで見積もった。静電容量測定には Andeen Hagerling 社製周波数可変キャパシタンスブリッジ Model: 2700A を用いた。測定温度は 10 K から 100 K 、電場は $E // [001]$, 1 kHz 、印加電圧 1 V である。静電容量は真空の誘電率を ϵ_0 、電極面積を S 、電極間距離を d として $C_r = \epsilon_r \epsilon_0 S / d$ であらわされる。レーザー顕微鏡による断面積および鉛直距離測定から真上から俯瞰した概ねの面積 S と電極間距離 d を測定し、得られた値の付近で ϵ_r が 48 K における文献値 7.0 [2-1] を再現する S を採用した。鉛直距離測定は画像出力機能がないためリアルタイムで観測するのみであり、2 回測定を行った平均値を使用した。レーザー顕微鏡は KEYENCE 社製 VK-8500 を

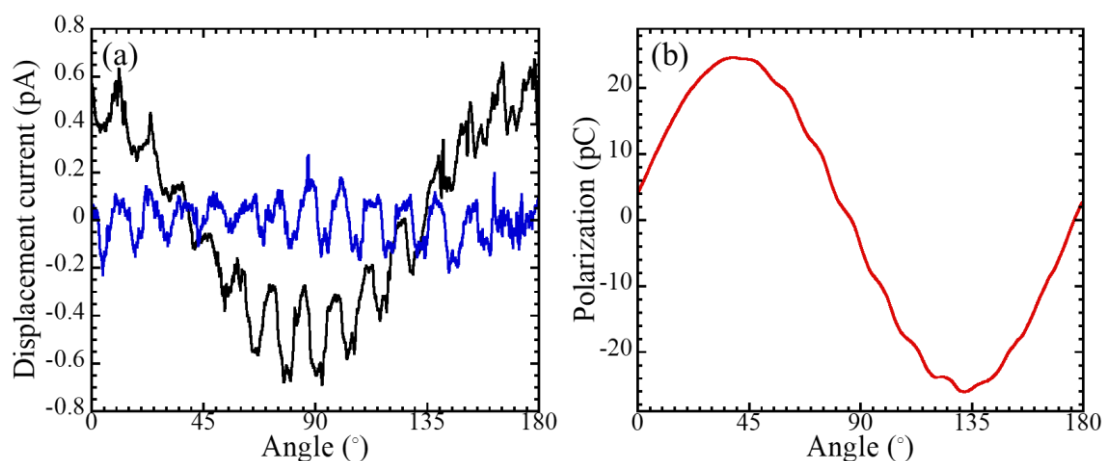


Figure 2.42. (a) 50K, 17.5 Tにおける変位電流の生データおよび50 K, 0 Tにおけるバックグラウンド(BG)信号。それぞれ黒と青の実線である。ゼロ磁場においても約14°周期のBG信号が観測されている。(b) (a)の変位電流からバックグラウンドを差し引いた値を積分した結果。

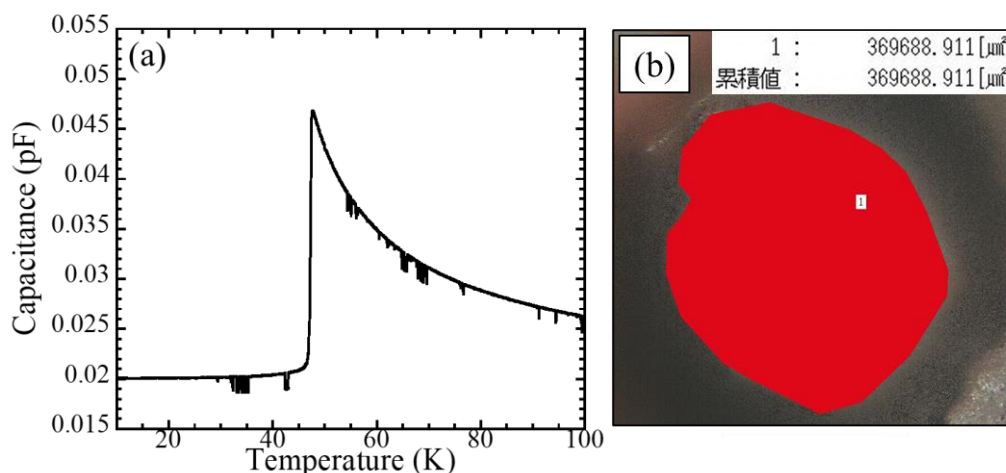


Figure 2.43 (a) 静電容量の生データ ($E \parallel [001]$, 1 kHz, 1 V)。(b) レーザー顕微鏡による面積測定。断面積 $S = 0.37 \text{ mm}^2$, 電極間距離 $d = 0.55 \text{ mm}$ 。

用いた。Fig. 2.43 に誘電率の温度依存性の生データとレーザー顕微鏡による面積測定の出力画像を示す。顕微鏡測定から、真上から俯瞰した面積は $S = 0.37 \text{ mm}^2$, 電極間距離は $d = 0.55 \text{ mm}$ と見積もられた。 $S = 0.41 \text{ mm}^2$ としたとき $\epsilon_r = 7.0$ となるため、この値を採用して電気分極の単位換算を行った。

今回測定に用いたのと同じバッチの $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ 単結晶の誘電率の温度変化を確認するため、ゼロ磁場における誘電率 ϵ_r の温度依存性を測定した。このとき、上述の電気分極測定とは異なる試料を用いている。この誘電率測定では Fig. 2.44(a)に示すように、試料を

第 2 章 Jahn–Teller 効果を用いた電気磁気効果の新規増強手法実現

金属板の上に銀ペーストで接着し、反対側にも銀ペーストを塗布することで電極とし、電極間の静電容量を測定した。電極を平行平板に近づけるため、(111)面で金属板上に試料を自立後に接着し、上を向く頂点を粒度#2000 の紙やすりで削って形成した。測定温度は 10 K から 273 K, 電場は $E // [111]$, 1 kHz, 1 V である。レーザー顕微鏡を用いて S および d を求めた。Fig. 2.44(b)に面積測定の実出力画像を示す。これらの測定から、 $S = 0.152 \text{ mm}^2$, $d = 0.363 \text{ mm}$ の値が得られた。

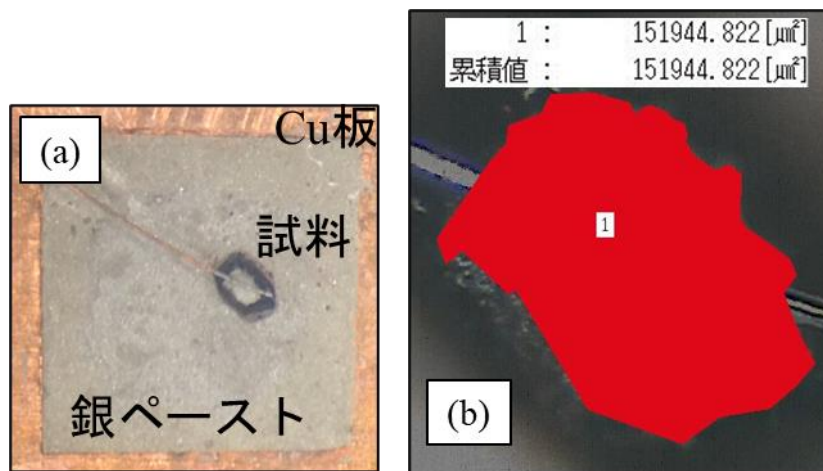


Figure 2.44. (a) 誘電率測定の実験の様子。Cu 板の上に銀ペーストで試料を接着後、接着面の反対側に形成した平面にも銀ペーストを塗布している。(b) レーザー顕微鏡による電極面積の測定。断面積 $S = 0.152 \text{ mm}^2$, 電極間距離 $d = 0.363 \text{ mm}$ 。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 磁場中電気分極の磁場・温度・角度依存性

Fig. 2.45 に(001)面内の磁場中における[001]方向の電気分極 P^z の、磁場角度依存性の 50 K における磁場変化、および 17.5 T における温度変化を示す。それぞれ、 180° 周期で P^z が変化する振る舞いを示している。また、 $(\bar{1}10)$ 面内の磁場中における P^z の、磁場角度依存性の 50 K における磁場変化および 17.5 T における温度変化を Fig. 2.46 に示す。 θ' を $(\bar{1}10)$ 面内で[110]方向と磁場が成す角として、(2-18)式に示したような P^z が $\cos^2(\theta')$ に比例して変化する振る舞いを示している。磁場角度 $\theta = 45^\circ$ ($\mathbf{H} // [110]$) における P^z の磁場依存性および温度依存性を Fig. 2.47 に示す。 P^z は磁場の二乗に比例しており、 $P^z = (\beta/2)H^2$ として最小二乗法を用いた二次曲線フィッティングにより二次の ME 係数は $\beta = 0.304 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{T}^2$ と見積もられた。Fig. 2.48 に $(\bar{1}10)$ 面内の磁場中における P^z の磁場依存性および温度依存性を示す。(001)面内の磁場中と同様に、 P^z は磁場の二乗に比例しており、二次曲線フィッティングからは $\beta = 0.316 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{T}^2$ が見積もられた。 P^z が(001)面内の磁場角度 θ に対して 180° 周期の正弦波に比例して変化する振る舞いは(2-17)式で予想された振る舞いと一致し、 $(\bar{1}10)$ 面内の磁場角度 θ' に対して $\cos^2(\theta')$ に比例して変化する振る舞いは(2-18)式の振る舞いと一致する。また、 P^z が磁場の二乗に比例する振る舞いも(2.17)式で予想された二次の ME 効果の振る舞いと一致している。

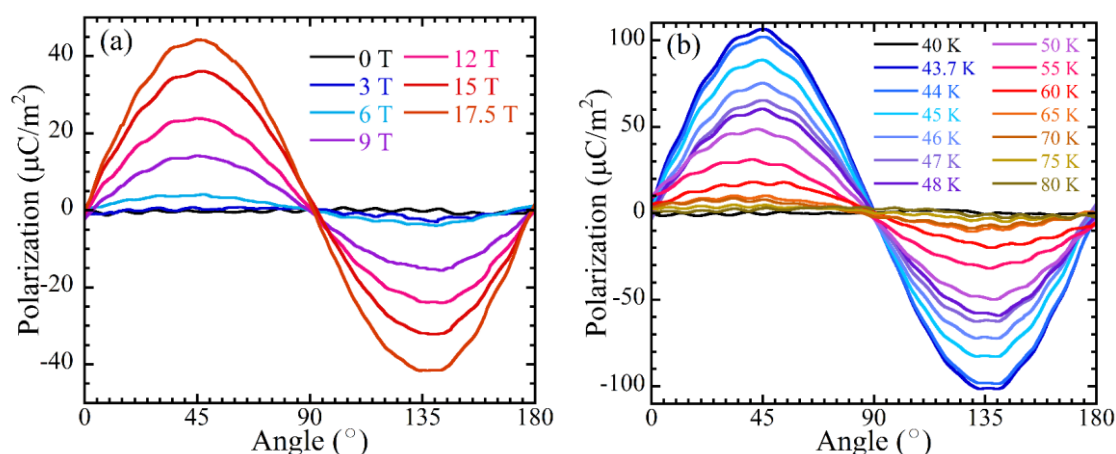


Figure 2.45. (001)面内の磁場中における磁場中電気分極 $P^z // [001]$ の角度依存性。(a) 磁場変化 ($T = 50 \text{ K}$)。 (b) 温度変化 ($\mu_0 H = 17.5 \text{ T}$)。電気分極の大きさは 180° 周期で変化しており、磁場が増大するほど、また低温になるほど大きくなっている。

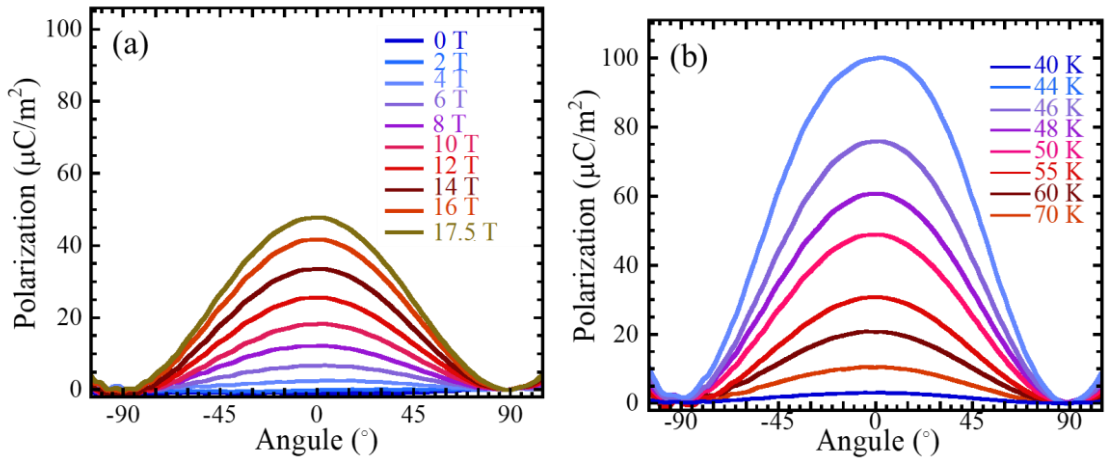


Figure 2.46. $(\bar{1}10)$ 面内の磁場中における磁場中電気分極 $P^z \parallel [001]$ の角度依存性。(a) 磁場変化 ($T = 50 \text{ K}$)。 (b) 温度変化 ($\mu_0 H = 17.5 \text{ T}$)。電気分極の大きさは $\cos^2(\theta')$ に従って変化しており、磁場が増大するほど、また低温になるほど大きくなっている。

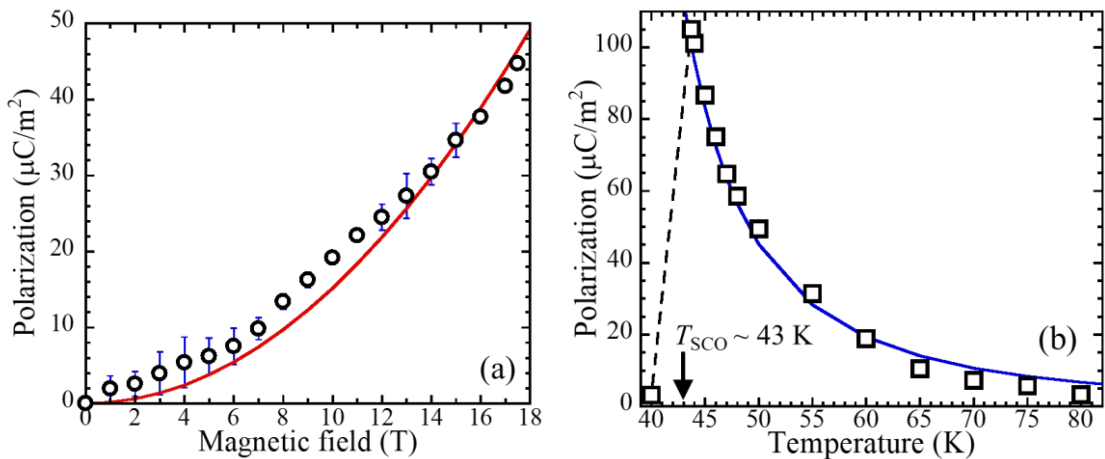


Figure 2.47. (a) (001) 面内の磁場中における電気分極の磁場依存性 ($H \parallel [110]$, $T = 50 \text{ K}$)。白抜き点は実験値、実線は最小二乗法によるフィッティング曲線である。電気分極の大きさは磁場の二乗に比例しており、二次のME感受率はフィッティングから $\beta = 0.304 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{T}^2$ と見積もられた。(b) (001) 面内の磁場中における電気分極の温度依存性 ($H \parallel [110]$, $\mu_0 H = 17.5 \text{ T}$)。白抜き点は実験値、実線はフィッティング曲線である。破線は 40 K と 43.7 K を結んだ直線である。電気分極は 17.5 T における SCO 転移温度 $T_{\text{SCO}} \sim 43 \text{ K}$ より高温の温度領域では低温へ向かって大きくなり、 $(T - \theta_w)^{-2}$ の関数フィッティングから $\theta_w = 31.5 \pm 0.25 \text{ K}$ が見積もられた。 T_{SCO} より低温のLS状態では、JT歪による電気双極子が消失するため電気分極は小さくなっている。

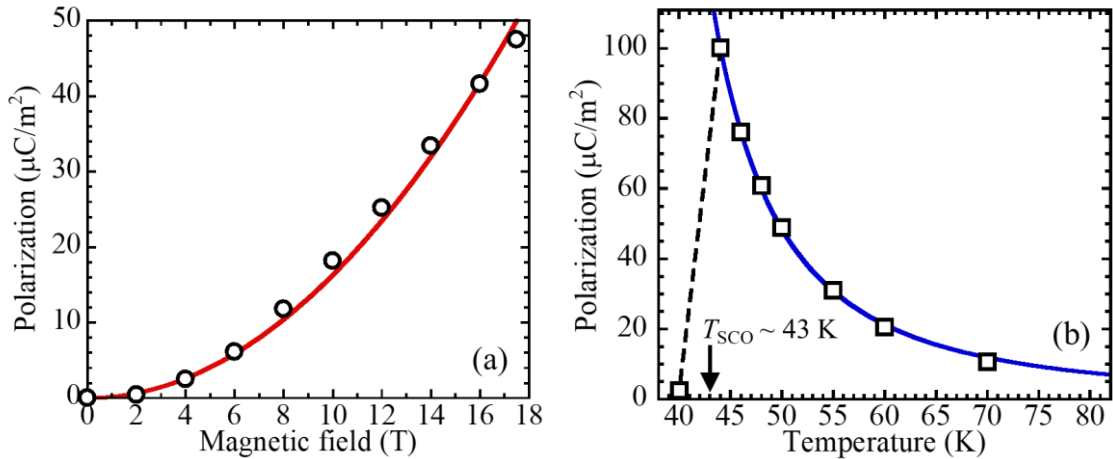


Figure 2.48. (a) $(\bar{1}10)$ 面内の磁場中における電気分極の磁場依存性 ($H // [110]$, $T = 50 \text{ K}$). 白抜き点は実験値, 実線は最小二乗法によるフィッティング曲線である。電気分極の大きさは磁場の二乗に比例しており, 二次の ME 感受率はフィッティングから $\beta = 0.316 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{T}^2$ と見積もられた。(b) $(\bar{1}10)$ 面内の磁場中における電気分極の温度依存性 ($H // [110]$, $\mu_0 H = 17.5 \text{ T}$). 白抜き点は実験値, 実線はフィッティング曲線である。破線は 40 K と 43.7 K を結んだ直線である。電気分極は 17.5 T における SCO 転移温度 $T_{\text{SCO}} \sim 43 \text{ K}$ より高温の温度領域では低温へ向かって大きくなり, $(T - \theta_w)^{-2}$ の関数フィッティングから $\theta_w = 30.3 \pm 0.12 \text{ K}$ が見積もられた。

(001)と $(\bar{1}10)$ 面内の磁場印加の両方で温度の低下に伴って P^z は増加し, 17.5 T における最大値は $100 \mu\text{C}/\text{m}^2$ に及んでいる。この値は $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の二次の ME 効果による電気分極の飽和値 $18 \mu\text{C}/\text{m}^2$ に対して 1 桁大きい [2-21, 2-22]。また, 磁気強誘電を示す代表的な物質 TbMnO_3 の $800 \mu\text{C}/\text{m}^2$ と比較して単位体積当たりの電気分極の大きさは小さいものの, Mn イオンあたりの電気分極の大きさは $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ では $1.6 \times 10^{-2} \text{ D}/\text{ion}$, TbMnO_3 では $1.4 \times 10^{-2} \text{ D}/\text{ion}$ となっており, $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ のほうが大きい値を持つ。 P^z の温度変化は, 温度 T , Weiss 温度 θ_w を変数として, $(T - \theta_w)^{-2}$ に比例しており, 最小二乗法を用いた関数フィッティングにより θ_w は, (001)と $(\bar{1}10)$ 面内の磁場中測定それぞれで $\theta_w = 31.5 \pm 0.25 \text{ K}$, $30.3 \pm 0.12 \text{ K}$ と見積もられた。この正の Weiss 温度は動的 JT 歪間に働く強弾性相互作用に由来すると考えられ, 先行研究における誘電率の温度依存性が $\theta_w = 26 \text{ K}$ を示すことと対応している [2-1, 2-7]。また, P^z は 17.5 T における HS 状態から LS 状態への SCO 転移温度 $T_{\text{SCO}} \sim 43 \text{ K}$ で急激に減少している。これは LS 状態では JT 歪とそれに追従する電気双極子が消失するためと考えられる。これらのことから, $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ における大きな二次の ME 効果は動的 JT 効果に付随する電気双極子の磁場配向に起因しており, これが $(T - \theta_w)^{-2}$ に比例していることから JT 歪間の強弾性相互作用によってさらに増強されていることが実験的に示された。

上述のように、 P^z の温度依存性から見積もられた θ_w の値は過去の誘電率測定からの文献値 26 K と異なっていたが、今回の測定で用いたのと同じバッチの単結晶試料の θ_w を見積もるため、これを用いたゼロ磁場における誘電率測定を行った。Fig. 2.49 に誘電率の温度依存性を示す。先行研究における粉末試料を用いた誘電率測定と同様に、 $T_{SCO} \sim 47$ K より高温の HS 状態では Curie–Weiss 的な常誘電挙動を示し、 T_{SCO} より低温では動的 JT 効果による電気双極子が消失するため、誘電率は小さくなっている [2-1]。 $(T - \theta_w)^{-1}$ 関数による最小二乗法フィッティングから Weiss 温度は $\theta_w = 31.4 \pm 0.003$ K と見積もられ、 P^z の温度依存性で見積もられた値 $\theta_w = 31.5, 30.3$ K と近い値を示した。文献値とのずれは、粉末と単結晶という試料状態の違い、合成バッチなどの違いからきていると考えられる。

本研究で確認された $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ における動的 JT 歪の磁場配向による大きな電気分極と、S. Chikara らにより最近報告された $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の 40 K 以下の磁場誘起 SCO 転移に伴って生じる電気分極 [2-19, 2-20] との関係性を述べる。彼女らの報告では、 $\mathbf{H} // [110]$ のとき、電気分極は磁場と平行に現れているが、点群 $\bar{4}3m$ における二次の ME 効果ではこの条件での電気分極の発生は禁止されるため、異なる機構によって生じている可能性が高い。彼女らは、極性の構造への構造相転移によって低温強磁場の HS 相において JT 歪が凍結して電気分極が発生すると考察している。一方で、本研究で得られた Weiss 温度 $\theta_w = 31.5$ K は構造相転移を伴う二次相転移が転移温度 $T_c \sim 31.5$ K で誘起されることを示唆している。S. Chikara らによって議論された、JT 歪が秩序することで単位胞内の 4 種類の分子が四回回反の向きの関係で互いの電気双極子を打ち消して電気分極が消失する二次相転移がこの温度で起こる可能性がある。

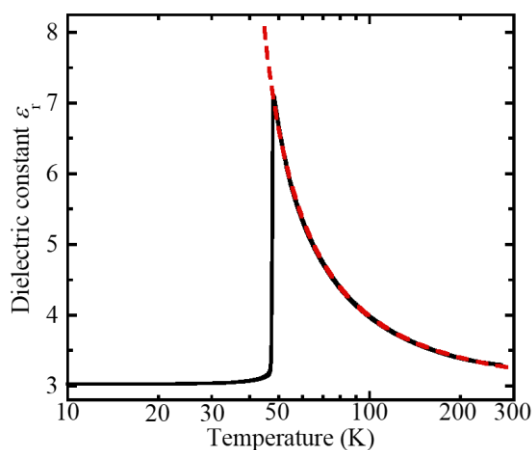


Figure 2.49. 単結晶試料で測定された誘電率の温度依存性 ($\mathbf{E} // [111]$, 1 kHz, 1 V)。実線と破線はそれぞれ実験値と最小二乗法を用いたフィッティング曲線である。 $T_{SCO} \sim 47$ K より高温の HS 状態では Curie–Weiss 的な常誘電挙動を示し、 $(T - \theta_w)^{-1}$ 関数によるフィッティングから Weiss 温度は $\theta_w = 31.4 \pm 0.003$ K と見積もられた。 T_{SCO} より低温では動的 JT 効果による電気双極子が消失するため、誘電率は小さくなっている。

2.3.2 結晶対称性と磁気点群からの考察

[Mn^{III}(taa)]における二次の ME 効果の磁場角度依存性は、磁場方向の変化による結晶磁気点群の変化で理解できる。[Mn^{III}(taa)]分子は上述したように三回対称性を持っており、単位胞に含まれる 16 個の分子は 4 個ずつ、 C_3 軸の向きが互いに四回回反で移り変わる 4 副格子に分類される。このため 4 副格子の配置は、結晶の $\bar{4}3m$ 対称性を考慮して、Fig. 2.50 に示した正四面体で記述される。 C_3 軸が[111]方向を向いたサイトをサイト 1 とする。サイト n ($n = 1 - 4$)の C_3 軸は四回回反の関係で互いに移り変わる。これら 4 つのサイトに磁場 \mathbf{H} に平行な磁気モーメントを誘起した場合の、磁気点群の変化を考える。Fig. 2.51 (a) (b)にそれぞれ $\mathbf{H} // [100]$, $\mathbf{H} // [110]$ の磁場が印加された場合の様子を示す。 $\mathbf{H} // [100]$ の場合、正四面体は[100]と平行な $\bar{4}$ 軸とこれに垂直な $2'$ 軸を持ち、さらに(011), (01 $\bar{1}$)と平行に鏡映と時間反転操作を組み合わせた m' 面を持つ。 $\bar{4}$ 軸と $2'$ 軸は直交しているが、回転軸と垂直な電気分極は禁止されるため、電気分極の発生は禁止される。 $\mathbf{H} // [110]$ の場合、結晶は[001]と平行に $2'$ 軸、($\bar{1}10$)と平行に鏡映面 m , そして(110)と平行に m' 面を持つため、磁気点群は極性の $2'mm'$ となる。このとき、回転軸は $2'$ 軸のみであり、これと平行な[001]方向の電気分極の発生が許容される。このため、[Mn^{III}(taa)]における二次の ME 効果は、 $\mathbf{H} // [100]$ と $\mathbf{H} // [110]$ の場合に電気分極がそれぞれ消失、発生する振る舞いを示す。

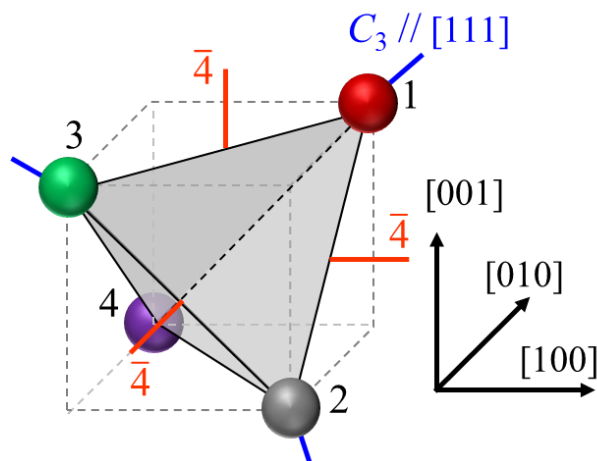


Figure 2.50. 4 副格子によって形成される正四面体。サイト 1 の C_3 軸は[111]に平行であり、各サイトの C_3 軸は互いに四回回反の関係で移り変わる。結晶の主軸方向に向けた四回回反軸が存在する。

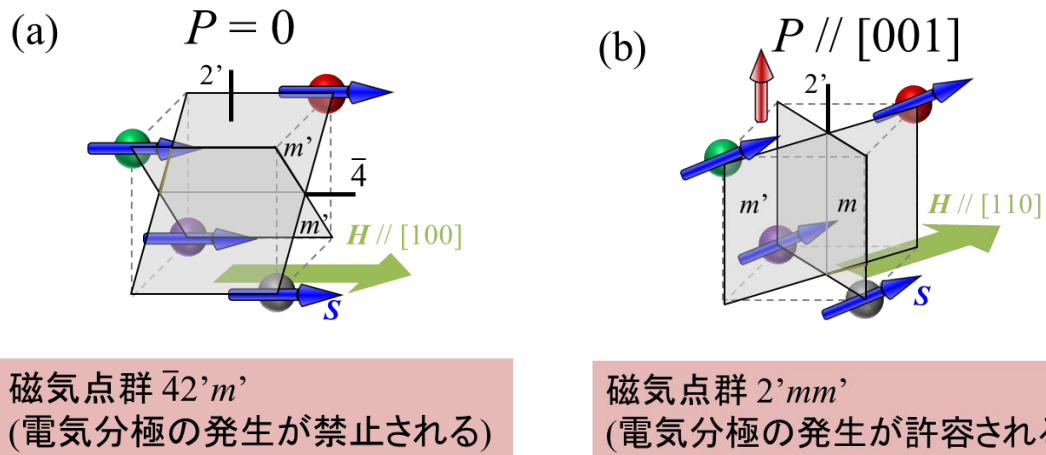


Figure 2.51. 磁場方向の変化に伴う結晶磁気点群の変化。(a) $H // [100]$ の場合。[100]に平行な四回回反軸とこれに垂直な $2'$ 軸および(011), (01 $\bar{1}$)に平行な m' 面を持つため磁気点群は $\bar{4}'2'm'$ となり、電気分極の発生は禁止される。(b) $H // [110]$ の場合。[001]と平行な $2'$ 軸と($\bar{1}10$)と平行な鏡映面 m および(110)と平行な m' 面を持つため磁気点群は $2'mm'$ となり、[001]方向の電気分極が許容される。

2.3.3 動的 Jahn-Teller 歪の磁場配向による電気分極のモデル解析

[Mn^{III}(taa)]における大きな二次の ME 効果は、スピン軌道相互作用を介してスピンと動的 JT 歪が結合し、これにより動的 JT 歪に付随する電気双極子が磁場配向して起こると考えられる。この微視的機構を理論的に検証するため、スピン軌道相互作用に由来する単イオン型磁気異方性を取り入れたスピンハミルトニアンを用いて、動的 JT 歪および電気双極子の磁場配向を計算した。また、誘電率および磁場誘起電気分極の温度依存性が示す正の Weiss 温度の起源である、JT 歪間の強弾性相互作用も計算に取り入れた。

Fig. 2.50 に示した 4 副格子において、 C_3 軸が[111]を向いたサイト 1 を考える。[Mn^{III}(taa)]分子では、それぞれ Pyrrole 基と Imino 基に属する、N(1)および N(7)が Mn^{III} イオンに八面体配位している。

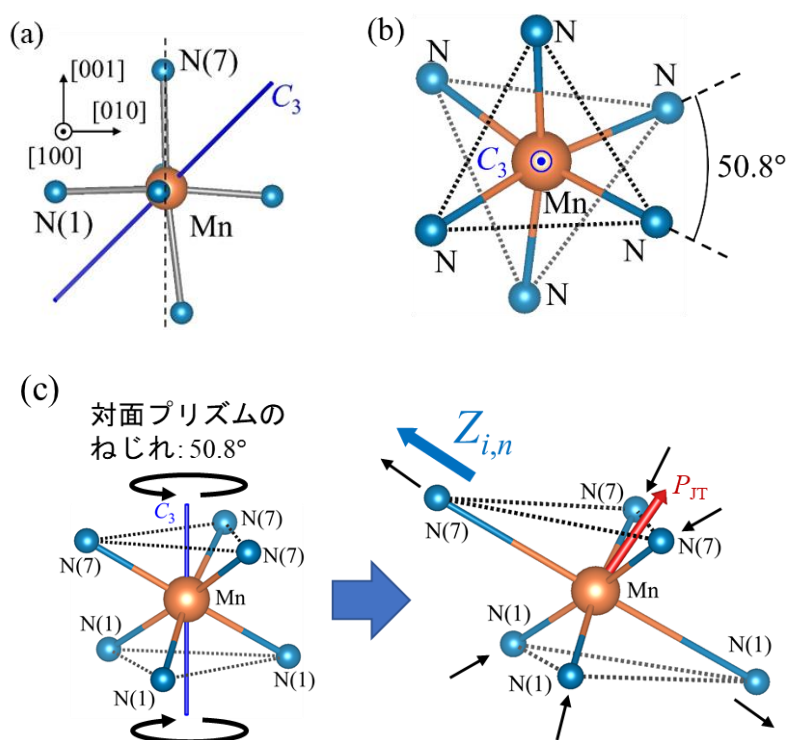


Figure 2.52. (a) X 線回折によって示された MnN_6 八面体の平均構造。(b) MnN_6 八面体における対面プリズム構造を C_3 軸方向から俯瞰した図。上下のプリズムによる正三角形が互いに 50.8° ねじれた関係になっている。(c) 斜め横から観た対面プリズム構造と JT 効果によって伸長した八面体構造。JT 効果による伸長をわかりやすく強調するため、伸長を大きく描画している。対向した 1 つの $\text{Mn-N}(1)$, $\text{Mn-N}(7)$ ボンド対方向に JT 伸長が発生し、残りの 2 対は収縮している。分子のねじれにより、伸長方向にほぼ垂直な電気双極子 P_{JT} と伸長方向へ向いた単イオン型磁気異方性軸 $Z_{i,n}$ が発生する。

Fig. 2.52 (a)に、X線回折によって示された室温における MnN_6 八面体の平均構造を示す [2-2]。この八面体では対面した2つの三方プリズムが、それぞれ Mn^{III} イオンと3つの $\text{N}(1), \text{N}(7)$ で形成される。これらのプリズムは Mn^{III} イオンを通過して2つのプリズムの中央を貫く C_3 軸を中心に、互いに 50.8° ねじれた関係を持つ (Fig. 2.52 (b), [2-1])。このねじれた分子構造を反映して、 $\text{Mn}-\text{N}(1)$ ボンドと $\text{Mn}-\text{N}(7)$ ボンドは結晶の主軸方向からわずかに傾く。対向した1対のボンドが JT 効果により伸長し、残り2対のボンドが収縮することで電気双極子が発生するとともに、伸長方向を異方性軸とする単イオン型磁気異方性がスピン軌道相互作用に由来して発生する (Fig. 2.52 (c))。ボンドの結晶主軸からの傾きを反映して、異方性軸も結晶主軸から角度 φ だけ傾く。分子の三回対称性を反映して、3つの方向の JT 歪状態の異方性軸の向きは結晶の $[111]$ の周りで互いに 120° の角度をなす。3つの歪み状態の異方性軸と電気双極子の、 $[111]$ からの俯瞰図を Fig. 2.53 に示す。 φ は (001) 面内の磁場下、 $\theta = 45^\circ$ 、50 K における電気分極の磁場依存性を計算が再現するように、 6.45° と決定した。3つの歪み状態が持つ異方性軸と電気双極子を、それぞれ $\mathbf{Z}_{i,1}, \mathbf{p}_{i,1}$ とする。 $i = \text{I}, \text{II}, \text{III}$ は3つの歪み状態をそれぞれ示す。状態 i におけるスピンハミルトニアンを以下の(2-21)式であらわす。

$$\mathcal{H}_{S,i} = DS_{z,i}^2 - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} \quad (2-21)$$

HS 状態のスピン量子数は $S = 2$ 、過去の ESR 測定の結果から $D/k_B = -8.49 \text{ K}$ である [2-9]。

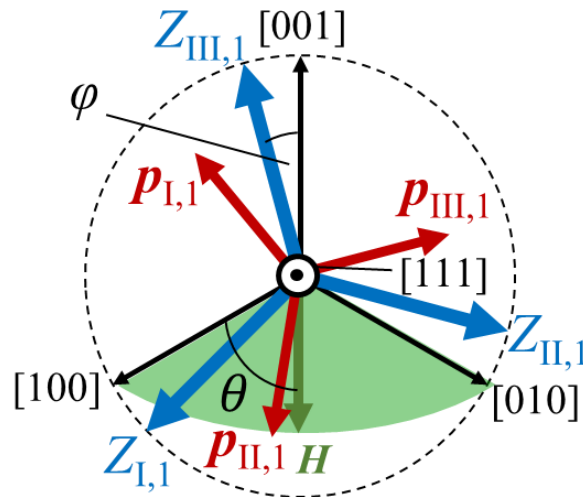


Figure 2.53. 結晶主軸と磁気異方性軸および電気双極子の $[111]$ からの俯瞰図。磁気異方性軸は各結晶主軸から $[111]$ 周りに $\varphi = 6.45^\circ$ 傾いている。

$E/k_B = 0.72 \text{ K}$ は十分小さく無視できるとする。互いに 120° の角度を保って結晶主軸から角度 φ 傾いた 3 つの異方性軸はそれぞれ結晶主軸 $[100]$, $[010]$, $[001]$ から $[111]$ 軸を中心に角度 φ 回転していると考えられる。そこで、三次元空間においてベクトルを単位ベクトル $\mathbf{n} = [n_1, n_2, n_3]$ の周りに角度 φ だけ回転させる Rodrigues の回転行列 $\tilde{R}_n(\varphi)$ を用いる。

$$\tilde{R}_n(\varphi) = \begin{pmatrix} n_1^2(1 - \cos(\varphi)) + \cos(\varphi) & n_1n_2(1 - \cos(\varphi)) - n_3\sin(\varphi) & n_1n_3(1 - \cos(\varphi)) + n_2\sin(\varphi) \\ n_1n_2(1 - \cos(\varphi)) + n_3\sin(\varphi) & n_2^2(1 - \cos(\varphi)) + \cos(\varphi) & n_2n_3(1 - \cos(\varphi)) - n_1\sin(\varphi) \\ n_1n_3(1 - \cos(\varphi)) - n_2\sin(\varphi) & n_2n_3(1 - \cos(\varphi)) + n_1\sin(\varphi) & n_3^2(1 - \cos(\varphi)) + \cos(\varphi) \end{pmatrix} \quad (2-22)$$

$[111]$ 軸回りの回転なので, $\mathbf{n} = [1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3}]$ の場合を考える。

$$\tilde{R}_n(\varphi) = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}(1 - \cos(\varphi)) + \cos(\varphi) & \frac{1}{3}(1 - \cos(\varphi)) - \frac{1}{\sqrt{3}}\sin(\varphi) & \frac{1}{3}(1 - \cos(\varphi)) + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin(\varphi) \\ \frac{1}{3}(1 - \cos(\varphi)) + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin(\varphi) & \frac{1}{3}(1 - \cos(\varphi)) + \cos(\varphi) & \frac{1}{3}(1 - \cos(\varphi)) - \frac{1}{\sqrt{3}}\sin(\varphi) \\ \frac{1}{3}(1 - \cos(\varphi)) - \frac{1}{\sqrt{3}}\sin(\varphi) & \frac{1}{3}(1 - \cos(\varphi)) + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin(\varphi) & \frac{1}{3}(1 - \cos(\varphi)) + \cos(\varphi) \end{pmatrix} \quad (2-23)$$

結晶主軸方向を $\mathbf{a}_{i,1}$ として, これに $\tilde{R}_n(\varphi)$ を左から作用させることで異方性軸 $\mathbf{Z}_{i,1}$ が求められる。

$$\mathbf{Z}_{i,1} = \tilde{R}_n(\varphi)\mathbf{a}_{i,1} \quad (2-24)$$

このように得られた $\mathbf{Z}_{i,1}$ の方向をスピンの主軸方向として(2-21)式の $\mathcal{H}_{S,i}$ を解くことを考える。磁場 \mathbf{H} と $\mathbf{Z}_{i,1}$ との成す角度を α_i とする。 $\mathcal{H}_{S,i}$ は $\mathbf{Z}_{i,1}$ 軸周りの回転対称性を持つため, 磁場 \mathbf{H} がそれに垂直な面内で回転してもエネルギーは不変である。そこで(2-21)式のゼーマンエネルギー項は以下の(2-25)式で書きあらわすことができる。

$$g\mu_B\mathbf{H}\cdot\mathbf{S} = g\mu_B H(S_x\sin(\alpha_i) + S_z\cos(\alpha_i)) \quad (2-25)$$

ここで \mathbf{h} を \mathbf{H} の方向の単位ベクトルとして, $\cos(\alpha_i) = \mathbf{Z}_{i,1}\cdot\mathbf{h}$, $\sin(\alpha_i) = \sqrt{1 - \cos^2(\alpha_i)}$ である。 $\zeta_{x,i} = g\mu_B H\sin(\alpha_i)$, $\zeta_{z,i} = g\mu_B H\cos(\alpha_i)$, とおくと, $\mathcal{H}_{S,i}$ 行列が以下の(2-26)であらわされる。

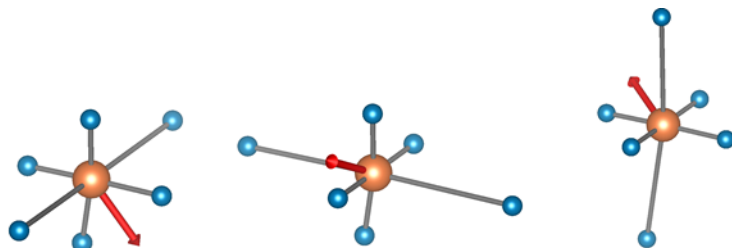
$$\widehat{\mathcal{H}}_{S,i} = \begin{bmatrix} 4D - 2\zeta_{z,i} & -\zeta_{x,i} & 0 & 0 & 0 \\ -\zeta_{x,i} & D - \zeta_{z,i} & -\frac{\sqrt{6}}{2}\zeta_{x,i} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\sqrt{6}}{2}\zeta_{x,i} & 0 & -\frac{\sqrt{6}}{2}\zeta_{x,i} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{6}}{2}\zeta_{x,i} & D + \zeta_{z,i} & -\zeta_{x,i} \\ 0 & 0 & 0 & -\zeta_{x,i} & 4D + 2\zeta_{z,i} \end{bmatrix} \quad (2-26)$$

この $\widehat{\mathcal{H}}_{S,i}$ を対角化することで、 $S = 2$ に関する 5 つの固有エネルギー $E_{i,1}^m$ が求められる。ここで m は $\widehat{\mathcal{H}}_{S,i}$ の 5 つの固有状態をあらわす。また、電気分極の温度依存性が正の Weiss 温度 $\theta_w = 31.5 \text{ K}$ を持つことは、JT 効果によって伸長した分子間に強弾性的な相互作用が働くことを示唆している [2-1]。3 状態 Potts モデルを用いて分子が i 状態をとるか否かを $\rho_{i,1} = 1$ or 0 と記述する。 $\rho_{i,1}$ と歪み状態 i との組み合わせを Table 2.1 に示す。強弾性相互作用に関するハミルトニアン \mathcal{H}_F は以下の(2-27)式であらわされる。

$$\mathcal{H}_F = \sum_i J \rho_{i,1}^2 \quad (2-27)$$

J は相互作用定数であり、 $J < 0$ が分子同士が互いの歪みの向きをそろえる強制的相互作用を示す。このモデルによって計算される誘電率の温度依存性から見積もられた $\theta_w = 30 \text{ K}$ を再現する $J = -90 \text{ K}$ を採用した [2-1, 2-7]。

 Table 2.1 歪み状態 i と ρ_i の値の対応



| | $i = \text{I}$ ([100]歪み) | $i = \text{II}$ ([010]歪み) | $i = \text{III}$ ([001]歪み) |
|---------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
| ρ_{I} | 1 | 0 | 0 |
| ρ_{II} | 0 | 1 | 0 |
| ρ_{III} | 0 | 0 | 1 |

\mathcal{H}_F は $\rho_{i,1}$ の期待値 $\langle \rho_{i,1} \rangle$ を用いると、平均場近似によって以下の(2-28)式であらわされる。

$$\mathcal{H}_F = \sum_i J \rho_{i,1} \langle \rho_{i,1} \rangle \quad (2-28)$$

(2-26)式から求められるエネルギー固有値 $E_{i,1}^m$ とこの \mathcal{H}_F を用いることで、サイト 1 における歪みの分率 $\langle \rho_{i,1} \rangle$ は以下の(2-29)式により自己無撞着に求められる。

$$\langle \rho_{i,1} \rangle = \frac{\sum_{m=1}^5 e^{\frac{\sum_{\rho_{i,1}=0,1} (E_{i,1}^m + J \rho_{i,1} \langle \rho_{i,1} \rangle)}{k_B T}}}{\sum_{i=I,II,III} \sum_{m=1}^5 e^{\frac{\sum_{\rho_{i,1}=0,1} (E_{i,1}^m + J \rho_{i,1} \langle \rho_{i,1} \rangle)}{k_B T}}} \quad (2-29)$$

上で考えた異方性軸 $\mathbf{Z}_{i,1}$ に関して、 x 軸に沿って 2 回回転を施すことでサイト 2 の異方性軸が求められる。さらに、サイト 1, 2 の異方性軸にそれぞれ z 軸に沿って 2 回回転を施すことでサイト 3, 4 の異方性軸が得られる。例えば、サイト 2 に関する $\mathbf{Z}_{i,2}$ と電気双極子の、[111]からの俯瞰図は Fig. 2.54 に示すようになる。これらの異方性軸を用いたスピンのハミルトニアンから求められるエネルギー固有値を用いて、 $n=2-4$ サイト分子の $\langle \rho_{i,n} \rangle$ が求められる。

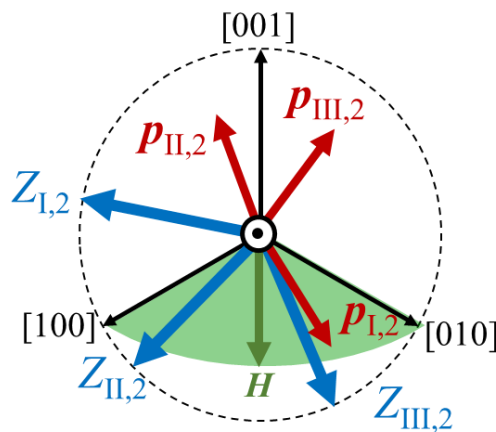


Figure 2.54. サイト 1 の左巻き分子に 2 回回転操作を施すことで得られるサイト 2 分子の磁気異方性軸および電気双極子の [111] からの俯瞰図。

Fig. 2.55 に $n = 1-4$ の各サイトにおける $\langle \rho_{i,n} \rangle$ の磁場依存性を示す。Fig. 2.55 (a), (b) では、サイト 1 と 2 でそれぞれ状態 I, II の異方性軸の方向が磁場 $\mathbf{H} // [110]$ に最も近いいため、それぞれ I, II 状態の分率が磁場により最も増大している。いずれの場合でも異方性軸の方向が \mathbf{H} から最も離れた状態 III は減少している。Fig. 2.55 (c) (d) からサイト 3 と 4 における分率 $\langle \rho_{i,n} \rangle$ は、それぞれサイト 1 と 2 と同じ振る舞いを示すことがわかる。サイト 1 と 3, 2 と 4 はそれぞれ $[001]$ を中心とした二回回転操作で移り変わる。それぞれがもつ電気双極子の z 成分はこの回転操作で変化しないことから、サイト 1 と 3, 2 と 4 はそれぞれ同じ電気分極を示すと考えられる。

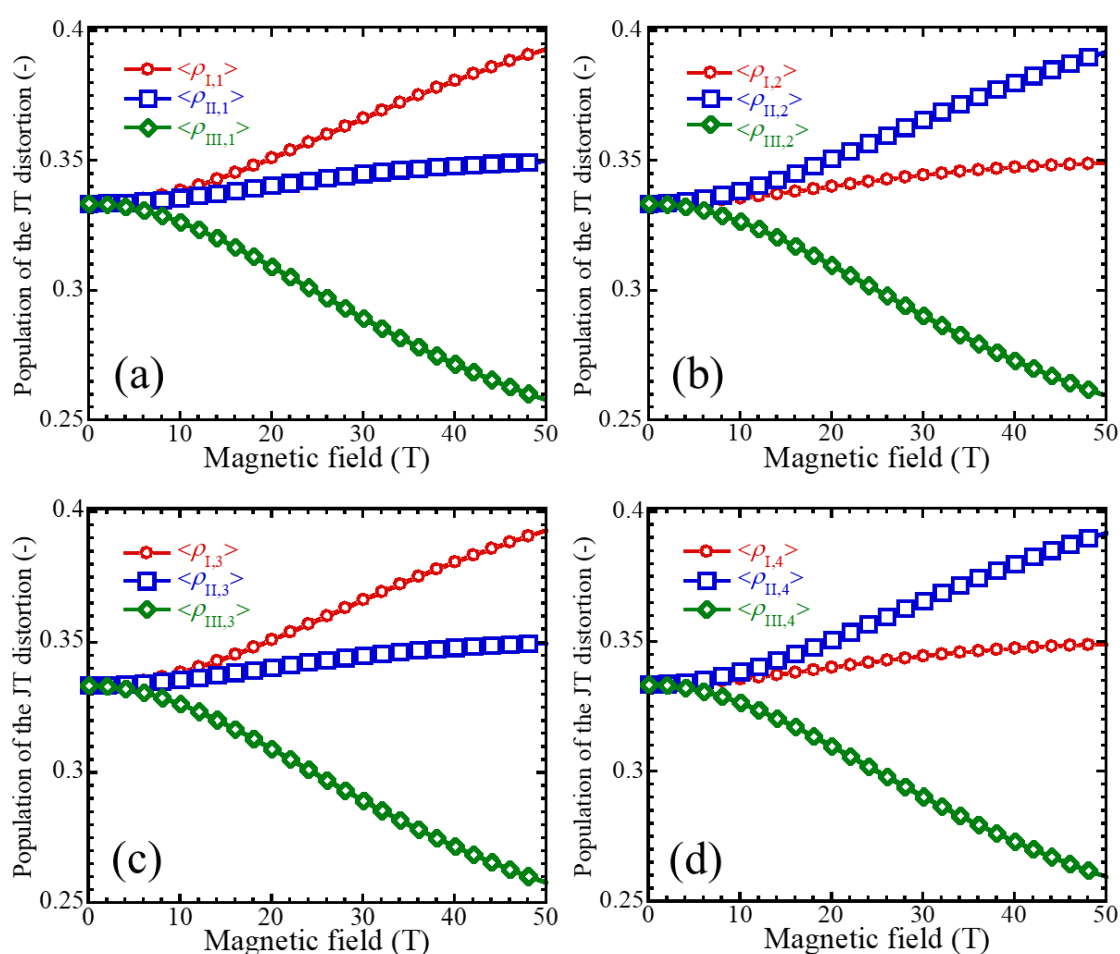


Figure 2.55. 各サイトにおける JT 歪の分率 $\langle \rho_{i,n} \rangle$ の磁場依存性。順に $n = 1-4$ の結果を示している。(a) (b) サイト 1 と 2 でそれぞれ状態 I, II の異方性軸の方向が磁場 $\mathbf{H} // [110]$ に最も近いいため、それぞれ I, II 状態の歪みが磁場により最も増大している。いずれの場合でも異方性軸の方向が $[110]$ から最も離れた状態 III は減少している。(c) (d) サイト 1 と 2 からそれぞれ $[001]$ 軸周りの二回回転により移り変わったサイト 3 と 4 における結果は、それぞれサイト 1 と 2 と同じである。

ここで注意すべき点として、2.1節で述べたように、単位胞中には MnN_6 八面体が C_3 軸周りに左にねじれた分子と右にねじれた分子が存在する。サイト1では左ねじれ分子と右ねじれ分子は(110)に平行な面に関して鏡映対称な関係になっている (Fig. 2.56(a))。ここまでの計算はねじれ方向が反時計回りの左ねじれ分子について考えている。右ねじれ分子の異方性軸の傾きは左ねじれ分子の傾き角 φ としたとき、 $-\varphi$ となる。従って上述の計算で $\varphi = -6.45^\circ$ とすることで右ねじれ分子の $\langle \rho_{i,n} \rangle$ が計算できる。

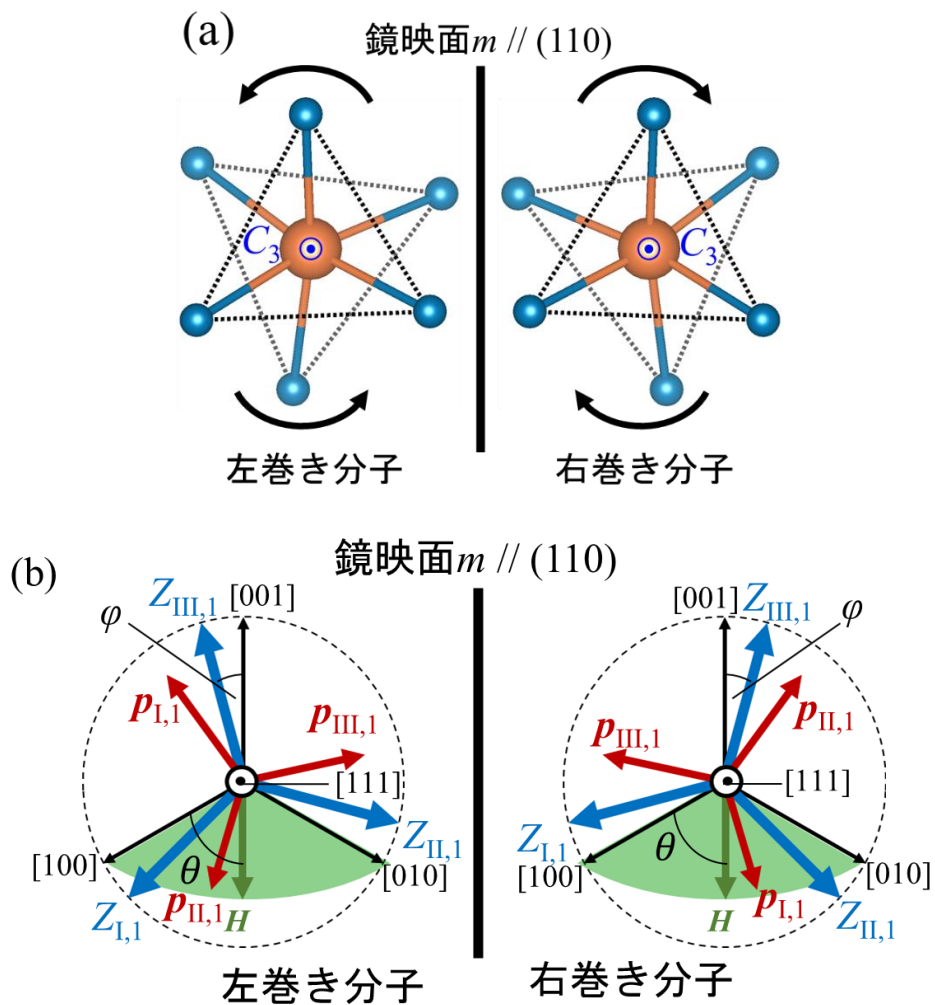


Figure 2.56. (a) サイト1における左分子と右分子の[111]からの俯瞰図。(110)に平行な鏡映面 m を挟んで鏡映対称な関係になっている。(b) 左分子と右分子それぞれの磁気異方性軸および電気双極子の[111]からの俯瞰図。左分子では、[110]方向に近い順に $Z_{I,1}$, $Z_{II,1}$, $Z_{III,1}$ となっているが、右分子では $Z_{I,1}$ よりも $Z_{II,1}$ の方が近くなっている。

Fig. 2.57 に右ねじれ分子における $\langle \rho_{i,n} \rangle$ の磁場依存性を示す。Fig. 2.55 と比較して、右ねじれ分子では左ねじれ分子の $\langle \rho_{i,n} \rangle$ の $i = \text{I}$ と II が入れ替わった振る舞いを示している。これは、両分子が(110)に平行な面に関する鏡映対称な関係を持つことから、Fig. 2.56(b) に示すように左ねじれ分子の $\mathbf{Z}_{\text{I},1}$ および $\mathbf{Z}_{\text{II},1}$ と \mathbf{H} 方向との間の角度が、右ねじれ分子で互いに入れ替わるためである。サイト 1 の分子が示す電気分極の z 成分 $\langle P_1^z \rangle$ は、以下の(2-30)式のように JT 歪の分率 $\langle \rho_{i,1} \rangle$ と JT 歪によって生じる電気双極子の z 成分 $p_{i,1}^z$ との積であらわされる。

$$\langle P_1^z \rangle = \sum_{i=\text{I,II,III}} p_{i,1}^z \langle \rho_{i,1} \rangle \quad (2-30)$$

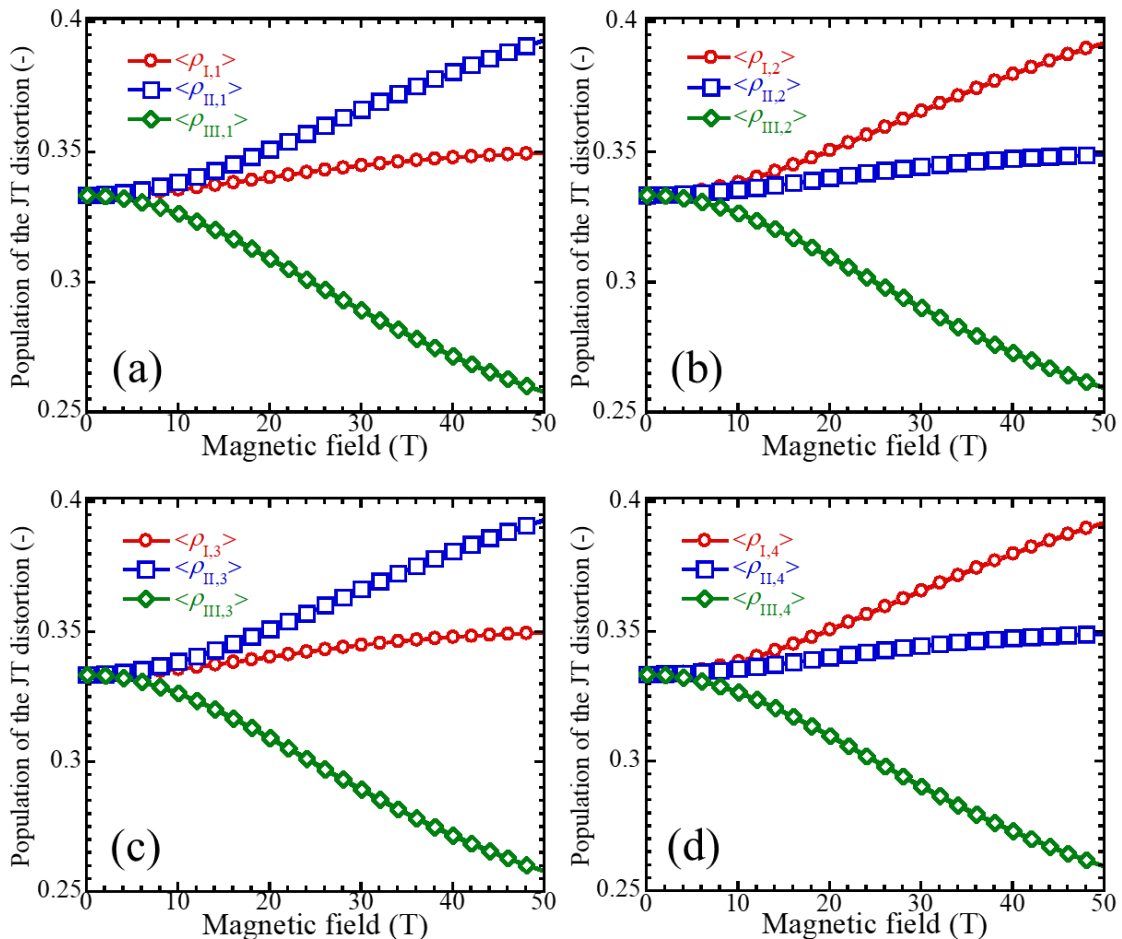


Figure 2.57. 右分子における JT 歪の分率 $\langle \rho_{i,n} \rangle$ の磁場依存性。順に $n = 1 - 4$ の結果を示している。左分子と右分子は(110)面を挟んで鏡映対称の関係にあるため、右分子では左分子の結果における $i = \text{I}, \text{II}$ の $\langle \rho_{i,n} \rangle$ が入れ替わった振る舞いをしている。

動的 JT 歪によって発生する電気双極子は、分子の C_3 軸に平行で JT 歪の方向に関わりなく一定の成分と、 C_3 軸に垂直で JT 歪の方向の変化に付随して向きを変える成分を持つ。これらのうち後者を $p_{i,n}$ とする。この $p_{i,n}$ のみが JT 歪に伴って磁場配向し電気分極に寄与する。電気双極子 $p_{i,n}$ は正電荷を持つ Mn^{III} イオンと負電荷を持つ N 原子の座標から幾何学的に求められる。Fig. 2.58 に $p_{I,1}$ と Mn, N 原子の関係を示す。対向する Mn–N(1) と Mn–N(7) ボンドに関して、N と Mn を結ぶベクトル u_1, u_7 を考える。この 2 つのボンドによる対が互いの成す角を保ったまま JT 伸長した場合、発生する電気双極子の向きは u_1, u_7 の合成ベクトルの方向を向くため、①「電気双極子は u_1, u_7 が成す面内に存在する」という幾何学的条件を満たさなければならない。さらに、 C_3 軸に垂直な電気双極子のみが磁場配向して二次の ME 効果に寄与することを考慮して、電気双極子は 2 つめの幾何学的条件②「分子の C_3 軸に垂直に存在する」を満たす必要がある。これらの幾何学的条件①、②から、 u_1 と u_7 が成す面に垂直なベクトル $n = u_1 \times u_7$ と C_3 軸方向のベクトル C_3 それぞれに垂直な方向に電気双極子が発生する。このため、JT 歪が起こす電気双極子の向きを表す単位ベクトル $e_{i,1}$ が以下の(2-31)式で得られる。

$$e_{i,1} // n \times C_3 \quad (2-31)$$

$i = I, II, III$ における $e_{i,1}$ の値を Table 2.2 に示す。

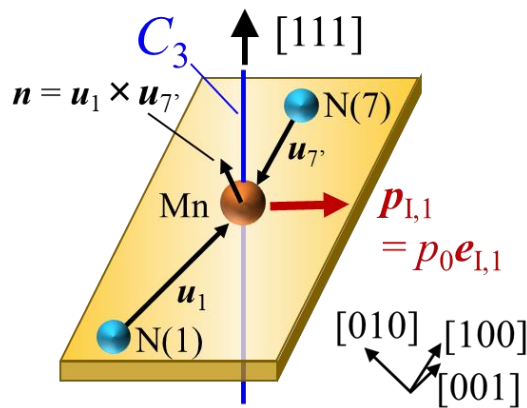


Figure 2.58. サイト 1 分子の $i = I$ の JT 歪状態における電気双極子 $p_{I,1}$ と Mn, N 原子の関係。 $p_{I,1}$ は Mn–N(1) と Mn–N(7) ボンド結合方向を示すベクトル u_1, u_7 に対して①「 u_1, u_7 が成す面内に存在する」、②「分子の C_3 軸に垂直に存在する」という 2 つの幾何学的条件を満たす。

Table 2.2. サイト 1 における歪み状態 $i = \text{I, II, III}$ での JT 歪による
電気双極子の方向をあらわす単位ベクトル

| | x 成分 (// [100]) | y 成分 (// [010]) | z 成分 (// [001]) |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\mathbf{e}_{\text{I},1} (i = \text{I})$ | -0.07718 | -0.66537119 | 0.74255119 |
| $\mathbf{e}_{\text{II},1} (i = \text{II})$ | 0.74255119 | -0.07718 | -0.66537119 |
| $\mathbf{e}_{\text{III},1} (i = \text{III})$ | -0.66537119 | 0.74255119 | -0.07718 |

この $\mathbf{e}_{i,1}$ に、誘電率の温度依存性から見積もられた Curie 定数 $C = 91 \text{ K}$ [2-1] から得られる電気双極子の大きさ $p_0 = 1.25 \text{ D}$ をかけることで、電気双極子 $\mathbf{p}_{i,1}$ が求められる。

$$\mathbf{p}_{i,1} = p_0 \mathbf{e}_{i,1} \quad (2-32)$$

$\mathbf{p}_{i,1}$ の z 方向成分 $p_{i,1}^z$ を(2-30)式に代入することで、サイト 1 の分子が持つ磁場誘起電気分極 $\langle P_1^z \rangle$ が得られる。 $n = 2-4$ のサイトの $\langle P_n^z \rangle$ を計算するため、上で述べた各サイトの異方性軸 $\mathbf{Z}_{i,n}$ ($n = 2-4$) を考える。(2-25)式における $\cos(\alpha_i) = \mathbf{Z}_{i,1} \cdot \mathbf{h}$ の $\mathbf{Z}_{i,1}$ をこの $\mathbf{Z}_{i,n}$ で置き換えることで、(2-26)式に従ってそれぞれのサイトのスピンハミルトニアン \mathcal{H}_S を求められる。その固有エネルギー $E_{i,n}^m$ と(2-28)式の強弾性相互作用エネルギーから $\langle \rho_{i,n} \rangle$ を計算する。 $n = 2-4$ のサイトの電気双極子 $\mathbf{p}_{i,n}$ に関して、異方性軸 $\mathbf{Z}_{i,n}$ の場合と同様に(2-32)式で得られた $\mathbf{p}_{i,1}$ に x 軸に沿った二回回転操作をほどこすことでサイト 2 の電気双極子が得られ、サイト 1, 2 の電気双極子にそれぞれ z 軸に沿った二回回転操作をほどこすことでサイト 3, 4 の電気双極子が得られる。これらの $\langle \rho_{i,n} \rangle$ と $\mathbf{p}_{i,n}$ の積をとることで、(2-30)式で $\langle P_1^z \rangle$ を求めたように、添え字が $n = 2-4$ の $\langle P_n^z \rangle$ が得られる。この $\langle P_n^z \rangle$ は左ねじれ分子に関するものであるが、上述のように右ねじれ分子の $\langle \rho_{i,n} \rangle$ は左ねじれ分子の $i = \text{I}$ と II が入れ替わった値を示す。 $\mathbf{p}_{i,n}$ に関して左ねじれ分子の $i = \text{I}$ と II が入れ替わるため、左ねじれ分子と右ねじれ分子の $\langle P_n^z \rangle$ は同じ値を示す。従って、左ねじれ分子のみを計算すればよい。この $\langle P_n^z \rangle$ について、以下の(2-33)式のように和をとることで結晶全体が持つ電気分極 P^z が得られる。 N は単位体積あたりの単位胞の数である。

$$P^z = 4N \sum_{n=1}^4 \langle P_n^z \rangle \quad (2-33)$$

Fig. 2.59 (a) に(001)面内の磁場中、50 K, 17.5 T における電気分極の磁場角度依存性の実験値と計算値を示す。磁場角度 $\theta = 45^\circ$ ($\mathbf{H} // [110]$) において最大値 $46.5 \mu\text{C}/\text{m}^2$ を示し、 180° 周期で電気分極が変化する振る舞いは実験結果をよく説明している。Fig. 2.59 (b) に $\theta = 45^\circ$, 50 K における電気分極の磁場依存性を示す。

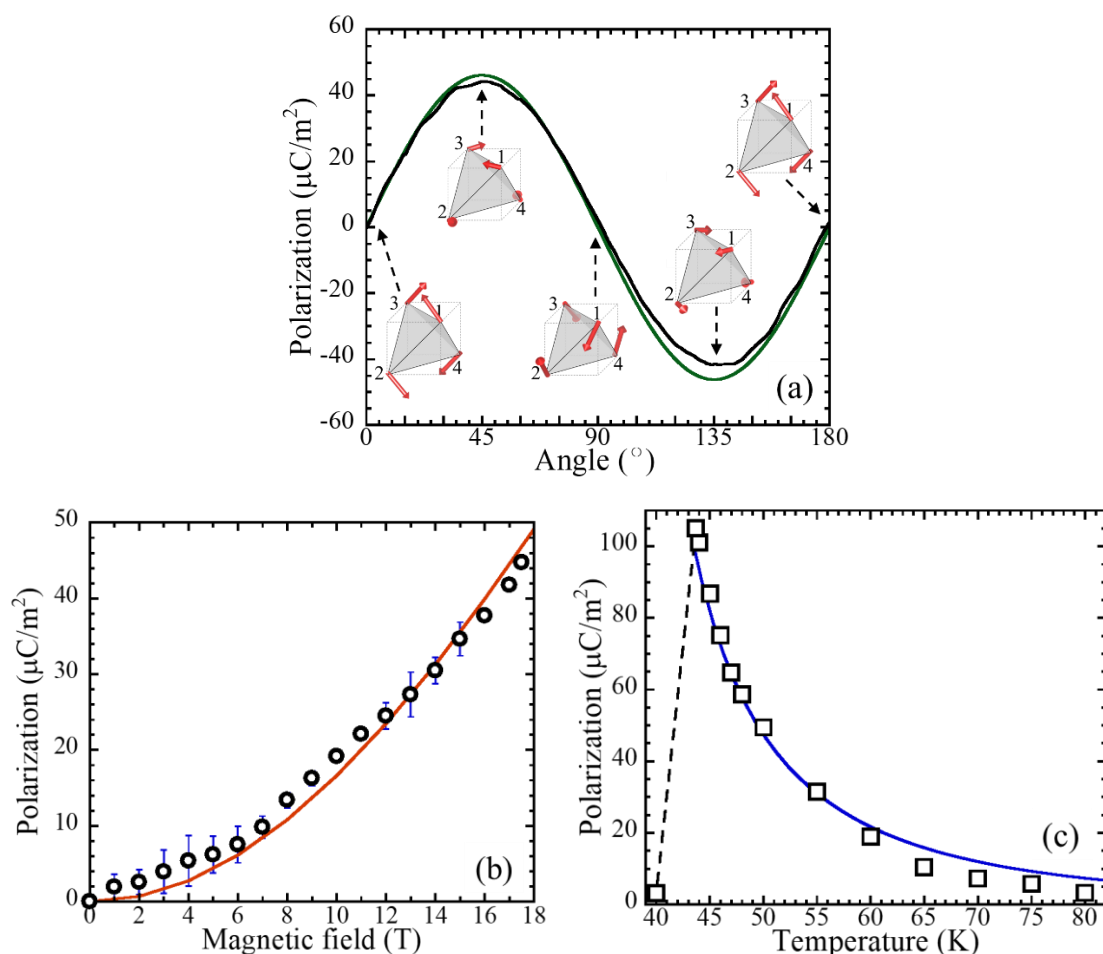


Figure 2.59. (a) 電気分極の磁場角度依存性 ($\mathbf{H} \parallel (001)$, $\mu_0 H = 17.5 \text{ T}$, $T = 50 \text{ K}$)。黒と緑の実線はそれぞれ実験値と計算値である。図中の赤の矢印は各サイトの電気分極を示す。 $\theta = 45^\circ$ ($\mathbf{H} \parallel [110]$)で電気分極は最大となり、磁場角度 θ の変化により 180° 周期で変化している。(b) 磁場依存性 ($\mathbf{H} \parallel [110]$, $T = 50 \text{ K}$)。丸と実線はそれぞれ実験値と計算値である。計算値は二次の ME 感受率 $\beta = 0.303 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{T}^2$ で磁場の二乗に比例している。(c) 温度依存性 ($\mathbf{H} \parallel [110]$, $\mu_0 H = 17.5 \text{ T}$)。丸と実線はそれぞれ実験値と計算値である。計算値は $(T - \theta_w)^{-2}$ に比例しており、 $\theta_w = 29.2 \text{ K}$ と見積もられた。

電気分極の計算値は磁場の二乗に比例した振る舞いをしており、その比例係数は $\beta = 0.303 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{T}^2$ と見積もられた。Fig. 2.59 (c)に $\theta = 45^\circ$, 17.5 T における電気分極の温度依存性を示す。電気分極の計算値は Weiss 温度 $\theta_w = 29.2 \text{ K}$ で $(T - \theta_w)^{-2}$ に比例している。また、Fig. 2.60 に示したように、 $(\bar{1}10)$ 面内の磁場中、 50 K , 17.5 T における電気分極の磁場角度依存性の計算値も実験値をよく説明している。これらの結果から、 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ における二次の ME 効果による磁場誘起電気分極を微視的モデルによって説明できた。

(2-32)式で得られる $p_{i,1}$ の, x 方向成分 $p_{i,1}^x$ および y 方向成分 $p_{i,1}^y$ を(2-30)式の $p_{i,1}^z$ の代わりにそれぞれ代入することで, x, y 方向の電気分極 $\langle P_x^z \rangle, \langle P_y^z \rangle$ も求められ, $n = 2-4$ についても $\langle P_n^z \rangle$ を求めることで, 磁場角度を変化させた場合の各サイトにおける電気分極の向きが求められる。Fig. 2.61 に(001)面内の磁場中で磁場角度を変化させた場合の各サイトにおける電気分極の様子を示す。すべての磁場角度で $n = 1, 3$ と $2, 4$ のサイトはそれぞれ同じ $\langle P_n^z \rangle$ を示す。また, 磁場角度の変化に伴って各サイトの電気分極の大きさが伸縮していることがわかる。磁場角度 $\theta = 0^\circ$ ($\mathbf{H} // [100]$) のとき, $n = 1, 3$ と $2, 4$ とで $\langle P_n^z \rangle$ の符号が互いに反転しているためキャンセルしあい, 結晶全体では $P^z = 0$ となる。一方, $\theta = 45^\circ$ ($\mathbf{H} // [110]$) のとき, 2つのペアはともに正の $\langle P_n^z \rangle$ を持つため, 結晶全体では $P^z > 0$ となる。 $\theta = 90^\circ$ ($\mathbf{H} // [010]$) では, $\theta = 0^\circ$ においても $n = 1, 3$ と $2, 4$ とで $\langle P_n^z \rangle$ の符号が互いに反転しているためキャンセルしあい, 再び $P^z = 0$ となる。 $\theta = 135^\circ$ ($\mathbf{H} // [\bar{1}10]$) のとき, 2つのペアの $\langle P_n^z \rangle$ は $\theta = 45^\circ$ の場合から反転し, $P^z < 0$ となる。 $\theta = 180^\circ$ ($\mathbf{H} // [\bar{1}00]$) では, $\langle P_n^z \rangle$ は $\theta = 0^\circ$ と同じ状態に戻り, 180° 周期で電気分極が変化する振る舞いを再現している。また, Fig. 2.61 (b) に示した[001]方向からの俯瞰図より, (001)面内の電気分極の成分は4つのサイトで常に打ち消しあっていることがわかる。Fig. 2.62 に $(\bar{1}10)$ 面内の磁場中で磁場角度を変化させた場合の各サイトにおける電気分極の様子を示す。磁場角度の変化に伴って各サイトの電気分極の大きさが伸縮している。磁場角度 $\theta' = -90^\circ$ ($\mathbf{H} // [00\bar{1}]$)

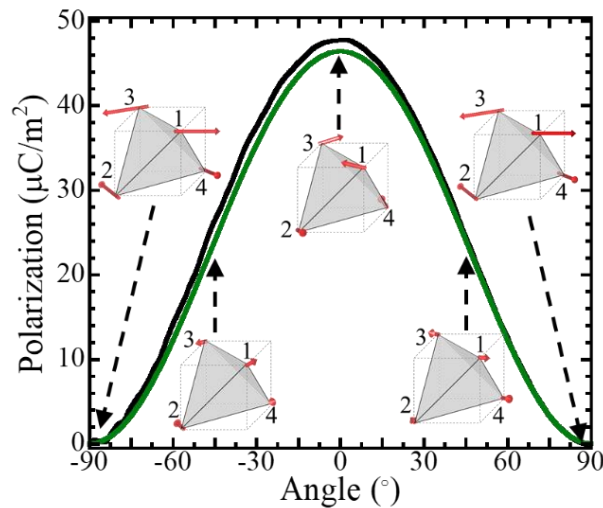


Figure 2.60. 電気分極の磁場角度依存性 ($\mathbf{H} // (\bar{1}10)$, $\mu_0 H = 17.5$ T, $T = 50$ K)。黒と緑の実線はそれぞれ実験値と計算値である。 $\theta = 0^\circ$ ($\mathbf{H} // [110]$) で最大となり, 磁場角度 θ' の変化により $\cos^2(\theta')$ に従って変化している。

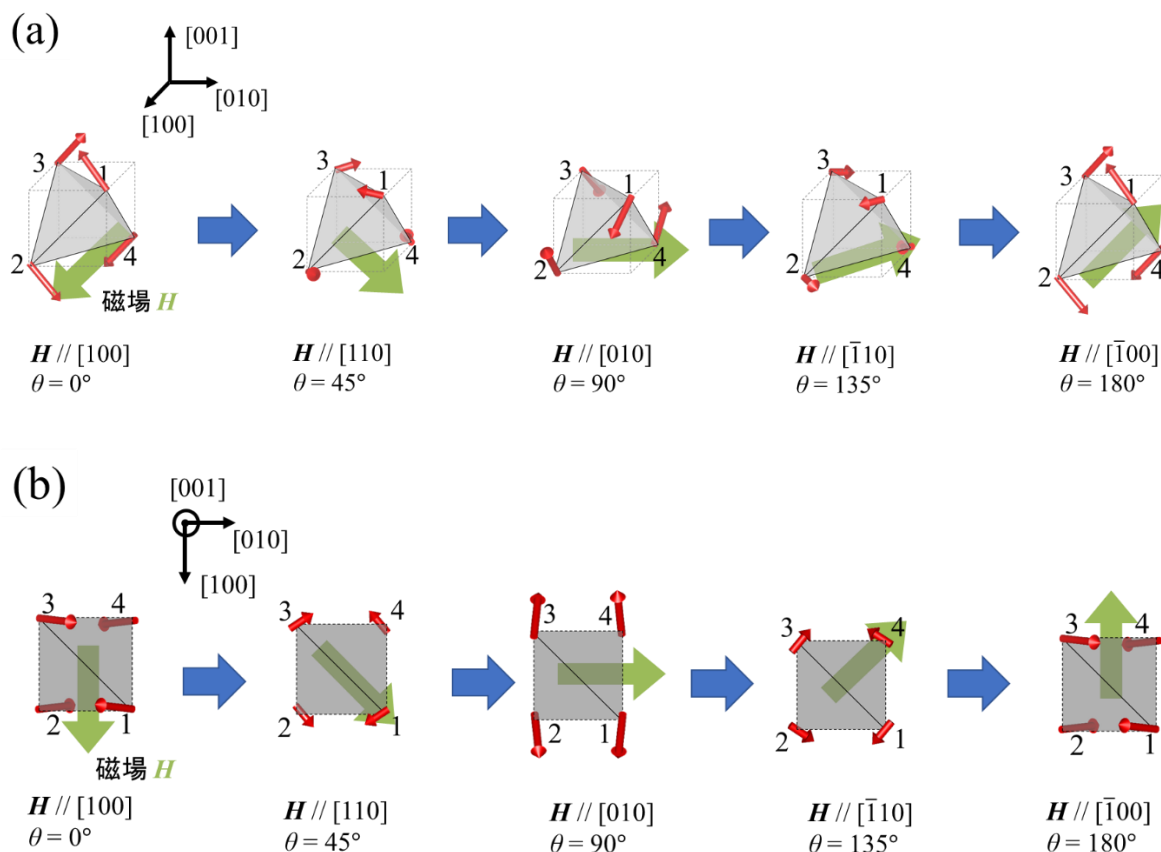


Figure 2.61. (001)面内で磁場角度が変化した時の各サイトにおける電気分極の様子。(a) 斜め上方向からの鳥瞰図。どの磁場角度でもサイト 1, 3 および 2, 4 がそれぞれ同じ P^z を持っている。 $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ では 1, 3 ペアと 2, 4 ペアが逆符号の電気分極を持ち打ち消しあう。 $\theta = 45^\circ, 135^\circ$ では両ペアが z 方向に同符号の電気分極を持つことで結晶に有限な P^z が発生する。(b) [001]からの俯瞰図。各サイトにおける(001)面内の電気分極は常に打ち消しあう関係であるため、結晶の(001)面内には電気分極が発生しない。

のとき、 $n = 1, 3$ と $2, 4$ とで $\langle P_n^z \rangle$ の符号が互いに反転しているためキャンセルしあい、結晶全体で $P^z = 0$ となる。 $-90^\circ < \theta' < 0^\circ$ のとき、2 つのペアはともに正の $\langle P_n^z \rangle$ を持つため、結晶全体で $P^z > 0$ となる。 $\theta' = 0^\circ$ ($H // [110]$) のとき 2 つのペアの $\langle P_n^z \rangle$ はさらに大きくなり結晶全体の正の P^z も大きくなる。 $0^\circ < \theta' < 90^\circ$ のとき、2 つのペアの正の $\langle P_n^z \rangle$ は小さくなり、結晶全体の正の P^z も小さくなる。 $\theta' = 90^\circ$ ($H // [010]$) では $\langle P_n^z \rangle$ は $\theta' = -90^\circ$ と同じ状態に戻り結晶全体の電気分極はキャンセルして $P^z = 0$ となる。Fig. 2.62 (b) に示した [001] 方向からの俯瞰図より、 $\theta' = -90^\circ, 0^\circ, 90^\circ$ では電気分極の(001)面内の成分は 4 つのサイトで常に打ち消しあっていることがわかる。 $-90^\circ < \theta' < 0^\circ, 0^\circ < \theta' < 90^\circ$ では電気分極の(001)面内の成分が完全にキャンセルし合わず、結晶全体で(001)面内に有限な

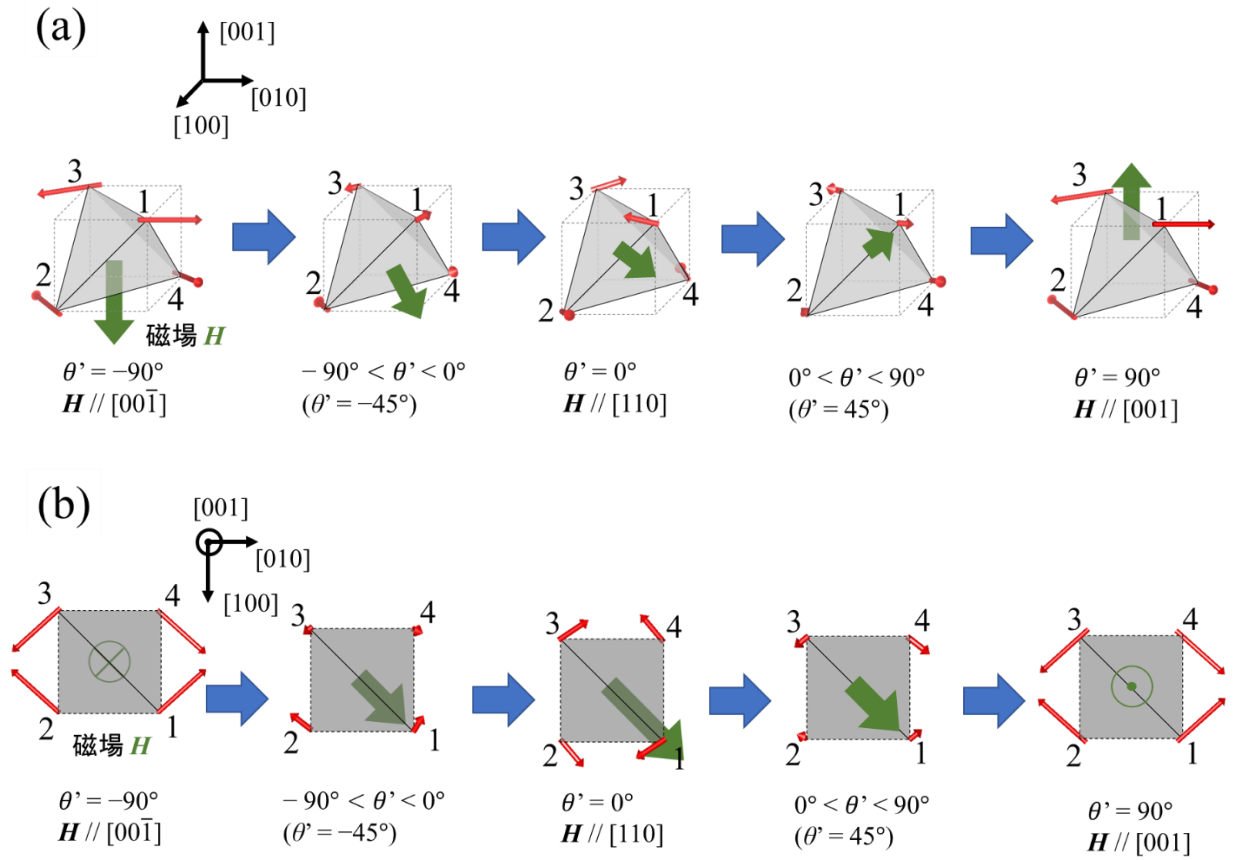


Figure 2.62. $(\bar{1}10)$ 面内で磁場角度が変化した時の各サイトにおける電気分極の様子。(a) 斜め上方向からの鳥瞰図。どの磁場角度でもサイト 1, 3 および 2, 4 がそれぞれ同じ P^z を持っている。 $\theta' = -90^\circ, 0^\circ, 90^\circ$ では 1, 3 ペアと 2, 4 ペアが逆符号の電気分極を持ち打ち消しあう。 $-90^\circ < \theta' < 0^\circ, 0^\circ < \theta' < 90^\circ$ では両ペアが z 方向に同符号の電気分極を持つことで結晶に有限な P^z が発生する。(b) $[001]$ からの俯瞰図。 $\theta' = -90^\circ, 0^\circ, 90^\circ$ では各サイトにおける (001) 面内の電気分極は常に打ち消しあう関係であるため、結晶の (001) 面内には電気分極が発生しない。 $-90^\circ < \theta' < 0^\circ, 0^\circ < \theta' < 90^\circ$ では各サイトにおける (001) 面内の電気分極は打ち消し合わず、 (001) 面内の電気分極 P^x, P^y が発生する。

電気分極 P^x と P^y が誘起されている。 (001) 面内の電気分極は(2-17)式における P^z と同様に、結晶主軸方向の磁場 H_α ($\alpha = x, y, z$)を用いて次の(2-34), (2-35)式であらわされる。

$$P^x = \beta_{yz}^x H_y H_z = \frac{1}{2} \beta H_y H_z \quad (2-33) \quad P^y = \beta_{zx}^y H_z H_x = \frac{1}{2} \beta H_z H_x \quad (2-34)$$

$-90^\circ < \theta' < 0^\circ, 0^\circ < \theta' < 90^\circ$ それぞれの場合で H_x, H_y, H_z がすべて有限な大きさを持つため、 P^x と P^y が誘起される。例えば $\theta' = 45^\circ$ 、印加磁場 $\mu_0 H_0 = 17.5$ T の場合には、JT 歪の

磁場配向モデルを用いた計算で示される値は $P^x = P^y = 31.5 \mu\text{C}/\text{m}^2$ となる。このとき、 $\mu_0 H_x = \mu_0 H_y = \mu_0 H_0/2 = 8.75 \text{ T}$, $\mu_0 H_z = \mu_0 H_0/\sqrt{2} = 12.37 \text{ T}$ であり、 P^x の計算値の磁場依存性で見積もられた $\beta = 0.303 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{T}^2$ を用いると、(2-34), (2-35)式から $P^x = P^y = 32.8 \mu\text{C}/\text{m}^2$ が得られ、ほぼ同じ値を示している。ここまでで示された各サイトの電気分極は左ねじれ分子に関する結果であるが、上で述べたように左ねじれ分子と右ねじれ分子は(110)と $(\bar{1}10)$ 面に関して互いに鏡映対称な関係にあるため、(001)面内の磁場下で(001)面内の電気分極の成分が打ち消しあう関係と $(\bar{1}10)$ 面内の磁場下で(001)面内の電気分極 $P^x = P^y$ が現れる関係は変わらない。これらの結果から、電気分極の磁場角度依存性の振る舞いが説明できる。

以上の解析は[Mn^{III}(taa)]の電気分極をよく説明しており、動的 JT 歪に付随する電気双極子の磁場配向が ME 結合を増強することが示された。その電気分極の最大値は $100 \mu\text{C}/\text{m}^2$ を超え、 p - d hybridization を起源として二次の ME 効果を示す α -NiSO₄·6H₂O の最大分極より一桁大きい結果となった。しかし、マルチフェロイック物質 TbMnO₃ の常圧における電気分極と比較すると同程度の大きさにとどまっている。そこで、物質設計の最適化によってさらに大きな電気分極を実現することを検討する。今回の計算で示された各パラメータの電気分極への寄与を勘案し、JT 歪の磁場配向モデルによる電気分極をさらに大きくする方法について検討する。[Mn^{III}(taa)]において JT 歪の磁場配向によって発生する電気分極の大きさは、単イオン型磁気異方性の異方性定数 D 、異方性軸の結晶主軸からの傾き角 φ によって変化する。Fig. 2.63 に磁場誘起電気分極の異方性定数 D および傾き角 φ 依存性を示す。Fig. 2.63(a)に示したように電気分極は $|D|/k_B \sim 70 \text{ K}$ 付近で飽和し始めるまで D の増加にしたがって大きくなっている。その最大値は $\sim 700 \mu\text{C}/\text{m}^2$ であり、 D が十分に大きい場合には、TbMnO₃ の常圧における電気分極の最大値 $\sim 800 \mu\text{C}/\text{m}^2$ に匹敵する。 D の大きさはスピン軌道相互作用の強さに依存しているため、[Mn^{III}(taa)]の Mn^{III} イオンを、例えば $5d$ 遷移金属でスピン軌道相互作用がより強く働く Re^{III} など置き換えることでより大きな電気分極を得られる可能性がある。また、Fig. 2.63(b)に示したように異方性軸の主軸からの傾き角 φ が大きくなると電気分極が増大し、 $\varphi = 55^\circ$ 近傍で最大となる。このときの電気分極の大きさは $\varphi = 6.45^\circ$ の場合と比べて 4.8 倍となっている。従って、単イオン型磁気異方性の主軸が結晶主軸から大きく傾いた分子を設計することでもより大きな ME 結合を実現できると考えられる。

以上の結果から、動的 JT 効果に付随する電気双極子を、スピン軌道相互作用を介して磁場配向させることで大きな ME 効果を実現することに成功し、動的 JT 効果を用いた ME 結合の増強を実証した。

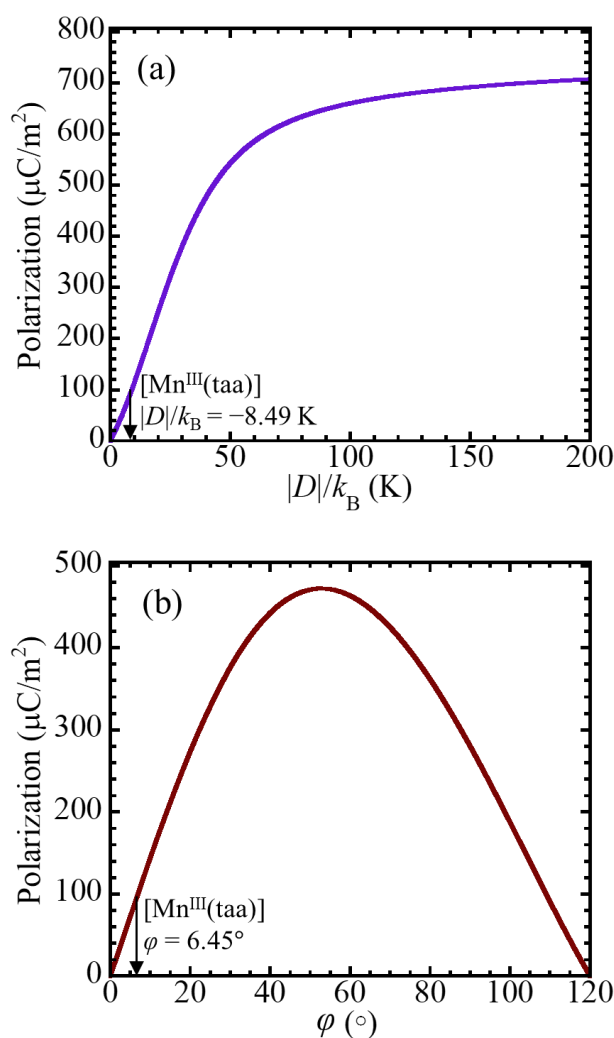


Figure 2.63. (a) 電気分極の異方性定数 D 依存性 ($\mathbf{H} // [110]$, $\mu_0 H = 17.5$ T, $T = 43.7$ K)。電気分極は $|D|/k_B \sim 70$ K で飽和し始めるまで D の増加に伴って大きくなっており、最大値は ~ 700 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ となっている。(b) 電気分極の異方性軸の結晶主軸からの傾き角 ϕ 依存性 ($\mathbf{H} // [110]$, $\mu_0 H = 17.5$ T, $T = 43.7$ K)。傾き角が 0° から大きくなると電気分極は大きくなり、 $\phi = 55^\circ$ 近傍で最大値を迎える。最大値は ~ 490 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ となっている。

2.4 小括

[Mn^{III}(taa)]に関するこれまでの研究から、HS 状態でスピン軌道相互作用を介してスピンと動的 JT 歪およびこれに付随する電気双極子が結合し、これによる動的 JT 歪の磁場配向が HS 状態における磁気キャパシタンス効果および磁歪を起こすことが明らかになっていた。この動的 JT 歪に付随する電気双極子の大きさは、先行研究における誘電率測定から 1.25 D という大きな値を示すことも明らかになっていた。これらのことから、磁場により電気双極子を整列させることで大きな電気分極が起こると考えた。[Mn^{III}(taa)]に関する最近の報告では、HS 状態の動的 JT 効果が低温強磁場領域で凍結し、これに誘起される極性構造への構造相転移が電気分極を起こすことが報告されている。しかし、この報告では動的 JT 歪がほぼ無関係で秩序化する高温領域に関する電気分極は明らかにされておらず、その解明が望まれていた。これらのことから、本研究では、動的 JT 歪に付随する電気双極子の磁場配向による電気分極の発生および ME 結合の増強を実証することを目的として、磁場中電気分極測定およびスピン軌道相互作用による動的 JT 歪の磁場配向を取り入れたモデルによる電気分極の計算を行った。

◆磁場中電気分極測定

電気分極測定では単結晶試料に(001), ($\bar{1}10$)面内の磁場を印加し、試料の回転によって[001]方向の電気分極 P^z と磁場角度の関係性を明らかにした。(001)面内の磁場下における P^z の磁場角度依存性から、[Mn^{III}(taa)]結晶が属する点群 $\bar{4}3m$ で予想される、180°周期で正弦波様に変化する P^z の振る舞いが確認できた。また、 P^z は磁場の二乗に比例していることがわかり二次の ME 効果を示していることが確認できた。 P^z の温度依存性では、ともに温度の低下に伴って P^z が増加し、17.5 T における最大値は 100 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ に及ぶことがわかった。この値は NiSO₄·6H₂O における二次の ME 効果の飽和値 18 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ に対して 1 桁大きく、動的 JT 歪の磁場配向による ME 結合の増強によって p - d hybridization による ME 結合よりも大きな電気分極が生じることがわかった。 P^z は温度を T , Weiss 温度を $\theta_w = 31.5 \text{ K} \pm 0.25 \text{ K}$ として、 $(T - \theta_w)^{-2}$ に比例していた。 $\theta_w > 0$ は JT 歪間に強弾性的な相互作用が働いていることを示す。 P^z は HS 状態から LS 状態への SCO 転移で JT 歪みおよび電気双極子が消失することに伴い急激に減少した。これらのことから、[Mn^{III}(taa)]における大きな二次の ME 効果は動的 JT 効果に付随する大きな電気双極子の磁場配向に起因しており、JT 歪間の強弾性相互作用によってさらに増強されていることが実験的に示された。

◆結晶対称性と磁気点群からの考察

[Mn^{III}(taa)]結晶の単位胞に含まれる 16 個の分子を、 C_3 軸が互いに四回回反で移り変わる 4 種類のサイトに分類し、 $\bar{4}3m$ の対称性に従って正四面体の各頂点に Mn^{III} を配置したモデルを用いて、まず磁気点群から P^z の磁場角度依存性を考察した。磁場 H を加えてこれら 4 つのサイトに H に平行な磁気モーメントを誘起した場合、 $H // [100]$ では磁気点群が極性を持たない $\bar{4}2'm'$ となる。一方、 $H // [110]$ の場合、磁気点群は極性の $2'mm'$ となる。このとき $2'$ 軸と平行な[001]方向の電気分極の発生が許容される。これらのこと

から, $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の二次の ME 効果における, 磁場角度の変化に伴う電気分極の変化が説明できた。

◆動的 Jahn–Teller 歪の磁場配向による電気分極のモデル解析

JT 歪と JT 歪に付随する電気双極子が磁場により配向して電気分極が起こるとしたモデルで解析を行った。磁気点群の考察で用いた正四面体の, 互いの C_3 軸が四回回反な関係で移り変わる 4 つのサイトに関して, サイト n ($n = 1-4$) 分子の 3 つの歪み状態 i ($i = \text{I}, \text{II}, \text{III}$) に関する分率 $\langle \rho_{i,n} \rangle$ の磁場変化を計算することで JT 歪の磁場配向が考えられる。 $\langle \rho_{i,n} \rangle$ は系のエネルギーを正準分布で取り扱うことで求めた。系のエネルギーは磁気エネルギーと分子間の強弾性相互作用エネルギーであらわされる。JT 歪みとスピンの向きはスピン軌道相互作用によって結合するため, スピン軌道相互作用の二次摂動であらわされる単イオン型磁気異方性を取り入れたスピンハミルトニアンから磁気エネルギーを考慮した。磁気異方性軸はねじれた分子構造を反映して結晶主軸から角度 $\varphi = 6.45^\circ$ 傾いているとした。JT 歪に付随する電気双極子 $p_{i,n}$ の磁場配向によって電気分極があらわされるため, $p_{i,n}$ の z 成分 $p_{i,n}^z$ と分率 $\langle \rho_{i,n} \rangle$ の積によってサイト n の電気分極 $\langle P_n^z \rangle$ が求められる。これらの $\langle P_n^z \rangle$ の和をとることで結晶全体の電気分極の z 成分 P^z を求めた。計算で求めた P^z は (001) 面内の磁場下で 180° 周期の正弦波様の振る舞いを示し, $\theta = 45^\circ$ ($H // [110]$) における磁場依存性の磁場の二乗によるフィッティングから二次の ME 感受率 $\beta = 0.303 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{T}^2$ が見積もられ, 実験結果とよく合っていた。温度依存性は $(T - \theta_w)^{-2}$ によるフィッティングから $\theta_w = 29.2 \text{ K}$ と見積もられ, 実験結果から得られた値 $\theta_w = 31.5 \text{ K}$ と近い値を示した。また, $(\bar{1}10)$ 面内の磁場下では磁場角度 θ' の変化にしたがって $\cos^2(\theta')$ で変化する P^z が計算され, 実験値を再現した。これらの結果に加えて, (001) 面内の電気分極 $\langle P_n^x \rangle$, $\langle P_n^y \rangle$ を求め, 磁場が (001) 面内のとき 4 つのサイトの $\langle P_n^x \rangle$, $\langle P_n^y \rangle$ が磁場の角度変化に伴って常に互いに打ち消しあうよう向きを変える様子を確認した。また, 磁場が $(\bar{1}10)$ 面内のときは, $H // [001]$, $[00\bar{1}]$ および $[110]$ の場合を除いて 4 つのサイトの $\langle P_n^x \rangle$, $\langle P_n^y \rangle$ が打ち消し合わず, (001) 面内にも電気分極が現れる様子を確認した。この計算において異方性定数 D を変化させたとき, D の絶対値を大きくすると P^z が大きくなることから, スピン軌道相互作用がより強い金属イオンで置換することで ME 結合をさらに増強できる可能性があることが分かった。さらに, 異方性軸の傾き φ を大きくすると, $\varphi = 55^\circ$ で P^z が最大値を示すことから, 異方性軸の傾きが $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ よりも大きい分子を設計することでも ME 結合を増強できる可能性を示した。

第3章

磁場誘起磁気四極子による 常磁性電気磁気効果発現の検証

3.1 二次の電気磁気効果と磁場誘起磁気四極子の関係

3.1.1 磁場誘起磁気四極子であらわされる二次の電気磁気効果

二次の ME 効果は常磁性相で現れるため広い温度領域で安定して発現するという、磁気強誘電体にはない大きなメリットを有しており、材料応用への期待が大きい。第1章で紹介したように、二次の ME 効果は複数の物質で種々の微視的機構により実現されている。例えば、 $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ では磁性イオンの p 軌道と d 軌道の混成、すなわち p - d hybridization による電子分布の偏極がスピン依存するため、ME 効果が生じていた。これに対して CsCuCl_3 では磁歪による圧電分極の誘起がその ME 効果に大きく寄与していた。また、第2章で述べたように、遷移金属錯体 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ における動的 Jahn-Teller 歪みが生む大きな電気双極子の磁場配向によって大きな磁場誘起電気分極が実現した。これによって二次の ME 結合の新規増強手法が開拓された。このように、二次の ME 効果が発生する微視的な機構は各々の物質で明らかになってきているが、二次の ME 効果の現象論的な理解はいまだ得られておらず、その解明が基礎物理の観点から望まれる。本章における研究では、 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ における二次の ME 効果を磁場誘起電気分極だけでなく、電場誘起の磁化からも考察し、その現象論的な理解を得る。

$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ のような点群 $\bar{4}3m$ に属する物質の二次の ME 効果は以下の(3-1)式であらわされる自由エネルギーから導かれる。

$$F = -\beta(H_x H_y E_z + E_x H_y H_z + H_x E_y H_z) \quad (3-1)$$

z 方向の磁場 H_z が存在するとしたとき、 x, y 方向の電気分極および磁化は、それぞれこの自由エネルギー F を電場および磁場で微分することによって以下の(3-2)、(3-3)式で与えられる。

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\partial F / \partial E_x \\ -\partial F / \partial E_y \end{pmatrix} = \tilde{\alpha} \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \alpha \\ \alpha & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \end{pmatrix} \quad (3-2)$$

$$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\partial F / \partial H_x \\ -\partial F / \partial H_y \end{pmatrix} = \tilde{\alpha}^t \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \alpha \\ \alpha & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (3-3)$$

ここで、 $\alpha = \beta H_z$ とおいている。これらの表式から、 H_z が印加されている場合、 H_z に垂直な xy 面内の磁場もしくは電場の印加によって xy 面内に電気分極および磁化が誘起される。ここで、(3-2)、(3-3)式に現れた係数テンソル $\tilde{\alpha}$ は第1章 1.1 節で述べた q_{xy} 型の磁気四極子の ME テンソルと同じ非対角、対称な形を持っている。このことから、結晶点群 $\bar{4}3m$ の系では、結晶主軸への磁場印加により、磁場と垂直な面内に q_{xy} 型の磁気四極子が誘

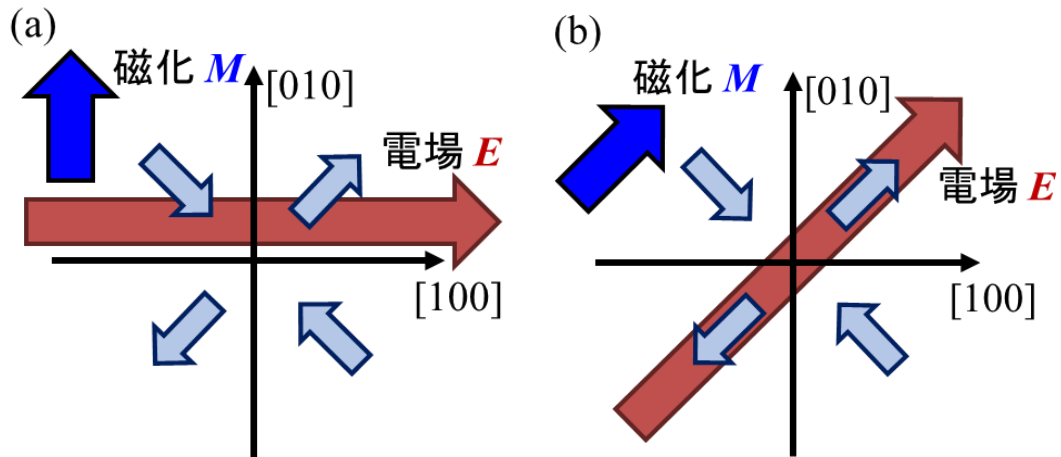


Figure 3.1. q_{xy} 型の磁気四極子に電場 (a) $E // [100]$ および (b) $E // [110]$ を印加した時の、電場 E と電場誘起磁化 M の関係。 $E // [100]$ の場合は電場に垂直、 $E // [110]$ の場合は平行な磁化 M が誘起される。

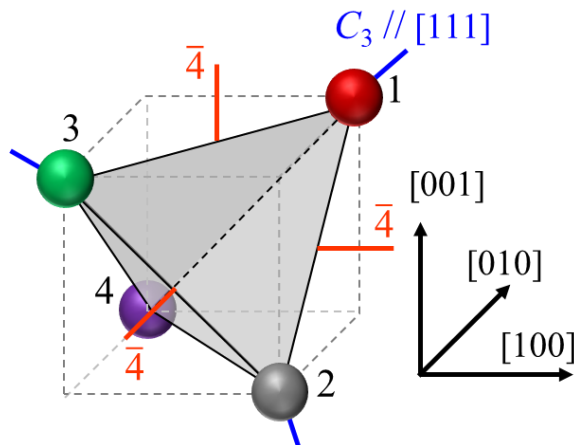


Figure 3.2. $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ 分子の互いの C_3 軸が $\bar{4}$ の関係で移り変わる4つの分子サイトが正四面体の頂点に配置した結晶モデル。サイト1の C_3 軸は $[111]$ に平行であり、各サイトの C_3 軸は互いに四回回反の関係で移り変わる。

起され、この磁場誘起磁気四極子にさらに外場が加えられることによって二次のME効果が起こると考えることができる。 z 方向の磁場 H_z の下でこの磁場誘起磁気四極子に x 軸もしくは y 軸方向の磁場 H_x, H_y をさらに印加すると、(3-2)式に従ってそれぞれ y, x 軸方向の電気分極 P_y, P_x が誘起される。これらの電気分極は $H_x H_z, H_y H_z$ に比例するため、磁場に関する二次関数となっており、第2章で取り扱った二次のME効果における磁場誘起電気分極が、磁場誘起磁気四極子にさらに磁場を印加して発生する電気分極に由来していることを示している。(3-3)式であらわされる磁場誘起磁気四極子による電場誘起磁化 M と、 xy 面内電場 E の関係は、 $E // [100], [010]$ の場合 $E \perp M$ 、 $E // [110], [\bar{1}10]$ の場合

$E // M$ となる。これを図示すると Fig. 3.1 のようになる。

この磁場誘起磁気四極子は、結晶主軸に磁場を印加した場合に磁場と垂直な磁化成分が各 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ 分子に現れるために発生すると考えられる。Fig. 3.2 に第2章で考えた4つの分子が正四面体の頂点に配置した結晶モデルを改めて示す。この4つの分子サイトは互いの C_3 軸が $\bar{4}$ の関係で移り変わる。 C_3 軸が $[111]$ を向いたサイト1の分子に関して、分子の三回対称性を反映して現れる磁化を考える。ノイマンの原理によれば、「結晶におけるどのような物性であってもその対称性は少なくともその結晶の持つ点群の対称性を持たなくてはならない」とされている。このことから、 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ 分子の帯磁率テンソル $\tilde{\chi}'_{m,1}$ は、 C_3 軸の向きを主軸方向 z' として、(3-4) 式のような2階極性テンソルとなる [3-1]。

$$\tilde{\chi}'_{m,1} = \begin{pmatrix} \chi_1 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_1 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_2 \end{pmatrix} \quad (3-4)$$

C_3 軸を z' 軸とする座標系を $x'y'z'$ 座標系とし、結晶の $[100]$, $[010]$, $[001]$ を主軸とする座標系を xyz 座標系とする。 z 軸に平行な磁場 $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ を印加する場合、磁場と帯磁率テンソルを同じ座標系で取り扱うために、変換行列 \tilde{R} によって以下の(3-5)式に示すように $x'y'z'$ 座標系の $\tilde{\chi}'_{m,1}$ を xyz 座標系の $\tilde{\chi}_{m,1}$ へ主軸変換して考える必要がある。

$$\tilde{\chi}_{m,1} = \tilde{R}^{-1} \tilde{\chi}'_{m,1} \tilde{R} \quad (3-5)$$

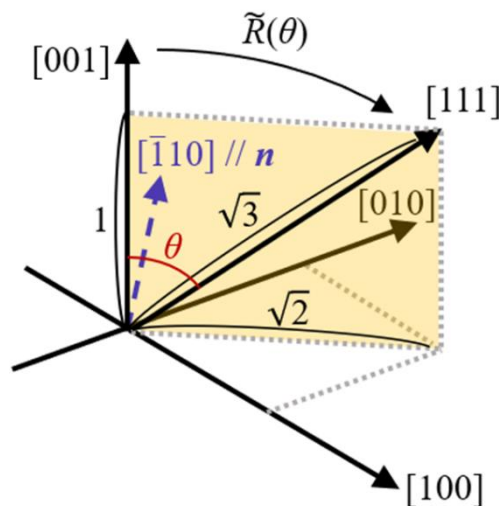


Figure 3.3. 回転行列 \tilde{R} は $[001]$ を $[111]$ 方向に回転させる。 $[001]$ と $[111]$ の成す角は $\theta = \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$ と求まる。 \tilde{R} は $[\bar{1}10]$ を回転軸とした角度 θ の時計回りの回転を生じる。

変換行列 \tilde{R} は第2章の(2-21)式であらわした Rodrigues の回転行列から得られる。Fig. 3.3 に示す $[\bar{1}10]$ に沿う単位ベクトル \mathbf{n} を軸とした $[001]$ から $[111]$ への角度 θ の回転をあらわすため、 $\mathbf{n} = (-1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0)$ 、回転角を $\theta = \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$ とした。

$$\begin{aligned}\tilde{R} &= \begin{pmatrix} 1/2 + 1/(2\sqrt{3}) & 1/(2\sqrt{3}) - 1/2 & 1/\sqrt{3} \\ 1/(2\sqrt{3}) - 1/2 & 1/2 + 1/(2\sqrt{3}) & 1/\sqrt{3} \\ -1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \\ \tilde{R}^{-1} &= \begin{pmatrix} 1/2 + 1/(2\sqrt{3}) & 1/(2\sqrt{3}) - 1/2 & -1/\sqrt{3} \\ 1/(2\sqrt{3}) - 1/2 & 1/2 + 1/(2\sqrt{3}) & -1/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \\ \tilde{\chi}_{m,1} &= \tilde{R}^{-1} \tilde{\chi}'_{m,1} \tilde{R} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2\chi_1 + \chi_2 & \chi_2 - \chi_1 & \chi_1 - \chi_2 \\ \chi_2 - \chi_1 & 2\chi_1 + \chi_2 & \chi_1 - \chi_2 \\ \chi_1 - \chi_2 & \chi_1 - \chi_2 & 2\chi_1 + \chi_2 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (3-6)$$

(3-4), (3-6)式から, xyz 座標系におけるサイト1の磁化 $\mathbf{M}_1 = \tilde{\chi}_{m,1}\mathbf{H}$ は以下の(3-7)式となる。

$$\mathbf{M}_1 = \tilde{\chi}_{m,1}\mathbf{H} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2\chi_1 + \chi_2 & -\chi_1 + \chi_2 & \chi_1 - \chi_2 \\ -\chi_1 + \chi_2 & 2\chi_1 + \chi_2 & \chi_1 - \chi_2 \\ \chi_1 - \chi_2 & \chi_1 - \chi_2 & 2\chi_1 + \chi_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H \end{pmatrix} = \frac{H}{3} \begin{pmatrix} \chi_1 - \chi_2 \\ \chi_1 - \chi_2 \\ 2\chi_1 + \chi_2 \end{pmatrix} \quad (3-7)$$

このように, サイト1では結晶主軸の z 方向に平行な磁場 $\mathbf{H} // [001]$ によって $(H/3)(\chi_1 - \chi_2)$ の大きさの横磁化が誘起されることがわかる。サイト n ($n = 2-4$)の磁化 $\mathbf{M}_2-\mathbf{M}_4$ に関しても, (3-6)式で考えた $\tilde{\chi}_{m,1}$ を順に四回回反操作することによって得られる $\tilde{\chi}_{m,n}$ を, (3-7)式の $\tilde{\chi}_{m,1}$ と置き換えることで(3-9)–(3-11)式のように求められる。 \mathbf{M}_1 を(3-8)式に改めて示す。

$$\mathbf{M}_1 = \frac{H}{3} \begin{pmatrix} \chi_1 - \chi_2 \\ \chi_1 - \chi_2 \\ 2\chi_1 + \chi_2 \end{pmatrix} \quad (3-8) \quad \mathbf{M}_2 = \frac{H}{3} \begin{pmatrix} -\chi_1 + \chi_2 \\ \chi_1 - \chi_2 \\ 2\chi_1 + \chi_2 \end{pmatrix} \quad (3-9)$$

$$\mathbf{M}_3 = \frac{H}{3} \begin{pmatrix} -\chi_1 + \chi_2 \\ -\chi_1 + \chi_2 \\ 2\chi_1 + \chi_2 \end{pmatrix} \quad (3-10) \quad \mathbf{M}_4 = \frac{H}{3} \begin{pmatrix} \chi_1 - \chi_2 \\ -\chi_1 + \chi_2 \\ 2\chi_1 + \chi_2 \end{pmatrix} \quad (3-11)$$

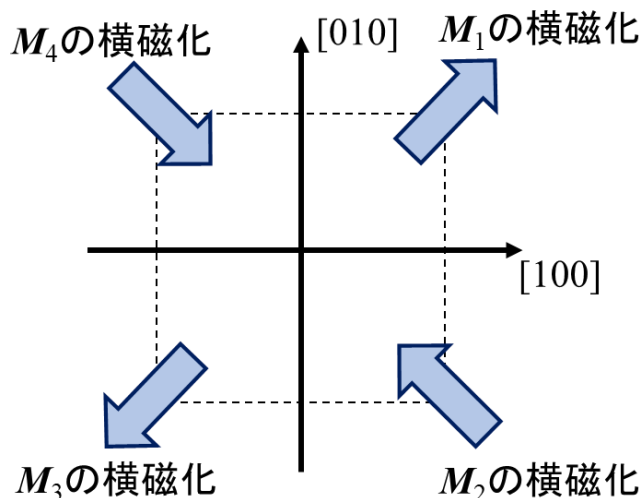


Figure 3.4. $H // [001]$ の場合に i ($i = 1-4$)分子に誘起される横磁化 M_i 。分子の C_3 軸を主軸とした一軸帯磁率テンソルを反映して有限な横磁化が誘起される。 M_1-M_4 は q_{xy} 型の磁気四極子と同じ配置となっている。

$0 < (H/3)(\chi_1 - \chi_2) = A_0$ としたときの M_1-M_4 の横磁化成分を Fig. 3.4 に示す。それぞれの横磁化は順に、 $(A_0, A_0, 0)$, $(-A_0, A_0, 0)$, $(-A_0, -A_0, 0)$, $(A_0, -A_0, 0)$ であり, Fig. 3.1 に示した q_{xy} 型の磁気四極子と同じ配置となっている。このように, 結晶の対称性に基づいた磁化計算から z 方向の磁場によって q_{xy} 型磁気四極子が誘起されることが示され, $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ における二次の ME 効果が磁場誘起磁気四極子による ME 効果に由来していることが支持された。

以上で示したような $H // [001]$ の磁場中で q_{xy} 型の磁気四極子が磁場誘起される場合, これにさらに電場 E を印加することで, Fig. 3.1 に示したように電場方向に依存した方向に電場誘起磁化 M が発生する。この電場誘起磁化の異方性を実験的に観測することで, $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ における磁場誘起磁気四極子の存在を検証し, $\bar{4}3m$ 点群における二次の ME 効果が q_{xy} 型の磁場誘起磁気四極子によって誘起されていることを示すことができると考えられる。

3.1.2 研究目的

二次の ME 効果は、磁気秩序相のみで発現する磁気強誘電と比較して、広い温度範囲の常磁性相で安定に発現するという大きなメリットを持つことから、電気磁気材料への応用が期待できる。これまでに報告された種々の物質における二次の ME 効果は、各々でその起源が調べられ、微視的機構が明らかにされている。その一方で、二次の ME 効果の現象論的な理解はいまだ得られておらず、その解明が基礎物理の観点から望まれる。結晶点群 $\bar{4}3m$ の $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ で実現した二次の ME 効果に関して、その自由エネルギーから考えられる磁場誘起電気分極 \mathbf{P} と電場誘起磁化 \mathbf{M} に着目すると、 z 方向の磁場中では xy 面内の \mathbf{P} と \mathbf{M} がそれぞれ、面内にさらに印加した磁場 \mathbf{H} と電場 \mathbf{E} に比例する形で得られ、 \mathbf{H} , \mathbf{E} と \mathbf{P} , \mathbf{M} を結ぶ係数テンソルは非対角かつ対称な成分を持つ。奇パリティな磁気多極子による線形 ME 効果を示す q_{xy} 型の磁気四極子がこれと同様な非対角かつ対称な ME テンソルを持つ。このため、 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ における二次の ME 効果は z 方向の磁場中で磁場と垂直な xy 面内に q_{xy} 型の磁気四極子が磁場誘起され、これによる ME 効果が起源となって生じると考えられる。このような磁場誘起磁気四極子が起こるには、 z 方向の磁場を印加した時に、 xy 面内を向いた横磁化が発生する必要がある。これに関して、結晶の対称性を反映した磁化計算から、三回対称な分子の C_3 軸を主軸とした、一軸異方性を持つ帯磁率テンソルを考えることによって z 方向の磁場中で xy 面内の横磁化が誘起されることが示された。また、その横磁化の成分を、結晶中で互いの C_3 軸が四回回反な関係で移り変わる 4 分子すべてについて考えることで、 q_{xy} 型の磁気四極子と同じスピン配置となることも示された。このように、結晶の対称性の観点から磁場誘起磁気四極子の発現は可能であると考えられる。 q_{xy} 型の磁気四極子による電場誘起磁化 \mathbf{M} は、その非対角かつ対称な ME テンソルによって、電場が $\mathbf{E} \parallel [100]$, $\mathbf{E} \parallel [110]$ のときにそれぞれ $\mathbf{E} \perp \mathbf{M}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{M}$ の関係になる。本研究では、この電場誘起磁化の異方性を z 方向の磁場中で観測することによって、 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の二次の ME 効果が磁場誘起磁気四極子に起因していることを実験的に実証する。また、磁場誘起電気分極を説明した動的 JT 歪の磁場配向を取り入れたモデルによって磁場中電場誘起磁化を計算し、その微視的な振る舞いを明らかにする。

3.2 実験方法

[Mn^{III}(taa)]単結晶は第2章での磁場誘起電気分極の観測と同様に、大阪大学大学院の中野元裕教授から提供された試料を用いている。 z 方向の磁場によって誘起される q_{xy} 型の磁気四極子によって(3-3)式に従って電場誘起磁化が発生する場合、磁場 $\mathbf{H} \parallel [001]$ 、電場 $\mathbf{E} \parallel [100]$ を加えると Fig. 3.5 (a)のように両者に直交した方向に電場誘起磁化 M_y が現れる。また、電場が $\mathbf{E} \parallel [110]$ の場合には、Fig. 3.5 (b)のように磁場に垂直で電場に平行な向きに現れる。

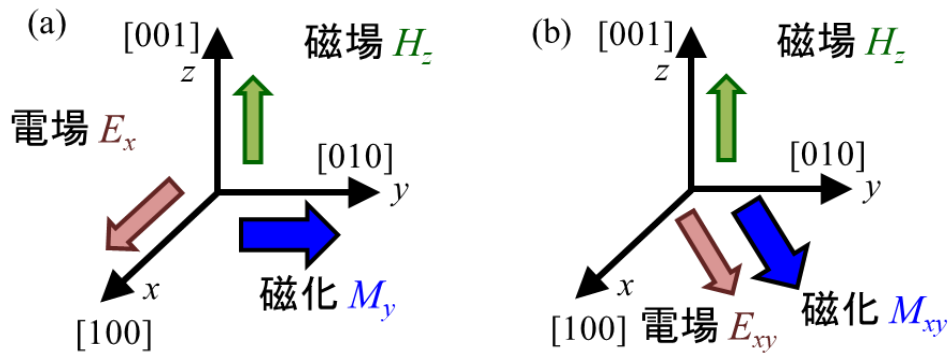


Figure 3.5. [Mn^{III}(taa)]の二次の ME 効果で考えられる、(a) $\mathbf{H} \parallel [001]$, $\mathbf{E} \parallel [100]$ の場合と (b) $\mathbf{H} \parallel [001]$, $\mathbf{E} \parallel [110]$ の場合の磁場と電場、および電場誘起磁化の向きの関係。(a) 電場誘起磁化は磁場と電場両方に直交した向きに現れる。(b) 電場誘起磁化は磁場に垂直、電場に平行な向きに現れる。

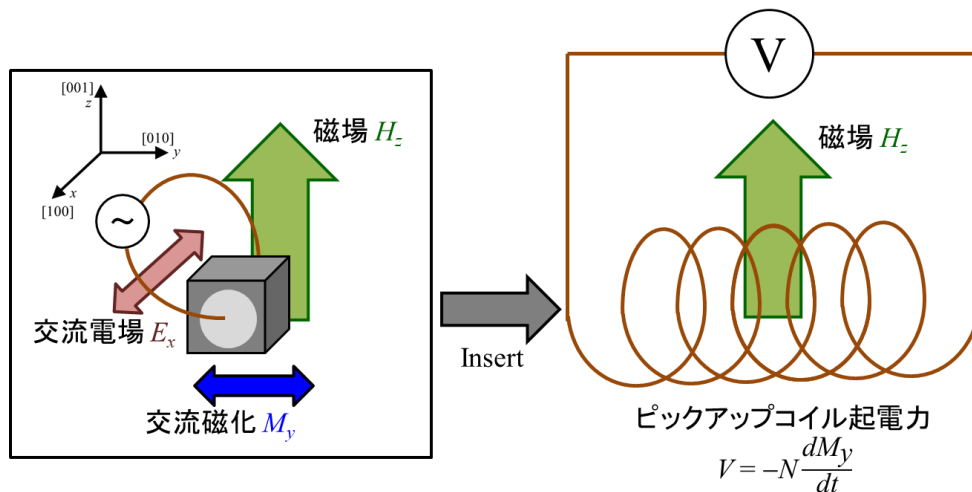


Figure 3.6. 磁場と電場に直交する磁化を測定するためのセットアップ。 $\mathbf{H} \parallel [001]$ の下で $\mathbf{E} \parallel [100]$ の交流電場を印加することで $\mathbf{M} \parallel [010]$ の交流磁化が誘起される。交流磁化の方向を向いたピックアップコイルに試料を挿入することで、コイルに誘導起電力が起こる。

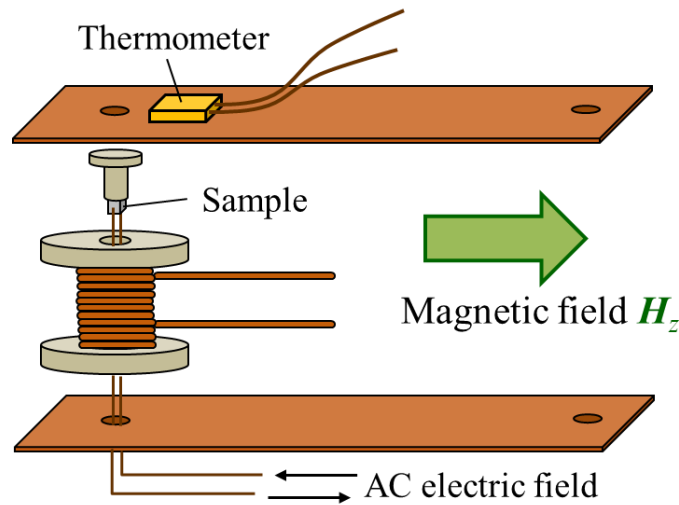


Figure 3.7. 磁場と交流電場に直交した交流磁化を測定するための測定セルの概要図。磁場と垂直な向きにピックアップコイルを取り付け、コイル内の試料に磁場と直交した交流電場を印加する。

行な磁化 M_{xy} が現れる。Fig. 3.5 (a) のような二つの直交した外場によって誘起される磁化を測定するため、Fig. 3.6 のようなピックアップコイルを用いた測定系を立ち上げた。 $H // [001]$ の下で $E // [100]$ の交流電場を印加することで $M // [010]$ の交流磁化が誘起される。この試料を交流磁化の方向を向いたピックアップコイルに挿入することで、コイルに誘導起電力が発生し、このコイル起電力から磁化の大きさを見積もる。巻き数 N のソレノイドコイル中で磁束 ϕ_m が時間変化するとき、コイルには次の(3-12)式に示す誘導起電力 V_{coil} が発生する。

$$V_{coil} = N \frac{d\phi_m}{dt} \quad (3-12)$$

このため、交流磁化 M を示す試料をピックアップコイルの中に挿入することで、 M_y が生じる磁束 ϕ_m の時間変化によりピックアップコイルに交流起電力 V_{coil} が誘起される。このようなセットアップで磁化測定を行うため、Fig. 3.7 に示すような測定セルを作製した。交流電場を印加するための電極として、銀ペースト(Du Pont 社製, 4922N)を試料に塗布した。Fig. 3.5 (a), (b) に示した異方性を持つ電場誘起磁化を測定するため、電極方向は $[100]$ および $[110]$ 方向とした。円柱を凸型に加工した試料ステージに電極を塗布した試料を取り付け、ピックアップコイルの中に挿入する。ピックアップコイルの向きは磁場と垂直になるような向きでセットする。ピックアップコイルは PEEK 材を切削加工して作製したボビンに巻き線機(田邊製作所製, TM50 C)で銅線を巻いている。ボビンとコイルの概要を Fig. 3.8 に示す。

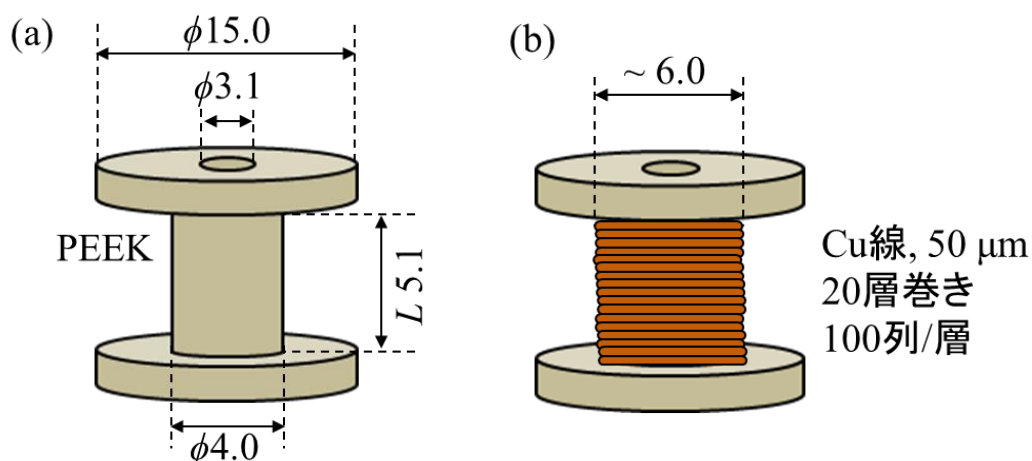


Figure 3.8. 作製したピックアップコイルの概要図。(a) ボビン。PEEK 樹脂で作製した。(b) 細銅線をボビンに 2000 回巻いたコイル。銅線の径は $50\ \mu\text{m}$ であり、100 列の層を 20 層重ねる。

試料空間は直径 $3.1\ \text{mm}$ 、コイル芯径、芯長はそれぞれ $4.0\ \text{mm}$ 、 $5.1\ \text{mm}$ であり、直径 $50\ \mu\text{m}$ の銅線を巻く。 $50\ \mu\text{m}$ の線を 100 列で $5.0\ \text{mm}$ の距離巻き、これを 20 層繰り返すことで、巻き数 $N = 2000$ 回、内径 $4.0\ \text{mm}$ 、外径 $6.0\ \text{mm}$ のコイルとなる。試料ステージは直径 $3.0\ \text{mm}$ であり、L 字型の治具に乗せた試料を取り付ける (Fig. 3.9 (a), (c))。試料ステージおよび L 字治具はともに PEEK 材で作製している。L 字治具への試料の取り付けは、溶剤で粘度調整をしていない、濃い原液のままのワニス (仁木工芸株式会社製, GE 7031) を用いた。Fig. 3.9 (b) のように L 字型治具の面に対して電場 \mathbf{E} が直交するように試料を配置した。電場と垂直および平行に誘起される磁化を測定するため、L 字型治具の向きを変えることで電場と電場誘起磁化 \mathbf{M} の関係 $\mathbf{E} \perp \mathbf{M}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{M}$ を入れ替えた。Fig. 3.9 (d), (e) にそれぞれ $\mathbf{E} \perp \mathbf{M}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{M}$ の場合の試料の様子を示す。このようなセットアップの測定セルを超伝導マグネットに挿入する (Fig. 3.10 (a))。Fig. 3.10 (b) に測定の回路図を示す。ファンクションジェネレータ (NF ELECTRONIC INSTRUMENTS 製, 1930A) から発信される正弦波電圧を昇圧アンプ (Matsuda 製, HJOPS-2B10) によって 200 倍に増幅した交流電場を試料に印加する。交流電場によって試料に発生する交流磁化から、ピックアップコイルに交流起電力が誘起され、このコイル信号をプリアンプ (NF ELECTRONIC INSTRUMENTS 製, 5325 Isolation Amplifier) で 1000 倍増幅したのちロックインアンプ (Stanford Research Systems 製, SR830) で検出する。

測定は温度範囲を $44\text{--}70\ \text{K}$ とし、磁場 \mathbf{H} は常に $\mathbf{H} \parallel [001]$ とした。 $\mathbf{E} \parallel [100]$ および $[110]$ の電場の下で、それぞれ \mathbf{E} と磁化 \mathbf{M} が垂直または平行な、合計 4 通りの測定を行った。磁場は $0\text{--}15\ \text{T}$ とし、ファンクションジェネレータからは $1\ \text{kHz}$ 、振幅 $0\text{--}1\ \text{V}$ の正弦波

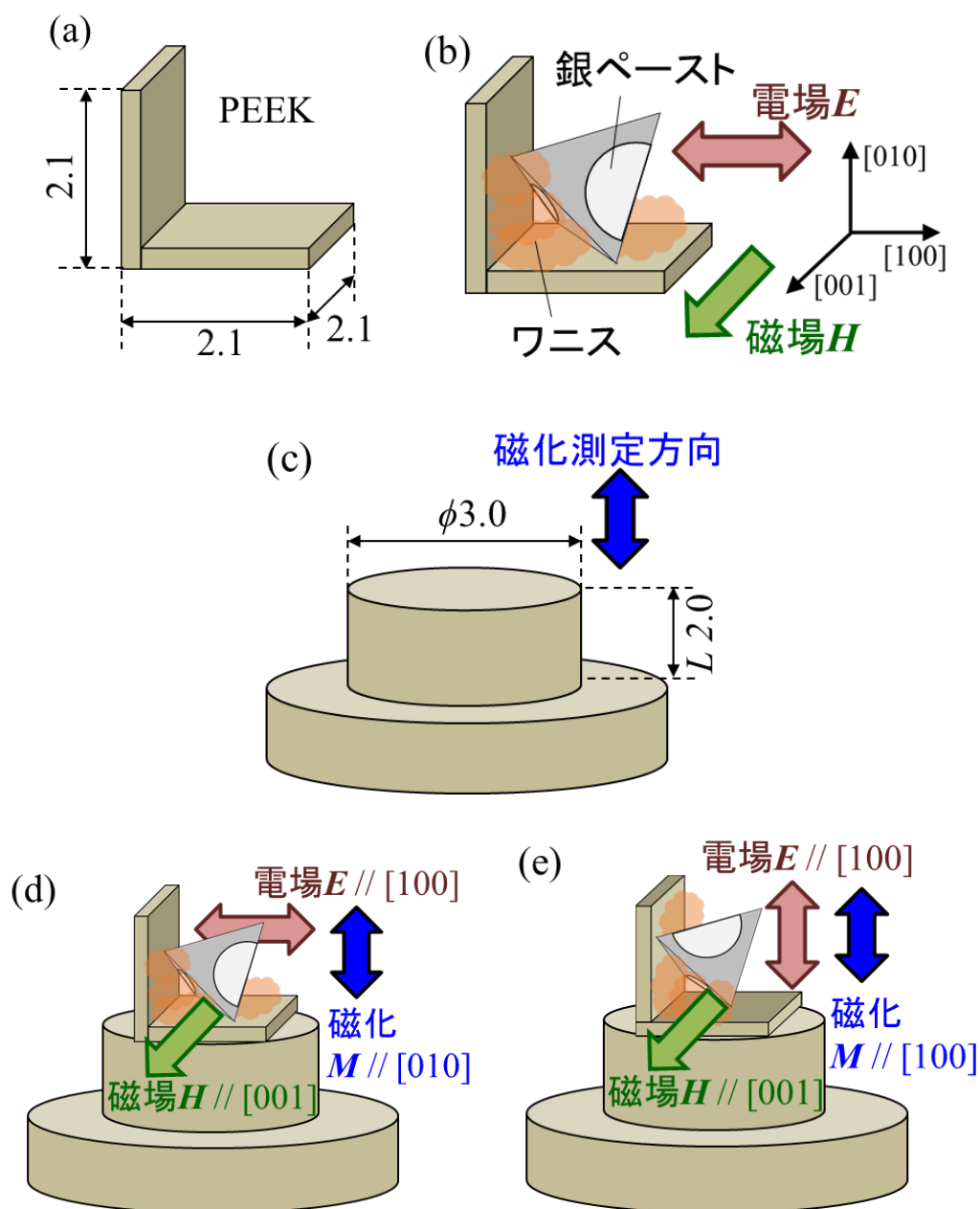


Figure 3.9. コイルに挿入する試料のセットアップ。(a) 試料を直接乗せる L 字型の台座。PEEK 樹脂で作製した。(b) 試料を取り付けたときの模式図。電場を印加する方向に銀ペーストが塗布された試料をワニスで固定する。磁場は常に台座の横方向に印加される。(c) L 字台座を取り付けてコイルに挿入するための柱状ステージ。(d), (e) ステージに試料付きの L 字台座を取り付けた様子。L 字台座を磁場方向を軸に回転することで、磁化測定方向に対して電場を垂直、平行に設定し、電場と磁化の向きを垂直、平行で切り替える。

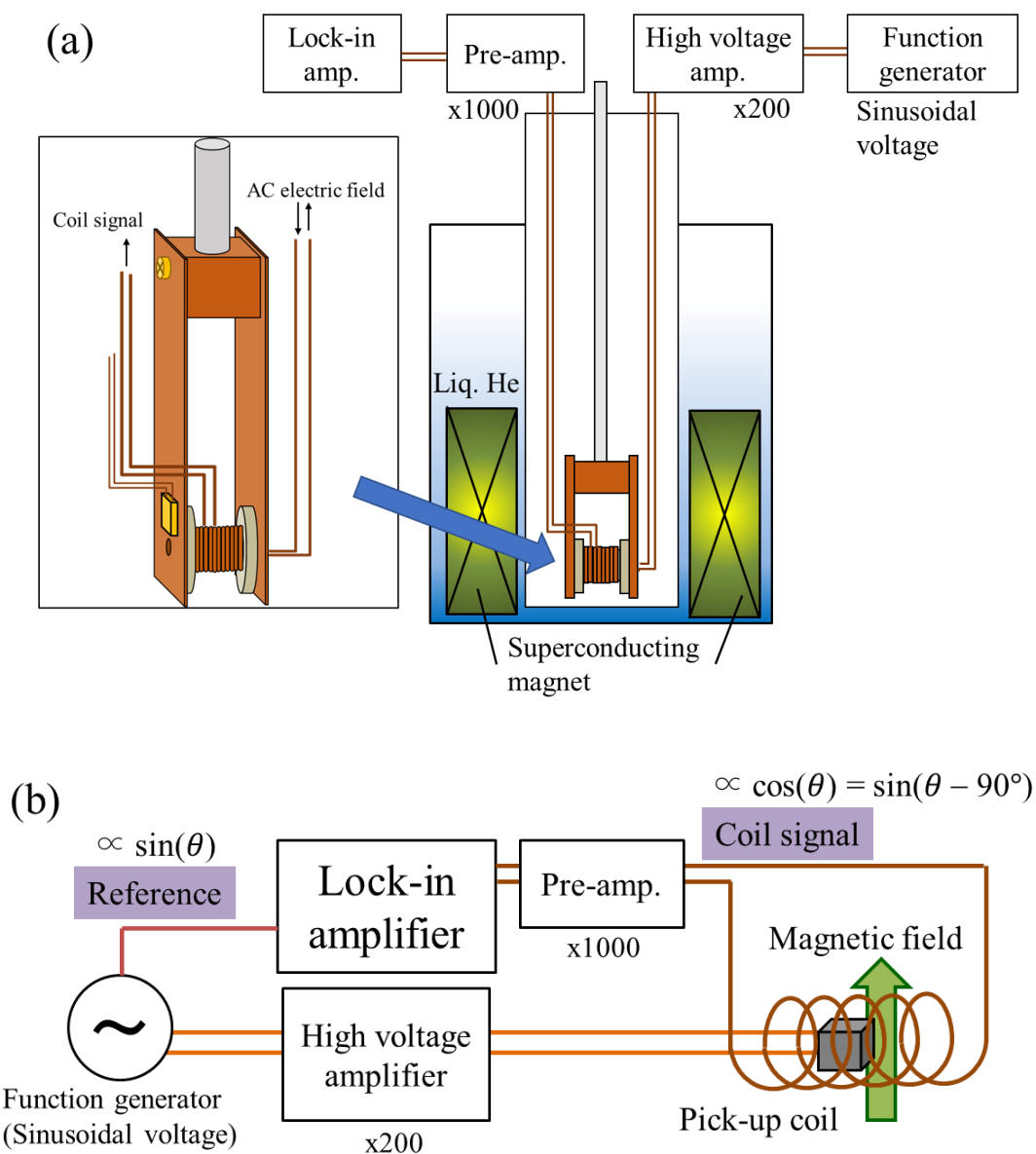


Figure 3.10. 測定系の概略図。(a) 測定セルを、コイルと磁場が直交するように超伝導マグネットに挿入する。(b) 測定系のブロック図。ファンクションジェネレータから交流電場を出力し、200倍の高圧アンプで昇圧してコイル内の試料に印加する。交流電場による交流磁化によりコイルに誘導起電力が生じ、これをプリアンプで1000倍に増幅してロックインアンプで検出する。

電圧を発信する。試料に塗布した電極間距離は第2章の場合と同じくキャパシタンスブリッジ(AndeenHagerling, 2700A)を用いた誘電率測定から求めた。Fig. 3.11 に電極方向[100]の試料の静電容量の温度依存性を示す。電極面積 S と距離 d をレーザー顕微鏡(KEYENCE, VK-8500)で観測し、それぞれ $S = 0.488 \text{ mm}^2$, $d = 0.57 \sim 0.72 \text{ mm}$, であった。 $d = \sim 0.7 \text{ mm}$ としたとき先行研究における誘電率の温度依存性を再現するため、電極間距離は 0.7 mm と決定した。また、電極が[110]方向の試料についてもほぼ同じ形状、大きさ、電極であったため、 $d = 0.7 \text{ mm}$ を用いた。この電極間距離 d を用いて、昇圧アンプを介して印加される交流電場の振幅は $1 \text{ V} \times 200 / 0.0007 = 286 \text{ kV/m}$ と見積もられる。測定は東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターの 15 T 超伝導マグネット(15T-SM)および 18 T 超伝導マグネット(18T-SM), 25 T 無冷媒超伝導マグネット(25T-CSM)を用いて行った。Fig. 3.12 (a)–(c)にそれぞれ $E // [100]$, $M // [010]$ ($E \perp M$)と $E // [110]$, $M // [\bar{1}10]$ ($E // M$), $E // [100]$, $M // [010]$ ($E \perp M$)で磁場反転した場合の 50 K におけるコイル起電力の磁場依存性を示す。mV オーダーで表示されているが、これらの値はプリアンプによって 1000 倍された値なので、実際にピックアップコイルに発生する電圧は μV オーダーである。ロックインアンプは参照信号と同位相の X 成分と位相が 90° ずれた Y 成分を測定している。印加されている交流電圧 $V_f \propto \sin(\omega t)$ により生じる電場誘起磁化の磁束 ϕ_m はこれと同位相である。この磁束の時間変化によるコイル起電力 V_{coil} は(3-12)式から $V_{\text{coil}} = d\phi_m/dt \propto \cos(\omega t) = \sin(\omega t - \pi/2)$ なので、電場誘起磁化による起電力は参照信号である V_f と位相が 90° ずれた成分として現れる。このため、 Y 成分のコイル起電力を電場誘起磁化による信号とした。電場誘起磁化を示す Y 成分のコイル起電力を単位換算し、Mn イオン 1 個当たりの電場誘起磁化(μ_B/ion)を求めることを試みた。

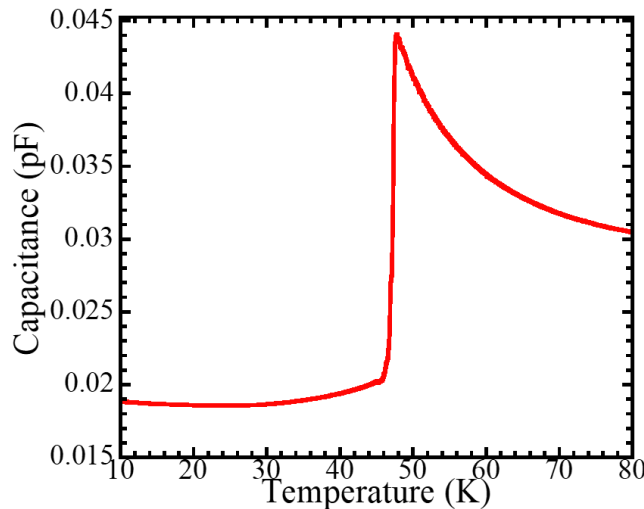


Figure 3.11. $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の静電容量の生データ。 $E // [100]$, 1 kHz , 1 V 。2.2 節と同様にレーザー顕微鏡で見積もられる電極面積 S , 電極間距離 d はそれぞれ $S = 0.488 \text{ mm}^2$, $d = 0.57 \sim 0.72 \text{ mm}$ である。

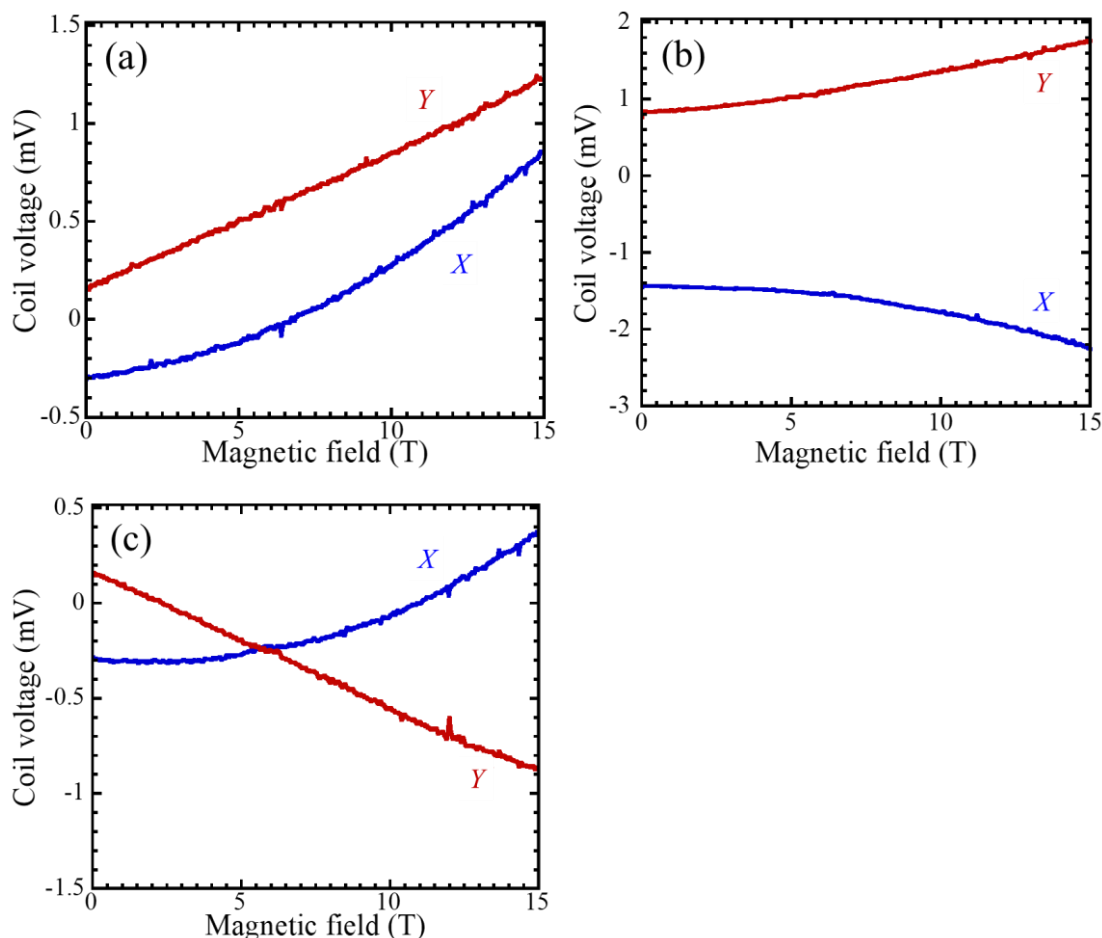


Figure 3.12. 交流の電場誘起磁化により 50 K で誘起されるコイル起電力の磁場依存性。(a) $E // [100], M // [010]$ の場合。(b) $E // [110], M // [\bar{1}10]$ の場合。(c) $E // [100], M // [010]$ で磁場反転した場合。X 成分と Y 成分はそれぞれ交流電場と同位相, 90° 位相がずれた成分を示す。正弦波 $\sin(\omega t)$ の交流電場と電場誘起磁化は同位相であり, コイル起電力はその微分形で $\cos(\omega t) \propto \sin(\omega t - \pi/2)$ なので, 交流電場と 90° 位相がずれた Y 成分として観測される。

試料のコイル起電力 V_{coil} は(3-12)式のように磁束 ϕ_m の時間変化で与えられ, 磁束を誘起する交流電圧 V_f は周波数 f の正弦波 $\sin(2\pi ft)$ で変化するため, 巻き数 N を用いて以下の(3-13)式のように ϕ_m を求める。

$$\phi_m = V_{\text{coil}}/2\pi fN \quad (3-13)$$

ここで得られる ϕ_m の単位は磁束 Wb である。SI(K), MKSA 単位系で考えて, 次の(3-14),

(3-15)式によって単位は順に、体積磁化 M_{vol} (Wb/m^2), $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の単位胞が持つ磁気モーメント m ($\text{Wb}\cdot\text{m}$)となる。 V は単位胞の体積である。ここで、試料面積 S を用いるが、これは、 $\mathbf{E} \parallel [100]$, $[110]$ のそれぞれの場合に磁化が現れる方向 $[010]$, $[110]$ から観た試料像の面積を用いる。測定に用いた試料は一辺 $\sim 1.1 \text{ mm}$ の正四面体状であり、その梁に垂直な $[100]$ から観た場合の像は、一辺 0.78 mm の正方形となる。 $[110]$ から観た場合の像は、底辺 1.1 mm , 高さ 0.78 mm の二等辺三角形となる。それぞれの面積は $S = 0.6 \times 10^{-7}$, $0.43 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ となる。また、単位胞の体積 $V = 8.377 \times 10^{-27} \text{ m}^3$ を用いることで単位胞の示す磁気モーメント m となる。

$$M_{\text{vol}} = \phi_{\text{m}}/S \quad (3-14) \quad m = M_{\text{vol}}V \quad (3-15)$$

単位胞の示す磁気モーメント m を、単位胞中の分子数 16, 磁気定数 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$, ボーア磁子量 $\mu_{\text{B}} = 9.274 \times 10^{-24}$ を用いて $m/16\mu_0\mu_{\text{B}}$ とすることで、Mn イオン 1 個当たりの磁化 ($\mu_{\text{B}}/\text{ion}$)が得られる。

しかし、上述の様に算出した磁化の絶対値は磁場誘起電気分極から見積もられた二次の ME 感受率に電場と磁場をかけて得られる磁化の大きさとは大きく異なった。このため、ME 感受率が既知の物質を用いたピックアップコイルの校正を行った。最初に $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の電場誘起磁化を測定したピックアップコイル#1は校正の前に断線してしまっただため、新たに形状と巻き数が同じピックアップコイル#2を作製し校正した。コイル#1で測定したときと同じ $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ 試料をコイル#2で測定し、同じ大きさの磁化を測定しているとして#1での測定結果を校正した。コイル#2の校正には、線形 ME 感受率が既に明らかになっている MnTiO_3 を用いた。 MnTiO_3 は結晶が六方晶空間群 $R\bar{3}$ に属し、 $T_{\text{N}} \sim 64 \text{ K}$ より低温の反強磁性秩序相で ME 効果を示す。 $[100]$ 方向とそれに等価な方向、および $[001]$ 方向に電場、磁場を印加するとそれぞれに平行に磁化、電気分極が誘起される。このときの ME 感受率の大きさは 55 K においてそれぞれ $a_{\perp} = 0.1 \text{ ps}/\text{m}$, $a_{\parallel} = 3.2 \text{ ps}/\text{m}$ と報告されている [3-2]。測定には $1.5 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ の大きさの単結晶を用いた。 $[001]$ もしくは $[100]$ 方向に垂直な面が広い面であり、この面に銀ペーストを電極として塗布して $400 \text{ kV}/\text{m}$ の電場を印加した。電場に平行な磁化を測定し、このときのコイル起電力と誘起される磁化の大きさからコイル起電力と磁化の換算定数を求める。電場と磁化が平行であるため、 $[100]$ とこれに等価な軸方向に関する ME 感受率 a_{\perp} もしくは $[001]$ 方向に関する ME 感受率 a_{\parallel} のどちらかによる ME 効果が観測される。Fig. 3.13 (a), (b)にそれぞれ電場に平行な磁化によりピックアップコイルに誘起されるコイル起電力と過去に測定された磁場誘起電気分極の温度依存性を示す。 $T_{\text{N}} \sim 64 \text{ K}$ より低温でコイル起電力が誘起されており、その大きさは低温になるにしたがって大きくなっている。Fig. 3.13 (b)に示した磁場誘起電気分極 \mathbf{P} のうち、磁場に平行な \mathbf{P} は、 $\mathbf{P} \parallel \mathbf{H} \parallel [001]$ の場合 T_{N} で急激に \mathbf{P} が大きくなり、 53 K で最大を迎えたのち低温に向かって減少していく。

[−120]は[100]方向と等価な方向であり、この場合は T_N より低温で P が誘起され、低温に向かっ P が大きくなっていく。これらの比較から、今回測定されたのは[100]方向に関する電場誘起磁化であると考えた。55 Kの[100]方向に関するME感受率 $a_{\perp} = 0.1$ ps/mと印加電場 $E = 400$ kV/mを用いて、単位体積あたりの電場誘起磁化の大きさは $M_{\text{vol}} = a_{\perp}E = 4 \times 10^{-8}$ (Wb/m²)と見積もられる。これに試料体積をかけることで試料の示す電場誘起磁化が $M_{\text{sample}} = M_{\text{vol}} \times 1.5 \times 2.5 \times 0.5 \times 10^{-9} = 7.5 \times 10^{-17}$ (Wb·m)と見積もられ、磁気定数 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$, ボーア磁子量 $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}$ を用いて $M_{\text{sample}}/\mu_0\mu_B$ と単位換算することで、試料の磁化 $M_{\text{sample}} = 6.436 \times 10^{12}$ (μ_B)が得られる。Fig. 3.13 (a)から55 Kにおけるコイル起電力は $V_{\text{coil}} = 0.398$ mVであるので、mVと μ_B の換算定数を $M_{\text{sample}}/V_{\text{coil}} = 1.62 \times 10^{13}$ μ_B/mV と決定した。次に[Mn^{III}(taa)]の50 K, $H \parallel [001]$, $E \parallel [100]$, $E = 286$ kV/mにおける[010]方向の磁化を測定した。このときのコイル起電力の磁場依存性をFig. 3.14に示す。45 Kから47 Kの温度領域で磁場誘起SCO転移に伴う急激な大きさの変化を示している。15 Tで最も大きい磁化を示した46.1 Kに関して、15 Tで1.6 mVのコイル起電力が発生している。コイル起電力と磁化の換算定数から試料の磁化は $M_{\text{sample}} = 1.62 \times 10^{13} \times 1.5 = 2.59 \times 10^{13}$ μ_B と求められる。試料は一辺約1 mmの正四面体であり、その体積 $V_{\text{sample}} = 1.347 \times 10^{-10}$ m³と単位胞の体積 $V = 8.377 \times 10^{-27}$ m³, そして単位胞に含まれる分子数16を用いて、Mnイオン1個当たりの磁化が $M = M_{\text{sample}} \times (V/V_{\text{sample}})/16 = 0.101$ (10^{-3} μ_B/ion)と

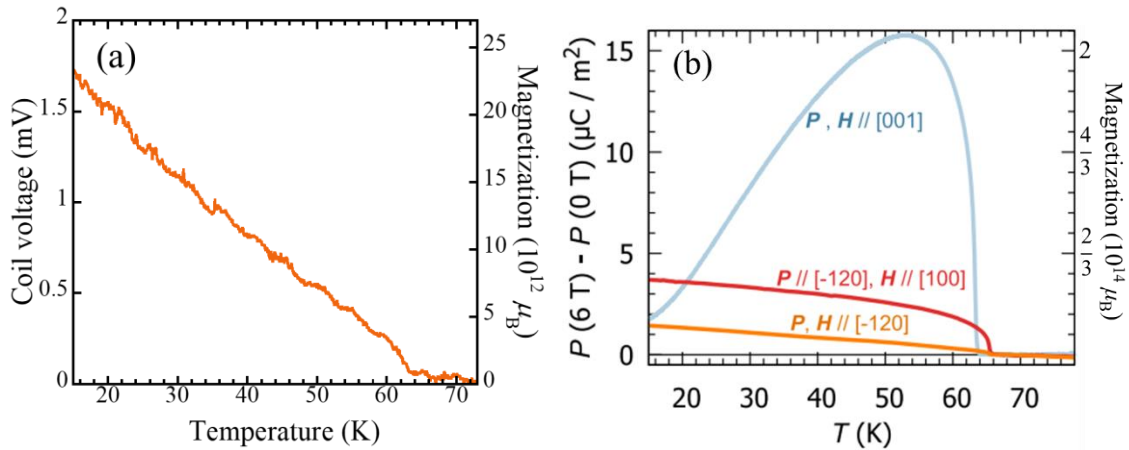


Figure 3.13. (a) [001]もしくは[100]に電場を印加した場合の電場誘起磁化によるコイル起電力の温度依存性。 $T_N \sim 64$ Kより低温でコイル起電力が誘起され、その大きさは低温になるほど大きくなっている。(b) $\mu_0H = 6$ Tにおける $P \parallel H \parallel [001]$ と $P \parallel [-120], H \parallel [001]$,そして $P \parallel H \parallel [-120]$ の場合の磁場誘起電気分極の温度依存性。いずれも T_N より低温で電気分極が現れる。 $P \parallel H \parallel [001]$ の場合, T_N より低温で急激に分極が大きくなり、53 Kの最大値より低温では低温に向かっ P が減少する。 $P \parallel [-120], H \parallel [001]$,そして $P \parallel H \parallel [-120]$ の場合、低温に向かっ P が大きくなっていく。

見積もられる。第2章で示した磁場誘起電気分極から見積もられる46 Kの二次のME感受率 $\beta = 7.21 \times 10^{-19}$ s/Aから、46 K, 15 T, 286 kV/mの場合の単位体積当たりの磁化を計算すると $M_{\text{vol}} = \beta EH = 2.46 \times 10^{-6}$ Wb/m²となる。磁気定数 μ_0 , ボーア磁子量 μ_B , 単位胞の体積 V と単位胞に含まれる分子数16を用いて, Mnイオン1個当たりの磁化は $M = M_{\text{vol}}V/16\mu_0\mu_B = 0.11$ ($10^{-3} \mu_B/\text{ion}$)となり, 測定結果に近い値となる。このことから, MnTiO₃の電場誘起磁化測定から見積もったコイル起電力と磁化の換算定数により磁化がおおよそ正しく校正できていると考えられる。

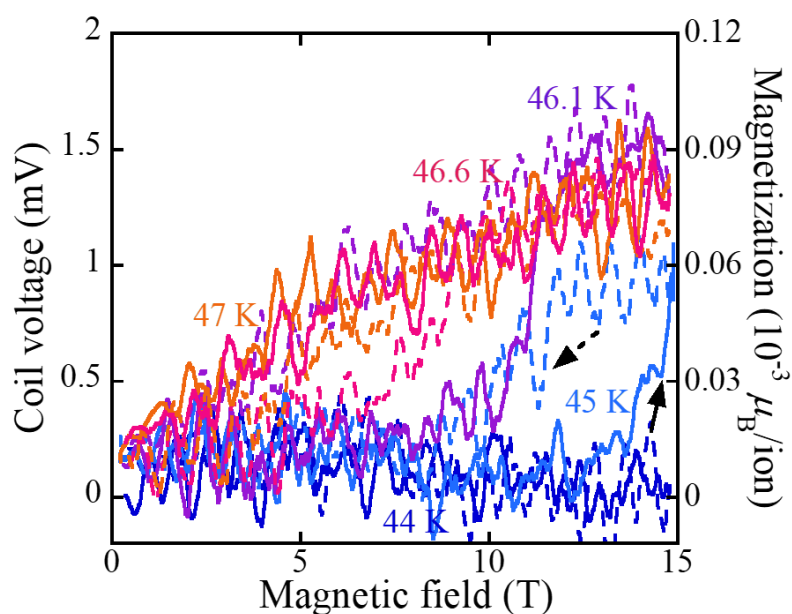


Figure 3.14. $H // [001]$, $E // [100]$, $E = 286$ kV/m, 様々な温度における[010]方向の電場誘起磁化の磁場依存性。45–47 Kでは $S = 1$ のLS状態と $S = 2$ のHS状態間の磁場誘起SCO転移に伴って磁化の大きさが急に変化している。44 KではSCO転移を示さず, LS状態を維持している。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 磁場中電場誘起磁化の磁場依存性および異方性

Fig. 3.15 (a), (b)に磁場 $H // [001]$, 電場 $E // [100]$, $E = 286 \text{ kV/m}$, $T = 44\text{--}70 \text{ K}$ における, E に垂直および平行な電場誘起磁化 $M // [010]$ ($E \perp M$)および $M // [100]$ ($E // M$)の磁場依存性を示す。また, Fig. 3.15 (c), (d)に $H // [001]$, $E // [110]$, $E = 286 \text{ kV/m}$, $T = 44\text{--}50 \text{ K}$ における, E に垂直および平行な $M // [\bar{1}10]$ ($E \perp M$)および $M // [100]$ ($E // M$)の磁場依存性

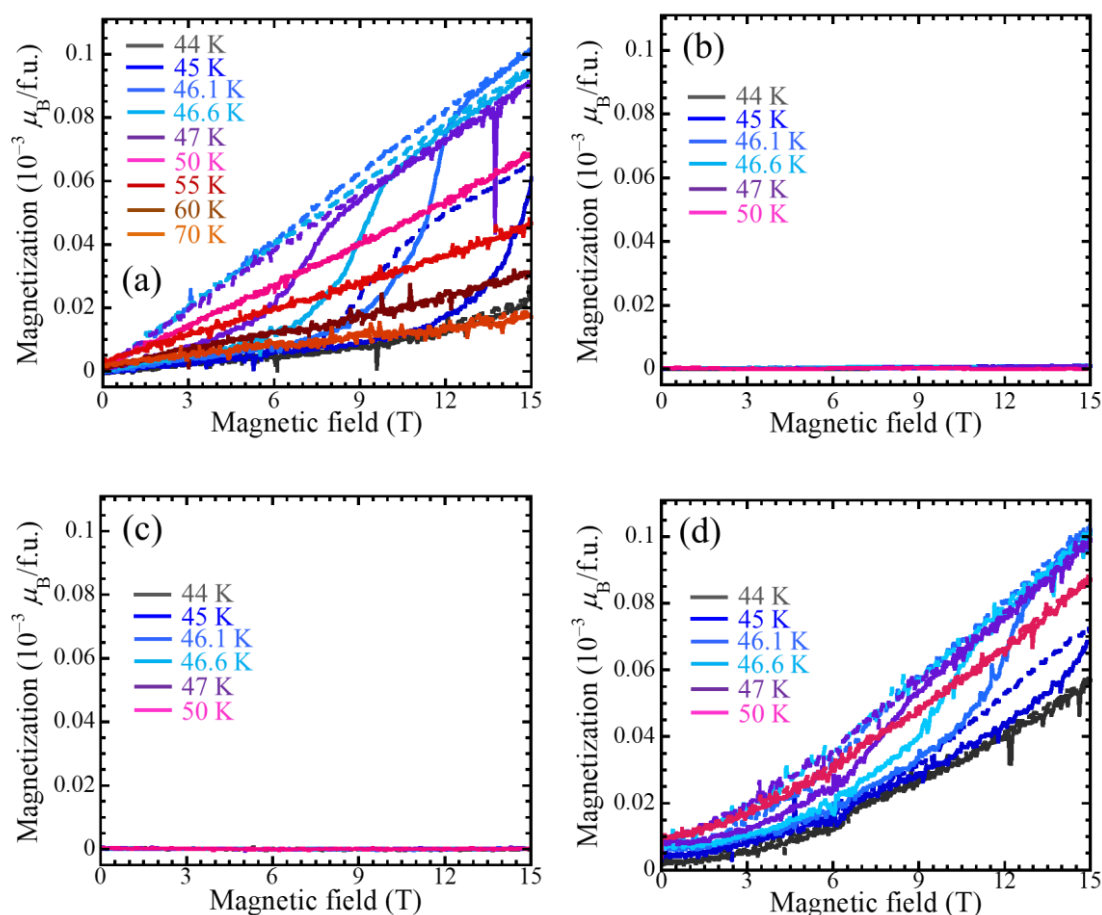


Figure 3.15. $H // [001]$, $E = 286 \text{ kV/m}$, 様々な温度における電場誘起磁化の磁場依存性。(a) $E // [100]$, $M // [010]$ ($E \perp M$). (b) $E // [100]$, $M // [100]$ ($E // M$). (c) $E // [110]$, $M // [\bar{1}10]$ ($E \perp M$). (d) $E // [110]$, $M // [110]$ ($E // M$). $E // [100]$, $[110]$ の場合にそれぞれ E に垂直, 平行な磁化が誘起されている。45–47 Kでは $S = 1$ のLS状態と $S = 2$ のHS状態間の磁場誘起SCO転移に伴って磁化の大きさが急に変化している。50 K以上および44 KではSCO転移を示さず, それぞれHS, LS状態を維持している。HS状態の磁化は低温になるほど大きくなり, LS状態に転移することで小さくなる。 $E // [100]$, $[110]$ それぞれの場合に E に平行, 垂直な磁化は誘起されない。

を示す。 $E // [100]$, $[110]$ それぞれの場合で電場に垂直, 平行な磁化が誘起されており, どちらの場合も磁化は磁場が大きくなるにしたがって大きくなる。45–47 K の温度では $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ における LS 状態($S = 1$)と HS 状態($S = 2$)間の磁場誘起スピントロニクスオーバー(SCO)転移によるヒステリシスを伴った磁化の急激な変化が現れている。一方, 50 K 以上の温度および44 K ではそれぞれ全磁場領域で HS, LS 状態を維持することを反映した振る舞いが観測されている。これらのことから, 観測された磁化は $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の示す電場誘起磁化を示していることがわかる [3-3]。HS 状態の磁化は低温になるほど大きくなり, LS 状態に転移すると小さくなる。また, $E // [100]$, $[110]$ それぞれの場合で電場に平行, 垂直な磁化がほとんど誘起されていないことから, Fig.3.1 に示したような q_{xy} 型の磁気四極子が示す電場誘起磁化の異方性が観測されている。Fig. 3.16 に $E // [100]$, $T = 44\text{--}50$ K において磁場反転したときの, 電場に垂直な $[010]$ 方向の M の磁場依存性を示す。45–47 K の温度で SCO 転移による磁化の急激な変化が示され, $H // [001]$ と $[00\bar{1}]$ の両者で同じ転移磁場を示している。HS 状態の磁化の大きさは低温になるほど大きく, LS 状態への転移に伴い小さくなる。磁場反転に伴って磁化は反転しており, (3-3)式で示した ME 係数 $\alpha = \beta H_z$ が磁場反転により符号反転することと合致している。これらの磁化の異方性, 磁場反転に伴う磁化反転から, 磁場により誘起される磁気四極子から期待される電場誘起磁化の振る舞いが定性的に示され, 磁場誘起による磁気四極子によって $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の二次の ME 効果が生じていることが実験的に示された。

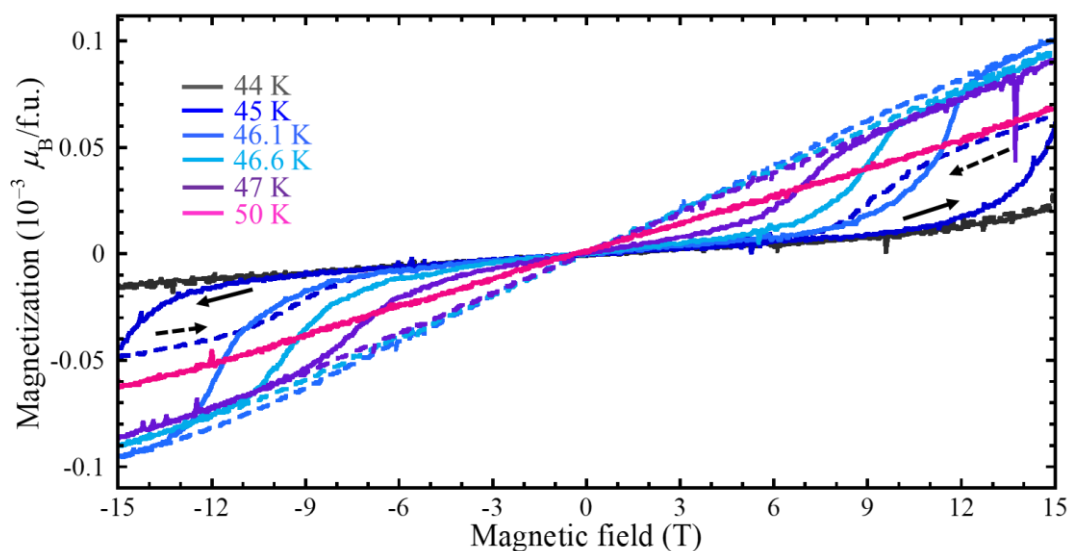


Figure 3.16. $E // [100]$, $E = 286$ kV/m, $T = 44\text{--}50$ K における $H // [001]$, $[00\bar{1}]$ で磁場反転したときの電場に垂直な $M // [010]$ の磁場依存性。45–47 K の温度で SCO 転移による磁化の大きさの急な変化が示され, SCO 磁場は $H // [001]$ と $[00\bar{1}]$ の両者で同じ転移磁場を示している。HS 状態の磁化の大きさは低温になるほど大きく, LS 状態への転移に伴い小さくなる。44 K および 50 K では SCO 転移を示さず, それぞれ LS, HS 状態を維持している。

3.3.2 動的 Jahn-Teller 歪の磁場配向による電場誘起磁化のモデル解析

[Mn^{III}(taa)]における二次の ME 効果は、スピン軌道相互作用を介してスピンと動的 JT 歪が結合し、これにより動的 JT 歪に付随する電気双極子とスピンの結合が起こると考えられ、2.3.3 節では動的 JT 歪の磁場配向を取り入れたモデルによる磁場誘起電気分極の計算において実験結果が定量的に説明された。本章の電場誘起磁化も、動的 JT 歪により増強された二次の ME 効果に由来するものと考えられるため、動的 JT 歪の磁場配向を取り入れたモデルで説明できると考えられる。これを検証するために 2.3.3 節と同じモデルを用いて、動的 JT 歪の磁場配向および磁化を計算した。

2.3.3 節および 3.1.1 節で取り上げた、互いの C₃ 軸が $\bar{4}$ の関係で移り変わる 4 つの分子サイトが正四面体の頂点に配置した結晶モデルを考える。Fig. 3.17 に改めて正四面体モデルを示す。まず、サイト 1 に関する磁化を考える。2.3.3 節で述べたように JT 歪を起こした分子には単イオン型磁気異方性により歪み方向に磁気異方性軸が現れる。伸長ボンドの傾きを反映して異方性軸は結晶主軸から角度 φ 傾く。磁場誘起電気分極の解析から φ は 6.45° と決定されている。分子の三回対称性を反映して 3 つの JT 歪状態の異方性軸の向きは [111] の周りに互いに 120° の角度をなす。3 つの異方性軸と 3 つの歪み状態から発生する電気双極子の、[111] からの俯瞰図を Fig. 3.18 にあらためて示す。3 つの歪み状態を持つ異方性軸と電気双極子を、それぞれ $\mathbf{Z}_{i,1}, \mathbf{p}_{i,1}$ とする。i = I, II, III は 3 つの歪み状態をそれぞれ示す。状態 i におけるスピンハミルトニアンを 2.3.3 節と同様に以下の (3-16) 式であらわす。

$$\mathcal{H}_S = DS_z^2 - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} \quad (3-16)$$

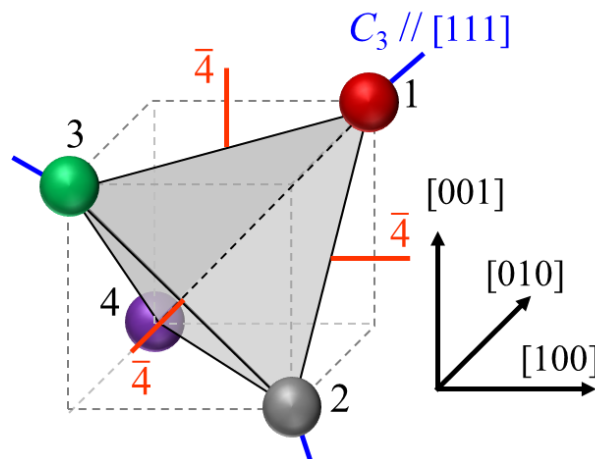


Figure 3.17. [Mn^{III}(taa)]分子の互いの C₃ 軸が $\bar{4}$ の関係で移り変わる 4 つの分子サイトが正四面体の頂点に配置した結晶モデル。サイト 1 の C₃ 軸は [111] に平行であり、各サイトの C₃ 軸は互いに四回回反の関係で移り変わる。

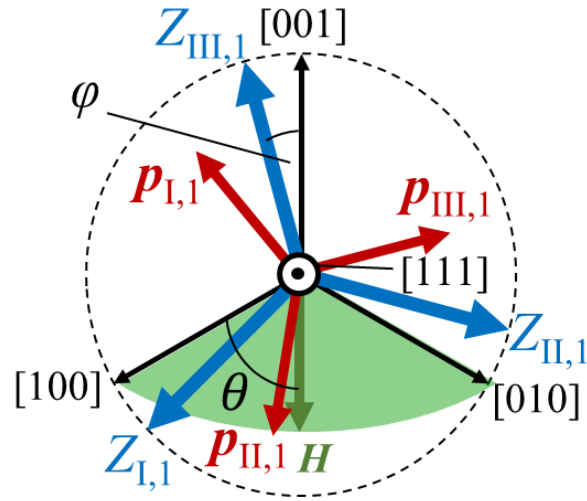


Figure 3.18. 磁気異方性軸および電気双極子の[111]からの俯瞰図。磁気異方性軸は各結晶主軸から[111]周りに $\varphi = \pm 6.45^\circ$ 傾いている。

$S = 2$, $D/k_B = -8.49$ K, $g = 2.0$ である。磁場誘起電気分極の解析では異方性軸の方向にスピンの主軸をとって、主軸から傾いた磁場を考えたが、ここでの電場誘起磁化の計算では、スピンの主軸を結晶主軸の方向にとり、(3-17)式であらわされる磁気異方性テンソルの主軸が角度 φ 傾いたとする。

$$\hat{D} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D \end{pmatrix} \quad (3-17)$$

この \hat{D} を、(2-23)式に示した座標系を[111]軸周りに角度 φ 回転させる Rodrigues の回転行列 $\tilde{R}_n(\varphi)$ で回転した行列を \tilde{D} とする。ここで $\tilde{R}_n(\varphi)$ の ij 成分を R_{ij} と定義する ($1 = x, 2 = y, 3 = z$)。2.3.3 節で述べたように、単位胞中には左巻き分子と右巻き分子が存在するが、 $\varphi = -6.45^\circ$ とすることで右巻き分子に関する変換行列が得られる。

$$\tilde{D} = \tilde{R}_n(\varphi)\hat{D}\tilde{R}_n^{-1}(\varphi) = D \begin{pmatrix} R_{13}^2 & R_{13}R_{23} & R_{13}R_{33} \\ R_{23}R_{13} & R_{23}^2 & R_{23}R_{33} \\ R_{33}R_{13} & R_{33}R_{23} & R_{33}^2 \end{pmatrix} \quad (3-18)$$

従ってスピンハミルトニアンは \tilde{D} を用いて(3-19)式のように書き表せる。 z 方向に磁場を印加した場合を考えるため、 $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ とする。

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{S_z} &= \mathbf{S} \tilde{D} \mathbf{S} - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} \\
 &= D \{ R_{13}^2 S_x^2 + R_{23}^2 S_y^2 + R_{33}^2 S_z^2 \\
 &\quad + R_{13} R_{23} (S_x S_y + S_y S_x) + R_{23} R_{33} (S_y S_z + S_z S_y) + R_{33} R_{13} (S_z S_x + S_x S_z) \} \\
 &\quad - g\mu_B H S_z \quad (3-19)
 \end{aligned}$$

S_x, S_y, S_z は $S=2$ のスピンのため、その行列要素は次の(3-20)式であらわされる。

$$\begin{aligned}
 S_x &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}, \\
 S_y &= \frac{1}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{6} & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{6} & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 0 \end{pmatrix}, \\
 S_z &= \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad (3-20)
 \end{aligned}$$

(3-19)式で示されるスピンハミルトニアン \mathcal{H}_{S_z} は一つの歪み状態に関するスピンハミルトニアンを示しているが、残りの二つの歪状態に関するスピンハミルトニアン \mathcal{H}_{S_x} , \mathcal{H}_{S_y} は R_{ij} に含まれる回転角 φ を順に $\varphi+120^\circ$, $\varphi+240^\circ$ と置き換えることで得られる。(3-18)–(3-20)式から得られるスピンハミルトニアンを対角化し、固有エネルギー $E_{i,1}^m$ と固有ベクトル $|\psi_{i,1}^m\rangle = \sum_{\zeta} C_{\zeta,i,1}^m |\zeta\rangle$ を求める。 $m=1-5$ はスピンハミルトニアンの5つの固有状態であり、 $|\zeta\rangle$ は $S_z=2, 1, 0, -1, -2$ の5つの状態である。係数 $C_{\zeta,i,1}^m$ は一般に複素数となる。分子にあらわれる磁化の期待値 $\langle M_{\alpha,1} \rangle$ ($\alpha = x, y, z$) は、歪み状態 i のスピンの期待値 $\langle S_{\alpha,1}^i \rangle$ の和をとって次の(3-21)式で考えられる。

$$\langle M_{\alpha,1} \rangle = g\mu_B \sum_i \langle S_{\alpha,1}^i \rangle \quad (3-21)$$

スピンの期待値 $\langle S_{\alpha,1}^i \rangle$ は固有ベクトル $|\psi_{i,1}^m\rangle$ と固有エネルギー $E_{i,1}^m$ を用いて求められる。 $|\psi_{i,1}^m\rangle$ 状態のスピンの期待値 $\langle S_{\alpha,1}^i \rangle$ は(3-20)の S_{α} を用いて $\langle \psi_{i,1}^m | S_{\alpha} | \psi_{i,1}^m \rangle$ と求められるので、次

第3章 磁場誘起磁気四極子による常磁性電気磁気効果発現の検証

の(3-22)–(3-24)式であらわされる。この3式では $C_{\zeta,i,1}^m$ を C_{ζ} と略記する。

$$\langle S_{z,1}^{i,m} \rangle = 2|C_2|^2 + 1|C_1|^2 - 1|C_{-1}|^2 - 2|C_{-2}|^2 \quad (3-22)$$

$$\begin{aligned} \langle S_{x,1}^{i,m} \rangle &= C_2 C_1^* + C_1 C_2^* + \frac{\sqrt{6}}{2} C_1 C_0^* + \frac{\sqrt{6}}{2} C_0 C_1^* + \frac{\sqrt{6}}{2} C_0 C_{-1}^* + \frac{\sqrt{6}}{2} C_{-1} C_0^* + C_{-1} C_{-2}^* + C_{-2} C_{-1}^* \\ &= 2\text{Re}[C_2 C_1^* + \frac{\sqrt{6}}{2} C_1 C_0^* + \frac{\sqrt{6}}{2} C_0 C_{-1}^* + C_{-1} C_{-2}^*] \end{aligned} \quad (3-23)$$

$$\begin{aligned} \langle S_{y,1}^{i,m} \rangle &= iC_2 C_1^* - iC_1 C_2^* + i\frac{\sqrt{6}}{2} C_1 C_0^* - i\frac{\sqrt{6}}{2} C_0 C_1^* + i\frac{\sqrt{6}}{2} C_0 C_{-1}^* - i\frac{\sqrt{6}}{2} C_{-1} C_0^* \\ &\quad + iC_{-1} C_{-2}^* - iC_{-2} C_{-1}^* \\ &= -2\text{Im}[C_2 C_1^* + \frac{\sqrt{6}}{2} C_1 C_0^* + \frac{\sqrt{6}}{2} C_0 C_{-1}^* + C_{-1} C_{-2}^*] \end{aligned} \quad (3-24)$$

これらの $\langle S_{\alpha,1}^{i,m} \rangle$ に関して、 $m=1-5$ に関する熱平均をとることで、分子が i 状態歪みを持つ場合のスピンの期待値 $\langle S_{\alpha,1}^i \rangle$ が以下の(3-25)式のように求められる。

$$\langle S_{\alpha,1}^i \rangle = \frac{\sum_{m=1}^5 \langle S_{\alpha,1}^{i,m} \rangle e^{-\frac{\sum_{\rho_{i,1}=0,1} (E_{i,1}^m + J\rho_{i,1} \langle \rho_{i,1} \rangle)}{k_B T}}}{\sum_{i=I,II,III} \sum_{m=1}^5 e^{-\frac{\sum_{\rho_{i,1}=0,1} (E_{i,1}^m + J\rho_{i,1} \langle \rho_{i,1} \rangle)}{k_B T}}} \quad (3-25)$$

歪み分率 $\langle \rho_{i,1} \rangle$ には強弾性相互作用を取り入れた(2-29)式の自己無撞着方程式により得られる値を代入する。(3-25)式で得られる歪み状態 i に関するスピンの期待値 $\langle S_{\alpha,1}^i \rangle$ と(3-21)式により、サイト1の分子の磁化 $\langle M_{\alpha,1} \rangle$ が求められる。Fig. 3.19 (a), (b)に50 K, $\mathbf{H} // [001]$ におけるサイト1の左巻き分子と右巻き分子が示す磁化の磁場依存性を示す。左巻き分子と右巻き分子は(110)面に関して鏡映対称の関係にある。ここで、[001]方向に磁場が印加されると両分子は互いに鏡映+時間反転、すなわち m' で移り変わる。したがって、それぞれが示す磁化の方向も m' の関係を持つ。図のスケールでは互いに完全に打ち消しあうように見えるが、 $\langle M_{x,1} \rangle$, $\langle M_{y,1} \rangle$ にわずかな大きさの差がある事から有限な磁化が

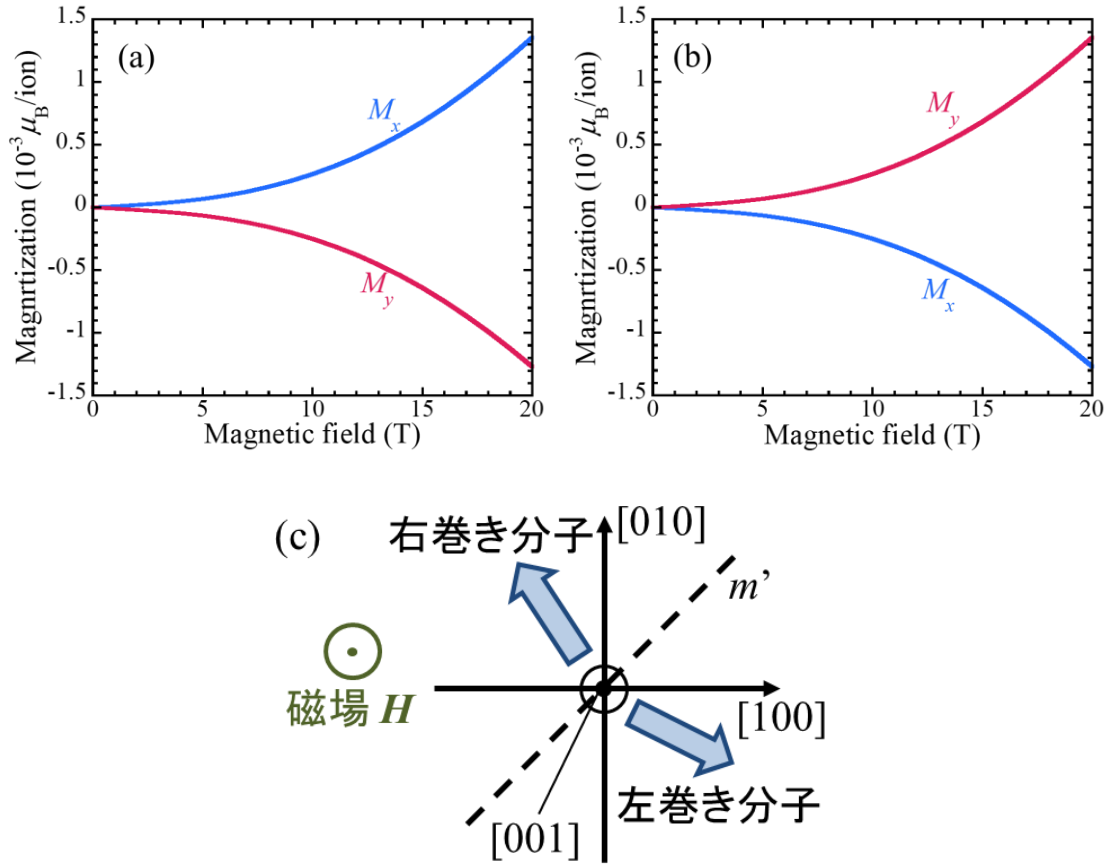


Figure 3.19. 50 K, $H // [001]$ におけるサイト1の (a) 左巻き分子と (b) 右巻き分子が示す横磁化の磁場依存性。磁化は高磁場になるにしたがって大きくなる。(c) 左巻き, 右巻き分子の磁化を[001]から俯瞰した図。それぞれが示す磁化は(110)面に関して互いに m' の関係になっている。

残る。例えば 20 T における左巻き, 右巻き分子の横磁化成分($\langle M_{x,1} \rangle$, $\langle M_{y,1} \rangle$)は $[10^{-3} \mu_B/\text{ion}]$ の単位でそれぞれ, (1.3556, -1.2696), (-1.2696, 1.3556)であるため, サイト1の分子は(0.08595, 0.08595)の大きさを持ち[110]へ向く磁化を示す。また, 異方性軸の向きを x 軸に沿って2回回転することでサイト2の異方性軸が得られる。さらにサイト1と2の異方性軸をそれぞれ z 軸に沿って2回回転することで, サイト3と4の異方性軸が得られる。これらの異方性軸を用いると, サイト2-4のスピンハミルトニアン \mathcal{H}_{S_z} が求められる。サイト1の場合と同様に, 各サイトの \mathcal{H}_{S_z} を対角化することで固有エネルギー $E_{i,n}^m$ と固有ベクトル $|\psi_{i,n}^m\rangle = \sum_{\zeta} C_{\zeta,i,n}^m |\zeta\rangle$ が求まる。これらを用いて, サイト $n=2-4$ の $|\psi_{i,n}^m\rangle$ 状態におけるスピンの期待値 $\langle S_{\alpha,n}^{i,m} \rangle = \langle \psi_{i,n}^m | S_{\alpha} | \psi_{i,n}^m \rangle$ を求め, 各サイトが示す磁化 $\langle M_{\alpha,n} \rangle$ を

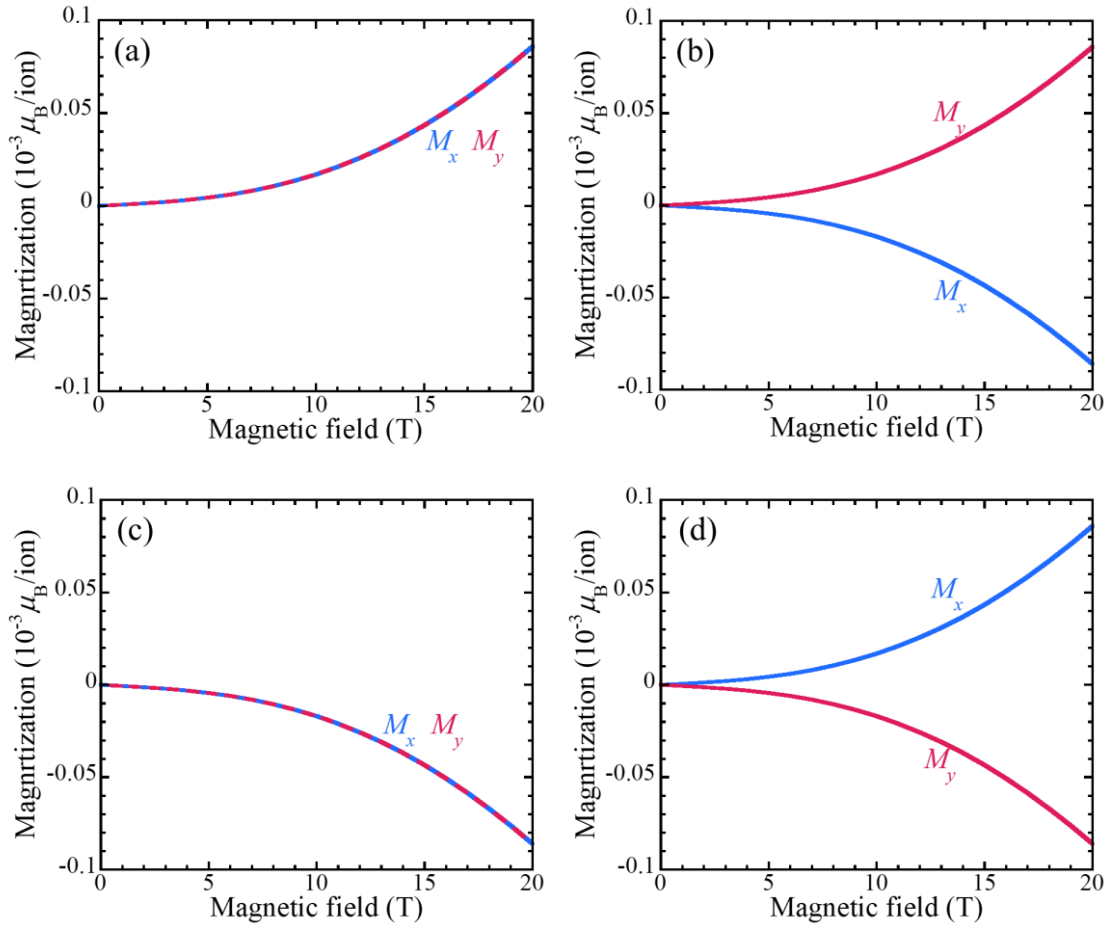


Figure 3.20. 50 K, $\mathbf{H} // [001]$ のサイト $n = 1-4$ の横磁化の磁場依存性。(a) サイト1。(b) サイト2。(c) サイト3。(d) サイト4。磁化の大きさは高磁場になるほど大きくなる。

求める。Fig. 3.20 (a)–(d)に 50 K, $\mathbf{H} // [001]$ における、サイト $n = 1-4$ の横磁化 $\langle M_{x,n} \rangle$, $\langle M_{y,n} \rangle$ の磁場依存性を示す。左巻きと右巻き分子の磁化を足し合わせて2で除算することで分子一つあたりの磁化 [$10^{-3} \mu_B/\text{f.u.}$]としている。いずれの場合でも、横磁化 $\langle M_{x,n} \rangle$, $\langle M_{y,n} \rangle$ は高磁場になるにしたがって大きくなる。サイト1から順に、 $\langle M_{x,n} \rangle$, $\langle M_{y,n} \rangle$ の符号は[+, +], [-, +], [-, -], [+,-]となっている。Fig. 3.21に正四面体の各サイトの磁化を[001]方向から俯瞰した図を示す。[110]または $[\bar{1}10]$ に沿って、サイト1から順に、外向きと内向きが互い違いになっており、Fig. 3.4に示したような q_{xy} 型の磁気四極子構造を持つことがわかる。

次に、電場の効果を取り入れた場合の四極子構造の変化について考える。電場を印加した場合の歪み分率 $\langle \rho_{i,1} \rangle$ は、2.3.3節で求めた i 状態分子の電気双極子 $\mathbf{p}_{i,1}$ と電場 \mathbf{E} の相互作用によるエネルギー $-\mathbf{p}_{i,1} \cdot \mathbf{E}$ をさらに考慮することによって次の(3-26)式から求められる。

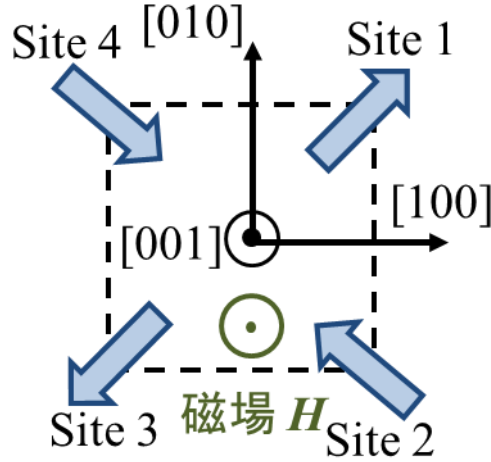


Figure 3.21. 単位胞における各サイトの磁化を[001]から俯瞰した図。サイト1から順に、外向きと内向きが互い違いになっており、 q_{xy} 型の磁気四極子構造を示している。

$$\langle \rho_{i,1} \rangle = \frac{\sum_{m=1}^5 e^{-\frac{\sum_{\rho_{i,1}=0,1} (E_{i,1}^m + J\rho_{i,1}\langle \rho_{i,1} \rangle - \mathbf{p}_{i,1} \cdot \mathbf{E})}{k_B T}}}{\sum_{i=I,II,III} \sum_{m=1}^5 e^{-\frac{\sum_{\rho_{i,1}=0,1} (E_{i,1}^m + J\rho_{i,1}\langle \rho_{i,1} \rangle - \mathbf{p}_{i,1} \cdot \mathbf{E})}{k_B T}}} \quad (3-26)$$

また、電場を印加した場合の i 状態分子のスピンの期待値 $\langle S_{\alpha,1}^i \rangle$ は $-\mathbf{p}_{i,1} \cdot \mathbf{E}$ と(3-26)式で求めた $\langle \rho_{i,1} \rangle$ を用いて次の(3-27)式のように求められる。

$$\langle S_{\alpha,1}^i \rangle = \frac{\sum_{m=1}^5 \langle S_{\alpha,1}^{i,m} \rangle e^{-\frac{\sum_{\rho_{i,1}=0,1} (E_{i,1}^m + J\rho_{i,1}\langle \rho_{i,1} \rangle - \mathbf{p}_{i,1} \cdot \mathbf{E})}{k_B T}}}{\sum_{i=I,II,III} \sum_{m=1}^5 e^{-\frac{\sum_{\rho_{i,1}=0,1} (E_{i,1}^m + J\rho_{i,1}\langle \rho_{i,1} \rangle - \mathbf{p}_{i,1} \cdot \mathbf{E})}{k_B T}}} \quad (3-27)$$

これらのように電場の効果を取り入れた i 状態分子のスピンの期待値 $\langle S_{\alpha,1}^i \rangle$ を用いて、

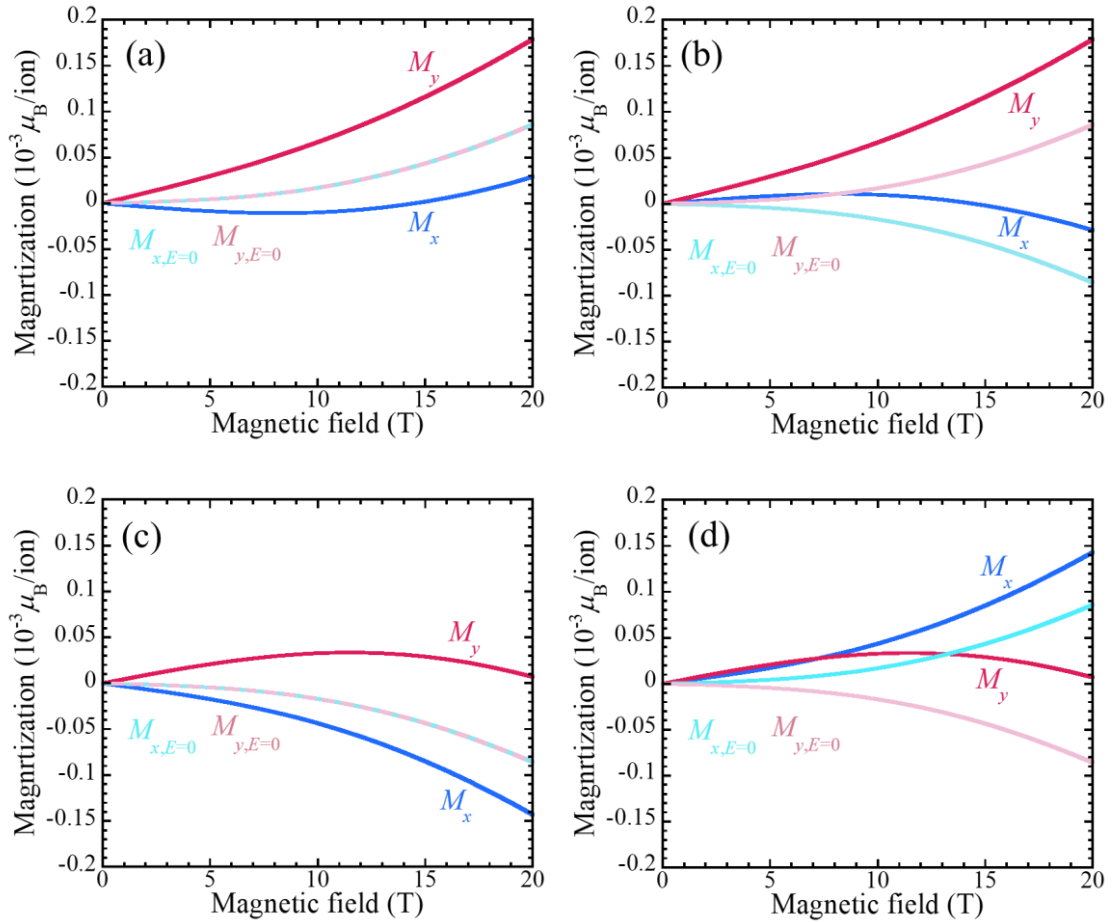


Figure 3.22. 50 K, $\mathbf{H} // [001]$, $\mathbf{E} // [100]$, $E = 286$ kV/mにおけるサイト $n = 1-4$ の磁化の磁場依存性。(a) サイト1。(b) サイト2。(c) サイト3。(d) サイト4。いずれも電場によって四極子型の磁化の向きから傾いている。

(3-21)式から各分子の持つ磁化を求める。Fig. 3.22 に $\mathbf{E} // [100]$, $E = 286$ kV/m の電場が加わった場合の 50 K, $\mathbf{H} // [001]$ におけるサイト $n = 1-4$ の磁化 $\langle M_{x,n} \rangle$, $\langle M_{y,n} \rangle$ の磁場依存性を示す。サイト 1-4 いずれも、磁化がゼロ電場のときの向きから電場によって傾いている。Fig. 3.23 に電場が $[100]$ 方向に印加された場合の各サイトの磁化の $[001]$ 方向からの俯瞰図を示す。 $[100]$ 方向の成分は、サイト 1, 2 と 3, 4 の対がそれぞれ打ち消しあっており、 $[010]$ 方向の成分はすべてのサイトで正の値を持っている。このため電場に直交した $[010]$ 方向の磁化が現れる。Fig. 3.24 に 50 K, $\mathbf{H} // [001]$, $\mathbf{E} // [100]$ および $\mathbf{E} // [010]$, ($E = 286$ kV/m) の場合に誘起される Mn^{III} 一個当たりの磁化の磁場依存性を示す。それぞれ電場に対して垂直な方向に磁化が誘起されており、電場に平行な方向には磁化は現れない。 $\mathbf{E} // [100]$, $[010]$ それぞれの電場に垂直な磁化の大きさが同じであることから、 $[110]$ に平行な電場を印加した場合は電場と平行な磁化が誘起されることがわかる。このこと

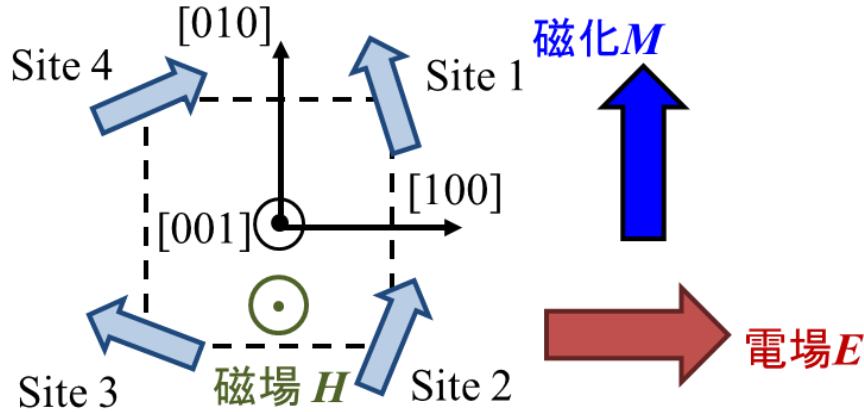


Figure 3.23. 50 K, $H \parallel [001]$, $E \parallel [100]$ における各サイトの磁化の[001]からの俯瞰図。サイト1, 2と3, 4の対がそれぞれ[100]方向の成分を打ち消しあっており, [010]方向の成分はすべてのサイトで正の値を持っている。

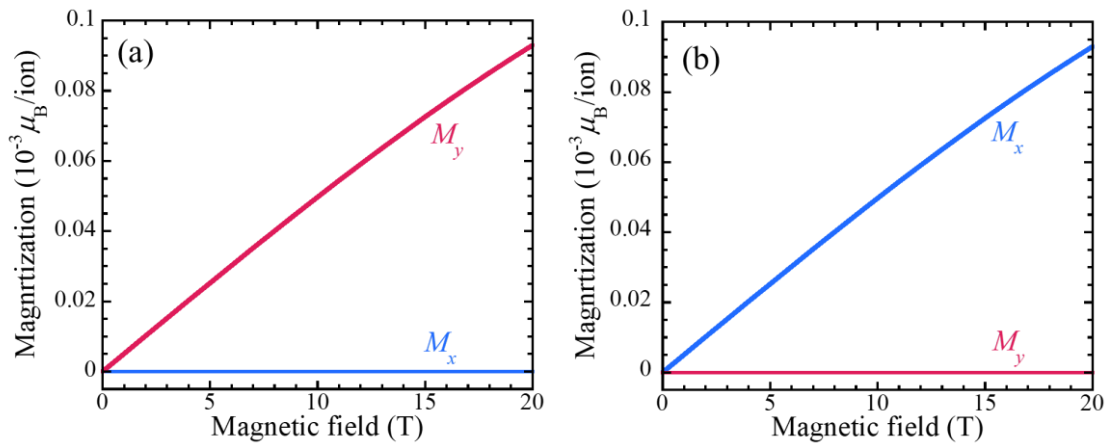


Figure 3.24. 50 K, $H \parallel [001]$, (a) $E \parallel [100]$ (b) $E \parallel [010]$, $E = 286 \text{ kV/m}$ の場合に単位胞に誘起される Mn^{III} 一個当たりの磁化の磁場依存性。それぞれ電場に対して垂直な方向に磁化が誘起されており, 電場に平行な方向には磁化は現れない。 $E \parallel [100]$, $[010]$ それぞれに垂直な磁化は同じ大きさを持っている。

から, 結晶主軸および二つの主軸の中間の方向に電場を印加した場合にそれぞれ電場に垂直, 平行な磁化が誘起される q_{xy} 型磁気四極子の振る舞いが示された。15 Tにおける磁化の大きさは $\sim 0.07 (10^{-3} \mu_B/\text{ion})$ であり, 実験値 $\sim 0.06(10^{-3} \mu_B/\text{ion})$ よりも大きい, これは測定における誤差の影響のためと考えられる。電場誘起磁化の磁場依存性から二次のME感受率 β を見積もり, 磁場誘起電気分極から見積もられた β と比較する。Fig. 3.24に示した磁化は磁場に対して完全に線形ではないが, これは, ME効果による電場誘起磁化を磁場 H で展開したときの H の奇数乗であらわされる高次の項が寄与している

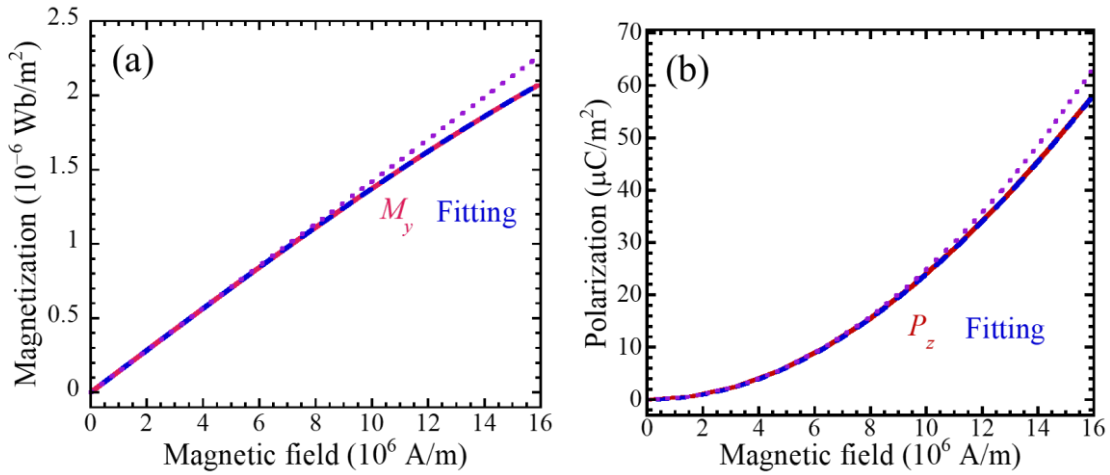


Figure 3.25. (a) $H // [001]$, $E // [100]$, 50 Kにおける電場誘起磁化のモデル計算に対するフィッティングの結果。実線と破線、点線はそれぞれ磁化の計算値とフィッティング曲線、フィッティングの結果 $\beta = 4.96 \times 10^{-19}$ s/Aを用いた $M = \beta H$ の直線である。(b) $H // [110]$, 50 Kにおける磁場誘起電気分極のモデル計算に対するフィッティングの結果。実線と破線、点線はそれぞれ磁化の計算値とフィッティング曲線、フィッティングの結果 $\beta = 4.95 \times 10^{-19}$ s/Aを用いた $P = \beta H^2$ の二次曲線である。

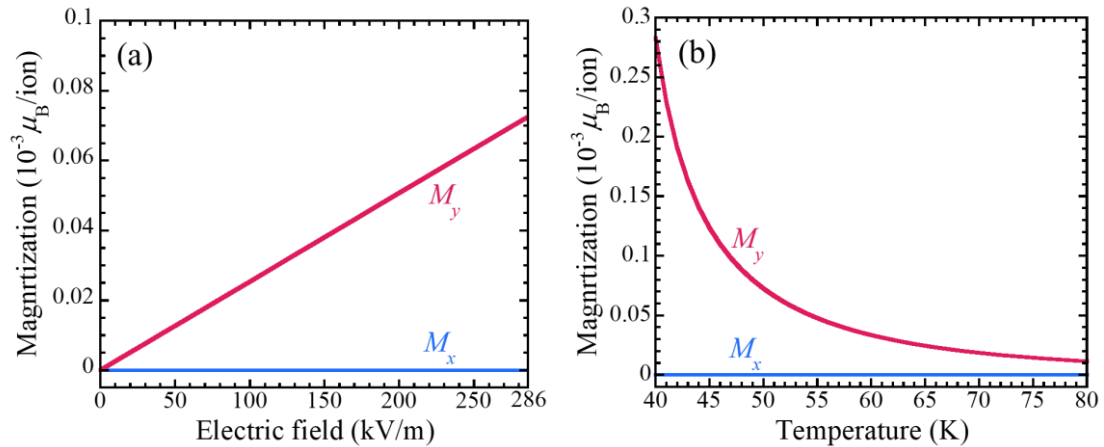


Figure 3.26. (a) 50 K, $H // [001]$, $\mu_0 H = 15$ T, $E // [100]$ の場合に単位胞に誘起される Mn^{III} 一個当たりの磁化の電場依存性。電場に対して垂直な磁化が誘起されており、電場に平行な磁化は現れない。(b) $H // [001]$, $\mu_0 H = 15$ T, $E // [100]$, $E = 286$ kV/m の場合に単位胞に誘起される Mn^{III} 一個当たりの磁化の温度依存性。磁化の大きさは $(T - \theta_w)^{-2}$ に比例しており、 $\theta_w = 29.6$ K と見積もられる。

ためと考えられる。このため、 β' を H の三次の項に関するME感受率として、磁化について関数 $M = \beta H + \beta' H^3$ を用いて最小二乗法フィッティングを行った。Fig. 3.25 (a)に $M = \beta H + \beta' H^3$ を用いたフィッティングの結果を図示する。 β と β' はそれぞれ、 $\beta =$

4.96×10^{-19} s/A, $\beta' = -1.65 \times 10^{-34}$ s/A と見積もられた。一方、磁場誘起電気分極に関しても H の偶数乗であらわされる高次の項が考えられる。このため、Fig. 2.59 (b)に示した 50K における電気分極の磁場依存性の計算結果に対して、 β'' を H の四次の項に関する ME 感受率として、電気分極の関数 $P = \beta H^2 + \beta'' H^4$ を用いたフィッティングを改めて行った。Fig. 3.25 (b)に $P = \beta H^2 + \beta'' H^4$ を用いたフィッティングの結果を図示する。 β と β'' はそれぞれ、 $\beta = 4.95 \times 10^{-19}$ s/A, $\beta'' = -0.79 \times 10^{-34}$ s/A と見積もられ、電場誘起磁化から得られる二次の ME 感受率 β は磁場誘起電気分極の β とほぼ同じ値を示した。Fig. 3.26 (a) に 50 K, $\mathbf{H} // [001]$, $\mu_0 H = 15$ T, $\mathbf{E} // [100]$ において電場により誘起される Mn^{III} 一個当たりの磁化の電場依存性を示す。Fig. 3.24 の磁場依存性と同様に電場に対して垂直な方向に磁化が誘起されており、電場に平行な方向には磁化は現れない。Fig. 3.26 (b)に $\mathbf{H} // [001]$, $\mu_0 H = 15$ T, $\mathbf{E} // [100]$, $E = 286$ kV/m の場合の Mn^{III} 一個当たりの電場誘起磁化の温度依存性を示す。磁化の大きさは Weiss 温度 $\theta_w = 29.6$ K として $(T - \theta_w)^{-2}$ に比例しており、電場誘起磁化の解析で示された $\theta_w = 29.2$ K とほぼ同じ値を示している。また、(3-2), (3-3) 式に示される係数テンソルの成分 α は $[001]$ 方向に印加した磁場 H_z に比例していることから、磁場方向を反転した場合、磁場により誘起される磁気四極子構造および電場誘起磁化は反転すると考えられる。磁場方向を反転した $\mathbf{H} // [00\bar{1}]$ における、電場を印加しない場合の横磁化 $\langle M_{x,n} \rangle$, $\langle M_{y,n} \rangle$ および $\mathbf{E} // [100]$, $E = 286$ kV/m の電場誘起磁化をそれぞれ Fig. 3.27 (a)–(d), Fig. 3.28 に示す。電場がない場合の横磁化 $\langle M_{x,n} \rangle$, $\langle M_{y,n} \rangle$ は Fig. 3.20 に示した $\mathbf{H} // [001]$ の場合と比較して符号が反転しており、(3-3)式における電場誘起磁化の係数 $\alpha = \beta H_z$ が磁場反転により符号反転することと合致している。Fig. 3.28 には磁場反転した際の電場誘起磁化の磁場依存性も示した。磁場反転に伴って磁化の符号が反転しており、磁場反転による四極子の反転に伴って電場誘起磁化が反転する振る舞いが得られた。

以上のように、動的 JT 効果の磁場配向を取り入れたモデルによる計算から磁場誘起磁気四極子の発生が示され、その電場誘起磁化の振る舞いが説明された。

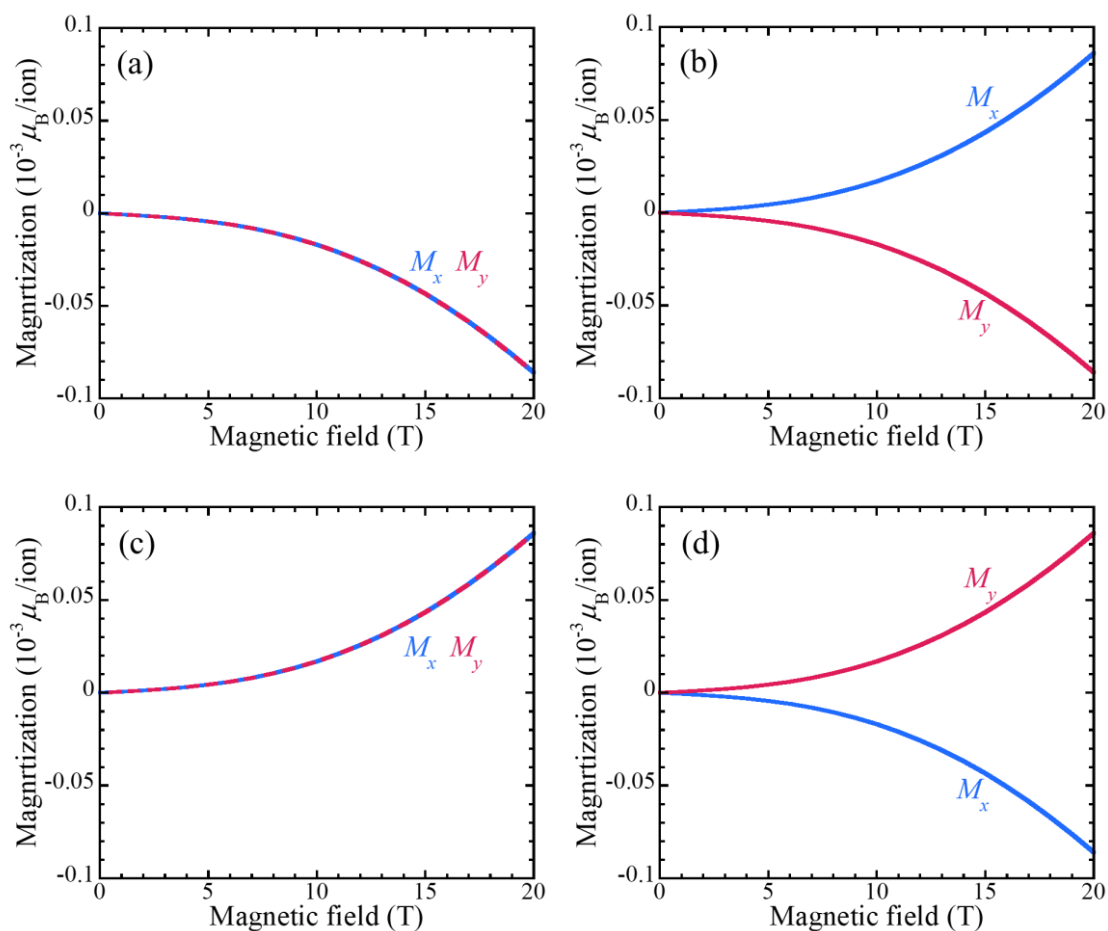


Figure 3.27. 50 K, $\mathbf{H} // [00\bar{1}]$ における, サイト $n = 1-4$ の横磁化の磁場依存性。(a) サイト 1。(b) サイト 2。(c) サイト 3。(d) サイト 4。 $\mathbf{H} // [001]$ の場合と比較して, 磁場反転に伴う磁化の符号反転が起こっている。

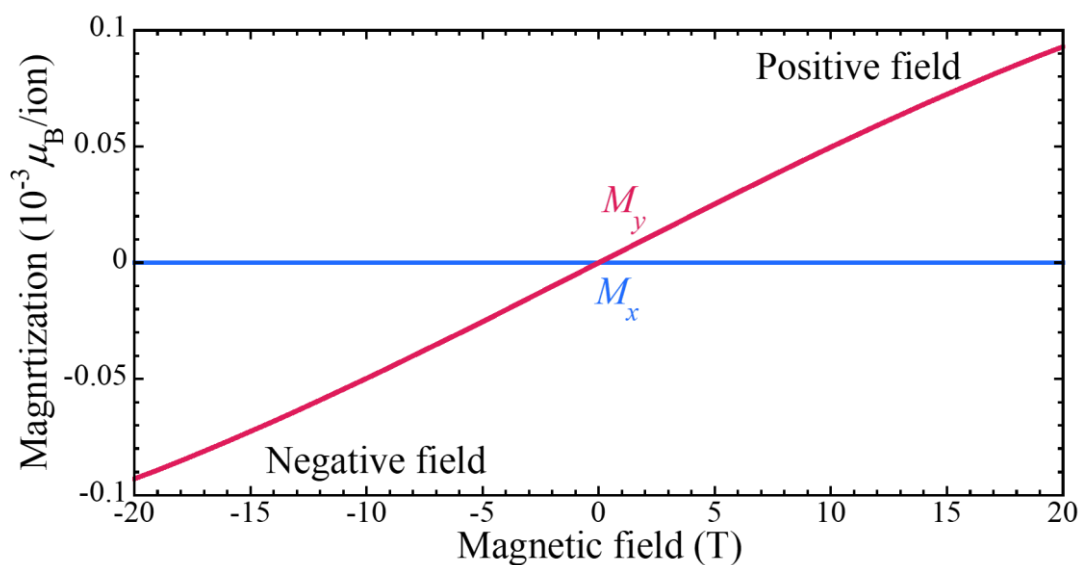


Figure 3.28. 50 K, $\mathbf{H} // [001], [00\bar{1}]$, $\mathbf{E} // [100]$, $E = 286$ kV/m における単位胞に誘起される Mn^{III} 一個当たりの磁化の磁場依存性。横軸が正の範囲を $\mathbf{H} // [001]$, 負の範囲を $\mathbf{H} // [00\bar{1}]$ としてそれぞれ示している。磁場反転に伴って磁化の符号が反転している。

3.3.3 磁場誘起磁気トロイダルモーメントによる二次の電気磁気効果

3.1.1 節で述べたように、点群 $43m$ の系が持つ二次の ME 効果の自由エネルギーから、結晶の主軸に平行な磁場中で、磁場に垂直な面内における磁場誘起電気分極および電場誘起磁化が導出された。このとき、磁化と電気分極をそれぞれ電場および磁場と結びつける係数テンソルは非対角かつ対称な成分を持ち、これが q_{xy} 型の磁気四極子における線形 ME 効果の ME テンソルと同じ形を持つことから、磁場により誘起された磁気四極子による ME 効果によって $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の二次の ME 効果が説明できると考えた。3.3.1 節および 3.3.2 節では、磁場中の電場誘起の磁化の測定および動的 JT 歪の磁場配向モデルを用いた計算の両方から磁場誘起磁気四極子による電場誘起磁化の振る舞いが検証された。一方で、第1章で取り上げた結晶点群 422 の $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ における二次の ME 効果は、磁場により誘起される磁気トロイダルモーメントによる ME 効果によって説明できると考えられる。 $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ における二次の ME 効果に関する自由エネルギー F は、二次の ME 感受率を β , E_i と H_i ($i = a, b, c$) をそれぞれ結晶の i 軸方向に印加された電場および磁場として、次の(3-28)式で与えられる。

$$F = -\beta(E_a H_b - E_b H_a) H_c \quad (3-28)$$

c 方向の磁場 H_c が存在するとき、 ab 方向の電気分極および磁化は、それぞれこの自由エネルギーの電場および磁場微分から以下の(3-29), (3-30)式で与えられる。

$$\begin{pmatrix} P_a \\ P_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\partial F / \partial E_a \\ -\partial F / \partial E_b \end{pmatrix} = \tilde{\alpha} \begin{pmatrix} H_a \\ H_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \alpha \\ -\alpha & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_a \\ H_b \end{pmatrix} \quad (3-29)$$

$$\begin{pmatrix} M_a \\ M_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\partial F / \partial H_a \\ -\partial F / \partial H_b \end{pmatrix} = \tilde{\alpha}^t \begin{pmatrix} E_a \\ E_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\alpha \\ \alpha & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_a \\ E_b \end{pmatrix} \quad (3-30)$$

ここで、 $\alpha = \beta H_c$ とおいている。(3-29), (3-30)式における係数テンソル $\tilde{\alpha}$ は反対称で、 t_2 型の磁気トロイダルモーメントによる ME テンソルと同じ形を持っている。このことから、 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ で磁場に垂直な面内に磁気四極子が誘起されたように、点群 422 の $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ では、結晶 c 軸への磁場印加により、磁場と平行な磁気トロイダルモーメントが誘起され、この磁場誘起磁気トロイダルモーメントによって二次の ME 効果が起こるとみなすことができる。

このような考え方を適用すると、二次の ME 効果は現象論的には磁場誘起の磁気多極子に由来した ME 効果で一般に説明ができると考えられる。

3.4 小括

常磁性体における二次の ME 効果は圧電効果のアナロジーで説明できるが、その現象論的な理解は得られていなかった。遷移金属錯体[Mn^{III}(taa)]のような点群 $\bar{4}3m$ に属する物質の二次の ME 効果の自由エネルギーを考えると、結晶の主軸に平行な磁場の下で磁場に垂直な電場を加えると磁場に垂直な磁化が誘起される。その磁化と電場を結ぶ係数テンソルは、線形 ME 効果の起源となる奇パリティ磁気多極子の一種である q_{xy} 型磁気四極子が持つ ME テンソルと同じ形を持つ。結晶の対称性を反映して、[Mn^{III}(taa)]分子の三回対称軸の方向に主軸を持った帯磁率テンソルを取り入れた磁化計算は磁場と垂直な方向の磁化が誘起されることを示し、その構造は q_{xy} 型磁気四極子を示していた。このことから、点群 $\bar{4}3m$ における二次の ME 効果は磁場によって誘起される磁気四極子に由来した ME 効果であると考えた。この二次の ME 効果に関する現象論的な説明を実証することを目的として、磁場中の電場誘起磁化測定を行い、さらに磁場誘起電気分極を説明したモデルによる磁化の計算を行った。

◆磁場中電場誘起磁化測定

電場誘起磁化測定では[Mn^{III}(taa)]単結晶試料に $H // [001]$ の磁場、 $E // [100]$ および $E // [110]$ の電場を印加したそれぞれの場合の、 E に垂直および平行な磁化 M を測定した。 $E // [100]$ では E に垂直な磁化が誘起され、平行な磁化は誘起されなかった。一方、 $E // [110]$ では E に垂直な磁化は誘起されず、平行な磁化が誘起された。それぞれで誘起された磁化は[Mn^{III}(taa)]のスピンクロスオーバー(SCO)転移に伴う急激な変化を示し、HS 状態のみであられる。電場方向に対する磁化の異方性は q_{xy} 型磁気四極子から予想された振る舞いと一致した。また、磁場反転による磁化の反転が観測され、磁場反転により磁気四極子が反転する振る舞いが確認できた。

◆動的 Jahn–Teller 歪の磁場配向による磁化のモデル解析

磁場誘起電気分極を説明した動的 JT 歪の磁場配向モデルを用いて磁化の計算を行った。磁場誘起電気分極の場合と同様に、互いの C_3 軸が四回回反な関係で移り変わる 4 つのサイトからなるモデルで、スピン軌道相互作用に由来する単イオン型磁気異方性を考えた。 $H // [001]$ の磁場の下で、単イオン型磁気異方性を取り入れたスピンハミルトニアンから得られる固有エネルギー、固有関数を用いて、サイト n に関する歪み状態 i ($i = \text{I, II, III}$)のスピンの期待値($S_{\alpha,n}^i$) ($\alpha = x, y, z$)が得られた。 $\langle S_{x,n}^i \rangle$, $\langle S_{y,n}^i \rangle$ それぞれの i に関する和をとることで得られるサイト n の横磁化($M_{x,n}$), ($M_{y,n}$)は正四面体の対角方向に沿って互い違いに外と内を向き、 q_{xy} 型の磁気四極子構造を示した。さらに、分子の持つ電気双極子 $p_{i,n}$ と電場 E の相互作用エネルギー $-p_{i,n} \cdot E$ を取り入れることにより電場による磁化の変化を考えた。 $E // [100]$ で計算される各サイトの横磁化は電場がない場合の四極

子型の構造から傾いた構造を示した。[100]方向の成分は、サイト 1, 2 と 3, 4 の対がそれぞれ打ち消しあっており、[010]方向の成分はすべてのサイトで正の値を示した。このため、電場に対して垂直な磁化が誘起され、平行な磁化は誘起されない。また、 $\mathbf{E} \parallel [010]$ の場合も同様に電場に垂直な[100]方向に磁化が誘起され、平行な磁化は誘起されなかった。 $\mathbf{E} \parallel [100]$, [010]の場合にそれぞれに垂直に誘起される磁化が同じ大きさを持つことから、[110]方向に電場を印加した場合、電場と平行な磁化が誘起され、垂直な[$\bar{1}10$]方向には誘起されないことも示された。これらの計算結果から、 q_{xy} 型の磁気四極子から期待される電場誘起磁化の異方性が示された。これらの磁化に対して磁場の高次の項まで考慮したフィッティングから二次の ME 感受率 $\beta = 4.96 \times 10^{-19}$ s/A が見積もられ、磁場誘起電気分極に対して磁場の高次項まで考慮したフィッティングから見積もられる値 $\beta = 4.95 \times 10^{-19}$ s/A とほぼ一致した。電場誘起磁化の温度依存性の計算結果は Weiss 温度 $\theta_w = 29.6$ K で $(T - \theta_w)^{-2}$ に比例しており、磁場誘起電気分極の解析で示された $\theta_w = 29.2$ K とほぼ同じ値を示した。さらに、磁場反転した場合についても計算を行った。磁場反転による磁気四極子構造の反転が示され、更に電場により結晶に誘起される磁化も磁場反転により反転し、磁場誘起磁気四極子とともに磁化と電場を結ぶ係数の符号も反転する振る舞いが示された。以上の結果から、[Mn^{III}(taa)]における磁場誘起磁気四極子の振る舞いがモデル計算からも示された。

◆磁場誘起磁気トロイダルモーメントによる二次の ME 効果

結晶点群 422 における二次の ME 効果に関しても、結晶の c 軸に平行な磁場の下で ab 面内にさらに電場および磁場が印加することで、磁化および電気分極が誘起される。このとき ab 面内の電場、磁場と磁化、電気分極を結びつける係数テンソルは、点群 422 に関する自由エネルギー F から非対角かつ反対称となる。これが線形 ME 効果の起源となる奇パリティ磁気多極子の一種である磁気トロイダルモーメントの ME テンソルと同じ形を持つことから、点群 422 の二次の ME 効果は、 c 軸方向の磁場に平行に誘起される磁気トロイダルモーメントによって発生するとみなすことができる。このような考え方を適用することで、二次の ME 効果は現象論的には磁場誘起の磁気多極子に由来した ME 効果で一般に説明ができる可能性が示唆された。

第4章 総括

総括

本研究では、常磁性体における二次の ME 効果の材料応用を実現に近づけるべく、大きな二次の ME 結合を実現する新規な増強手法の開拓を行った。また、二次の ME 効果の現象論的な理解を深めるべく、磁場により誘起される磁気四極子の ME 効果の寄与を提案し、実験及び計算から検証した。

第2章では、遷移金属錯体[Mn^{III}(taa)]における動的 JT 歪とそれに付随する電気双極子の磁場配向に着目し、これを用いた大きな磁場誘起電気分極の実現を目指した。磁場中電気分極測定によって、[Mn^{III}(taa)]結晶が属する点群 $\bar{4}3m$ で予想される、磁場角度の変化に伴って180°周期で正弦波様に変化する電気分極の振る舞いが確認できた。その大きさは磁場の二乗に比例しており、二次の ME 効果による磁場誘起電気分極であることが示された。また、電気分極の温度依存性からは、その大きさは温度を T 、Weiss 温度を $\theta_w = 31.5 \text{ K}$ として、 $(T - \theta_w)^{-2}$ に比例することが分かった。 $\theta_w > 0$ であることから JT 歪間に働く強弾性的な相互作用により電気分極がさらに増強されていることがわかった。電気分極の最大値は $100 \mu\text{C}/\text{m}^2$ に及び、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ における二次の ME 効果の最大値 $18 \mu\text{C}/\text{m}^2$ に対して1桁大きく、動的 JT 歪の磁場配向による ME 結合の増強が $p-d$ hybridization による ME 結合よりも大きな電気分極を示すことがわかった。電気分極の磁場角度に対する周期的な振る舞いは結晶の対称性から考察され、磁場の方向によって磁気点群が電気分極の発生を禁止、許容するように変化することで説明された。スピン軌道相互作用を介した動的 JT 歪の磁場配向モデルを用いた電気分極の計算では、分子構造のねじれを反映して磁気異方性軸が主軸からわずかに傾くことで電気分極が起こることがわかった。分子の持つ電気双極子の方向は室温における X 線回折から得られる原子座標から幾何学的に求められ、この電気双極子の磁場配向により生じる電気分極は実験値を定量的に説明した。これらの結果から、動的 JT 効果を用いた二次の ME 効果の新規増強手法の実現が実験および計算から示された。また、電気分極の計算から、スピン軌道相互作用の強さを反映する磁気異方性定数 D と異方性軸の傾き ϕ が変化すると電気分極の大きさも変化することがわかった。電気分極は D が大きくなることで大きくなるため、Mn イオンをスピン軌道相互作用がより強い $5d$ 遷移金属イオンなどへ置換することで ME 結合をさらに増強できる可能性が示された。磁気異方性軸の傾き角 ϕ を大きくすると $\phi = 55^\circ$ で電気分極が最大値を示すことから、異方性軸の傾きが [Mn^{III}(taa)] よりも大きい分子を設計することでも ME 結合を増強できる可能性が示された。

これらの結果から二次の ME 効果の新規増強手法として、動的 JT 効果を用いた ME 結合の増強を実証し、二次の ME 結合をさらに増強できる可能性を示すことに成功した。

第 3 章では、常磁性体における二次の ME 効果が磁場誘起磁気多極子に起因していることを提案し、実験とモデル計算からの実証を目指した。常磁性体における二次の ME 効果は圧電効果のアナロジーで説明できるが、その現象論的な理解は得られていなかった。 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ 結晶が属する点群 $\bar{4}3m$ の二次の ME 効果の自由エネルギーから、結晶の主軸に平行な磁場の下で磁場に垂直な磁気四極子が誘起され、これによる ME 効果がこの物質の二次の ME 効果の原因となっていることを提案した。 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ 分子の三回対称軸の方向に主軸を持った帯磁率テンソルと結晶の対称性を取り入れた磁化の計算から、結晶主軸方向の磁場の印加によってこれと垂直な磁化が生じることが示され、その構造はスピンの向きが互い違いになった磁気四極子構造となっている。電場誘起磁化測定では、磁場中で磁場に垂直な結晶主軸方向に電場を印加することにより、磁場に垂直な磁化が観測された。この振る舞いから、磁気四極子の示す ME 効果の異方性が実験から確認された。また、磁場反転により磁化の符号が反転する振る舞いが観測され、これは磁場反転にともなう磁気四極子の反転より生じると説明された。磁場誘起電気分極を説明した動的 JT 歪の磁場配向モデルを用いて行った磁化の計算では、結晶主軸方向に印加した磁場に対して垂直な面内に磁化が誘起され、磁気四極子構造が得られた。また、磁場方向と垂直な結晶主軸方向にさらに電場を印加すると磁場と垂直な面内で磁化の方向が傾き、結果として電場に垂直な磁化が誘起されることが示された。電場誘起磁化の温度依存性から、磁化は温度を T 、Weiss 温度を $\theta_w = 29.6 \text{ K}$ として、 $(T - \theta_w)^{-2}$ に比例することが分かり、磁場誘起電気分極の解析で示された $\theta_w = 29.2 \text{ K}$ とほぼ同じ値を示した。磁場反転による磁気四極子構造の反転に伴い、電場誘起される磁化が符号反転する振る舞いも再現された。これらの結果から、 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ において磁場によって磁気四極子が誘起され、これが二次の ME 効果の原因となっていることが実験、計算の両方から示された。また、結晶点群 422 の $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ における二次の ME 効果は、その自由エネルギーの形から、結晶の c 軸に平行な磁場の下で磁場に平行な磁気トロイダルモーメントが誘起され、これによって二次の ME 効果が起こるとみなすことができることを示した。この考えを適用することで、二次の ME 効果は磁場誘起の磁気多極子に由来した ME 効果で一般に説明できる可能性が示された。

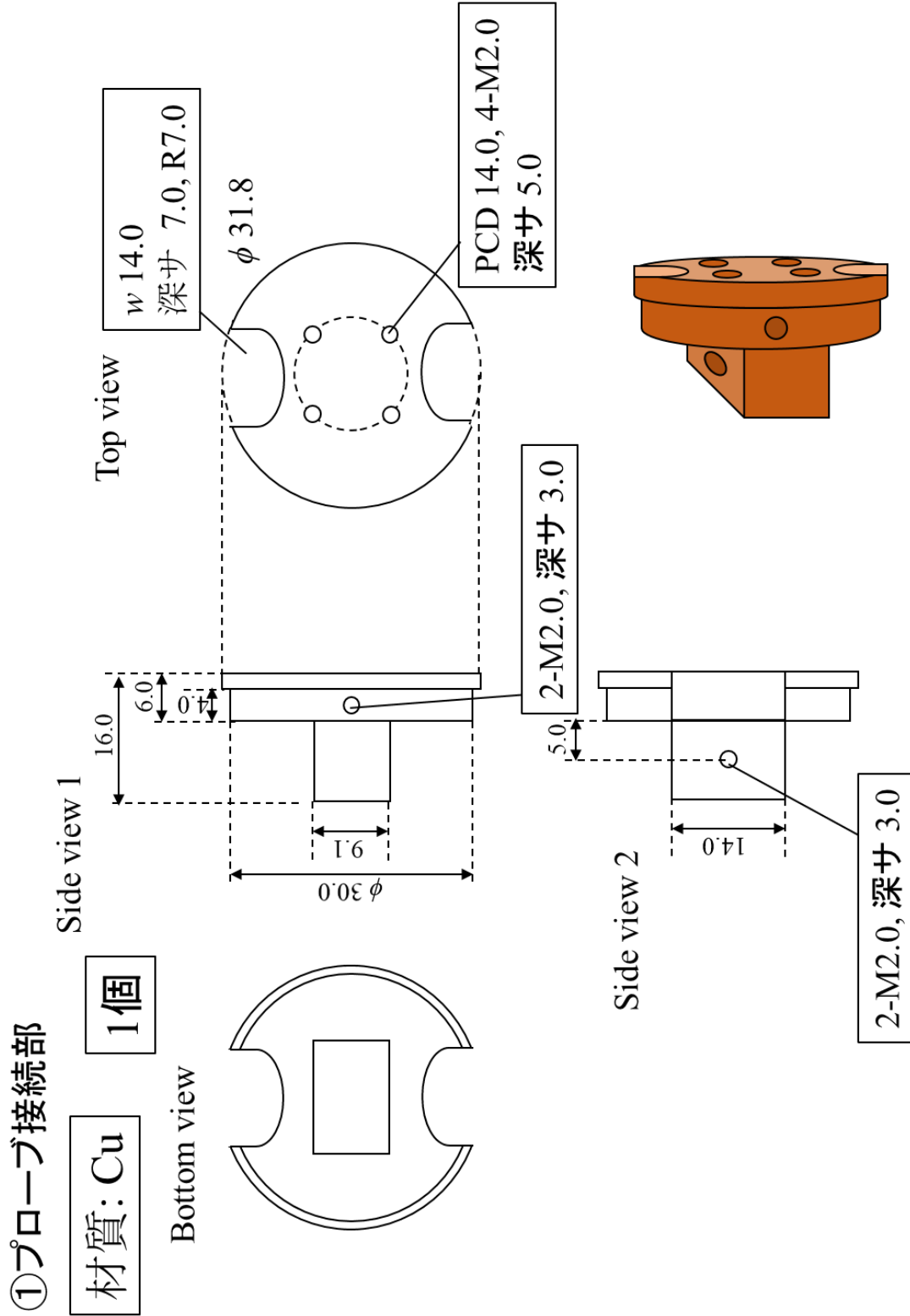
参考文献

- [1-1] P. Curie, *J. Physique* **3**, 393 (1984).
- [1-2] D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **11**, 708 (1960).
- [1-3] 有馬孝尚, マルチフェロイクス, 共立出版, pp.55-57 (2014).
- [1-4] T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073702 (2007).
- [1-5] H. Katsura, N. Nagaosa and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [1-6] C. Jia, S. Onoda, N. Nagaosa and J. H. Ham, *Phys. Rev. B* **76**, 144424 (2007).
- [1-7] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [1-8] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **68**, 060403(R) (2003).
- [1-9] V. Sharma, A. McDannald, M. Staruch, R. Ramprasad and M. Jain, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 012901, (2015).
- [1-10] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **68**, 060403(R) (2003).
- [1-11] T. Aoyama, K. Yamauchi, A. Iyama, S. Picozzi, K. Shimizu and T. Kimura, *Nat. Commun.* **5**, 4927 (2014).
- [1-12] O. L. Makarova, I. Mirebeau, S. E. Kichanov, J. Rodriguez-Carvajal and A. Forget, *Phys. Rev. B* **84**, 020408(R) (2011).
- [1-13] H. Murakawa, Y. Onose, S. Miyahara, N. Furukawa and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 137202 (2010).
- [1-14] T. Sato, T. Masuda and K. Uchikura, *Physica B* **329-333**, 880 (2003).
- [1-15] A. Zheludev, T. Sato, T. Masuda, K. Uchikura, G. Shirane and B. Roessli, *Phys. Rev. B* **68**, 024428 (2003).
- [1-16] H. T. Yi, Y. J. Choi, S. Lee and S.-W. Cheong, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 212904 (2008).
- [1-17] S. L. Hou and N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **138**, A 1218 (1965).
- [1-18] E. Ascher, *Philos. Mag.: J. Theor. Exp. Appl. Phys.* **17**, 149 (1968).
- [1-19] A. Miyake, J. Shibuya, M. Akaki, H. Tanaka and M. Tokunaga, *Phys. Rev. B* **92**, 100406(R) (2015).
- [1-20] A. I. Kharkovskiy, Y. V. Shaldin and V. I. Nizhankovskii, *J. Appl. Phys.* **119**, 014101 (2016).
- [1-21] R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **81**, 220402(R) (2010).
- [1-22] K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov

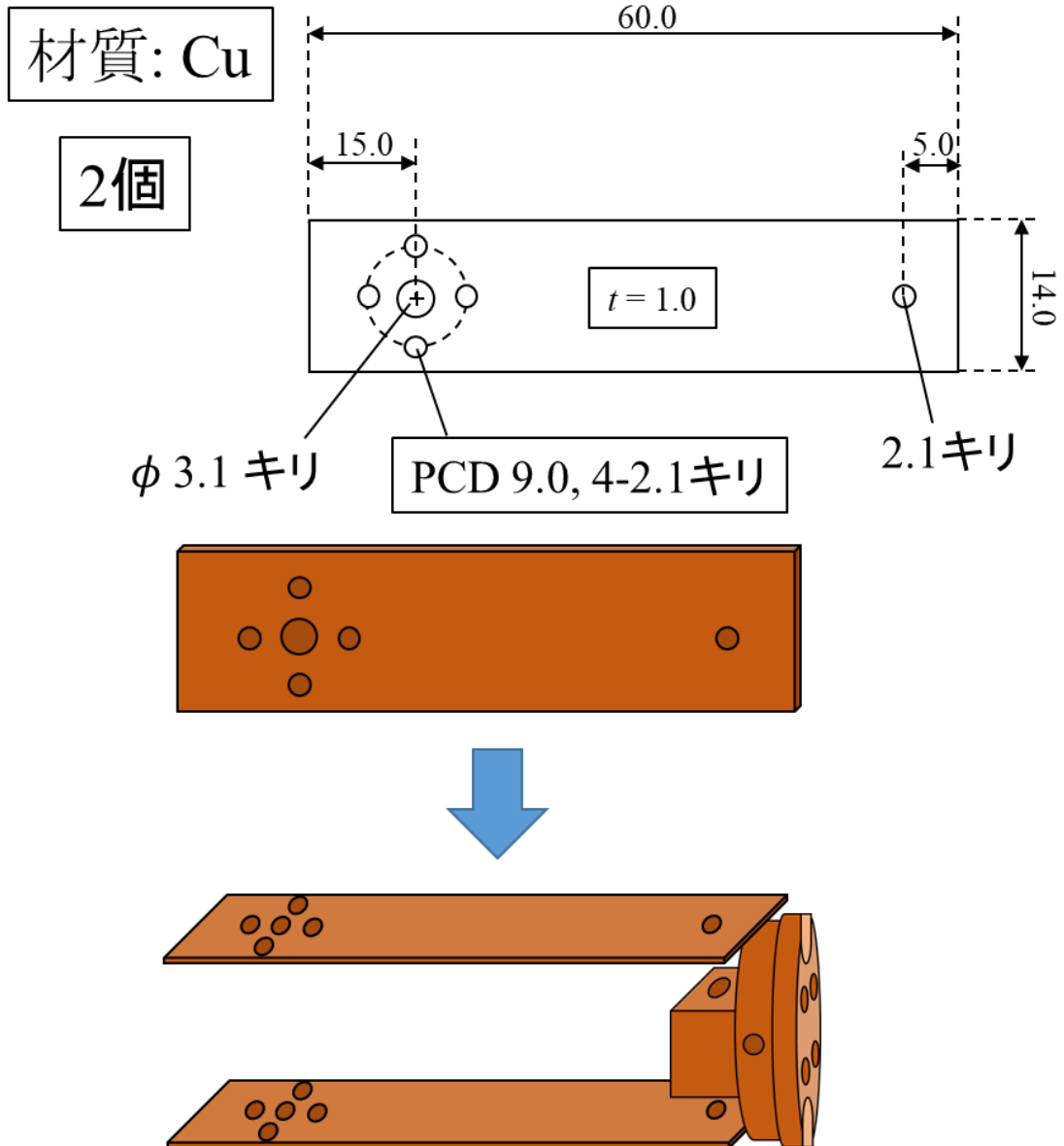
- and C. W. Chu, Phys. Rev. B **83**, 180417(R) (2011).
- [1-23] A. I. Kharkovskiy, Y. V. Shaldin and V. I. Nizhankovskii, J. Exp. Theor. Phys. **117**, 1071 (2013).
- [1-24] M. Akaki, H. Iwamoto, T. Kihara, M. Tokunaga and H. Kuwahara, Phys. Rev. B **86**, 060413(R) (2012).
- [1-25] K. Stadnicka, A. M. Glazer and M. Koralewski, Acta. Cryst. **B43**, 319 (1987).
- [1-26] Y. Kousaka, H. Ohsumi, T. Komesu, T. Arima, M. Takata, S. Sakai, M. Akita, K. Inoue, T. Yokobori, Y. Nakao, E. Kaya and J. Akimitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 123601 (2009).
- [1-27] H. Tanaka, T. Ono, S. Maruyama, S. Teraoka, K. Nagata, H. Ohta, S. Okubo, S. Kimura, T. Kambe, H. Nojiri and M. Motokawa, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. B **72**, 84 (2003).
- [1-28] S. Hirotsu, J. Phys. C **10**, 967 (1977).
- [1-29] K. Adachi, N. Achiwa, and M. Mekata, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 545 (1980).
- [1-30] N. Stüßer, U. Schotte, A. Hoser, M. Meschke, M. Meißner and J. Wosnitza, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 5161 (2002).
- [1-31] L. V. Soboleva, I. M. Sil'vestrova, Z. B. Perekalina, A. B. Gil'varg, Y. N. Martyshev, Sov. Phys. Crystallogr. **21**, 660 (1976).
- [2-1] M. Nakano, G. Matsubayashi and T. Matsuo, Adv. Quantum Chem. **44**, 617 (2003).
- [2-2] P. G. Sim and E. Sinn, J. Am. Chem. Soc. **103**, 241 (1981).
- [2-3] 池田暁彦, 松田康弘, 佐藤桂輔, 強相関コバルト酸化物の新しいスピנקロスオーバー, 固体物理 **52**, 335 (2017).
- [2-4] S. Kimura, Y. Narumi, K. Kindo, M. Nakano and G. Matsubayashi, Phys. Rev. B **72**, 064448 (2005).
- [2-5] M. Nakano, Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem. **58**, 6 (2011).
- [2-6] Y. Garcia, O. Kahn, J. P. Ader, A. Buzdin, Y. Meurdesoif and M. Guillot, Phys. Lett. A **271**, 145 (2000).
- [2-7] M. Nakano, G. Matsubayashi and T. Matsuo, Phys. Rev. B **66**, 212412 (2002).
- [2-8] Y. Sawada, S. Kimura, K. Watanabe and M. Nakano, J. Low. Temp. Phys. **170**, 424 (2013).
- [2-9] S. Kimura, T. Otani, Y. Narumi, K. Kindo, M. Nakano and G. Matsubayashi, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 1102 (2004).
- [2-10] Y. Otsuki, S. Kimura, S. Awaji and M. Nakano, AIP Adv. **9**, 085219 (2019).
- [2-11] I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [2-12] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
- [2-13] H. Sagayama, S. Ohtani, M. Saito, N. Abe, K. Taniguchi and T. Arima, Appl. Phys. Lett. **99**, 082506 (2011).

- [2-14] S. Ohtani, Y. Watanabe, M. Saito, N. Abe, K. Taniguchi, H. Sagayama, T. Arima, M. Watanabe and Y. Noda, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 176003 (2010).
- [2-15] 大月保直, 東北大学工学研究科修士論文 (2019).
- [2-16] P. Barone, K. Yamauchi and S. Picozzi, *Phys. Rev. B* **92**, 014116 (2015).
- [2-17] M. Lee, Q. Chen, E. S. Choi, Q. Huang, Z. Wang, L. Ling, Z. Qu, G. H. Wang, J. Ma, A. A. Aczel and H. D. Zhou, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 094411, (2020).
- [2-18] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford University Press, Oxford, 1957).
- [2-19] S. Chikara, J. Gu, X.-G. Zhang, H.-P. Cheng, N. Smythe, J. Singleton, B. Scott, E. Krenkel, J. Eckert and V.S. Zapf, *Nat. Commn.* **10**, 4043 (2019).
- [2-20] J.-X. Yu, D.-T. Chen, J. Gu, J. Chen, J. Jiang, L. Zhang, Y. Yu, X.-G. Zhang, V. S. Zapf and H.-P. Cheng, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 227201 (2020).
- [2-21] S. L. Hou and N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **138**, A 1218 (1965).
- [2-22] A. I. Kharkovskiy, Y. V. Shaldin and V. I. Nizhankovskii, *J. Exp. Theor. Phys.* **117**, 1071 (2013).
-
- [3-1] 今野豊彦, *物質の対称性と群論*, 共立出版 (2001).
- [3-2] T. Sato, N. Abe, S. Kimura, Y. Tokura and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 217402 (2020).
- [3-3] Y. Otsuki, S. Kimura, S. Awaji and M. Nakano, *AIP Adv.* **9**, 085219 (2019).

Appendix 電場誘起磁化測定セル設計図



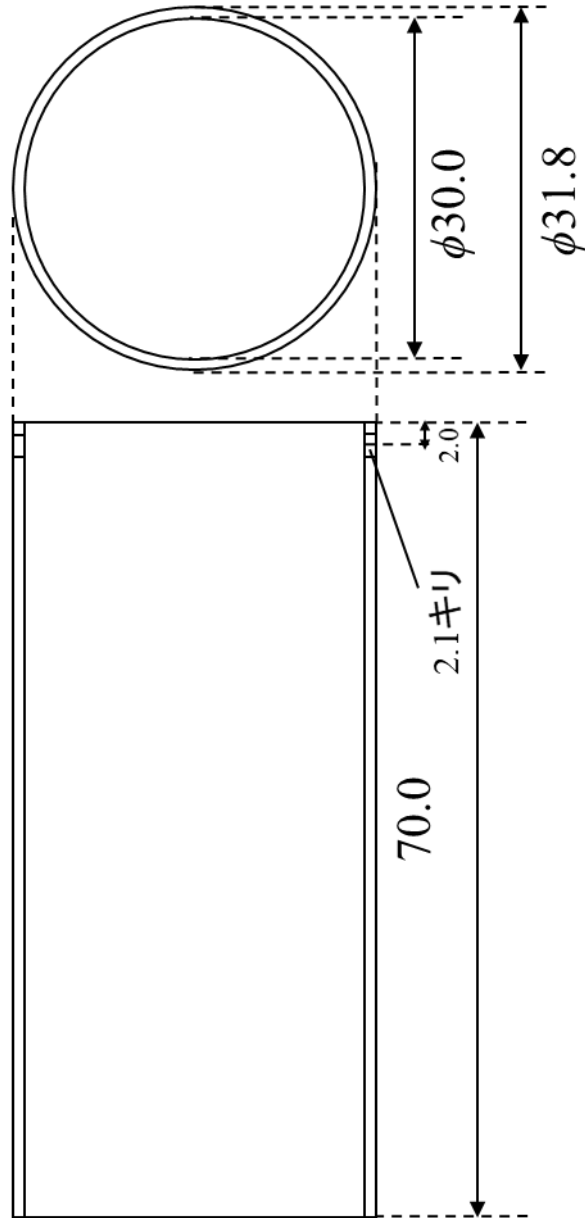
② コイル取り付け板



③ 外部シリンダー

材質: Cu

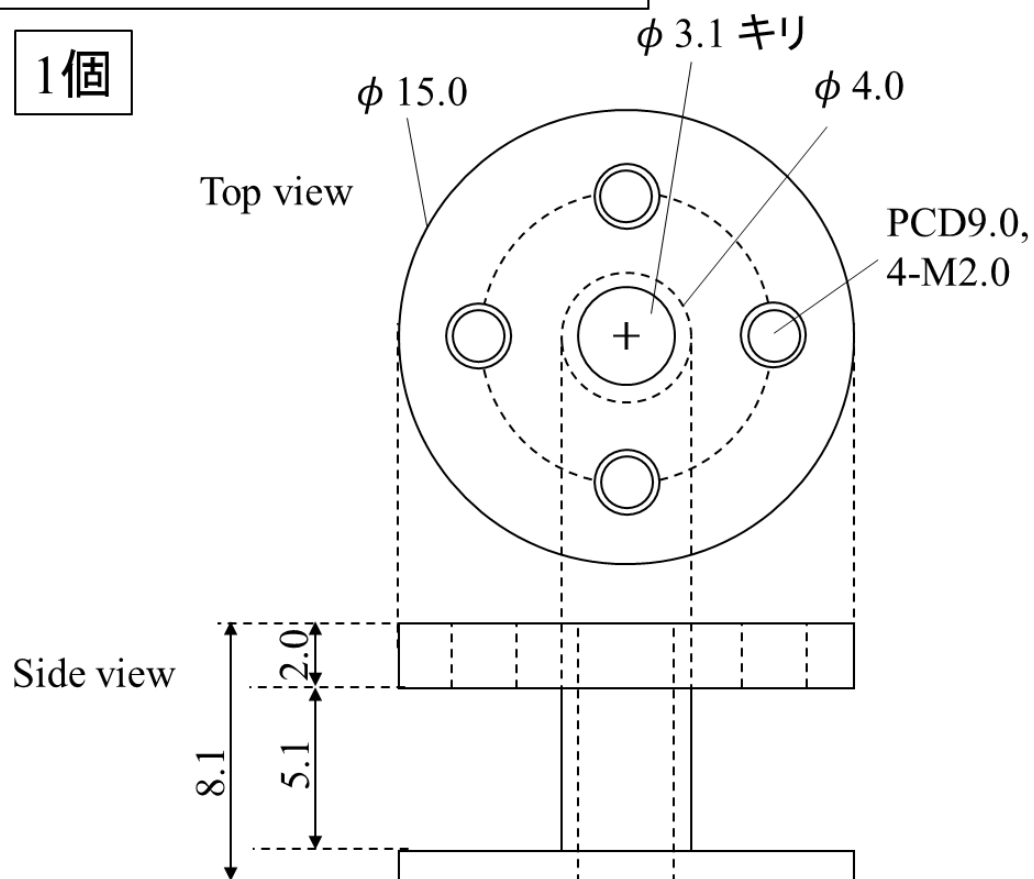
1個



④ ピックアップコイル用ボビン

材質:~~FRP or ベークライト~~
PEEK材(極低温可, 非磁性)

1個



研究業績

論文

- (1) “Magnetocapacitance effect and magnetostriction by the field-induced spin-crossover in $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]^{+}$ ”, Y. Otsuki, S. kimura, S. Awaji and M. Nakano, *AIP Advances* **9**, 085219 (2019).

受賞

- (1) 最優秀ポスター賞
第 135 回金属材料研究所講演会, 2018 年 5 月, 東北大学片平キャンパス.
- (2) 研究奨励賞
日本磁気科学会第 13 回年会, 2018 年 11 月, 東北大学片平キャンパス.
- (3) 投稿論文の Editor’s Picks 選出
2019 年 8 月, *AIP Advances*, AIP Publishing.
- (4) 学生講演賞
錯体化学会第 69 回討論会, 2019 年 9 月, 名古屋大学東山キャンパス.
- (5) 学生優秀講演賞
分子科学会 2020 年オンライン討論会, 2020 年 9 月, オンライン開催.
- (6) 若手奨励賞
低温工学・超電導学会 東北・北海道支部 第 23 回超伝導・低温若手セミナー,
2021 年 9 月, オンライン開催.

奨学金・助成金

- (1) 研究助成金 (500,000 円), 金属材料研究所研究教育助成基金事業「クリエイト」, (No. J190001231), 2019 年 6 月~2020 年 3 月.
- (2) 奨学金 (給付, 50,000 円/月), 東北大学グローバル萩博士学生奨学金, 2019 年 4 月~2021 年 9 月.
- (3) 研究奨励費 (180,000 円/月), 研究助成金 (340,000 円), 東北大学高等大学院博士後期課程学生挑戦的研究支援プロジェクト, (JST SPRING, Grant Number JPMJSP2114), 2021 年 10 月~2022 年 3 月.

国際会議

- (1) “Magnetocapacitance effect and magnetostriction of the spin crossover complex [Mn^{III}(taa)]”
Yasunao OTSUKI, Shojiro KIMURA, Satoshi AWAJI, Motohiro NAKANO
The 12th International Conference on Research in High Magnetic Fields (RHMF2018), **B-26** (Poster), Santa Fe, New Mexico, America, June 2018.
- (2) “Second order magnetoelectric property in the transition metal complex without a space inversion symmetry”
Yasunao OTSUKI, Shojiro KIMURA, Satoshi AWAJI, Motohiro NAKANO
Summit of Materials Science (SMS) 2019, **P-D1** (Poster), Sendai, Japan, Nov. 2019.
- (3) “Large electric polarization by the second order magnetoelectric effect in the non-centrosymmetric transition metal complex”
Yasunao OTSUKI, Shojiro KIMURA, Satoshi AWAJI, Motohiro NAKANO
The 3rd Symposium for The Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics, **P-15** (Poster), Sendai, Japan, Feb. 2020.
- (4) “Enhancement of the second order magnetoelectric effect in the piezoelectric paramagnetic complex”
Yasunao OTSUKI, Shojiro KIMURA, Satoshi AWAJI, Motohiro NAKANO
Asia-Pacific Conference on Research in High Magnetic Fields (ARHMF2020), **MA5** (Oral), Held via online, Dec. 2020.
- (5) “Magnetoelectric effect in the paramagnetic transition metal complex with a piezoelectric symmetry”
Yasunao OTSUKI, Shojiro KIMURA, Satoshi AWAJI, Motohiro NAKANO
The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (ACMM2020), **RS01** (Oral), Held via online, March 2021.
- (6) “Magnetoelectric effect by the field-induced cluster magnetic quadrupole in the piezoelectric paramagnetic complex”
Yasunao OTSUKI, Shojiro KIMURA, Satoshi AWAJI, Motohiro NAKANO
The 17th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2021), **Day2 Session2 3rd.** (Oral), Held via online, June 2021.

国内会議

- (1) “ Mn^{III} スピנקロスオーバー錯体の磁気キャパシタンス効果と磁歪”
大月 保直, 木村 尚次郎, 淡路 智, 中野 元裕,
日本物理学会第73回年次大会, **22aPS-125**, 2018年3月, 東京理科大学野田キャンパス.
- (2) “ Mn^{III} スピנקロスオーバー錯体[$\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})$]における磁気キャパシタンス効果と磁歪”
大月 保直, 木村 尚次郎, 淡路 智, 中野 元裕,
第135回金属材料研究所講演会, **P20**, 2018年5月, 東北大学片平キャンパス.
- (3) “ Mn^{III} スピנקロスオーバー錯体の磁気キャパシタンス効果と磁歪II”
大月 保直, 木村 尚次郎, 淡路 智, 中野 元裕,
日本物理学会2018年秋季大会, **9pPSA-67**, 2018年9月, 同志社大学京田辺キャンパス.
- (4) “錯体物質[$\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})$]における磁場誘起スピנקロスオーバーと磁気キャパシタンス効果および磁歪”
大月 保直, 木村 尚次郎, 淡路 智, 中野 元裕,
日本磁気科学会第13回年会, **O-08**, 2018年11月, 東北大学片平キャンパス.
- (5) “スピנקロスオーバー錯体[$\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})$]における動的Jahn-Teller効果の磁場応答”
大月 保直, 木村 尚次郎, 淡路 智, 中野 元裕,
日本物理学会第74回年次大会, **14pF304-12**, 2019年3月, 九州大学伊都キャンパス.
- (6) “遷移金属錯体における磁場誘起 Spin-crossover 転移と 動的 Jahn-Teller 効果を用いた多重物性制御”
大月 保直, 木村 尚次郎, 淡路 智, 中野 元裕,
第137回金属材料研究所講演会, **P-D8**, 2019年5月, 東北大学片平キャンパス.
- (7) “Multifunctional tuning of physical properties by magnetic-field-induced spin crossover and dynamic Jahn-Teller effect in the transition metal complex”
Yasunao Otsuki, Shojiro Kimura, Satoshi Awaji and Motohiro Nakano,
錯体化学会第69回討論会, **P-D8**, 2019年9月, 名古屋大学東山キャンパス.
- (8) “時間反転対称性を持たない常磁性遷移金属錯体における二次の電気磁気効果”
大月 保直, 木村 尚次郎, 淡路 智, 中野 元裕,
物性研短期研究会／強磁場科学研究会, 強磁場コラボラトリーによる強磁場科学の新展開～光科学との融合も視野に～(第15回強磁場フォーラム総会), **O1-6**, 2019年12月, 大阪大学豊中キャンパス.

-
- (9) “圧電性を持つ常磁性遷移金属錯体における二次の電気磁気効果”
大月 保直, 木村 尚次郎, 淡路 智, 中野 元裕,
日本物理学会第75回年次大会, **16pE22-1**, 2020年3月, オンライン開催.
- (10) “圧電性常磁性体における磁場誘起クラスター磁気四極子による電気磁気効果”
大月 保直, 木村 尚次郎, 淡路 智, 中野 元裕,
第140回金属材料研究所講演会, **P-B16**, 2020年5月, オンライン開催.
- (11) “圧電性常磁性錯体における二次の電気磁気効果の動的Jahn-Teller効果による増強”
大月 保直, 木村 尚次郎, 淡路 智, 中野 元裕,
分子科学オンライン討論会2020, **3C05**, 2020年9月, オンライン開催.
- (12) “遷移金属錯体における二次の電気磁気効果の動的Jahn-Teller効果による増強”
大月 保直, 木村 尚次郎, 淡路 智, 中野 元裕,
日本物理学会2020年秋季大会, **11aC1-8**, 2020年9月, オンライン開催.
- (13) “動的Jahn-Teller歪みの磁場配向による二次の電気磁気効果の理論的検証”
大月 保直, 木村 尚次郎, 淡路 智, 中野 元裕,
日本物理学会第76回年次大会, **PSC-67**, 2021年3月, オンライン開催.
- (14) “強磁場中電場誘起磁化測定装置の開発と運用”
大月 保直, 木村 尚次郎, 淡路 智, 中野 元裕,
低温工学・超電導学会 東北・北海道支部 第23回超伝導・低温若手セミナー,
セッション3 第3講演, 2021年9月, オンライン開催.
- (15) “圧電性常磁性体における磁場誘起磁気四極子による電気磁気効果”
大月 保直, 木村 尚次郎, 淡路 智, 中野 元裕,
日本物理学会2021年秋季大会, **23pH2-4**, 2021年9月, オンライン開催.

謝辞

本研究は、筆者である大月保直が東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻博士後期 3 年の課程に在籍中、金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センター 淡路研究室で、多数の方々からのご支援の下に行われました。最初に、関係したすべての方にお礼を申し上げます。

淡路智教授には、本研究を行う機会を頂き、申請書の書き方や研究資金の適切な扱い方など、研究者としての数々の素養を学ばせていただきました。経済的なことや学位取得後のキャリアなどに関する不安を抱いた時も、都度お時間を設けて親切にご相談に乗っていただきました。お陰様で博士前期および後期課程を通した 5 年間を走りきることができました。深く感謝いたします。

木村尚次郎准教授には、研究指導教員として最も多くのお世話に与りました。科学に対する研究者としてあるべき姿勢をはじめとして、実験データの適切な採取の仕方やデータの解釈、文書の学術的な記述方法など、非常に多くのことをご指導いただきました。実験や計算の結果に対する鋭いご指摘、ご意見から、わたくしの知らない物性物理学の奥深さ、面白さを強く実感いたしました。大学院 5 年間のご指導を経て、未熟ながらも研究者、技術者として働いていくことに自信を持つことができるようになりました。深く感謝いたします。

高橋弘紀助教、岡田達典助教、Arnaud Badel 准教授(現 Université Grenoble Alpes, CNRS, G2Elab/Institute Néel, Research Associate)には、実験方法のアイデアや、データ解析などに対するご助言を頂き、原稿や発表資料の校正にもご協力いただきました。深く感謝いたします。

博士研究員である澤田裕也氏、元博士研究員である鈴木匠氏(現 成蹊大学助教)には、博士研究員の視点から実験方法や原稿執筆へのアドバイスを頂くだけでなく、研究室出身 OB としても、博士課程に在籍する上での不安事に関するご相談に乗っていただきました。深く感謝いたします。

技術職員である伏見和樹氏、石川浩氏、元技術職員である佐々木嘉信氏には、強磁場実験に関する様々な実験環境を整えて頂きました。深く感謝いたします。

研究室秘書である鈴木桃子氏、嶋美和子氏、登坂良枝氏には事務手続きや出張手続き、研究室での生活に関する多くの支援を頂きました。深く感謝いたします。

東北大学大学院工学研究科の藤原巧教授、松枝宏明教授には、本論文の作成にあたり、改善点や議論の方針について有益なご助言を多数頂き、審査をして頂きました。深く感謝いたします。

大阪大学大学院理学研究科の中野元裕教授には本研究で用いた[Mn^{III}(taa)]単結晶を提供していただき、学会発表や投稿論文発表において共著者として大変世話になりました。深く感謝いたします。

研究室における、卒業された先輩や後輩の方々には日頃より研究内容に関する議論に付き合っただき、充実した研究室生活を過ごすことができました。特に、立場や年齢が近い大学院生である、渡邊尚登氏、阿部徹氏、小林大地氏とは、研究室で最も多くの時間をともに過ごしました。

渡邊尚登氏は同じ強磁場物性研究班の学生として在籍し、実験や学会発表資料作成などの苦勞を分かち合い、ときには実験をお手伝いして頂き、多くのモチベーションを頂きました。深く感謝いたします。

阿部徹氏には、話題になっている研究や互いの趣味などに関する談話を通して、物理学への興味や日々の生活意欲に対する刺激を受けました。深く感謝いたします。

小林大地氏とは、互いの実験のためにともに夜遅くまで研究センターに残り、後輩ながら自分と同じかそれ以上に熱心に実験に取り組むその姿に励まされました。深く感謝いたします。

- ・本研究は「東北大学金属材料研究所 国際共同利用・共同研究拠点(GIMRT)」の採択研究課題として実験が行われました。
- ・ The experiments were performed in the GIMRT proposal, Institute for Materials Research, Tohoku University (Nos. 20H0415 and 202012-HMKGE-0405).
- ・本研究は「東北大学高等大学院博士後期課程学生挑戦的研究支援プロジェクト」および「金属材料研究所研究教育助成基金事業「クリエイト」(寄附金)」からの助成の下で行われました。
- ・ This work was supported by JST SPRING (Grant No. JPMJSP2114) and Grant Fund for Research and Education of Institute for Materials Research, Tohoku University (No. J190001231).
- ・筆者である大月保直は「東北大学グローバル萩博士学生奨学金」の奨学生として給付型奨学金によるご支援を頂き、研究に従事しました。

末筆ながら、改めて、在学中にお世話になりました応用物理学専攻および金属材料研究所の教職員の方々、並びに学生の方々全員に深く感謝を申し上げます。最後に、大学院の5年間を支えて頂いた家族に感謝いたします。

2022年1月

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

大月保直