

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2012～2014

課題番号：22540349

研究課題名（和文）圧力下 SQUID-ESR 法によるイジング性磁気誘電体の秩序構造安定性の起源解明

研究課題名（英文）SQUID-ESR study of Ising magneto-dielectric material under pressure for the stability of its magnetic structure

研究代表者

櫻井 敬博（SAKURAI TAKAHIRO）

神戸大学・研究基盤センター・助教

研究者番号：60379477

研究成果の概要（和文）：市販の SQUID 磁束計を用いた磁化検出型の ESR 測定技術を開発した。最小スピン検出感度は  $10^{13}$  spins/G 程度で、簡便、磁化の同時測定が可能、という特徴を持つ。同測定を、専用の電磁波導入型の圧力セルを開発することで圧力下での測定に拡張することに成功した。Sn の超伝導転移温度の圧力変化を用いた一般的な圧力較正方法が利用可能という特徴も併せ持つ。イジング性磁気強誘電体  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  については、常圧下においてその反強磁性共鳴から詳細な異方性についての情報を得ることが出来た。

研究成果の概要（英文）：The magnetization detection type ESR technique using a commercial SQUID magnetometer has been developed. It has characteristics that ESR measurement can be done very easily and the macroscopic magnetization measurement can be done simultaneously. Moreover, we have performed the SQUID-ESR measurement under pressure successfully by using an electromagnetic wave transmission type pressure cell. In this system the popular pressure calibration method which uses the pressure dependence of the superconducting transition temperature of tin can be applicable. For Ising type magneto-dielectric material  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ , the detailed information about the magnetic anisotropy of the system was obtained from its antiferromagnetic resonance at ambient pressure.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：磁化検出型 ESR、SQUID 磁束計、圧力、磁気強誘電体、磁気異方性

## 1. 研究開始当初の背景

圧力は、電子間の相互作用を連続的に変化させる唯一の外場であり、様々な物性測定に取り入れられている。例えばピストンシリンダー型の圧力セルを用いた圧力下における磁化（率）の測定は、市販の超伝導量子干渉素子（Superconducting Quantum Interference Device、SQUID）を備えた磁束計の普及により、大変広く行われるようにな

った。一方電子スピン共鳴（Electron Spin Resonance、ESR）は、圧力下での測定はあまり広くは行われていない。これは圧力発生空間への電磁波の導入がそれほど容易ではないためである。ESR は物質のスピン状態をミクロに調べる上で非常に有用な実験手法である。従って圧力下で ESR が簡便に出来るようになれば圧力下における物性研究に大変有益である。この様な背景を踏まえ、本研究

ではまず簡便な圧力下 ESR 測定手法を確立することを目的とした。そして本手法をイジング性磁気強誘電体  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  に適用する。 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  は exchange striction 機構によって強誘電性を生ずるモデル物質として注目を集める。しかし系の秩序状態における  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  構造の安定化の起源は、その磁気構造が電気分極の発現に密接に関わっているにも関わらず明らかにはされていない。本研究で開発する圧力下 ESR は、圧力下における ESR 測定のみならず、同条件下での磁化の測定も可能である。そしてこの本手法の特徴が、後述するように、 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  の  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  磁気構造の安定化の起源の解明に威力を発揮すると期待される。

## 2. 研究の目的

本研究ではまず、SQUID磁束計を用いた磁化検出型の圧力下 ESR 測定手法を確立することを目的とする。本手法では、SQUID磁束計により共鳴時における磁化の変化を測定することによって ESR を観測するため、ESR のみならずマクロな磁化 (率) の測定も同時に行うことが出来るという特徴を持つ。そして本手法をイジング性磁気強誘電体  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  に適用し、系の秩序状態における  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  構造の安定化の起源を解明する。即ち、本圧力下 SQUID-ESR 測定により、圧力によって本磁気構造の安定性に関わる交換相互作用及び磁気異方性を変化させ、その際の系の磁気構造の変化を、マクロ (磁化)、ミクロ (ESR) 両面から同時に観測する。これらにより  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  磁気構造の安定化の起源を明らかにする。

## 3. 研究の方法

SQUID-ESR では以下の方法により ESR を観測する。電磁波照射の下、磁場を掃引し磁化を測定する。共鳴磁場においては、ダウンスピンはアップスピンの準位へと遷移するが、この際スピンは反転を伴うため磁化の変化が生ずる。本手法ではこの磁化の変化を SQUID 磁束計により観測する。SQUID 磁束計としては最大磁場 5 T の Quantum Design 社製磁気特性測定装置 (Magnetic Property Measurement System, MPMS) を用いる。試料への電磁波の導入は、試料棒をステンレスパイプにより作製し、ライトパイプを兼ねることによって行う。同手法の圧力下への拡張は、電磁波導入型のピストンシリンダー型圧力セルにより行う。既に、本 ESR 測定で使用するミリ波・サブミリ波の電磁波に対して、 $\text{ZrO}_2$  が比較的良好な透過度を示すことを明らかにしている。 $\text{ZrO}_2$  は非磁性で韌性に富むセラミックス材料である。そこで  $\text{ZrO}_2$  を圧力セルの内部部品の一部として用いることで、圧力セル内部に電磁波を導入し、圧力発生空間中の試料への電磁波の照射を可能にする。圧力

下 SQUID-ESR 法の確立の後、同手法をイジング性磁気強誘電体  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  に適用する。圧力印加によって、交換相互作用、磁気異方性を変化させ、その際に生ずるマクロな磁化 (率) の変化と、ミクロなスピン状態の変化を観測し、系の秩序状態における  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  構造の安定化の起源を解明する。

## 4. 研究成果

### 4-1. 圧力下 SQUID-ESR 法の確立

まず圧力セルを用いない常圧下での SQUID-ESR 法の確立を行った。試料棒を兼ねるライトパイプ

は 6・のステンレスパイプより作製した。ライトパイプは自作の可動シール部品によって SQUID 磁束計本体に取り付けた。光源としてはガン発振器を用い、磁束計上部に固定した。これらのセットアップにより、ESR の標準物質である  $S = 1/2$  有機ラジカル化合物 DPPH について、105 GHz (出力 52.5 mW)、1.8 K において、最小スピン検出感度として  $10^{13}$  spins/G という感度が得られた。また 70~315 GHz に亘る広い周波数範囲での ESR 測定を可能にした。本手法の特徴は、非常に簡便に高周波数 ESR 測定が出来るという点、ESR のみならず磁化というマクロな量の測定もセッティングを変えることなく同時に出来る点等である。この様に常圧下において、SQUID-ESR 法を確立した。

次に SQUID-ESR 専用のピストンシリンダー型圧力セルを作製した。図 1 はその断面図である。シリンダーは非磁性の CuBe 合金により作製した。外径、内径はそれぞれ 8.7・、2.7・である。上部の圧力セル内部部品は  $\text{ZrO}_2$  により作製した。この圧力セルをライトパイプ先端に取り付けることで、圧力発生空間への電磁波の導入が可能となり、圧力下での SQUID-ESR が可能となる。この圧力セルを用いた SQUID-ESR により最大 1.5 GPa までの圧力下での ESR 測定が可能であった。同手法は、簡便、磁化の同時測定が可能、という特徴に加え、一般的な Sn の超伝導転移温度の圧力変化を用いた圧力較正方法が利用可能という特徴も持ち合わせる。即ち、図 1 に示すように、試料の下部に Sn をセットし、試料と全く同じ環境下にある Sn の超伝導転移温度

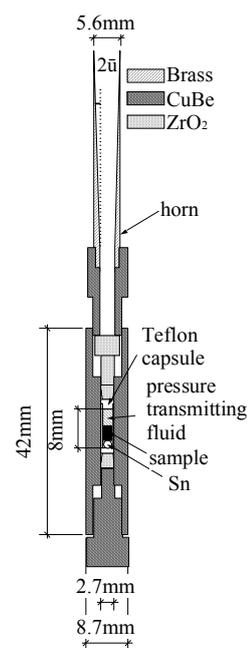


図 1. SQUID-ESR 用圧力セル。

を磁化の温度依存性により決定することで、試料に印加されている圧力を精密に校正出来る。従来の圧力下 ESR には、このような精密な圧力校正が可能なシステムはほとんどなかった。同圧力下 SQUID-ESR により、 $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (磁性イオン  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $S = 1$ ) という物質の単一イオン異方性を表すパラメーター (D 値) の精密な圧力依存性を 1.5 GPa まで求めることに成功した。また ESR で得られる g 値、D 値を用いて、同時に得られた磁化カーブを再現することが出来、圧力下においてもマイクロ (ESR)、マクロ (磁化) 測定が同時に可能であることが示された。問題点としては、圧力をシールするために用いる Cu リングが加圧と共に変形し、試料に照射される電磁波の強度が圧力下で大きく低下するという点である。圧力下での典型的な感度は  $10^{15} \sim 10^{16}$  spins/G であった。

#### 4-2. イジング性磁気強誘電体 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ の ESR

まず常圧下、9.5 GHz、4 K において ESR 測定を行った。その結果、印加磁場の角度に対して共鳴磁場が大きく変化する信号を観測することに成功した (図 2、白丸)。本系の  $T_N$  は 16 K と報告されているので、 $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  構造に起因する共鳴であると考えられる。図の実線は、2 部分格子の反強磁性共鳴モードにより結果をシミュレーションしたものである。即ち、容易軸を c 軸、それに垂直な磁化困難軸の異方性エネルギーを 3400 G、第二容易軸の異方性エネルギーを 200 G とし、困難軸から容易軸へと印加磁場方向を変化した場合の結果が実験値をよく再現した。また第二容易軸の異方性エネルギーは 200 G 以下であればシミュレーションはほとんど変わらなかった。このことは c 面内に困難軸があり、面内でそれと垂直な軸と c 軸とが容易面的な

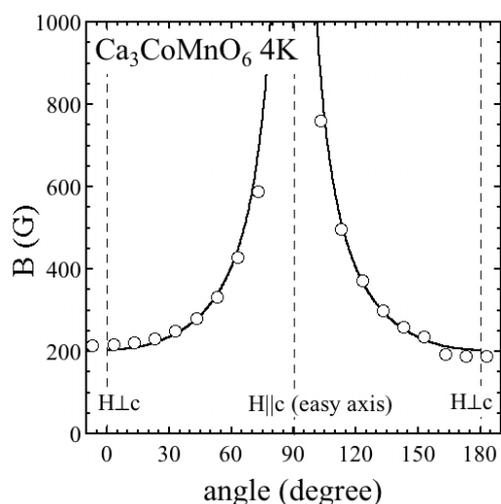


図 2.  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  の 9.5 GHz、4 K における共鳴磁場の角度依存性。

異方性を有していることを示唆している。このような異方性の詳細はこれまで明らかにされていなかったことである。圧力下での測定については、本系に対しては測定感度が十分ではなく、ESR 信号の観測には至らなかった。今後は、シール部品の材質、形状の最適化、また  $\text{ZrO}_2$  に代わるより透過度の良好かつ韌性に富む材質の選定により、圧力下 SQUID-ESR の感度の向上が課題である。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① T. Sakurai, K. Fujimoto, R. Goto, S. Okubo, H. Ohta, Y. Uwatoko, Development of high-pressure and high-field ESR system using SQUID magnetometer, *J. Magn. Reson.* **223** (2012) 41-45. dx.do.org/10.1016/j.jmr.2012.07.020, 査読有
- ② T. Sakurai, R. Goto, N. Takahashi, S. Okubo, H. Ohta, High-field ESR using SQUID magnetometer, *J. Phys.: Conf. Ser.* **334** (2011) 012058/1-4. doi:10.1088/1742-6596/334/1/012058, 査読有
- ③ T. Sakurai, T. Horie, M. Tomoo, K. Kondo, N. Matsumi, S. Okubo, H. Ohta, Y. Uwatoko, K. Kudo, Y. Koike, H. Tanaka, Development of high-pressure, high-field and multi-frequency ESR apparatus and its application to quantum spin system, *J. Phys.: Conf. Ser.* **215** (2010) 012184/1-4. doi:10.1088/1742-6596/215/1/01218, 査読有

[学会発表] (計 26 件)

- ① 櫻井敬博、藤本皓大、大久保晋、太田仁、松林和幸、上床美也、ハイブリッド型圧力セルを用いた高圧下強磁場 ESR 装置の開発とその応用、日本物理学会第 68 回年次大会、2013/3/26~3/29、広島
- ② 櫻井敬博、藤本皓大、大久保晋、太田仁、上床美也、ハイブリッド型圧力セルを用いた圧力下強磁場 ESR 装置の開発と応用、第 53 回高圧討論会、2012/11/7~11/9、大阪
- ③ 藤本皓大、櫻井敬博、大久保晋、太田仁、上床美也、ハイブリッド型圧力セルを用いた圧力下強磁場 ESR 装置の開発、第 22 回 (平成 24 年度) 日本赤外線学会研究発表会、2012/11/1~11/2、大阪
- ④ K. Fujimoto, T. Sakurai, S. Okubo, H. Ohta, Y. Uwatoko, Development of Hybrid Pressure Cell for High Pressure

- and High Field ESR Measurement, 8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES 2012), 2012/10/11~10/15, Beijing, China
- ⑤ 藤本皓大、櫻井敬博、大久保晋、太田仁、上床美也、圧力下強磁場 ESR 測定のためのハイブリット型圧力セルの開発、日本物理学会年次大会 2012 年 秋季大会、2012/9/18~9/21、神奈川
- ⑥ K. Fujimoto, T. Sakurai, S. Okubo and H. Ohta, Development of High Pressure ESR System Using SQUID Magnetometer, 2nd International Symposium on Electron Spin Science, (ISESS2012), 2012/7/23~7/25, Sendai, Japan
- ⑦ T. Sakurai, K. Fujimoto, S. Okubo, H. Ohta and Y. Uwatoko, Development of high-field ESR system using SQUID magnetometer and its application to measurement under high pressure, 19th International Conference on Magnetism, 2012/7/8~7/13, Busan, Korea
- ⑧ 藤本皓大、後藤亮二、櫻井敬博、大久保晋、太田仁、圧力下強磁場 ESR の高感度化、日本物理学会第 67 回年次大会、2012/3/24~3/27、兵庫
- ⑨ 櫻井敬博、藤本皓大、後藤亮二、大久保晋、太田仁、新しい検出法による圧力下 ESR 装置の開発、日本物理学会第 67 回年次大会、2012/3/24~3/27、兵庫
- ⑩ 櫻井敬博、藤本皓大、後藤亮二、大久保晋、太田仁、圧力下における磁化検出型 ESR 測定技術の開発、第 50 回電子スピンスイエンス学会年会 (SEST2011)、2011/11/16~11/18、宮城
- ⑪ R. Goto, T. Sakurai, S. Okubo, H. Ohta, M. Suda, R. Kato, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Development of high pressure cyclotron resonance measurement system and its application to organic conductor, International Workshop “Advanced ESR Studies for New Frontiers in Biofunctional Spin Science and Technology” (AEBST 2011), 2011/11/13~11/14, Hyogo, Japan
- ⑫ T. Sakurai, K. Fujimoto, R. Goto, S. Okubo, H. Ohta, High pressure ESR technique using SQUID magnetometer, International Workshop “Advanced ESR Studies for New Frontiers in Biofunctional Spin Science and Technology” (AEBST 2011), 2011/11/13~11/14, Hyogo, Japan
- ⑬ 後藤亮二、櫻井敬博、大久保晋、太田仁、加藤礼三、松林和幸、上床美也、新しい高圧下磁気光学測定のための圧力セルの開発、第 52 回 高 圧 討 論 会、2011/11/9~11/11、沖縄
- ⑭ 藤本皓大、櫻井敬博、後藤亮二、大久保晋、太田仁、SQUID 磁束計を用いた磁化検出型圧力下 ESR 測定技術の開発とその応用、第 52 回 高 圧 討 論 会、2011/11/9~11/11、沖縄
- ⑮ 藤本皓大、櫻井敬博、後藤亮二、大久保晋、太田仁、ミリ波・サブミリ波における圧力下磁化検出型 ESR 測定技術の開発 第 21 回 (平成 23 年度) 日本赤外線学会研究発表会、2011/10/20~21、静岡
- ⑯ 後藤亮二、櫻井敬博、大久保晋、太田仁、加藤礼三、須田理行、日本物理学会年次大会 2011 年秋季大会、2011/9/21~9/24、富山
- ⑰ 櫻井敬博、藤本皓大、後藤亮二、大久保晋、太田仁、日本物理学会年次大会 2011 年秋季大会、2011/9/21~9/24、富山
- ⑱ 藤本皓大、櫻井敬博、太田仁、大久保晋、SQUID 磁束計を用いた圧力下 ESR 測定技術の開発、第 15 回 ESR フォーラム、2011/6/17、大阪
- ⑲ 櫻井敬博、後藤亮二、高橋直己、大久保晋、太田仁、SQUID 磁束計を用いた圧力下 ESR 測定技術の開発とその応用、日本物理学会第 66 回年次大会、2011. 3. 25~3. 28、新潟
- ⑳ 後藤亮二、櫻井敬博、大久保晋、太田仁、圧力下サイクロトロン共鳴測定技術の開発とその応用、日本物理学会第 66 回年次大会、2011. 3. 25~3. 28、新潟
- ㉑ 櫻井敬博、後藤亮二、高橋直己、大久保晋、太田仁、SQUID 磁束計を用いた磁化検出型 ESR 技術の開発、第 49 回電子スピンスイエンス学会年会、2010. 11. 11~11. 13、愛知
- ㉒ 櫻井敬博、後藤亮二、高橋直己、大久保晋、太田仁、ミリ波・サブミリ波での SQUID 磁束計を利用した磁化検出型 ESR 技術の開発、日本赤外線学会第 20 回研究発表会、2010. 11. 4、5、滋賀
- ㉓ 櫻井敬博、後藤亮二、高橋直己、大久保晋、太田仁、SQUID 磁束計を用いた圧力下 ESR 測定技術の開発、第 51 回高圧討論会、2010. 10. 20~10. 22、宮城
- ㉔ 櫻井敬博、後藤亮二、高橋直己、大久保晋、太田仁、SQUID 磁束計を用いた多周波数 ESR 測定技術の開発、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010. 9. 23~9. 26、大阪
- ㉕ 後藤亮二、高橋直己、櫻井敬博、大久保晋、太田仁、SQUID 磁束計を利用した ESR 測定技術の開発と有機導体への応用、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010. 9. 23~9. 26、大阪
- ㉖ T. Sakurai, T. Naoki, S. Okubo and H.

Ohta, High-field ESR Using SQUID Magnetometer, The 19th International Conference on the Application of High Magnetic Fields in Semiconductor Physics and Nanotechnology, 2010. 8. 2 ~8. 5, Fukuoka

6. 研究組織

(1) 研究代表者

櫻井 敬博 (SAKURAI TAKAHIRO)  
神戸大学・研究基盤センター・助教  
研究者番号：60379477

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし