

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名: 磁性誘電体における誘電関数の磁場制御

### 2 研究者氏名: 勝藤 拓郎

研究員: 和久 公則(研究期間 平成 15 年 4 月~平成 16 年 12 月)

### 3 研究のねらい

近年、磁場によって金属の電気抵抗が大きく変わる現象(超巨大磁気抵抗効果)が盛んに研究されている。こうした効果は、電子の持つ電荷自由度とスピン自由度が強く結合した物質の特徴である。磁気抵抗効果は金属状態における現象であるが、絶縁体(誘電体)においても「誘電率が磁場で大きく変わる」現象が見つければ、様々なデバイスへの応用が期待される。さらに、dc の誘電率に留まらず、光学領域の誘電率が磁場で変化すれば、屈折率を磁場で制御することが可能になるため、非接触の光フィルター、スイッチなどへの応用が期待される。

本研究では(1)dc 領域でマグネトキャパシタンスを示す物質の探索。特にこれまでのマグネトキャパシタンス物質とは異なるメカニズムによる物質の探索 (2)光学領域での誘電関数の磁場依存性の測定システムの開発 (3)光学領域で大きな誘電関数の磁場依存性を示す物質の探索を行った。

### 4 研究成果

#### [1] スピネル型 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ のマグネトキャパシタンス

スピネル構造を持つ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ は、Feスピン間に反強磁性的な相互作用が働くものの、Feスピンの幾何学的な配置によりフラストレーションが起こって、低温までスピンの整列しないことが知られている。この $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 単結晶の誘電率を磁場下で測定結果、ゼロ磁場では10K以下の低温で減少していた誘電率が、磁場下では増加に転ずることが分かった。これは、(1)低温で局所的に隣り合うスピンの反対方向に向き(2)それに磁場をかけるとスピンの同じ方向に並ぶ、という効果として理解できる。一方、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 多結晶(セラミック)では、低温で10%に及ぶ(単結晶の2桁上の)巨大なマグネトキャパシタンスが観測された。 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 多結晶試料では(単結晶で観測される誘電率の上に)デバイ緩和に従う誘電率が載っていること、そしてその緩和時間 $\tau$ が温度や磁場によって変化し、これが巨大なマグネトキャパシタンスの原因であることが分かった。

#### [2] スピネル型 $\text{MnV}_2\text{O}_4$ のマグネトキャパシタンス

スピネル構造を持つ $\text{MnV}_2\text{O}_4$ は、スピネル構造 $\text{AB}_2\text{O}_4$ のAサイトにもBサイトにも遷移金属を持つ物質であり、Aサイトを $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$ 、Bサイトを $\text{V}^{3+}(3d^2)$ が占めている。このうち、Bサイトの $\text{V}^{3+}$ には $t_{2g}$ 軌道の3重縮退に由来する軌道自由度がある。この物質は、56KでA-Bサイト間の反強磁性相互作用に由来するフェリ磁性相転移があり、同じような温度で $\text{V}^{3+}$ の軌道整列に由来する立方晶から正方晶への構造相転移が起こる。こうした物質の物性を磁場下で測定した結果、(1)構造相

転移温度が磁場によって上昇し、磁場誘起の構造相転移が起こること (2)相転移温度より低温の正方晶相で磁場を印加すると、正方晶ドメインの整列に伴う巨大な磁歪が発現すること (3)巨大な磁歪に伴ってマグネトキャパシタンス(~7%)が発現すること、これは磁歪と同様に磁場の方向に対して異方的であること、を見出した。

マグネトキャパシタンスの原因は、正方晶のa軸方向とc軸方向の誘電率が異なっており、磁場がないときには結晶中でランダムな方向を向いていた正方晶ドメインが磁場によって揃えられることによって、磁場に平行方向と垂直方向の誘電率に差がでるためであることが分かった。

### [3] 磁場下での光学反射率測定装置の開発

光学領域での誘電関数の磁場依存性を精密に測定するために、液体ヘリウムを用いない無冷媒型の超伝導磁石と冷凍器を用いた光学反射率磁場依存性測定システムを作製した。このシステムの特徴は、ロックイン検出を用いつつ、通常の波長スキャン法ではなく、「波長を止めて磁場スキャンをする」測定を波長を変えて繰り返すことにより、精度を飛躍的に高めたことである。こうした方法を用いて光学反射率測定を行い、Kramers-Kronig変換を施すことによって、光学伝導度の変化にして $\Delta\sigma/\sigma \sim 10^{-4}$ のオーダー(dcの場合と同様の精度)まで測定可能になった。

### [4] ペロブスカイト型マンガン酸化物の誘電関数の磁場依存性

上記の測定システムを用いて、巨大磁気抵抗(CMR)を示すペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の伝導度の磁化(M)依存性を測定した。その結果、dc伝導度はどの温度でもuniversalな $M^2$ 依存性を示すのに対して、光学領域のac伝導度はTclに近い温度でMの指数( $\Delta\sigma \propto M^\alpha$ の $\alpha$ )が1に近づくことがわかった。これは、高い周波数ではdc領域よりも広い温度範囲でスピン揺らぎの影響があると考えられる。以上の研究によって、ペロブスカイト型マンガン酸化物の物理が明らかにされただけでなく、dcの磁気抵抗やdcのマグネトキャパシタンスの測定と同様の精度で、有限周波数の誘電関数の磁場依存性を議論できることが証明された。

### [5] 強磁性絶縁体パイロクロア型バナジウム酸化物の誘電関数の温度依存性と磁場依存性

最も典型的な強磁性絶縁体として(1)単純な立方晶であり(2)スピン1/2の系である、パイロクロア型 $\text{R}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (R=希土類)を選び、誘電関数の温度依存性と磁場依存性を測定した。その結果、強磁性相転移とともに、1.5eV付近のモット励起が低エネルギー側にシフトしていることが分かった。これは、励起状態(Vにd電子が2個ある状態)のエネルギーが、フント結合により強磁性的な配列をとるほうがエネルギーが低くなるためと考えられる。さらに、磁場によってVスピンを揃えた場合でも同様にモット励起のエネルギーが減少し、光学伝導度が最大3%変化することが分かった。解析により、パイロクロア型バナジウム酸化物のモット励起のエネルギーは隣り合うスピンの対相関 $\langle \text{Si} \cdot \text{Sj} \rangle$ に依存するということが明らかになった。

## 5 自己評価

当初の目標に対して、ある程度のことは出来たと自負している。特に、光学領域の誘電関数の

磁場依存性を正確に測定する装置を立ちあげ、それを用いて強磁性絶縁体の誘電関数の磁場依存性を実際に測定し、応用的にも意味のある大きさ(変化率にして 3%)であることを示したことはこのプロジェクトの最大の成果であると考えている。その他にも、様々なメカニズムに基づくマグネトキャパシタンス物質を見出したことも、大きな成果であると評価している。さらに、このプロジェクトの中で、結晶構造が磁場で変化する物質が見つかるなど、新たな方向への発展の道筋もつけることができた。

反省点もいくつかある。(1)大きなマグネトキャパシタンス物質を見つけるという意味では、さほど大きなものが見つからなかった (2)光学領域の物質探索があまり数多く行なえなかった (3)応用研究がほとんど手付かずであった などである。特に(2)(3)に関しては、光学領域の実験は当初の想定以上に時間がかかったため、道半ばで終わった感があった。ただし、こうした「探索型」のプロジェクトは、成果の数倍に及ぶ「成功しなかった試み」があることを強調しておきたい。そうした意味で、リスクの高い「探索型」のプロジェクトをこの領域に採択していただいたことに再度感謝するとともに、このプロジェクトで得られた成果をさらに発展させることをこれからの課題にしたいと考えている。

## 6 研究総括の見解:

勝藤氏の研究のねらいは、金属の超巨大磁気抵抗効果に対して、誘電体においても「誘電関数が磁場で大きく変わる」現象を見つけることであった。これに対して、通常の波長スキャン法ではなく、ロックイン検出を用い「波長を止めて磁場スキャンをする」測定を波長を変えて繰り返す測定法を開発して、光学伝導度の測定精度を飛躍的に高めたことは第一に評価できる。この装置を用いて、特に強磁性絶縁体バイロクロア型バナジウム酸化物の誘電関数の温度依存性と磁場依存性を観測した。その結果、強磁性相転移に伴って、1.5eV付近のモット励起エネルギーが低エネルギー側にシフトするのを利用して、磁場によって光学伝導度を最大3%も変化させて見せた。この現象を、勝藤氏の提案時からのモデルである隣り合うスピンの対相関 $\langle S_i \cdot S_j \rangle$ を用いて解明した。これらは、磁場によって電気特性を制御する工学的にも意義ある研究の第一歩であり、今後の発展に期待したい。

## 7 主な論文等:

### 原著論文(16件)

1. K. Adachi, T. Suzuki, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, and T. Katsufuji, “Magnetic-field switching of crystal structure in an orbital-spin-coupled system:  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ ”, Phys. Rev. Lett. 95, 197202 (2005).
2. K. Waku, T. Suzuki, T. Nomura, and T. Katsufuji, “Dynamics of the charge-spin interplay in a perovskite manganite”, Phys. Rev. B 72, 12418 (2005).
3. Y. Aikawa, T. Katsufuji, T. Arima, and K. Kato, “Effect of Mn trimerization on the magnetic and dielectric properties of hexagonal  $\text{YMnO}_3$ ”, Phys. Rev. B 71, 184418 (2005).

4. T. Suzuki, Y. Aikawa, and T. Katsufuji, “Magnetocapacitance in geometrically frustrated magnet  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ”, J. Phys. Soc. Jpn. 74, 863–866 (2005).
5. K. Aoyama, K. Waku, A. Asanuma, Y. Uesu, and T. Katsufuji, “Electric-pulse-induced reflectance change in the thin film of perovskite manganite”, Appl. Phys. Lett. 85, 1208–1210 (2004).

他 11 件

総説(1 件)

1. 勝藤拓郎 「外場に応答するチタン酸化物」セラミックス 41, 163 (2006).

特許(1 件)

1. 勝藤拓郎、和久公則、青山賢士 「光学素子」特願 2004-069568

招待講演(5 件)

1. T. Katsufuji, “Magnetic-field switching of crystal structure in spinel  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ ”, The 3rd Hiroshima Workshop — Novel Functional Materials with Multinary Freedoms — (11/16–19/2005, Hiroshima).
2. T. Katsufuji, “Magnetocapacitance effect in  $\text{EuTiO}_3$  and related compounds”, 2005 American Physical Society March meeting (3/21–25/2005, Los Angeles, USA).
3. T. Katsufuji, “Charge, spin, and orbital degrees of freedom in strongly correlated electron systems”, The 2nd 21st century COE Symposium on Physics of Self-organization Systems (12/18–19/2004, Tokyo).
4. 勝藤拓郎 「磁場で制御する誘電性」第 18 回佐々木シンポジウム講演会 —高温超伝導体発見から足掛け 20 年— 2005 年 12 月 2 日
5. 勝藤拓郎 「Ti 酸化物のモット転移」日本物理学会 2004 年 第 59 回 年次大会 シンポジウム 2004 年 3 月 30 日

一般発表(招待講演以外)

国際会議 2 件、国内会議 27 件