

内受21-38

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

反強磁性相転移に伴う誘電異常

Dielectric Anomaly
at Antiferromagnetic Transition

申請者

籠宮 功

Isao Kagomiya

物理学及応用物理学 磁性体物理学

2001年12月



理 2678 (3309)

酸化物磁性体で、(格子)-(スピニン)-(電荷)-(電子軌道)の一連の秩序が互いに関係する相転移が、最近注目されている。このような相転移を理解する上では、まず、これらの秩序の相互関連を明確にすることが重要である。

絶縁性酸化物の誘電率は、①構造相転移による格子や振動モードの変化、②イオンの電荷、電子軌道の秩序化に影響を受ける。従って、上述のような酸化物磁性体の相転移では、その誘電的性質に特徴的な現象、例えば誘電率の異常な温度変化、自発分極の出現などを期待できる。しかし、これら酸化物磁性体の誘電的性質の研究は乏しく、相転移機構の解明に対するその有効性は、十分に示されていない。

本研究では、2種類の酸化物磁性体について、誘電測定を導入し、それらと相補的に回折実験を行って、マクロ、ミクロの両方の立場から、相転移についての基本的な知見を得る。それに基づいて、酸化物磁性体の秩序磁性-格子の不安定性-誘電性、あるいは、秩序磁性-磁性イオンの電子状態-誘電性の関係に迫ることを、研究の最終的なねらいとしている。

具体的には、(I)反強磁性秩序と強誘電性自発分極が共存する希土類マンガン酸化物 RMn_2O_5 (R=Sm-Lu, Y, Bi)、(II)3次元スピニルフラストレーション系正スピニル酸化物 MCr_2O_4 (M=Zn, Mg)を取り上げた。これら2つの酸化物磁性体は、以下に示すように、秩序磁性の形成と格子の変化が強く結合する系である。

(I) RMn_2O_5 は、約 45 K で Mn^{3+} と Mn^{4+} の磁気モーメントがヘリカルに配列し、そのすぐ下の温度(39 K~25 K)で、強誘電性自発分極が発生する。このことから、磁気秩序の形成が引き金となり、強誘電性が発生している可能性が考えられている。

(II) MCr_2O_4 は、立方晶スピニルの B サイトに、磁性イオン Cr^{3+} のみが入る。そのため、最隣接反強磁性相互作用に関して、フラストレーションを持つ。実際には、ネール温度 T_N =約 13 K で反強磁性秩序を形成する際に、フラストレーションは、ある程度解消されているはずである。このスピニルフラストレーションの解消を可能にする候補の一つが、格子変形である。実際に、 $ZnCr_2O_4$ では、磁気相転移に伴い、格子の変化が起こる。

本論文では、以上の酸化物磁性体について、誘電測定、磁気測定及び回折実験の結果から、結晶格子、磁気的性質、電気的性質を調べ、それぞれの関連性及び、その背後にある機構について議論する。以下に本論文の各章の概要を示す。

第1章では、本研究の背景及び目的を示す。

第2章では、本研究で、実験に使用した試料の作成方法、作成した試料の分析結果について示す。また、本研究で行った実験方法について述べる。

本研究では、固相反応法で作成した各種粉末多結晶試料と、フランクス法で作成した単結晶試料を用いた。これらの試料を用いて、巨視的な電気的、磁気的測

定と、構造についての知見が得られる回折実験を併用した。すなわち、誘電率測定、焦電気測定、磁化率測定、電気磁気効果測定、X線回折、中性子回折の各種実験を行った。

第3章では、 RMn_2O_5 について、今までの研究の概要を示した後、本研究の結果を示す。

本研究では、Rイオンが非磁性である $LuMn_2O_5$ を中心に電気的、磁気的性質を調べ、他の RMn_2O_5 の結果と比較するとともに、いくつかの RMn_2O_5 混晶系について、強誘電性キュリー温度の系統的变化を調べた。その一方で、Rイオンが非磁性である YMn_2O_5 の強誘電相転移に関する格子の変化の有無、反強磁性相転移の磁気秩序パラメータを調べるために、回折実験を行った。以下にその結果をまとめると。

1) $LuMn_2O_5$ は、反強磁性相転移($T_N=45$ K)が起こった後、 $T=34$ K で強誘電性自発分極が発生する。誘電率に異常が現われる温度で、磁化率にも異常が存在すること、反強磁性ネール温度以下で、2次の電気磁気効果が存在することは、他の RMn_2O_5 と同様の特徴を示している。一方で、他の RMn_2O_5 との相違点も存在する。例えば、 YMn_2O_5 と比べると、強誘電キュリー温度は、 $LuMn_2O_5$ の方が、5 K 低い。 YMn_2O_5 の場合には、さらに低温($T=19$ K)に誘電率が階段状に変化するもう一つ別の相転移が起こるが、 Lu の場合には、4.2 Kまでの温度範囲でそのような相転移は、存在しない。

2) 中性子回折によると、 YMn_2O_5 の磁気構造は、強誘電キュリー温度($T=39$ K)で、格子に対して不整合な長周期構造($q=(0.487, 0, 0.25)$)から $q=(0.5, 0, 0.25)$ の整合構造に変化する。つまり、磁気秩序の不整合-整合相転移とともに、強誘電性自発分極が発生する。

3) 10 K から室温までの温度範囲で、 YMn_2O_5 の熱膨張は異常に小さい。特に、 b 方向の熱膨張係数は、 $1 \times 10^{-6} / \text{K}$ 程度であり、しかも、150 K付近で b 軸の長さは極小となる。なお、強誘電性キュリー点で、超格子反射の出現、ブレーグ反射の分裂、格子定数の異常など格子の変化を示す証拠は、実験の精度内で、得られていない。

4) 混晶系 $Y_xLu_{1-x}Mn_2O_5$ では、 x の増加とともに格子体積は、ほぼ線形に変化するのに対し、強誘電キュリー温度は、 x に対し非線形である。

以上の結果は、強誘電性自発分極の発生が反強磁性秩序と強く結びついていることを示唆する。これらの結果に基づいて、 RMn_2O_5 の強誘電性における Rイオン、マンガニイオンの役割を検討し、 RMn_2O_5 の磁気秩序と、強誘電性の関連性について、議論する。

第4章では、最初に、3次元スピニルフラストレーション系の従来の研究を述べ、 MCr_2O_4 が、その典型例であることを示す。その後、 MCr_2O_4 の実験結果を述べる。

本研究では、 $M=Zn$ の場合について、反強磁性相の磁気秩序と結晶構造の知見

を得るとともに、その誘電的性質を詳しく調べた。得られた結果を以下にまとめ
る。

- 1) $T=12.5 \pm 0.5$ K の低温側で、磁化率が、不連続的に減少し、また、中性子回折では、 $(h/2 k/2 0)$ 、 $(h/2 k 0)$ 型の磁気反射が現われる。すなわち、 $ZnCr_2O_4$ は、反強磁性ネール温度 $T_N=12.5 \pm 0.5$ K の反強磁性体である。立方対称の下では、等価な磁気ブレーリング反射の強度は、冷却時に加えた磁場の方向に依存し、異なる値をとる。
- 2) 100 K 以下より、磁化率がキュリーウィス則からずれ始め、中性子回折では、この温度付近から磁気散漫散乱が観測される。このことは、100 K 程度から、反強磁性的な短距離磁気秩序が発達し始めることを示している。
- 3) 反強磁性ネール温度で、格子の変化が存在する。粉末 X 線回折によると、反強磁性相の結晶対称性は、少なくとも斜方晶まで低下する。
- 4) 誘電率には、反強磁性ネール温度で誘電率が不連続な飛びを示し、それよりも高温の短距離磁気秩序が現れる温度範囲で、低周波誘電分散が存在する。 $MgCr_2O_4$ の場合にも、同様の誘電異常が存在する。反強磁性ネール温度での誘電率の異常は、格子の変化が誘電性に影響を与えたものと考えている。誘電分散は、局所的に生じる反強磁性クラスターが、格子歪みも伴うことによって生じた誘電的な不均一性が原因であると考えている。

以上の結果から、 $ZnCr_2O_4$ のスピニルラストレーションの解消過程について、検討した。すなわち、 $ZnCr_2O_4$ は、①通常の常磁性相から、②反強磁性的なクラスターの共存する状態を経て、③ネール温度で、一次的に反強磁性相に転移すると考えることができる。反強磁性相では、結晶対称性が、斜方晶まで低下していることから、スピニルの B サイトも 3 つのサイトに分離している。これによって、常磁性相の最隣接 Cr-Cr 間は、3 種類に分かれ、その結果としてスピニルラストレーションが弱まる。

第 5 章では、以上の結果のまとめを示した後、誘電的性質の研究が絶縁体の反強磁性相転移の研究一般の中で果たす役割を論じる。