

機関番号：17501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540318

研究課題名(和文) 電磁ホーン型 ESR による相転移・分域反転時等
極端条件下でのフェロ結晶の応用計測

研究課題名(英文) ESR study of ferroic crystals under the severe conditions like phase transition and domain switching by means of the electromagnetic horn type ESR apparatus

研究代表者

小林 正 (Kobayashi Tadashi)

大分大学・工学部・名誉教授

研究者番号：30100936

研究成果の概要(和文) : Kバンドの他に、Xバンド、Lバンドの3種類の電磁ホーン型 ESR (電子スピン共鳴) 装置を開発した。磁場掃引の他に、周波数掃引 ESR スペクトルを得ることに成功した。当該電磁ホーン型 ESR 装置に試料温度可変装置、ESR 用1軸・2軸ゴニオメーター、及び1軸性応力(圧力と張力)と電場印加装置等を新たに開発し、硫酸グリシン、亜リン酸グリシン、チタン酸バリウム強誘電体に遷移金属を添加した試料、又はガンマー線照射で結晶中にラジカルを生じさせた試料で、相転移下等の極端測定条件下での ESR 計測を行った。

研究成果の概要(英文) : Instead of using cavity resonator, a newly-designed electromagnetic horn type ESR spectrometer, adopting the electromagnetic horn antennas as a sample cell, was constructed. The merit of horn type ESR is to provide an experimental flexibility in comparison with the closed and small space in past cavity resonator, and Q value free. We have applied it to extreme state specimens such as ferroelectric and ferroelastic crystal, when the ferroic phase transition or domain switching phenomenon occurs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：誘電体・スピンエレクトロニクス・電磁ホーン型 ESR

1. 研究開始当初の背景

2006年にK-band電磁ホーン型 ESR 装置の稼動に成功した。当装置は従来型の共振器型 ESR と違い、サイズや誘電ロスが大きな試料でも計測可能である。そこで強誘電体等の誘電ロスの大きな相転移現象や分域反転時の ESR 計測で有為な物性情報が得られると推測し、電磁ホーン型 ESR 実験を行った。

2. 研究の目的

(1)K-の他に X-と L-バンド電磁ホーン型 ESR 装置の開発した。感度の向上・操作性の改善・パソコン自動化と、新規な周波数掃引 ESR スペクトル手法で、フェロ結晶に応用する。
(2)1軸、2軸ゴニオメーターの開発とフェロ結晶のスピンハミルトニアン解析を行う。
(3)温度可変装置と1軸性応力(圧力と張力)と電場印加装置を開発してフェロ結晶へ応用する。ESR と誘電率の同時計測等を行う。

(4)上記装置を用いて、フェロ結晶のキュリ一点近傍での精密 ESR 計測と、応力・電場印加によるフェロ結晶のドメイン反転の詳細計測とその物性機構を解明する。

3. 研究の方法

(1)上記2.の(1)~(3)の装置開発。L-バンド電磁ホーン型 ESR 装置、電磁ホーン型 ESR 用の1軸及び2軸ゴニオメータ、同温度可変装置、1軸性応力印加及び電場印加装置は世界初の試みである。更に感度を4桁改善する。
 (2)周波数掃引 ESR スペクトル取得のために、YIG 周波数掃引マイクロ波発振器を用いる。さらに周波数掃引 ESR スペクトルの位相制御を行うために特殊位相器を作製し自動化で行う。

4. 研究成果

(1)K-band、X-band、L-band 電磁ホーン型 ESR 装置の作製と稼動。



図1 新規試作した X-band(左側)と K-band(右側)電磁ホーン型 ESR 装置。写真上部に JEOL 製の電磁石が見える。

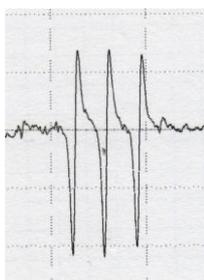


図2-左 新規試作した L-band 電磁ホーン型 ESR 装置。左下はアジレント製 YIG 発振器。
 図2-右 L-band 電磁ホーン型 ESR で測定した 0.01M 濃度の TEMPOL 水溶液 10CC の磁場掃引 ESR スペクトル(測定条件: $50 \pm 25\text{mT}$, 1.3271GHz , 照射パワー 50mW)

(2)各種特殊共振器の開発

当該装置は電磁ホーンを取り外すと、各種共振器も設置可能な仕様に改良した。

I. X-band 共振器 JEOL 製の TE011 モード

ユニバーサル共振器を改造して設置、高 Q 円筒共振器の小穴からの漏洩マイクロ波で ESR 及び ESR イメージングを行う共振器。

II. L-band 共振器 ループギャップ型共振器, 試料接触型同軸共振器

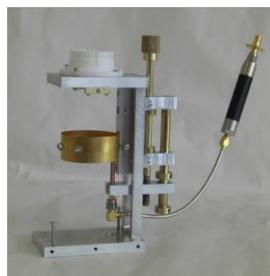


図3 L-band ループギャップ型共振器



図4 L-band 試料接触型同軸共振器



図5 高Q円筒共振器の小穴からの漏洩マイクロ波で ESR 及び ESR イメージングを行う X-band 共振器



図6 手前 X-band ユニバーサル共振器 (JEOL 製の改造品) と後方は L-band 矩形共振器(何れも ESR スペクトルを計測済み)

上記の5種類の特種共振器も磁場掃引 ESR スペクトル計測に成功し、感度向上等改良を行い、強誘電体や強弾性体の相転移・分域反転時等の極端条件下での ESR 計測に対処できる

(3)電磁ホーン型 ESR による周波数掃引型 ESR スペクトルの測定

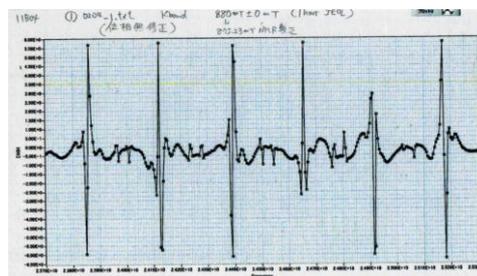


図7 K-band 電磁ホーン型 ESR で計測した周波数掃引 ESR スペクトル。試料: 方解石 $\text{CaCO}_3:\text{Mn(II)}$ 単結晶 測定条件: 磁場 880mT 固定, 周波数 23.7~25.3 GHz, 照射マイクロ波 750mW, ESR スペクトルの位相 無調整

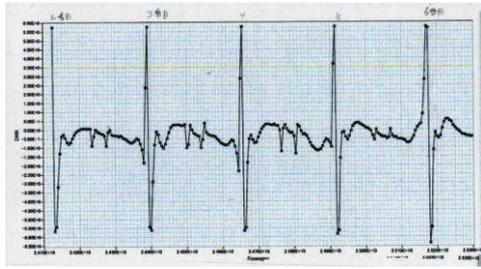


図8 K-band周波数掃引電磁ホーン型ESRスペクトル。試料：方解石 $\text{CaCO}_3:\text{Mn(II)}$ 単結晶
測定条件：磁場 880mT 固定，周波数 24.1～25.3 GHz，照射マイクロ波 750mW，特殊位相調整器を試作して、位相調整を行った。許容遷移スペクトルの位相調整にほぼ成功。(世界初)

磁場掃引 ESR スペクトルとの同時計測で
① 完全位相制御周波数掃引 ESR スペクトルの計測法を完成、② $\omega-H$ (周波数-磁場)ダイアグラム法を用いて、③強磁性共鳴(FMR)、反強磁性共鳴、フェリ磁性共鳴スペクトル取得と、強磁性体と強誘電体、強弾性体とのマルチフェロ結晶解析に寄与する。④新規な周波数掃引電磁ホーン型 ESR イメージング(ESR-CT) 装置開発。

(4)フェロ結晶解析用電磁ホーン型 ESR 用各種計測装置の開発

I. 電磁ホーン型 ESR 用 1 軸ゴニオメーター



図9 電磁ホーンと反射板間に設置した ESR 用 1 軸ゴニオメータ。大型の as grown 単結晶 (γ 線照射 L-アラニン添加硫酸三グリシン；焦電性-高感度赤外線センサー材料) が設置され測定中である。K-band 電磁ホーン型 ESR 装置に設置。 回転角度読取精度 1°

II. 電磁ホーン型 ESR 用 2 軸ゴニオメーター

電磁ホーンと反射板間に設置した ESR 2 軸ゴニオメータ。スピンハミルトニアン テンソルの主軸方位がウルフ・ネットを利用した

ESR 定数 直接探索法で求まる。2 軸ともに副尺を用いて回転角度読取精度 は 1° 。

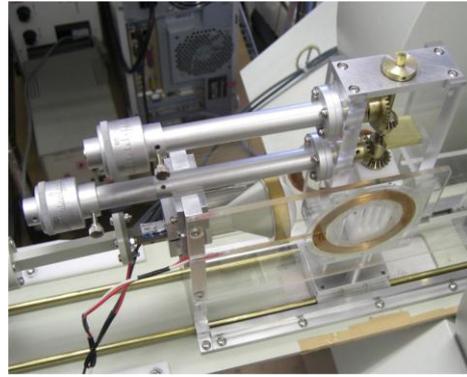


図10 電磁ホーン型 ESR 2 軸ゴニオメーター

III. 大型結晶試料 部分計測用 ESR 試料装置

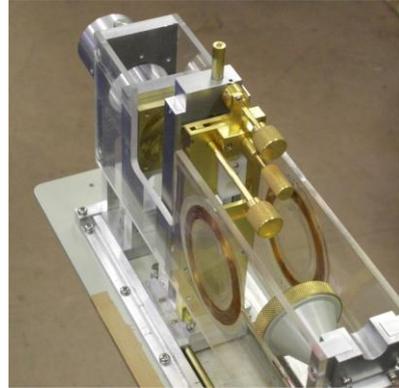


図11 スリット付試料上下移動装置。マイクロ波照射側に幅の調整できるスリットと移動可能な参照試料設置装置があり、スリット後方に試料(大型単結晶等)の移動装置がある。試料の部分計測、及び局所 ESR 信号検出型 ESR イメージングが可能。

IV. 1 軸性応力(圧力と張力)印加装置

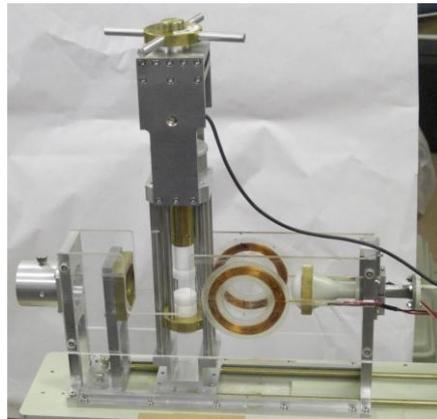


図12. 1 軸回転機構付 1 軸性応力印加装置
K-band 電磁ホーン型 ESR 装置の試料部に設置した試料 1 軸回転機構付 1 軸性応力(張力と圧力)印加装置。上部に試料回転機構が有り、

回転角度精度は副尺で1°、その上部に圧力測定用のロードセルを設置している。応力印加は最上部の十文字型ハンドルの回転で行う。写真右より、ホーン部、変調コイル部、応力印加部、マイクロ波反射部と設置。

V. 試料温度可変仕様 誘電率と ESR 同時計測

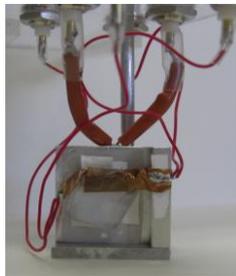


図 13 アルミブロックにヒーターと熱電対を挿入し、試料の一部に電極を設置し、PID 制御で温度可変しながら硫酸グリシン、BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O₃のキュリー温度近傍での誘電率と ESR スペクトルの同時計測を行う。

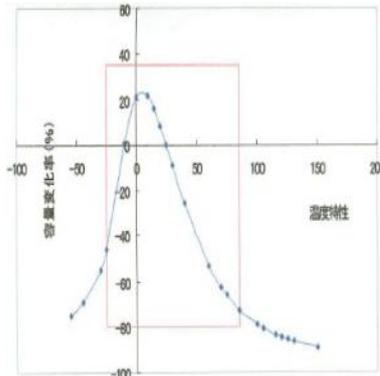


図 16 BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O₃:Mn(II) 強誘電体リラクサーセラミックスの誘電率の温度依存性
このセラミックスは立方晶、正方晶、単斜晶間の相転移温度が一つの相転移温度にまとまり、一つのブロードで大きなリラクサー的な誘電率ピークを示す。そのキュリー温度は 3℃程度である。

ESRスペクトルと誘電率との同時計測結果

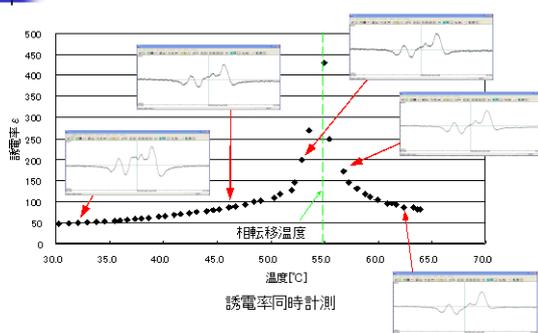


図 14 強誘電体硫酸グリシン TGS:Cu(II)のキュリー温度近傍での誘電率と ESR スペクトルの温度可変同時計測結果。

VI. BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O₃:Mn(II) 強誘電体リラクサーのキュリー温度近傍での ESR 計測

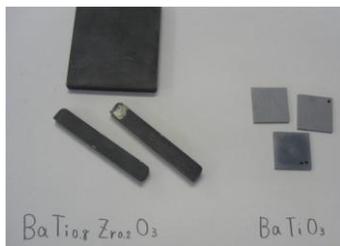


図 15 BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O₃:Mn(II) 強誘電体リラクサーセラミックス

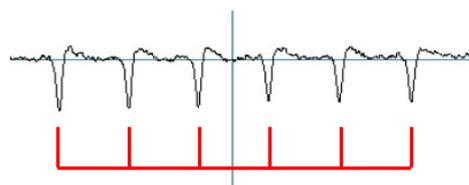


図 17 BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O₃:Mn(II) 強誘電体リラクサーセラミックスのキュリー温度近傍での Mn(II) イオンの ESR スペクトル。

このように キュリー温度近傍での誘電ロスが大きく、共振器型 ESR にとっては、測定困難もしくは不可能な BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O₃:Mn(II) 強誘電体リラクサーセラミックスでも電磁ホーン型 ESR 装置では計測可能である。

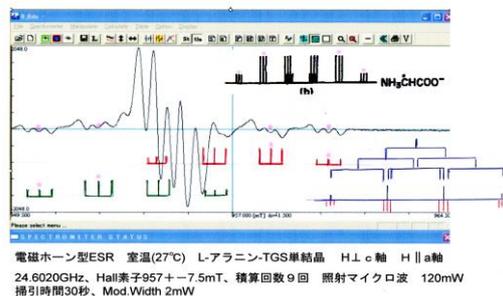


図 18 L-アラニン添加 TGS 単結晶 (H ⊥ c 軸, H // a 軸) の ESR スペクトル。記号 '山' はグリシンラジカルを示す。L-アラニン添加 TGS 強誘電体単結晶に γ 線を照射して図のようなラジカルを生じさせた。中央の大きな ESR スペクトルは主にアラニン基からのラジカ

ルである。当該結晶は焦電性を利用した高感度赤外線センサーとして赤外分光器に用いられている。

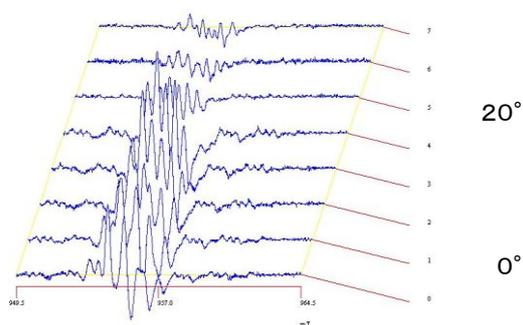


図 19 L-アラニン添加 TGS 強誘電体単結晶に γ 線を照射してアラニンラジカル、グリシンラジカルを生じさせ、 $H \perp c$ 軸で、 $H \parallel a$ 軸近傍の 5° おきの ESR スペクトルの角度依存性のスタック表示。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

内訳:

(1) 小林 正, 桑田 賢一, 野村 良敬, 池上卓也, 田中 智洋, 山口 良太, 小野澤 晃, 「電磁ホーン型電子スピン共鳴 (ESR) 装置の開発と ESR 応用計測」, 日本 AEM 学会誌, 17 No. 1, pp. 138-143 (2009). 査読有り

(2) Yukikuni Akishige, Shinya Tsukada, and Tadashi Kobayashi, 'Dielectric Dispersion in Ni-Doped KTaO_3 ', J. Phys. Soc. Jpn. 79, 063705 -063708 (2010) 査読有り

〔学会発表〕(計 1 2 件)

(1) 秋重幸邦, 塚田真也, 西郷至誠, 小林 正, 27 p TM1 2 「 $\text{KTaO}_3 : \text{Ni}$ 単結晶におけるマルチフェロイック グラス」, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011 年 3 月 27 日, 新潟大学

(2) 小林 正, 大賀 恭, 豊田昌宏, 喜久田寿郎, 中谷訓幸, 20pHS-6 「電磁ホーン型 ESR による誘電ロスの大きな試料・大型試料等極端試料の応用計測 VII」, 日本物理学会 65 回年次大会, 2010 年 3 月 20 日岡山大学

(3) 小林正, 大賀恭, 「極小磁界センサーの開発 — 巨大単結晶等極端試料の電磁ホーン型 ESR による解析」, 大分県地域結集型研究開発プログラム 平成 21 年度研究成果発表会, 2010 年 2 月 18 日

(4) 小林 正, 大賀 恭, 豊田昌宏, 喜久田寿郎, 中谷訓幸, 28aYJ-6 「電磁ホーン型 ESR による誘電ロスの大きな試料・大型試料等極端試料の応用計測 VI」, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 28 日, 熊本大学

(5) 小林 正, 池上卓也, 田中智洋, 山口良太, 小野澤 晃, 大賀 恭, 豊田昌宏, 28aRB-2 「電磁ホーン型 ESR による誘電ロスの大きな試料・大型試料等 極端試料の応用計測 V」, 日本物理学会第 64 回年次大会 (立教学院池袋キャンパス・2009 年 3 月 28 日)

(6) 山口良太, 小野澤晃, 小林正, F-21 「強誘電体 $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ セラミックスの電磁ホーン型 ESR による計測」, 第 114 回日本物理学会九州支部例会, 2008 年 12 月 6 日, 福岡工業大学

(7) 田中智洋, 小野澤晃, 小林正, F-22 「強誘電体硫酸グリシン単結晶の電磁ホーン型 ESR による ESR と誘電率同時計測の開発」, 第 114 回日本物理学会九州支部例会, 2008 年 12 月 6 日, 福岡工業大学

(8) 小林 正, 小野澤 晃, 豊田昌宏, F-20 「強誘電体 BaTiO_3 セラミックスの電磁ホーン型 ESR による計測と物性評価」, 第 114 回日本物理学会九州支部例会, 2008 年 12 月 6 日, 福岡工業大学

(9) 池上卓也, 小野澤晃, 小林正, F-19 「電磁ホーン型 ESR を用いた ESR 定量計測性の検証と試料温度可変装置の開発」第 114 回日本物理学会九州支部例会, 2008 年 12 月 6 日, 福岡工業大学

(10) Tadashi KOBAYASHI, 'Practical application of microwave-transmission / -reflection type electromagnetic horn to

ESR spectrometer', A Joint Conference of the 13th In Vivo ESR/EPR Spectroscopy & Imaging(EPR2008), 30. 9. 2008, Fukuoka.

(11) 小林 正, 池上卓也, 田中智洋, 山口良太, 小野澤晃, 「電磁ホーン型 ESR による誘電ロスの大きな試料・大型試料等 極端試料の応用計測 IV」, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 22pVE-2 岩手大学 2008 年 9 月 20 日

(12) 小林 正, 招待講演: 「共振器型 ESR から電磁ホーン型 ESR へ — ESR 計測の革新的な展開 —」, 第 12 回 ESR フォーラム研究会 2008 年 7 月 5 日 於 宮崎大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 4 件)

名称: 電磁ホーン型電子スピン共鳴 (ESR) 装置 (1)
発明者: 小林 正、原 孝文
権利者: 大分大学
種類: 特許
番号: 特願 2009-255036 号
出願年月日: 平成 21 年 11 月 6 日
国内外の別: 国内

名称: 電磁ホーン型電子スピン共鳴 (ESR) 装置 (2)
発明者: 小林 正、原 孝文
権利者: 大分大学
種類: 特許
番号: 特願 2009-255965 号
出願年月日: 平成 21 年 11 月 9 日
国内外の別: 国内

名称: 電磁ホーン型電子スピン共鳴 (ESR) 装置 (3)
発明者: 小林 正、榎園 正人、戸高 孝
権利者: 大分大学
種類: 特許
番号: 特願 2010-019956 号
出願年月日: 平成 22 年 2 月 1 日
国内外の別: 国内

名称: 電磁ホーン型電子スピン共鳴 (ESR) 装置 (4)
発明者: 小林 正、上田 徹、原 孝文
権利者: 大分大学
種類: 特許
番号: 特願 2010-146559 号

出願年月日: 平成 22 年 6 月 28 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 正 (Kobayashi Tadashi)
大分大学・工学部・名誉教授
研究者番号: 30100936

(2) 研究分担者

氏家 誠司 (Ujiie Seiji)
大分大学・工学部・教授
研究者番号: 40185004

大賀 恭 (Ohga Yasushi)
大分大学・工学部・准教授
研究者番号: 60252508

長屋 智之 (Nagaya Tomoyuki)
大分大学・工学部・教授
研究者番号: 00228058

(3) 連携研究者

町田 光男 (Machida Mitsuo)
九州大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号: 40201769