

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03745

研究課題名(和文) CaBaCo407における単ドメイン結晶作成とパルス強磁場測定

研究課題名(英文) Single domain crystal growth and pulsed high magnetic field measurements in CaBaCo407

研究代表者

赤木 暢 (Akaki, Mitsuru)

神戸大学・分子フォトサイエンス研究センター・助手

研究者番号：60610904

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：強フラストレート磁性体CaBaCo407の磁性について、パルス強磁場を用いた実験から研究を行った。モノドメイン結晶試料の作成と強磁場電子スピン共鳴測定の高度化を両輪として進めた。特に、強磁場・多周波電子スピン共鳴測定の開発を進め、電場印加電子スピン共鳴測定の実現やパルス強磁場電子スピン共鳴測定の感度向上など、測定技術を発展させた。発展した強磁場電子スピン共鳴実験は、当該研究対象物質以外の磁性体への利用も進め、多くの研究成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果である強磁場電子スピン共鳴実験の高度化は、当該研究対象物質のみならず、数多くの磁性体研究への利用が期待できる。スピン状態を微視的に観察できる手法は限られており、50テスラという強磁場領域で実験できるものは、ほかにはない。電子スピン共鳴実験に使用する電磁波が次世代無線通信への利用が予定されているテラヘルツ領域であることも含め、今後さらなる発展が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Pulsed-high magnetic field experiments studied the magnetic and dielectric properties of the strong frustrated magnet CaBaCo407. The preparation of monodomain crystal samples and the development of high-field electron spin resonance measurements proceeded. In particular, I developed high-field and multi-frequency electron spin resonance measurements and advanced measurement techniques such as the realization of electric-field-applied electron spin resonance measurement and improvement of sensitivity of pulsed high-field electron spin resonance measurement. The developed high-field electron spin resonance experiments were also applied to magnetic materials other than the target materials, and many research results were obtained.

研究分野：固体物理

キーワード：マルチフェロイック 強磁場 電子スピン共鳴 磁気フラストレーション

1. 研究開始当初の背景

磁性と誘電性の強く結合したマルチフェロイック物質では、電磁波の入射方向によって透過光強度が異なる方向二色性など、特異な磁気誘電特性を示し、基礎・応用研究両面から注目されている。電磁波の振動電場成分励起と振動磁場成分励起の干渉効果である方向二色性は、様々なエネルギーの電磁波で観測されているが、テラヘルツ領域の電磁波では、電気分極と相関した磁気励起(エレクトロマグノン)において、観測される。テラヘルツ電磁波を用いた電子スピン共鳴実験は、スピンを微視的に調べることができる実験方法として、磁気パラメータの決定などに力を発揮する。

2. 研究の目的

三角格子・カゴメ格子のような幾何学的に磁気フラストレーションを内包する構造を持つ磁性体では、しばしば異常な磁気状態が観測されている。本研究では、強フラストレート磁性体であり、マルチフェロイック物質である $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ における磁気誘電特性の解明を目指した。

3. 研究の方法

研究は、「単ドメイン単結晶 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の作成」と「電子スピン共鳴を中心とした強磁場実験」の2つを軸に進めた。

単ドメイン単結晶 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の作成については、FZ法による結晶成長と熱アニールによって行った。

強磁場実験は、磁化・電気分極および電子スピン共鳴測定を進めた。電子スピン共鳴測定においては、方向二色性の観測や、偏光を用いた詳細実験を計画していたので測定精度の向上や強度比較ができるようにするなど装置開発から進めた。

4. 研究成果

単ドメイン単結晶 $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ の作成については、熱アニールによる双晶構造への影響を確認するなど、一定の成果は得られたが、単ドメイン試料の作成は、まだできていない。一方で、電子スピン共鳴測定の開発においては、非常に大きな成果が得られており、今後の研究発展が期待できる。本稿では、電子スピン共鳴測定開発における成果をまとめる。

電磁波の入射方向によって透過光強度(吸収量)の変化である方向二色性などの非相反現象の観察には、強度比較が必要になる。従来の強磁場電子スピン共鳴では、ゼロ磁場での透過光強度をモニターしていなかったため、規格化ができていなかった。本研究では、規格化できるように測定系を見直し、強度比較ができるようになった。また、導波路の改善も進め、非常に精度よい実験を50テスラ、3テラヘルツという広範囲でできる世界最高の実験環境を整えることができた。

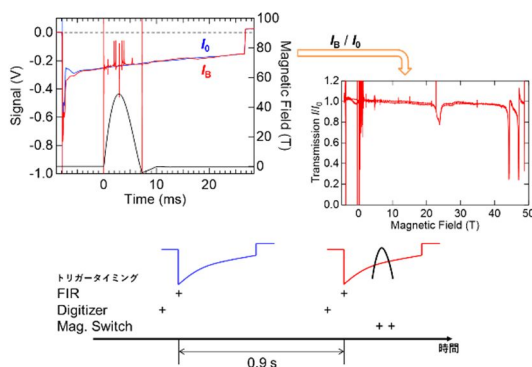


図 1. 吸収強度比較のための規格化

これを用い、 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ において非常に大きな方向二色性(一方向透過性)現象の観測にも成功した。さらに、方向二色性と電気分極・スピンの方向の関係性を明らかにするために、ESR測定用試料に電極を付け、パルス強磁場 ESR 測定と電気分極測定の同時測定にも挑戦した。電気分極は、測定した変位電流を時間積分することで見積もられるが、変位電流は試料に付けた電極の面積に比例しているため、通常平板試料の広い面に電極を付け測定する。ESR との同時測定では、平板試料の広い面は電磁波透過のため電極を付けることができないため(また、測定したい電気分極方向も今回の場合、別の方向であったため)、図 2 のように平板試料側面に電極を付け

た。このため、電極面積を広くとることができず、変位電流は小さくなってしまい、測定が困難となる。一方で、パルス強磁場を用いているため、その早い磁場掃引から変位電流を大きくすることができ、電気分極測定を行うことができた。このように、改めて電気分極測定とパルス強磁場の親和性の高さを示すことができた。この電気分極・ESR 同時測定から、スピン S ・電気分極 P ・電磁波入射方向 k ・方向二色性について

- ・ $P \times S$ と k が同じ方向のとき、吸収が大きくなる。
- ・ $P \times S$ と k が反平行のとき、吸収が小さくなる（なくなる）。

という関係性があることが分かった。現在は、理論解析を進めており、テラヘルツ領域における一方向透過性の微視的解明を目指している。

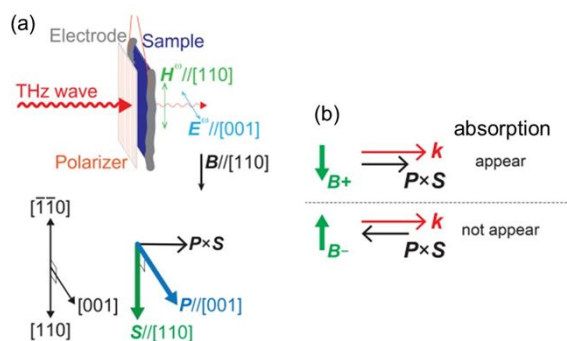


図 2.パルス強磁場 ESR・電気分極同時測定 (a)測定配置概略図。(b)決定された関係性。

また、超伝導磁石を用いた 14 テスラまでの実験では、電場印加しながら電子スピン共鳴測定を行えるようにするとともに、AC 電場印加を用いた独自の実験方法で、 $\text{Pb}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ の非相反線二色性による小さな強度変化も観測することができた。超伝導磁石を用いた強磁場 ESR 測定では、磁場掃引に時間がかかる影響で、熱ドリフトなどにより吸収強度の精密比較が困難であった。非相反現象は、強度変化が数%程度と小さいことが多く、従来では観測が困難であった。本研究では、AC 電場を印加することで、電気分極を反転させ磁気ドメインを制御しながら ESR 測定を行うことで、小さな吸収強度の変化を確実に観測することができた。

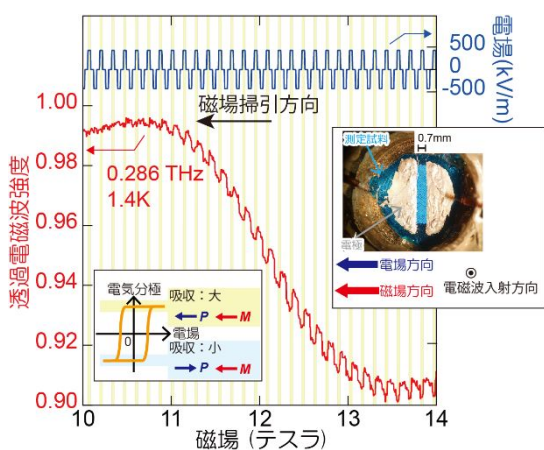


図 3. $\text{Pb}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ の非相反線二色性 AC 電場により電気分極の方向を変化させることで透過光強度が変化している。

このように、本研究により強磁場電子スピン共鳴測定の高度化が進められたことで、他の物質への利用を含め、さらなる研究発展が期待できる。本研究により開発したパルス強磁場電子スピン共鳴測定技術は、全国共同利用などにより、多くの研究者が利用できる環境が整っている。実際、化学分野研究者の金属錯体の異方性研究などに利用され、いくつかの研究成果が得られている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Yamaguchi H., Iwasaki Y., Kono Y., Okita T., Matsuo A., Akaki M., Hagiwara M., Hosokoshi Y. | 4. 巻 102 |
| 2. 論文標題 Low-energy magnetic excitations in the mixed spin-(12,52) chain | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 060408(R) |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.060408 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Reczynski Mateusz, Akaki Mitsuru, Fukuda Takamitsu, Sawada Yuya, Nishii Kengo, Hagiwara Masayuki, Nitek Wojciech, Sieklucka Barbara, Nowicka Beata | 4. 巻 50 |
| 2. 論文標題 Hepta-coordinated Ni(ii) assemblies - structure and magnetic studies | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Dalton Transactions | 6. 最初と最後の頁 5251-5261 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00479D | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Ishizaki Toshiharu, Fukuda Takamitsu, Akaki Mitsuru, Fuyuhiko Akira, Hagiwara Masayuki, Ishikawa Naoto | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 Synthesis of a Neutral Mononuclear Four-Coordinate Co(II) Complex Having Two Halved Phthalocyanine Ligands That Shows Slow Magnetic Relaxations under Zero Static Magnetic Field | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Inorganic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 5211 ~ 5220 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b00286 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Akaki Mitsuru, Kimura Kenta, Kato Yasuyuki, Sawada Yuya, Narumi Yasuo, Ohta Hitoshi, Kimura Tsuyoshi, Motome Yukitoshi, Hagiwara Masayuki | 4. 巻 3 |
| 2. 論文標題 Nonreciprocal linear dichroism observed in electron spin resonance spectra of the magnetoelectric multiferroic Pb(TiO)Cu ₄ (PO ₄) ₄ | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review Research | 6. 最初と最後の頁 L042043 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.3.L042043 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 Kimura Shojiro, Onishi Hiroaki, Okutani Akira, Akaki Mitsuru, Narumi Yasuo, Hagiwara Masayuki, Okunishi Kouichi, Kindo Koichi, He Zhangzhen, Taniyama Tomoyasu, Itoh Mitsuru | 4. 巻 105 |
| 2. 論文標題 Optical selection rules of the magnetic excitation in the S=1/2 one-dimensional Ising-like antiferromagnet BaCo ₂ V ₂ O ₈ | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 14417 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.105.014417 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|----------------------|
| 1. 著者名 Fujihala M., Sakuma Y., Mitsuda S., Nakao A., Munakata K., Mole R. A., Yano S., Yu D. H., Takehana K., Imanaka Y., Akaki M., Okubo S., Ohta H. | 4. 巻 105 |
| 2. 論文標題 Relief of spin frustration through magnetic anisotropy in the quasi-one-dimensional S=1/2 antiferromagnet Na ₂ Cu ₂ Si ₂ O ₇ | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 144410 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.105.144410 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 赤木暢, 櫻井敬博, 安谷佳将, 竹原良祐, 木田孝則, 森川悦司, 鳴海康雄, 萩原政幸, 金道浩一, 木村尚次郎, 大久保晋, 太田仁 |
| 2. 発表標題 CuFeO ₂ における圧力下電子スピン共鳴 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 赤木暢, 鳴海康雄, 萩原政幸, 太田仁 |
| 2. 発表標題 マルチフェロイックSr ₂ CoSi ₂ O ₇ におけるESR方向二色性 |
| 3. 学会等名 電子スピンサイエンス学会2020 (SEST2020) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 M. Akaki, Y. Narumi, H. Ohta, and M. Hagiwara |
| 2. 発表標題 Pulsed high-field ESR in multiferroic akermanite materials |
| 3. 学会等名 The 8th International Workshop on Far-Infrared Technologies (IW-FIRT 2021) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 西井健剛, 赤木暢, 鳴海康雄, 金道浩一, 萩原政幸 |
| 2. 発表標題 パルス強磁場ESRの偏光角度依存性測定プローブの開発 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 白崎巧, 遠藤颯, 松田啓太, 赤木暢, 黒江晴彦, 桑原英樹 |
| 2. 発表標題 ABaM4O7 (A=(Ca,Sr), M=(Co,Fe,Mn))における電気磁気特性 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 赤木暢, 鳴海康雄, 萩原政幸 |
| 2. 発表標題 パルス強磁場ESRにおけるSr ₂ CoSi ₂ O ₇ のテラヘルツ波方向二色性 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 赤木暢 |
| 2. 発表標題 パルス強磁場を用いた物性研究 |
| 3. 学会等名 第61回錯体化学会 近畿地区若手の勉強会（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 赤木暢, 鳴海康雄, 萩原政幸 |
| 2. 発表標題 Sr ₂ CoSi ₂ O ₇ におけるパルス強磁場ESR の方向二色性 |
| 3. 学会等名 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いれて～ |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 赤木暢 |
| 2. 発表標題 パルス強磁場を用いた電気磁気効果の研究 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 赤木暢 |
| 2. 発表標題 Sr ₂ CoSi ₂ O ₇ における2マグノンと3マグノン |
| 3. 学会等名 第16回量子スピン系研究会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 M. Akaki, Y. Narumi, H. Ohta, and M. Hagiwara |
| 2. 発表標題 Pulsed High-field ESR Study of Electromagnons in Multiferroic Sr ₂ CoSi ₂ O ₇ |
| 3. 学会等名 ISMAR-APNMR2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 | | |
|---------|-------------------------|--|--|
| ポーランド | Jagiellonian University | | |