特集 —— 複合極限環境下における精密物性測定 ——

ダイヤモンドアンビルセルを用いた
誘電率・交流比熱の同時測定Simultaneous Measurements of Dielectric Properties and AC Calorimetry under
High Pressure with Using Diamond Anvil Cell青山 拓也^{1,*}Takuya Aoyama^{1,*}三宅 厚志²Atsushi Miyake²清水 克哉³Katsuya Shimizu³木村 剛⁴Tsuyoshi Kimura⁴

In this article, a newly constructed measurement system for simultaneous measurements of dielectric constant, electrical polarization, and AC-calorimetry under high pressure using a diamond anvil cell is reviewed. The system is designed to measure pressure and magnetic-field profiles of magnetoelectric properties in multiferroics. As an example, we show the results of the pressure effect on magnetoelectric properties in one of the best studied multiferroics, TbMnO₃.

[diamond anvil cell, dielectric constant, AC calorimetry, phase transition, multiferroics]

1. はじめに

誘電率は印加電場に対する電束密度変化の大きさを決める感受率であり、磁性の世界での帯磁率に相当する。また MHz 程度の低周波数領域の誘電率を測定することで分子配向やイオン分極のダイナミクスを追うことができる。電気分極が結晶全体で一様な方向に自発的に揃い、なお且つ外部電場によって電気分極を反転することができる物質は、強磁性体との類推から強誘電体と呼ばれている。その誘電率

の温度依存性は、常誘電-強誘電相転移温度 (T_C) に向けて高温側から温度を下げていくと、強磁性体の常磁性-強磁性相転移における帯磁率と同様に誘電率が Curie-Weiss 則に従い発散的に増大する振舞いを示す。一方で、磁化と異なり、電気分極は奇パリティの多極子であるため、結晶全体の電気分極は表面電荷によって定義され、非接触測定が困難な物理量である。

強誘電体に対する圧力効果の研究は古く、1970 年代には Samara らによって He ガス圧下およびピ

¹ 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3 東北大学大学院 理学研究科 物理学専攻
Department of Physics, Tohoku University, 6-3 Aramaki-aoba, Aobaku, Sendai 980-8578

² 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5 東京大学物性研究所
Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581

³ 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3 大阪大学大学院 基礎工学研究科 附属極限科学センター超高压研究部門
Center for Science and Technology under Extreme Conditions, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531

⁴ 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3 大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻
Division of Materials Physics, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531

*Electronic address: takuya.aoyama.b6@tohoku.ac.jp

ストンシリンダ圧力領域において多くの強誘電体の誘電特性の圧力効果が調べられ、それらの実験結果を踏まえて T_C の圧力依存性の正負についてまとめられている[1]。強誘電性のミクロな起源は、陽イオンと負イオンの相対的な変位によるもの（変位型強誘電体）と、結晶中にあるプロトンや極性官能基のような永久電気双極子の向きが温度低下に伴って自発的に整列するもの（秩序-無秩序型）とがあるが、これらがそれぞれ $dT_C/dp < 0$ および $dT_C/dp > 0$ を示すことが報告されている[2]。また、より近年の測定として、キュービックアンビルセルを用いた圧力下誘電率測定も行なわれており[3,4]、Samara らの実験では到達できなかった低温高圧領域での誘電測定を実現し、強誘電転移の量子臨界性に関する議論などがなされている。

近年の誘電体研究の展開の1つとして、空間反転対称性を破るスピン秩序や電荷秩序が間接的に誘起する強誘電性が盛んに研究されている[5-7]。例えば、隣り合うスピン S_i と S_j の外積で定義された多スピン変数であるベクトルスピカイラリティ C_{ij} ($\propto S_i \times S_j$) という量がある。 C_{ij} は傾いたスピン対の間で有限となる量であり、且つ空間反転対称操作 ($r \rightarrow -r$) に対して符号を変える奇パリティの量である（スピンの軸性ベクトルであることを考慮すると、傾いたスピン対の midpoint の空間反転対称性が破れ、なお且つ2回回転軸方向に極性を持つことがわかる (Fig. 1 上図)。カイラリティという名前であるが、二回回転軸を含む面に、直交した2つの鏡映面を持つため掌性は示さないことは注意が必要である)。そのような極性な磁気構造はスピン軌道相互作用や

交換相互作用を通じて格子系の対称性を低下させ (Fig. 1 下図)、局所的に電気分極を生じると共に、 C_{ij} が結晶全体で一様であれば、マクロな電気分極が観測される（磁気誘起強誘電性）。そのような物質群においても、これまでに強誘電体において確立されてきた強誘電転移温度の圧力依存性の測定を通じたミクロなモデルの分類学的な知見が成立するかは興味のある問題であるが、もはや電気分極は主要な秩序変数ではないため、強誘電転移温度において誘電率に明瞭な異常を示さないこともありえる。そこで圧力下基礎物性の評価は誘電率だけでなく多角的な測定を通じて行なうことが重要である。

本稿では、特に磁気誘起強誘電体の圧力下特性の評価を目的として構築した比熱-誘電率-電気分極の同時測定系を紹介する。誘電率・電気分極に加えて比熱を測定することで電気磁気相図の詳細を明らかにすることができる。さらに同じ試料を用いた測定であるために試料依存性を考慮する必要がないという利点があり、効率的な実験、より定量的な議論が可能になる。まず始めに構築した測定系を紹介し、続いて遡って構築の動機である磁気誘起強誘電体への適用に関して述べる。

2. 誘電率-交流比熱同時測定系の詳細

想定した測定系は、室温から ^4He 温度程度までの温度依存性を超伝導マグネットを用いた磁場中で測定し、測定毎に室温で圧力を変化させてデータを収録していく、というシンプルなものである。所有する超伝導マグネットへの導入を可能とするためセルの体積が限られること、金属間化合物に比べて体積弾性率が比較的大きな酸化物を主な測定対象とすることなどを考慮して、ダイヤモンドアンビルセルを圧力容器として用いることとした。

2.1 ダイヤモンドアンビルセル

圧力発生には HMD 社による外径 $\phi 30$ mm および $\phi 18$ mm の CuBe 製のねじ加圧型ダイヤモンドアンビルセル、アンビルにはキュレット径 $600 \mu\text{m}$ の単結晶ダイヤモンドを用いた。専用の加圧治具を用いてアンビルを取付けたピストンをねじで押し上げ加圧を行ない、圧力を保持することができる。上記のサイズの圧力セルであれば多くの市販の低温容器（例えば Oxford Instruments 社製の超伝導マグネットもしくは Quantum Design 社製の PPMS）の試料

Fig. 1. Schematic pictures of metal-ligand-metal cluster with canted spin pair. When spin is canted with each other, electric polarization will be induced through the inverse effect of DM interaction. S and C_{ij} represent spin moment and vector spin chirality, respectively.

空間に特別な細工無く挿入することができるため、圧力に加えて温度-磁場を非常に簡単に制御可能である。我々のグループでは 2 K-9 T-20 GPa までの測定が可能である[8,9]。

2.2 誘電率測定試料の作製

一般に MHz 以下の低周波数領域における誘電率測定は、直方体型に成型した試料の両面に電極を作成した平板電極コンデンサー型試料の静電容量をインピーダンスアナライザや LCR メータを用いて測定することによって行なわれている。同様の測定をダイヤモンドアンビルセル中で行なうためには、キュレット径の 1/3 程度の電極面積および加圧後も上下ダイヤモンドに触れない程度の厚みの試料を成型する必要がある。後述するように試料空間は直径 300 μm 、高さ 100 μm 程度である。そのため、通常は加圧（磁場）軸と同じ方向の誘電率、電気分極の測定に制限される。使用する圧力媒体や高压セルの形状によって様々なサンプリング方法が考えられるが、今回は我々が行っている液体媒体中での測定用の試料作成手順を紹介する（概観を Fig. 2 に示す）。

フローティング・ゾーン法やフラックス法などで育成した単結晶試料を Laue 写真の撮影などによって軸立てを行ない、クリスタルカッターを用いて数 $\text{mm}^2 \times 300 \mu\text{m}$ に成型後、2000 番程度のサンドペーパーによって厚み 20 μm まで研磨成型を行なう。シリンダー状のステンレス治具にワニスや瞬間接着剤を用いて試料を固定して両面の平行を保った状態で研磨した。このときサインペンなどで表面を黒く塗った $\phi 20 \mu\text{m}$ の金線を試料横に貼付けて同時に研磨を行なうことで、線の色を顕微鏡で観察すること

により簡便な厚み計として用いることができる。研磨した試料の両面に真空蒸着によって金電極を作成した後、デザインナイフを使って $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ のサイズに結晶をカットした（試料の側面への蒸着源の回り込みによって両面が導通してしまうが、側面はあらためてカットするため試料のマスクなどは行っていない）。真空グリッドで固定した上で結晶軸に沿ってナイフを軽く当てることで、きれいに試料を切ることができる。真空グリッドが試料表面に残るとその後の銀ペーストによる端子付けの際に問題となるため、トルエンなどの有機溶媒でよく洗う必要がある。またナイフによって電極が剥がれてしまう場合には、蒸着後にアニール処理を施すことで蒸着が安定する。

電極面に $\phi 10 \mu\text{m}$ の金線を焼き付け用の銀ペースト (Epotek H20E) で接着することで測定端子として用いた。それぞれの面に一本ずつ測定端子を付け、それを圧力セルの外側で二本に分ければ、疑似四端子対法による測定には十分であり（試料の電気抵抗は非常に大きいため、金属試料の電気抵抗測定などに対して接触抵抗は問題にならないことが多い）、LCR メータを用いることで圧力下誘電率の測定を行なうことができる。一方で今回行なった交流法による比熱との同時測定には片面に二本ずつ、計四本の導線を付けることが必要となり、その片方を熱電対に置き換えたという点が本手法の勘所である。

2.3 交流法による比熱測定のための試料作製

交流法による比熱の測定は、試料の断熱が原理的に不可能な高圧力下においても比熱が測定可能であり、高い精度で相転移に伴う異常を評価できることから、様々な圧力容器中での測定手法が開発されている。一般に交流法による比熱測定では、試料に加えられた熱量および熱浴に緩和した熱量の定量的評価が難しいことから比熱の絶対値の決定は難しいが、比熱の温度依存性が既知の物質との同時測定によって、比熱の絶対値を評価することが試みられている[10,11]。また、電気抵抗や熱伝導率などとの同時測定も一般的になりつつある[12-15]。本稿の交流法による比熱の測定原理や手法の詳細に関しては他の文献に譲り[16,17]、誘電率測定との同時測定の手法に限りて記す。

交流法による比熱の測定のためには、試料に周期的な温度変調を加えるための熱源と、その周期的な加熱に対する試料の温度変化を測定する温度計が必

Fig. 2. Sectional view of diamond anvils and metal gasket.

Fig. 3. (Color online) Microscope images of a specimen for the simultaneous measurement of AC calorimetry and dielectric properties. (a) Two gold wires are putted with the silver paste on the surface of the specimen. The surface is covered by the evaporated gold as an electrode. This side will be used as the heater for AC calorimetry measurement. (b) The opposite side of the specimen. Its surface is also covered with the evaporated gold as the electrode. Au-AuFe thermocouples are putted with the silver paste, and are used as the thermometer for AC calorimetry measurement. White bars indicate the length scale of 200 μm .

要となる。今回は試料の片面の蒸着電極に交流電流を加えることで熱源として使い、その裏面に熱電対を接着することで試料温度変化を測定した (Fig. 3a, b)。この時、熱源側として用いる電極に付けた二本の導線および伝導ペーストが互いに接触しないよう注意が必要である。誘電率測定には問題ないが発熱のための抵抗が小さくなってしまい、比熱の測定に必要な温度変調を加えることが困難になる。

熱電対には低温での熱電特性および線の加工のし易さを考慮して金 ($\phi 10 \mu\text{m}$)-金鉄合金 ($\phi 200 \mu\text{m}$, Fe 0.07 atm%) を用いた。金鉄線は圧延したのち、デザインナイフを用いて幅 $30 \mu\text{m}$ 程度に切って使用した。熱電対は発生電圧およびパルス幅の制御が可能な小型スポット溶接機を用いて作成した。試料に銀ペーストを用いて接着することで熱・電氣的接触を保ち、誘電測定の際には導線、比熱測定の際には温度計として用いた。上記のような試料を作製することで誘電率-電気分極-比熱の圧力下同時測定が可能である。

2.4 圧力媒体の選定とその浮遊容量およびガスケットについて

異方性のある単結晶試料を用いた測定のために、静水圧下での測定が重要である。多様な圧力媒体に関する非静水圧性の評価は例えば文献[18]に詳しい。筆者らは加水グリセリンを圧力媒体として使用している。室温では 5 GPa 以上まで液相を保ち、固化圧後も容易には結晶化しないため、圧縮率の異方性が小さいことが期待できることに加え、適度な粘度や気化の遅さなど扱いの容易さに利点がある。欠点としては、室温・大気圧下におけるグリセリンおよび水の比誘電率 (ϵ') が各々 50 および 80 と比較的大きいことから[19]、加水グリセリン中での誘電率測定には大気中での誘電率測定に比べ数%の増大が見られることが挙げられる。一方で加水グリセリンが強誘電性を示さないことから、強誘電履歴の測定により算出した自発電気分極強度は大気中での測定値を良く再現する結果が得られている。系統的な評価は行っていないが比誘電率が 10 以下の試料の誘電率は加水グリセリン中で測ることが難しい。代替の圧力媒体として、取り扱いも比較的簡単で低誘電率であるワセリン ($\epsilon' = 4$), NaCl ($\epsilon' = 6$) が挙げられる。また、試料室への導入に寒剤が必要となるが、無極性・非磁性のガス媒体 (He や Ar, それぞれ $\epsilon' \sim 1$) が誘電率、静水圧性ともに最適である。その封入装置・手法は文献[20,21]に詳しい。

ガスケットには厚み 500 μm の SUS310S もしくは SUS301 を用いた。厚み 60~100 μm まであらかじめ加圧することによって圧痕を作成し、その上に Al_2O_3 粉末と接着剤 (アラルダイト、またはスタイキャスト) の混合物を塗布、圧着し接着剤を固めることで絶縁層を作製した。その後 YAG レーザーで $\phi 300 \mu\text{m}$ の穴を開けることで試料空間を作成した。試料空間の大きさや絶縁層の厚みは発生圧力や使用するアンビルの種類 (ベベルカットの有無など) によって調節している。そのためサンプリングの都度に、ガスケット素材の種類、圧痕および絶縁層の厚みを様々に調節したガスケットを幾つか作製し、それぞれに対して圧力媒体・ルビーを封じた上で加圧テストを行った上で、加圧に伴う試料空間の変形が小さい条件を決定した。それらの内から最も加圧効率の良かった組み合わせのガスケットを再作製し、金箔を絶縁層の上に圧着することで試料空間から電気信号を取り出すためのチャンネルとして試料室を作製した。また、ガスケットを高圧セルに短絡するこ

Fig. 4. (a) A photograph of the metal gasket assembly. A white bar indicates the length scale of 4 mm. (b) A schematic illustration of (a).

とで試料をグランド導体で囲むことができ、理想的な状態での誘電測定が可能となる (Fig. 4)。

2.5 測定手法

作製した試料は圧媒体で満たした試料空間に、圧力マーカーのルビー粉末と共にマウントし、試料の測定端子と圧着金箔の位置を確かめた上で封じる (Fig. 5)。誘電率の測定は各面二本ずつの導線を電圧端子、電流端子として用い、同軸ケーブルを通じて LCR メータに繋いで測定を行なう。電気分極の測定は各面の端子一本ずつを用いて変位電流の電場依存性を測定し、変位電流を積分することで算出した。強誘電分極により表面に溜まった電荷が温度変化によって流れることによる焦電流を測定・積算することで強誘電分極を測定することもできる (焦電流測定) が、高压セルの熱容量が大きいため早い温度掃引が必要なこの測定手法は適していない。

交流法による比熱の測定は以下の手順で行なった。まず熱源面側の測定端子に交流電流 I を流し、抵抗 R の蒸着電極にジュール発熱 J を生じさせる。その発熱による試料の温度変化を試料裏面の熱電対の起電力として測定した。熱起電力の逆数が比熱に比例する量となる。測定は信号を増幅した上でロックインアンプによって検出した。 $J=RI^2$ であることが

Fig. 5. (Color online) (a) A microscopic image inside the pressure chamber taken through the upper diamond anvil. A white bar indicates the length scale of 200 μm . (b) A schematic drawing of the pressure chamber.

ら入力信号の周波数の二倍波が試料の温度変化に対応する。測定に適切な入力電流の大きさ (ヒータ出力) を決定するため温度計の熱起電力をオシロスコープでモニターしつつ測定電流値を決定した。

上記のような方法を合わせることで、単一セッティングによる誘電率・電気分極・交流比熱の測定を行なうことができる。

3. 測定例：磁気誘起強誘電体 TbMnO_3 における圧力誘起電気磁気相転移

上記の圧力下誘電率-交流比熱の同時測定系を用いた測定例として、常圧下で格子非整合な横滑り型のらせん磁気秩序、さらにそれに伴う磁気誘起強誘電性を示す TbMnO_3 が、4 GPa 程度の圧力下で 4 倍周期の格子整合な磁気構造へ相転移すると共に強誘電分極が 90° 回転し、10 倍以上の強度増加が観測されたという結果[22]に関して紹介する。

3.1 磁気誘起強誘電体

具体的な研究対象について述べる前に、磁気誘起強誘電体研究の背景を簡単に紹介する。

物質が磁性を示すためには内核の不対電子が重要な役割を果たす。一方で、多くの変位型強誘電体の強誘電性を担うのは Ti^{4+} 、 Nb^{5+} や Ta^{5+} など閉殻

イオンの変位であり、配位子の陰イオンとの局所的な共有結合がその駆動力となる。ここで変位するイオンが磁性イオンである場合、内核の対電子は反結合性の軌道に入ることとなり、共有結合を作ることによる軌道エネルギーの利得を減少させることとなる。そのため磁性と強誘電性は、磁性とフォノン媒介型超伝導の関係と同様に元来相性の悪いものと考えられてきた。しかし対称性の観点からは、物質中で空間反転対称性 ($r \rightarrow -r$) と時間反転対称性 ($t \rightarrow -t$) が共に破れている場合には、電場による磁化の誘起、また磁場による電気分極の誘起が生じうる[23]。この交差相関を(線形の)電気磁気効果と呼び、具体的な物質に対する現象論的提案・実験的検証は1960年代に遡る[24,25]。その後、2003年に TbMnO_3 が反強磁性転移と共に強誘電転移を示し、さらに磁場の印加によって電気分極の方向を 90° 倒すことが出来るということが報告され、その非線形な電気磁気効果に注目が集まった[5]。その後の TbMnO_3 における中性子散乱による磁気構造解析の結果、強誘電相では横滑り型のらせん磁気構造が生じていること[26]、また非線形な電気磁気効果はらせん面の 90° フロップによって引き起こされていること[27]も明らかとなった。横滑り型らせん磁気構造では冒頭で述べたベクトルスピカイラリティが結晶全体で一様な方向を向いているために、マクロな電気分極が生じている。空間反転対称性の破れた(もしくは極性の)磁気構造に誘起された電気分極およびその電気磁気効果の研究は、近年ではキラル磁性体における磁気渦格子(スキルミオン)

相における磁気誘起電気分極[28]や光の電場成分に駆動される磁気励起(エレクトロマグノン)[29]、伝導系における電気磁気効果[30]などの研究に広がっている。

3.2 研究対象 TbMnO_3 の特性と本研究の動機

TbMnO_3 はペロブスカイト構造を持つ磁性絶縁体で、主に磁性を担う Mn^{3+} は酸素八面体配位子場中に位置している。点共有して連なる MnO_6 八面体の間に Tb^{3+} が位置しているが、理想的なペロブスカイト構造を示すためには Tb^{3+} のイオン半径は小さすぎ、その煽りを受けて MnO_6 八面体が交互に回転し歪むことで空間群は $Pbnm$ に低下している(Fig. 6a 挿入図)。その格子歪みは最近接(J_1)-次近接(J_2)磁気相互作用の比の変化という形で物性に影響を及ぼす。Fig. 6a に示した相図のように、 Tb サイトをイオン半径の異なる希土類イオンに置換することで低温での磁気構造が層状反強磁性(A型反強磁性: A-AF)構造、横滑りらせん磁気構造(Fig. 6b)、4倍周期反強磁性構造(E型反強磁性: E-AF (Fig. 6c))と多彩に変化することが報告されており、これはイジングスピンにおける J_1 - J_2 の競合に起因するとして大まかに理解できる[31]。磁気構造の変化に伴って誘電性も変化し、比較的大きなイオン半径をもつ $\text{La} \sim \text{Gd}$ では常誘電、小さなイオン半径を持つ $\text{Tb} \sim \text{Dy}$ および Ho, Y では最低温相で強誘電性を示すことが知られている[32]。これらの基底状態の変化は希土類イオン置換に伴う体積減少に起因する J_2/J_1 の変化によるため、同様の磁気

Fig. 6. (a) Phase diagram of temperature versus the angle between Mn-O-Mn of RMnO_3 series. Here R indicates rare-earth ion. The ab plane of RMnO_3 is drawn as the inset figure to show the definition of the angle ϕ . A (E)-AF indicate A (E) type antiferromagnetic structure. Ferroelectricity has been observed at the filled gray area. (b) Cycloidal spiral and (c) E-AFM structures observed in RMnO_3 . P indicates an electric polarization.

転移は圧力によっても誘起されることが期待できる。特に、希土類-温度相図上で接している横滑り型のらせん磁気相と4倍周期反強磁性相はそれぞれ、反対称交換相互作用 [Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用] および交換相互作用の逆効果によって電気分極が生じている[33–35]。電気分極強度はそれぞれ DM 相互作用および交換相互作用の大きさに比例していることから強誘電分極強度は交換相互作用の逆効果に起因する場合の方が大きくなることが予測できる。実際 DFT 計算やモデルハミルトニアンを用いた計算の結果によれば E 型反強磁性秩序を示す HoMnO_3 や YMnO_3 は $10 \mu\text{C cm}^{-2}$ 程度の電気分極を示すことが予測されている[36,37]が、実験的には $10^{-2} \mu\text{C cm}^{-2}$ 程度であり、横滑り型らせん磁気相で見られる電気分極と同程度であると報告されており[38,39]、定量的な矛盾がある。磁気誘起強誘電体の機能性物質としての側面に着目すると、その多くが液体窒素温度以下の動作温度、分極強度が従来の強誘電体の $1/1000$ 程度ということは重要な課題であることから上述の計算は重要な提言である。

上述したように TbMnO_3 は常圧下では横滑り型らせん磁気構造を示す。一方で、4 GPa 程度の圧力下において TbMnO_3 が同様の E 型反強磁性構造を示すという圧力下粉末中性子回折の測定結果が報告されている[40]ことから、横滑り型らせん磁気構造から E 型反強磁性構造への圧力誘起の磁気転移を示すことになる。単一物質において元素置換などによる化学的な乱れを導入することなく連続的に横滑り型らせん相と E 型反強磁性相を変化させ、その電気磁気特性を評価することは、磁気誘起強誘電性の二種類のミクロな起源による分極強度の差異を評価するための格好の舞台であると期待できる。これまでに報告されている磁性誘電体の圧力効果は総じてピストンシリンダ型のクランプセルによるものであり、発生圧力が 2 GPa 程度である[41–43]ことからダイヤモンドアンビルセルを用いたより高圧力下での測定が必要であった。

3.3 実験結果

実験はフローティング・ゾーン法によって作製した TbMnO_3 単結晶を用いて行なった。背面 Laue 写真法によって軸立てし、 $E \parallel c$ および a についての二種類の試料において測定を行なった。

各圧力下で測定した比熱、誘電率($E \parallel c$ および a)

Fig. 7. (Color online) Temperature dependences of AC calorimetry C_{ac} (a) and relative dielectric constants along c [ϵ_c (b)] and a [ϵ_a (c)] scaled by the value of 60 K at several pressures. The respective data are vertically offset for clear comparison. The dielectric constants were measured at AC electric fields with 10 kHz.

の温度依存性を Fig. 7 に示した。常圧では高温側から Mn のサイン波型の反強磁性相への磁気転移、横滑り型らせん化に伴う強誘電転移、Tb の反強磁性転移の 3 つの相転移が比熱の異常として観測されている。圧力印加に伴ってそれぞれの異常は高温側にシフトしていくという結果が得られた。また強誘電転移は高圧側で明瞭な異常が見えなくなっている。誘電率の測定結果に目を移すと常圧下で c 軸方向に強誘電分極を示すことを反映して、 c 軸方向の誘電率にのみピーク状の誘電異常が現れている。圧力印加によって強誘電転移に伴う異常はわずかに高温側にシフトし、5 GPa で消失した。 a 軸方向の誘電率

Fig. 8. Electric field E dependences of electric polarization P measured with E along the c axis (a) and the a axis (b) in the low-pressure phase. Those measured with E along the c axis (c) and the a axis (d) in the high-pressure phase.

は、低圧力下では強誘電分極が c 軸を向いていることを反映して大きな異常は見えない一方で、圧力印加に伴って Tb の磁気転移温度付近に折れ曲がり状の異常が発達し、より高圧側 5 GPa 以上で温度履歴を伴う大きな異常が発達していることがわかる。圧力印加に伴って 20 K 付近の大きなピークは高温側にシフトしていった。

Fig. 8 に高圧側 (> 5 GPa) および低圧側 (< 5 GPa) の電気分極の電場依存性を示した。左側に c 軸方向、右側に a 軸方向を示している。低圧側では c 軸方向に強誘電分極が観測された。分極強度は $0.06 \mu\text{C cm}^{-2}$ であり、大気圧中で測定した先行研究の結果と一致している[5]。変位型や秩序-無秩序型といった従来型の強誘電体 ($P \sim 10 \mu\text{C cm}^{-2}$) に比べて強度の小さい磁気誘起の強誘電分極に対して、DAC サイズの試料においても十分な精度で測定が可能であることがわかった。圧力効果に注目すると、 c 軸方向の誘電率測定で観測された圧力印加に伴う強誘電異常の消失と一致して c 軸方向の電気分極が消失し、新たに a 軸方向に電気分極が生じていることがわかる。重要な結果としてはフロップ後の電気分極強度が $1 \mu\text{C cm}^{-2}$ を超える大きな値を示していることである。これは従来型の強誘電体の示す電

Fig. 9. Magnetoelectric effect of pressurized TbMnO_3 .

気分極に比肩する大きさである。また高圧力下で a 軸方向に現れた磁気誘起の強誘電分極の磁場依存性を Fig. 9 に示した。 a 軸方向への磁場掃引による変位電流を積分することで電気分極を算出している。磁場によって電気分極強度が $0.5 \mu\text{C cm}^{-2}$ 増大しており、これは報告当時で最大の電気磁気効果である。

c 軸および a 軸に生じた強誘電分極はそれぞれ異なる極性磁気構造に誘起された強誘電分極である。圧力下同時測定を行なうことによって微視的なメカ

ニズムの異なる二つの磁気誘起強誘電相が連続して現れ、分極強度が10倍以上異なることが明らかになった。圧力誘起磁気転移の詳細や分極増大のメカニズムなどに関しては原著論文[22]においてDFT計算と併せて議論している。この高機能相の常圧下での実現のためには低温高圧力下での結晶構造の決定や元素置換との併用によって、高圧力下で得られた知見を物質合成に還元することが重要である。

4. おわりに

磁気誘起強誘電体の圧力下基礎物性の評価を目的として構築したダイヤモンドアンビルセルを用いた誘電率-交流比熱の同時測定系を紹介し、圧力誘起電気磁気相転移の測定例を示した。ダイヤモンドアンビルセル中での磁性誘電体の誘電率測定は新たな試みであるが、圧力媒体の浮遊容量の軽減は解決すべき問題である。圧力容器として小型のダイヤモンドアンビルセルを用いているため、商用マグネットを用いた簡便な低温磁場中測定が可能であり、さらなる高圧力の発生や同一圧力環境下における分光実験や回折実験にも展開することができる利点がある。さらには、パルス強磁場下と圧力セルを組み合わせた複合極限領域への拡大も興味深い。磁場掃引が速いために分極電流が増大し、小さな電気分極の測定も可能となる。一方で、誘導電流によるセルの発熱を抑える工夫が必要となる。更なる高圧力、強磁場下での物性測定のための技術開発が新奇現象の発見に繋がる事を期待している。

謝 辞

先達らによる懸命な技術開発の結果、圧力発生装置の小型化・汎用化が進んだ一方で、詳細な手法の開発は未だ個々の研究者の技術に依るところが大きい。その開発された手法は一子相伝的に伝わり、現代の早い研究サイクルの狭間に埋もれてしまう可能性すらある。寄稿の機会をいただいたことに感謝するとともに、本稿が今後の高圧研究の一助となれば幸甚である。

本稿で紹介した研究を進める上で、濱田 正吉 氏、山内 邦彦 博士、Silvia Picozzi 博士、山口 泰弘 博士、井山 彩人 博士、若林 裕助 准教授から有益な議論を賜りました。皆様に厚く御礼を申し上げます。また本研究はJSPS特別研究員奨励費（課題番

号 13J01596）およびJSPS科研費（課題番号 24244058）の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] G.A. Samara, T. Sakudo, K. Yoshimitsu: *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1767 (1975).
- [2] 徳永正晴: 高圧力の科学と技術, **10**, 4 (2000).
- [3] 遠藤将一, 出口潔: 高圧力の科学と技術, **10**, 12 (2000).
- [4] T. Ishidate, S. Abe, H. Takahashi, N. Mori: *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2397 (1997).
- [5] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura: *Nature (London)*, **426**, 55 (2003).
- [6] S. Ishihara: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79**, 011010, (2010).
- [7] Y. Tokura, S. Seki, N. Nagaosa: *Rep. Prog. Phys.*, **77**, 076501 (2014).
- [8] T. Aoyama, A. Miyake, K. Shimizu, T. Kimura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, SB036 (2012).
- [9] T. Honda, T. Aoyama, J.S. White, Th. Strässle, L. Keller, M. Kenzelmann, F. Honda, A. Miyake, K. Shimizu, Y. Wakabayashi, T. Kimura: *Phys. Rev. B*, **89**, 104405 (2014).
- [10] 梅尾和則: 固体物理, **49**, 637 (2014).
- [11] 梅尾和則: 高圧力の科学と技術, **25**, 283 (2015).
- [12] A.T. Holmes, D. Jaccard, K. Miyake: *Phys. Rev. B*, **69**, 024508 (2004).
- [13] N. Tateiwa, Y. Haga, T.D. Matsuda, S. Ikeda, E. Yamamoto, Y. Okuda, Y. Miyauchi, R. Settai, Y. Onuki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 083706 (2007).
- [14] A. Miyake, K. Kasano, T. Kagayama, K. Shimizu, R. Takahashi, Y. Wakabayashi, T. Kimura, T. Ebihara: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 084706 (2013).
- [15] D. Jaccard, K. Sengupta: *Rev. Sci. Instrum.*, **81**, 043908 (2010).
- [16] A. Eichler, W. Gey: *Rev. Sci. Instrum.*, **50**, 1445 (1979).
- [17] 芳賀芳範: 高圧力の科学と技術, **14**, 353 (2004).
- [18] N. Tateiwa, Y. Haga: *Rev. Sci. Instrum.*, **80**, 123901 (2009).
- [19] Gosta Akerlof: *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4125 (1932).
- [20] 松田康弘, 黒田規敬: 高圧力の技術と科学, **4**, 4 (1995).
- [21] 北川健太郎, 松林和幸, 後藤弘匡, 松本武彦, 上床美也, 八木武彦, 瀧川仁: 高圧力の科学と技術, **22**, 198 (2012).
- [22] T. Aoyama, K. Yamauchi, A. Iyama, S.

- Picozzi, K. Shimizu, T. Kimura: Nat. Commun., **5**, 4927 (2014).
- [23] P. Curie: J. Physique, **3**, 393 (1894).
- [24] I.E. Dzyaloshinskii: Sov. Phys. JETP, **10**, 628 (1959).
- [25] D.N. Astrov: Sov. Phys. JETP, **11**, 708 (1960).
- [26] M. Kenzelmann, A.B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S.B. Kim, C.L. Zhang, S.-W. Cheong, O.P. Vajk, J.W. Lynn: Phys. Rev. Lett., **95**, 087206 (2005).
- [27] N. Aliouane, K. Schmalzl, D. Senff, A. Maljuk, K. Prokeš, M. Braden, D.N. Argyriou: Phys. Rev. Lett., **102**, 207205 (2009).
- [28] S. Seki, X.Z. Yu, S. Ishiwata, Y. Tokura: Science, **336**, 198 (2012).
- [29] A. Pimenov, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, V.D. Travkin, A.M. Balbashov, A. Loidl: Nat. Phys., **2**, 97 (2006).
- [30] S. Hayami, H. Kusunose, Y. Motome: Phys. Rev. B, **90**, 024432 (2014).
- [31] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K.T. Takahashi, K. Ishizaka, Y. Tokura: Phys. Rev. B, **68**, 060403(R) (2003).
- [32] S. Ishiwata, Y. Kaneko, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T. Arima, Y. Tokura: Phys. Rev. B, **81**, 100411(R) (2010).
- [33] C. Jia, S. Onoda, N. Nagaosa, J.H. Han: Phys. Rev. B, **74**, 224444 (2006).
- [34] C. Jia, S. Onoda, N. Nagaosa, J.H. Han: Phys. Rev. B, **76**, 144424 (2007).
- [35] H. Katsura, N. Nagaosa, A.V. Balatsky: Phys. Rev. Lett., **95**, 057205 (2005).
- [36] S. Picozzi, K. Yamauchi, B. Sanyal, I.A. Sergienko, E. Dagotto: Phys. Rev. Lett., **99**, 227201 (2007).
- [37] I.A. Sergienko, Cengiz Sen, Elbio Dagotto: Phys. Rev. Lett., **97**, 227204 (2006).
- [38] S. Ishiwata, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, Y. Tokura: J. Am. Chem. Soc., **133**, 13818 (2011).
- [39] N. Lee, Y. J. Choi, M. Ramazanoglu, W. Ratcliff II, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong: Phys. Rev. B, **84**, 020101(R) (2011).
- [40] O.L. Makarova, I. Mirebeau, S.E. Kichanov, J. Rodriguez-Carvajal, A. Forget: Phys. Rev. B, **84**, 020408(R) (2011).
- [41] K. Noda, S. Nakamura, J. Nagayama, H. Kuwahara: J. Appl. Phys., **97**, 10C103 (2005).
- [42] C. dela Cruz, B. Lorenz, Y. Sun, Y. Wang, S. Park, S.W. Cheong, M. Gospodinov, C. Chu: Phys. Rev. B, **76**, 174106 (2007).
- [43] R. Chaudhury, C. dela Cruz, B. Lorenz, Y. Sun, C.-W. Chu, S. Park, S.-W. Cheong: Phys. Rev. B, **77**, 220104 (2008).
- [2015 年 8 月 6 日受付, 2015 年 9 月 29 日受理]
© 2015 日本高圧力学会