

Title	Magnetodielectric Effect Coupled with Magnetization Reversal in Néel N-type Ferrimagnet SmMnO <sub>3</sub>
Author(s)	Jung, Jong-Suck
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/27507">https://hdl.handle.net/11094/27507</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名 ジュン ジョン ソク Jung Jong-Suck (鄭 鍾錫)  
 博士の専攻分野の名称 博士 (工学)  
 学位記番号 第 25681 号  
 学位授与年月日 平成24年9月25日  
 学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当  
 基礎工学研究科物質創成専攻  
 学位論文名 Magnetodielectric Effect Coupled with Magnetization Reversal in  
 Néel *N*-type Ferrimagnet SmMnO<sub>3</sub>  
 (N型フェリ磁性体 SmMnO<sub>3</sub>における磁化反転と結合した磁気誘電効果)  
 論文審査委員 (主査)  
 教授 木村 剛  
 (副査)  
 教授 三宅 和正 教授 関山 明

## 論文内容の要旨

Recent discoveries of multiferroics in perovskite rare-earth manganites  $R\text{MnO}_3$  ( $R$  = rare-earth), spin-driven ferroelectricity (FE), have attracted considerable interest in terms of theory and potential applications such as memory devices. The spin-driven FE breaking inversion symmetry has revealed in  $R\text{MnO}_3$ , which originates from a spiral antiferromagnetic (AF) structure with relatively small ionic radii of the  $R$  (= Tb and Dy) ions  $r_R$ . On the other hand, with relatively large  $r_R$ ,  $R\text{MnO}_3$  ( $R$  = La, Sm, and Eu) stabilize in A-type AF and paraelectric structure without breaking the inversion symmetry. Since A-type AF  $R\text{MnO}_3$  shows the non-FE nature, it had never been caught a lot of attention in the multiferroics field. However, more recently, A-type AF  $\text{SmMnO}_3$  showed an interest phenomenon, namely, a new type of magnetodielectric (or magnetocapacitive) effect, deserving to be noted. In this study, we report the discovery of the magnetocapacitive effect and aim to clarify microscopic origin of the effect in  $\text{SmMnO}_3$ .

For investigation of magnetic and dielectric property's correlation, single crystals of  $\text{SmMnO}_3$  were grown by the floating zone method. Magnetic fields were applied only along the  $c$  axis in the  $Pbnm$  notation ( $B_c$ ) to prepared samples for measurements of magnetization, dielectric constant, and striction, respectively. Additionally, we performed hard and soft x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) techniques to confirm magnetic moment configurations of Sm  $4f$  and Mn  $3d$  against various  $B_c$ , respectively. We, here, place great emphasis on "the large magnetocapacitive (MC) effect" observed in relatively high  $B_c$ , which has never been reported in Néel *N*-type ferrimagnet  $\text{SmMnO}_3$  so far.

First, we observed magnetic and dielectric properties in absence and presence of  $B_c$  for  $\text{SmMnO}_3$ . In the weak  $B_c$ , any coupling between the two properties was not observed, whereas, in the strong  $B_c$ , it showed there is strong coupling among them displayed by abrupt anomalies (or jumps) in the both with a first-order-like phase transition around a compensation temperature ( $T_{\text{comp}}$ ), resultingly, giving rise to the large MC effect. We suggested that the MC effect is ascribed to simultaneous reversal of ferrimagnetically coupled Sm  $4f$  and Mn  $3d$  moments and is crucially affected by canting angles of Mn moments. To prove our suggestion of the simultaneous both moment reversal, hard XMCD measurement was carried out for powder  $\text{SmMnO}_3$ . Though the exact alignment of the Sm and Mn moment against  $B_c$  direction was not defined through the method, it revealed reversal of both XMCD signals of Mn  $K$  and Sm  $L$  edges indicating the reversal of the both moments. Thus, we concluded the large MC effect originates from the Sm  $4f$  and Mn  $3d$  moment reversal at the same time. Furthermore, we represented peculiar asymmetric MC at  $T_{\text{comp}}$ , dielectric dispersion commonly appeared in rare-earth manganites, and relaxation time jumps at the transition temperatures ( $T_T$ ).

Second, we investigated striction for A-type AF structure such as  $\text{SmMnO}_3$  and  $\text{EuMnO}_3$  by means of strain gauge measurement with and without applying  $B_c$ . The result showed significant lattice distortion (magnetostriction) strongly coupled with magnetic configurations such as at  $T_T$  and at coercive fields where the simultaneous reversal occurs and magnetization reversal arises, respectively. We explained the origin of magnetostrictive effect in terms of relative orbital-occupancy change in Mn  $e_g$  electrons. In addition, it revealed that the rare earth moments may enhance the effect.

Finally, we performed soft XMCD to clarify the magnetic states of Sm  $4f$  and Mn  $3d$  below and above  $T_T$  to applied weak and strong  $B_c$  direction for single crystal  $\text{SmMnO}_3$ , respectively. Based on obtained XMCD signals of Sm  $M$  and Mn  $L$  edges, we successfully observed reversal of Mn spin angular, Sm spin angular, and Sm orbital angular momenta at  $T_T$  at the same time. We proposed that origin of the MC effect observed in  $\text{SmMnO}_3$  is attributed to intimate combination among magnetic configurations, lattice distortion, and  $p$ - $d$  hybridization.

In conclusion, the Néel *N*-type ferrimagnet  $\text{SmMnO}_3$ , in which the Sm-Mn moments are strongly-antiparallely aligned, revealed the notable phenomenon, that is, the close correlation between magnetic and dielectric properties. The correlation crucially affected the dramatic and large magnetodielectric effect induced by the simultaneous reversal of Sm  $4f$  and Mn  $3d$  moments. This newly discovered magnetodielectric material (and effect) may evoke interest in fundamental and practical applications such as magnetic sensors point of view.

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、ペロブスカイト型希土類金属マンガンの1つである $\text{SmMnO}_3$ に着目し、新たな電気磁気結合現象の発見、その起源の解明を目的とした研究をまとめたものである。ペロブスカイト型希土類金属マンガンの希土類金属サイトをj変えることにより、電子軌道秩序状態やマルチフェロイック状態(磁性強誘電性)など多彩な電子状態を取ることが知られている物質群であるが、本論文で取り扱った $\text{SmMnO}_3$ は従来ほとんど注目されたことのない物

質であった。本論文は、同物質の持つSmモーメントとMnモーメントの反強磁性的相互作用によって生じる特異なフェリ磁性 (N型フェリ磁性) 状態が同物質の誘電特性に影響を与えることを初めて報告したものである。具体的な成果としては、(i) 同物質の良質単結晶試料を作成し、その磁化および誘電率測定を行うことにより、同物質におけるN型フェリ磁性と関連した顕著な磁気誘電効果 (磁場印加による誘電率変化) を発見した。(ii) 同磁気誘電効果の起源解明のため、磁気円二色性および磁気歪みの測定を行った結果、観測された磁気誘電効果が微小な構造変化を伴うこと、さらに温度変化 (または磁場印加) に伴うSmおよびMnモーメントの磁化反転に起因するものであることを明らかにした。本論文の内容を要約すると以下の通りである。

- (1) 第1章では、イントロダクションとして、電気磁気効果、マルチフェロイクス、希土類金属マンガ氧化物の電気磁気相図および本論文で取り扱ったN型フェリ磁性を示すSmMnO<sub>3</sub>についてのこれまでの研究の沿革を整理したうえで、本研究の目的を述べている。
- (2) 第2章では、研究手法の説明を行い、フローティングゾーン法を用いての単結晶を育成およびその物性測定に関する手順および原理の詳細を述べている。測定手法として、巨視的測定手法 (磁化測定・誘電率測定・磁気歪み測定) と微視的測定手法 (磁気円二色性測定) といった多角的な物性測定を行っている。
- (3) 第3章では、SmMnO<sub>3</sub>における磁化および磁場中誘電率測定の結果を示し、N型フェリ磁性の特徴である温度誘起磁化反転に伴う顕著な磁気誘電効果の出現という、新たな磁性と誘電性の結合現象の発見を報告している。
- (4) 第4章では、同物質における磁気歪み測定の結果を示し、前章で報告された磁気誘電効果が微小ながらも構造変化を伴うことを報告し、その起源に関してマンガ電子の軌道状態の占有率変化の観点から説明している。
- (5) 第5章では、磁気円二色性測定の結果およびその解析の詳細について述べられ、観測された磁気誘電効果が温度変化 (または磁場印加) に伴うSmおよびMnモーメントの磁化反転に関連するものであると議論している。
- (6) 第6章では、本研究論文が総括されている。

以上のように、本論文研究では、特異なフェリ磁性 (N型フェリ磁性) を示すペロブスカイト型マンガ氧化物SmMnO<sub>3</sub>における様々な巨視的および微視的な物性の詳細を調べ、さらにそれらを総合的に議論することにより、磁気誘電効果の新たな出現機構を提示した。これらの結果は、今後の同研究分野の新展開につながるものと思われる。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。