

斜方晶系 YMnO_3 単結晶の誘電特性と磁性の温度遍歴

Thermal hysteresis in dielectric and magnetic properties
of orthorhombic YMnO_3 single crystal

物理学専攻 中野 智仁

Nakano Tomohito

1 諸言

RMnO_3 (R は希土類イオンまたは Y) はペロブスカイト構造をとる。 RMnO_3 においては R のイオン半径が相対的に小さいため、R イオンの周りの隙間を埋めるべく MnO_6 八面体が傾く GdFeO_3 型歪みが生じる。さらに Mn^{3+} 特有のヤーン-テラー効果により RMnO_3 は歪んだペロブスカイト構造をとる。最近接の Mn-Mn 間にはたらく交換相互作用は強磁性的であり [1]、次近接の反強磁性相互作用と競合する。

この競合により RMnO_3 では図 1 に示すような sinusoidal 相、E 型反強磁性相、サイクロイドらせん相という磁気相が現れる [2]。磁気的な周期が結晶構造と不整合な場合と整合する場合を、それぞれインコメンシュレート磁気構造とコメンシュレート磁気構造とよぶ。E 型反強磁性とサイクロイドらせん磁性の磁気構造は誘電分極を引き起こすことが知られている。これはマルチフェロイクス現象とよばれる。

RMnO_3 はマルチフェロイクス特性への興味から、多くの研究が行われてきた。その中でも斜方晶 YMnO_3 では様々な磁気相の競合が期待できるにもかかわらず研究例が少ない。A. Muñoz らは、斜方晶 YMnO_3 粉末を合成し、中性子散乱実験を行った [3]。その結果、磁気伝搬ベクトルは 28 K 以上で温度依存性を示すが、28 K 以下では一定値となることを報告している。石渡らは高圧合成法により作成した斜方晶 YMnO_3 単結晶について磁化率、誘電率、誘電分極を報告している [4]。誘電分極が 30 K および 10 K に 2 段階の異常を示すことから、磁気秩序状態が高温から順に sinusoidal 相、E 型反強磁性相とサイクロイドらせん相であると解釈されている。しかし、A. Muñoz らによる中性子散乱実験では E 型反強磁性からサイクロイドらせん磁性への転移は観測されていない。

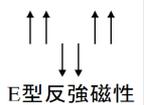
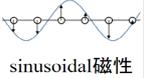
	Collinear	Noncollinear
コメンシュレート	 E型反強磁性	 サイクロイドらせん磁性
インコメンシュレート	 sinusoidal磁性	 サイクロイドらせん磁性

図 1: 磁気秩序の概略図。

2 目的

本研究では水熱合成法を用いて斜方晶 YMnO_3 の良質な単結晶の合成を試みる。さらに、磁性と誘電性の測定を行い、sinusoidal 相、E 型反強磁性相、サイクロイドらせん磁性相などの競合や共存に由来する興味深いマルチフェロイクス特性について研究する。

3 合成結果

MnO_2 、 Y_2O_3 、KOH 溶液を混合させ、 650°C 、150 MPa の条件で水熱反応を行うことにより、図 2 に示すような黒色結晶が得られた。EDS による組成分析と、単結晶 X 線構造解析を行うことで、この黒色結晶を斜方晶 YMnO_3 と同定した。

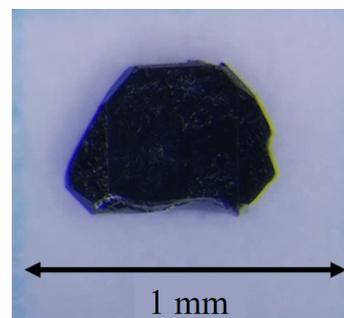


図 2: 斜方晶 YMnO_3 の顕微鏡写真。

4 誘電性

単結晶 YMnO_3 の誘電率の温度依存性を図 3 に示す。降温過程では約 23 K にブロードなピークが現れ、

ピークにおける誘電率の値は約 130 である。昇温過程では約 28 K にブロードなピークが現れ、ピークにおける誘電率の値は約 100 である。約 10 K から約 35 K の温度範囲において降温過程と昇温過程の挙動の食い違い、すなわち温度ヒステリシスが現れた。この挙動は単純な 1 次相転移によるものとは異なる。その理由については後述する。

誘電分極は焦電流法を用いて、昇温過程のみを 5 K/min の温度変化速度で測定した。その温度依存性を図 4 に示す。温度の低下に伴い誘電分極は 30 K で急激に増加する。この増加は誘電率の昇温過程のピークに対応している。20 K 以下で誘電分極は一定値となる。2 K における誘電分極の電場依存性を図 4 の挿入図に示す。電場が +2.5 kV/cm 以上のとき、誘電分極の値は約 $0.55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ という一定値に飽和する。

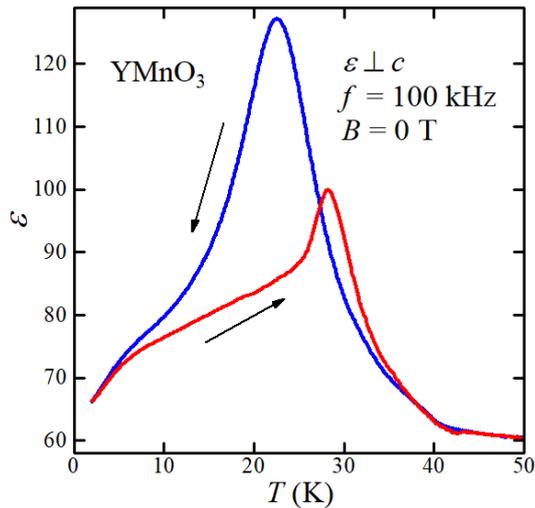


図 3: YMnO₃ の誘電率の温度依存性。

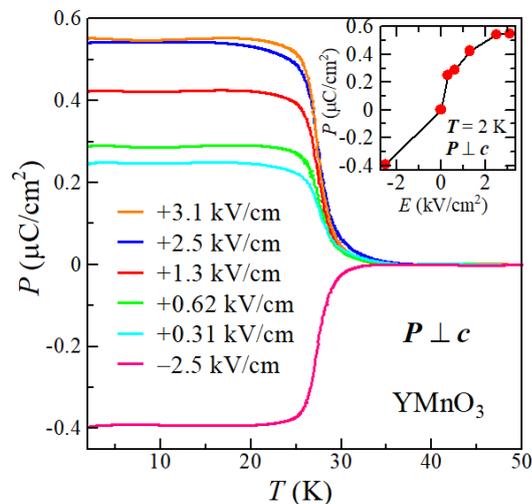


図 4: YMnO₃ の誘電分極の温度依存性。挿入図は 2 K における誘電分極の電場依存性。凡例は印加電場を示す。

5 磁化率

降温過程と昇温過程で測定した磁化率の温度依存性を図 5 に示す。約 10 K から約 35 K の温度範囲でヒステリシスが現れた。昇温過程の 30 K 付近に折れ曲がりが見られたが、降温過程においてはそれほど明確な折れ曲がりが見られなかった。図 6 は磁化率の温度微分の温度依存性であり、降温過程では約 25 K に、昇温過程では約 30 K にピークを示す。このピークは図 5 における変曲点に対応する。このピークを相転移と解釈するならば、降温過程では 25 K で相転移、昇温過程では 30 K で相転移が見られたことになる。これらの温度は誘電率の降温過程と昇温過程のピークの温度に近い。

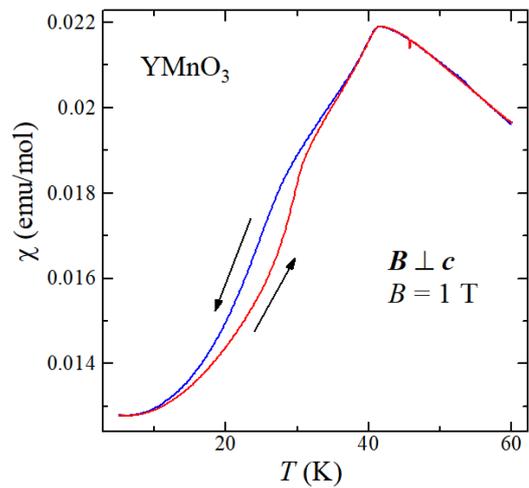


図 5: YMnO₃ の磁化率の温度依存性。

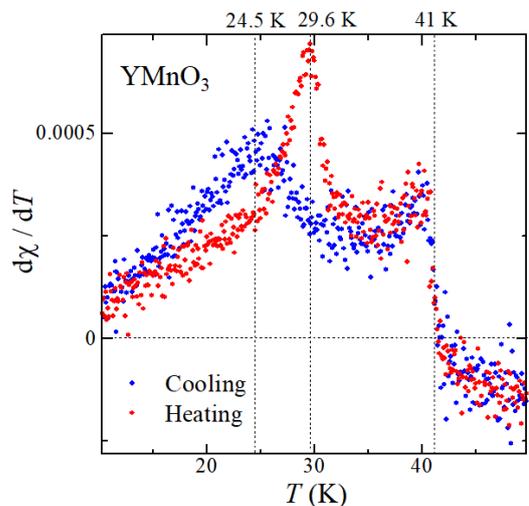


図 6: YMnO₃ の磁化率の温度微分の温度依存性。

5.1 予測される磁気秩序相

本研究で得られた単結晶についての中性子散乱実験 [5] によると、磁気散乱の積分強度において 15 K から 28 K の温度範囲に温度ヒステリシスが現れた。これは本試料の誘電率や磁化率の結果と対応する。伝搬ベクトルの大きさは 28 K 以上で温度依存性があるが、28 K 以下ではほぼ一定値 0.48(逆格子単位) を示す。そのため、本試料の低温相は E 型反強磁性相がわずかにインコメンシュレートになっている状態と解釈できる。その理由として、E 型反強磁性相のドメインが有限サイズで分断されている可能性が考えられる。

以上の中性子散乱実験の結果から、本研究の斜方晶 YMnO_3 では、温度の低下とともに常磁性相、sinusoidal 相、E 型反強磁性相の順で磁気相が現れ、サイクロイドらせん相は現れないと推測される。これは図 4 において誘電分極の異常が 30 K 付近での 1 段階のみであることと矛盾しないが、石渡らの先行研究 [4] とは異なっている。

誘電率および磁化率の温度微分のピークの温度から、降温過程と昇温過程の転移温度はそれぞれ 25 K と 30 K と見積もられる。よって、図 7 に示すように降温過程では 25 K、昇温過程では 30 K で、sinusoidal 相と E 型反強磁性相が入れ替わる相転移が起きていると推測される。

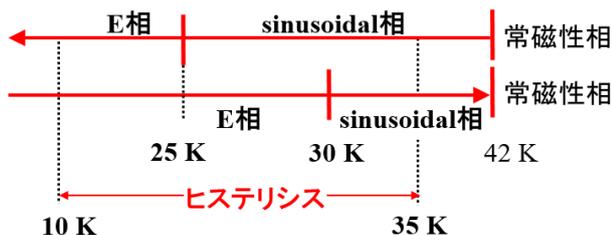


図 7: 推測される YMnO_3 の磁気秩序相。

5.2 温度ヒステリシスの詳細

温度ヒステリシスの起源について調べるために昇温過程における折り返し測定を行った。昇温過程における折り返し測定とは 5 K から加熱して指定した温度まで到達させた後、この温度から再び 5 K まで冷却する条件における測定である。図 8 は昇温過程における折り返し測定を行った場合の磁化率の温度依存性である。25 K で折り返した場合は、ほぼ昇温曲線を引

き返して 5 K に到達した。一方、27 K で折り返した場合は、折り返しの直後に昇温曲線からわずかに外れた後、20 K 付近では降温曲線と昇温曲線の間を通過し、10 K 付近で降温曲線に合流した。30 K、33 K で折り返した場合には、より明確に昇温曲線から外れ 27 K で折り返したときの曲線と 20 K 付近で合流している。昇温過程における折り返しの挙動を整理すると、25 K 以下で折り返しでは可逆であり、それ以上の温度での折り返しは不可逆であるといえる。

60 K から冷却し、指定した温度まで到達させた後、この温度から 60 K まで加熱する条件での測定を降温過程における折り返し測定とよぶことにする。この条件で測定した磁化率の温度依存性が図 9 である。この図では折り返しの際にデータがほぼ垂直に落ち込んでいるように見える。これは装置の問題により折り返し温度における測定が欠落しており、データ点を折れ線で結んでいることが原因であり、本質ではない。いずれの場合も折り返し後は直ちに降温曲線から外れ、32 K 付近で昇温曲線に合流している。

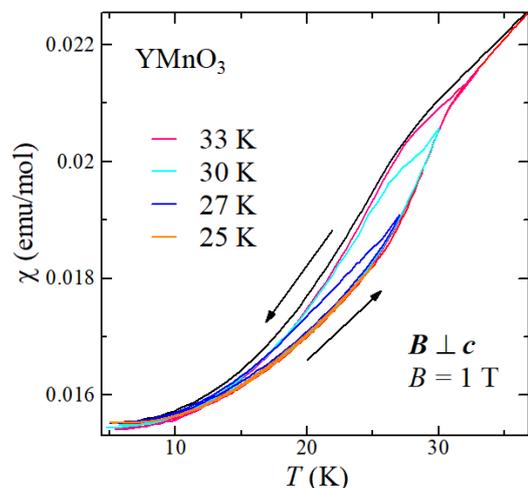


図 8: YMnO_3 の磁化率の温度依存性。昇温過程における折り返しの場合。凡例は折り返し温度である。

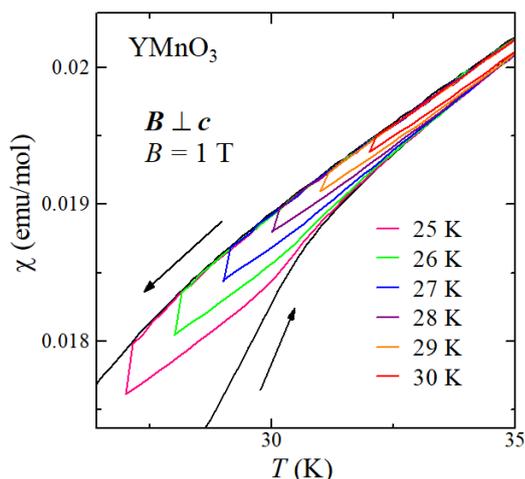


図 9: YMnO_3 の磁化率の温度依存性。降温過程における折り返しの場合。凡例は折り返し温度である。

6 考察

温度ヒステリシスに対する解釈として、これが1次相転移に由来するから、という考え方がありうるかを検討する。最も単純なランダウの1次相転移の理論によれば、自発分極の温度依存性は図10のようなヒステリシスを示すはずである。誘電率、磁化率の温度微分のピークから、 $T_C = 25 \text{ K}$, $T_1 = 30 \text{ K}$ と仮定して考察を進めてみる。磁化率の昇温過程における25 Kでの折り返しの場合、元の昇温曲線を辿りながら引き返す(図8)。この挙動は1次相転移という解釈と矛盾しない。しかし、高温(27 K以上)での折り返しの場合、昇温曲線から一旦外れる。昇温過程における転移温度が30 Kと解釈するなら、この挙動は1次相転移では説明できない。降温過程における折り返し測定では30 Kで折り返したとき降温曲線から外れた(図9)。この挙動も1次相転移のモデルでは説明できない。また、昇温時、降温時の転移温度がそれぞれ30 K, 25 Kであるなら、それらに挟まれる温度にヒステリシスが現れるというのが典型的な1次相転移の挙動だろう。しかし、実際の温度ヒステリシスの温度範囲は10 K~35 Kであるため、この解釈は疑問である。

一方、5.1節で述べた中性子回折によれば、sinusoidal相からE型反強磁性相への相転移は、インコメンシュレート状態からコメンシュレート状態へのロックイン転移と解釈できる。ロックイン現象は単純なラ

ンダウの1次相転移の理論で表すことのできない複雑な非線形現象である。折り返しにより直ちにヒステリシスが現れる現象は多数の準安定状態の存在を示している。今後はロックイン転移の立場からこの物質の温度ヒステリシスの理解にせまっていきたい。

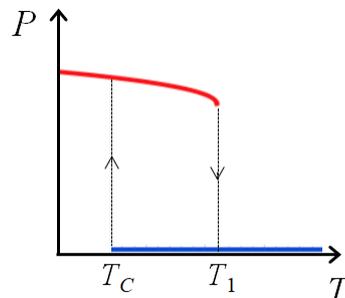


図 10: ランダウの1次相転移の理論による自発分極の温度依存性。 T_C と T_1 はそれぞれ降温時、昇温時における転移温度。

7 結言

水熱合成法により良質な斜方晶 YMnO_3 単結晶を合成し、誘電率、誘電分極、磁化率の測定を行った。誘電率と磁化率は温度ヒステリシスを示すが、その起源が単純な1次相転移では説明できないことがわかった。異常なヒステリシスの起源として、sinusoidal相からE型反強磁性相への転移がインコメンシュレート状態からコメンシュレート状態へのロックイン転移であることなどが考えられる。

参考文献

- [1] S. Picozzi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 227201 (2007).
- [2] S. Ishiwata *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 100411 (2010).
- [3] A. Muñoz *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3285 (2002).
- [4] S. Ishiwata *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **133**, 13818 (2011).
- [5] N. Terada *et al.*, unpublished results.