

論文の内容の要旨

ペロブスカイト型マンガン酸化物における巨大電気磁気効果

後藤 剛史

第1章 序論

空間反転対称性 I と時間反転対称性 R が共に破れた系においては、通常電場で制御する電気分極を磁場で、磁場で制御する磁化を電場で制御できる。これを電気磁気効果 (Magneto-electric effect, ME 効果) と呼ぶ。1894年に P. Curie によって提唱されたこの効果は、実験的な確証もないことから長い間人々から忘れ去られていた。ところが、1959年に Dzyaloshinskii によって、 Cr_2O_3 でこの効果が起こることが予測され、翌年に Astrov によって実際に観測されて以降、多くの物質でこの効果が観測されるようになった。さて、近年においては、以上に示した電気磁気効果とは振る舞いが異なる、「新規な電気磁気効果」が発見されている。この新規な電気磁気効果の本質は「相転移現象」である。そして、この効果も多くの物質において見出されようとしている。

近年、我々はペロブスカイト型マンガン酸化物 RMnO_3 (R は希土類元素) がこの新規な電気磁気効果を示すことを発見した。ここで RMnO_3 の研究背景を述べる。ペロブスカイト型マンガン酸化物 RMnO_3 ($R=\text{La-Ho}$) は、 MnO_2 面内において最近接サイト間の強磁性的な相互作用と、希土類イオンのイオン半径が小さくなるほど顕著になる第二近接サイト間の反強磁性的な相互作用とが競合している系 (図1) であり、その結果 $R=\text{Eu-Ho}$ において、Mn スピンの非整合相が現れる。その変調軸は b 軸である。そして、図2に示したように、基底状態は $R=\text{La-Gd}$ において A 型反強磁性、 $R=\text{Tb,Dy}$ においてサイン波的な反強磁性、 $R=\text{Ho}$ においては E 型反強磁性となっている。また、この系では中性子線回折 (Mn スピン) と放射光 X 線回折 (格子) による変調波数の測定結果から格子の変調波数が Mn の磁気変調波数の2倍になっていることが分かっており、スピンと格子の相関の強さが示唆される。我々は、そのようなスピンと格子の相関が強いという特徴に目をつけ、 RMnO_3 を電気磁気効果の研究対象とした。

本研究の目的は、この系における電気磁気効果を詳細に調べ、そしてその機構について考察することである。

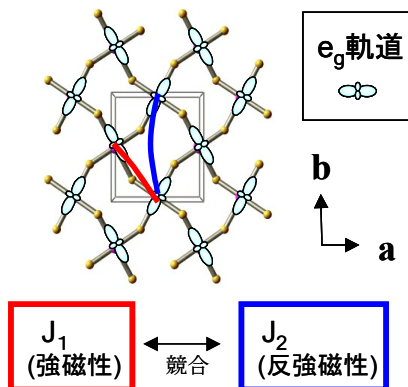


図1 磁気フラストレーション

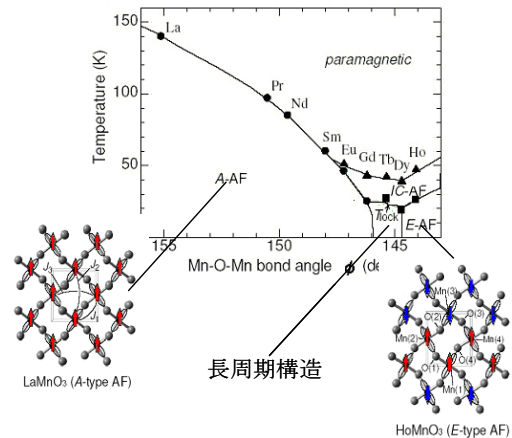


図2 RMnO_3 の磁気相図

第2章 実験方法

本研究に用いた試料はすべてフローティングゾーン法 (FZ 法) によって単結晶育成されたものである。誘電率は LCR meter で測定した。分極は electrometer で得られた焦電流を時間積算して分極値としている。磁化は PPMS の磁化オプションで測定した。中性子線回折は原研機構東海研究所 JRR-3 の FONDER を用いて測定。磁気構造解析は東北大学多元研の有馬氏に行っていた。放射光 X 線回折は 3 つのビームラインを用いている。磁場を印加しない場合は KEK PF BL-4C、磁場を散乱面に垂直に印加する場合は KEK PF BL-16A1、磁場を散乱面内に印加する場合は SPring8 BL-22XU で行っている。この系の場合、変調軸が b 軸なので b 軸が主に散乱面にあり、その結果、磁場を a 軸または c 軸に印加する場合は PF BL-16A1、b 軸に印加する場合は SPring8 BL-22XU で行った。

第3章 電気磁気相図と巨大電気磁気効果

母物質における零磁場での電気磁気相図

図 3 は TbMnO_3 の磁化、誘電率、分極の温度変化である。

3 つの物性の異常を示す温度が対応しており、

「磁性と誘電性に相関がある」のが分かる。

この結果を受けて $\mathbf{R}=\mathbf{Eu}\cdot\mathbf{Dy}$ まで調べてみたところ、

図 4 に示すように、青で塗られた相が c 軸に分極を持つ強誘電相であることが分かった。

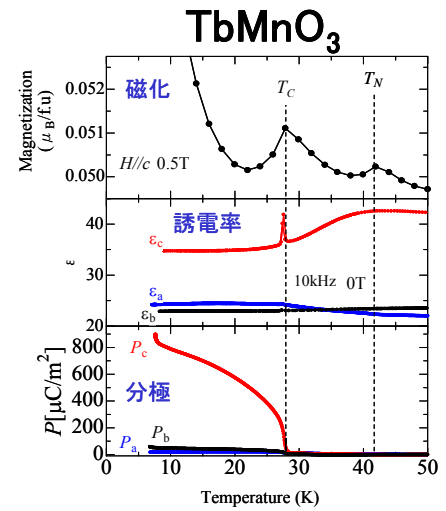


図3 諸物性の温度変化

TbMnO_3 における磁場誘起分極フロップ及び消失効果

TbMnO_3 は零磁場において c 軸方向に強誘電分極を示すが、磁場効果も興味深い結果が得られた。

a 軸または、b 軸に磁場を印加すると、c 軸の分極が消え、代わりに a 軸の分極が現れる「フロップ現象」を示すことがわかった。図 4 は b 軸に磁場を印加したときの分極の振る舞いである。

c 軸に磁場を印加すると、高磁場 (>7T) で分極が消失し常誘電相に転移することが分かった。相転移するのに合わせて磁化が立ち上がり、また、高磁場の誘電率の振る舞いが A 型反強磁性の基底状態を持つ EuMnO_3 , GdMnO_3 と似ていることから、 TbMnO_3 は c 軸に磁場を印加すると A 型反強磁性に相転移すると考えている。

以上のように磁場を印加する方向で分極の振る舞いが異なることが分かった。

DyMnO_3 における巨大電気磁気応答

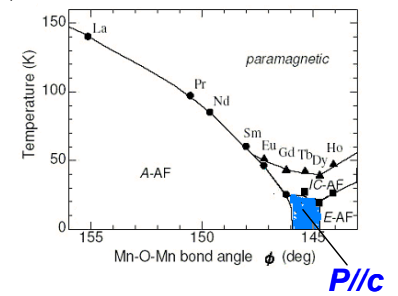


図 4 RMnO_3 の電気磁気相図

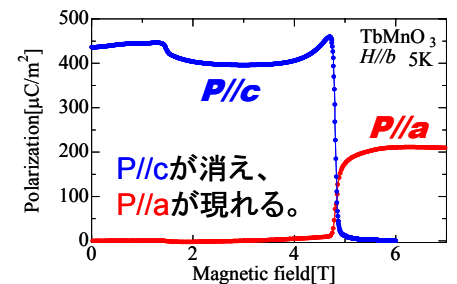


図 5 分極のフロップ現象(H//b)

DyMnO₃は零磁場でc軸方向に分極を持つ。a軸、またはb軸に磁場を印加すると、TbMnO₃と同様に、Pc→Paの分極フロップ現象が見られることが分かった。さらに、相転移する際、誘電率の発散が見られるが、a軸方向の誘電率は零磁場のときと比べて最大で500%も誘電率が增大することが分かった。またc軸に関しては、磁場効果は特になかった。

GdMnO₃における磁場誘起強誘電相転移

GdMnO₃は零磁場では常誘電相(A型反強磁性相)であるが、b軸に磁場を印加したときのみa軸方向に分極が現れることが分かった。他のa軸またはc軸に印加しても新たな相が現れなかった。

固溶系(Tb,Gd)MnO₃における多重臨界と電気磁気相制御

GdMnO₃とTbMnO₃の基底状態の相を比較する。GdMnO₃は常誘電相(P=0)で寄生強磁性相(M//c)である。一方TbMnO₃は強誘電相(P//c)で磁化を示さない(M=0)。更に、TbMnO₃はc軸に磁場を印加すると高磁場(H>7T)でGdMnO₃の基底状態に相転移する。以上のことから、固溶系(Tb,Gd)MnO₃を作製し、相境界近傍まで近づければ、小さな摂動(磁場)で相転移が可能になると予想した。その結果、A型反強磁性相とP//c相の間に新たな相(P//a相)が存在することがわかり、更に磁場を印加するとTbMnO₃よりも小さい磁場(H~0.5T)で常誘電相に相転移することが分かった。また、GdとMnの磁気モーメントが反強磁性的にカップルすることから、外部磁場とGdモーメントからの内部磁場とが拮抗し、実効磁場から複雑な相転移をすることが分かった。

第4章 変調磁気構造の中性子・X線回折

磁気変調と格子変調の関連

この系においては、格子変調波数 q_{lat} と磁気変調波数 q_{mag} の関係が「 $q_{lat} = 2q_{mag}$ 」の関係にあることがわかっている。これは、Mnモーメント S_i, S_j によって作られる局所的な分極 $\vec{p}(\vec{r})$ が $\vec{p}(\vec{r}) = A\vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ であることに起因する。ここで \vec{e}_{ij} はモーメントのサイトを結ぶベクトルである。(左の式よりコニカルな場合は、 $q_{lat} = q_{mag}$ になる。)

(Tb,Dy)MnO₃の横スパイラル磁気構造と強誘電性

P//c相とその上の常誘電相の磁気構造を調べるため、ほぼ3倍周期の磁気変調を示すTb_{0.41}Dy_{0.59}MnO₃という組成を作製し、磁気構造解析を行った。その結果、強誘電相ではノンコリニア、常誘電相ではコ

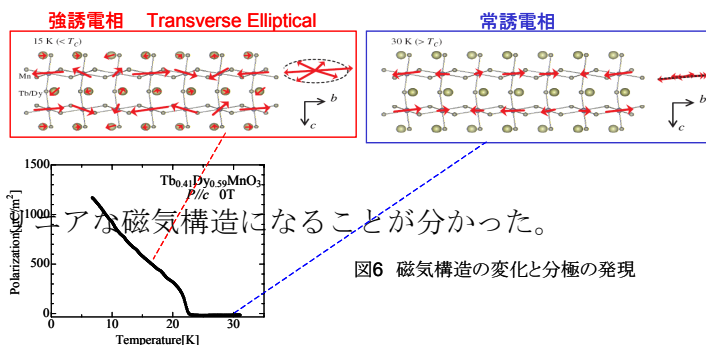


図6 磁気構造の変化と分極の発現

変調波数の磁場変化

強誘電相は長周期構造が関連する。その指標である格子変調の波数を各電気磁気相で放射光X線回折を用いて調べた。

・ DyMnO_3 H//b, H//a

この設定では、P//a 相に転移しても変調波数は非整合のままであった。

・ $\text{GdMnO}_3, \text{TbMnO}_3, \text{TbGdMnO}_3$ H//b

これらの組成で見られる P//a 相では $q_{\text{lat}}=0.5$ という整合波数を示すことがわかった。

・ TbMnO_3 H//c

変調反射がほぼ消えた。この結果はA型反強磁性相に相転移するという考えを支持するものである。

第5章 総合討論

・この系の強誘電相では常に変調波数が観測されていることから、この系における強誘電分極は長周期磁気秩序が関連するものと思われる。

・現在著者が知る、理論的に提唱されている分極の発現機構は以下の二種類である。

1. Dzialoshinskii-Moriya 相互作用に起因する横スパイラル磁気構造が現れることで分極が発現する機構。この機構の特徴は、変調波数が整合でも非整合でも構わないということ。

2. Goodenough-Kanamori 則に起因するコリニアな磁気構造から分極が発現する機構。この機構の特徴は、変調波数が整合でないといけないということ。

・ $\text{Tb}_{0.41}\text{Dy}_{0.59}\text{MnO}_3$ の磁気構造解析では、コリニアな磁気構造からノンコリニアな磁気構造になることで分極が発現していることを明らかにした。この結果は、前の箇条に掲げた機構のうち 1. を実験的に支持していることになる。

・ただし、 $\text{GdMnO}_3, \text{TbMnO}_3, (\text{Tb}, \text{Gd})\text{MnO}_3$ における P//a 相に転移する場合は格子の変調波数が $q=0.5$ にロックするので、この場合は 2. の可能性も考慮する必要がある。

第6章 結論

・ RMnO_3 系において様々な電気磁気相を発見した。

・この系の分極の起源がコリニアからノンコリニアになることで分極が現れることを実験的に明らかにした。ただし、変調波数が整合の場合は他の機構の可能性もある。