

強弾性とフェリ磁性を併せ持つ FeCr_2O_4 の軌道秩序に対する磁場効果

Magnetic-Field Effect on Orbital Order in a ferroelastic ferrimagnet FeCr_2O_4

東北大学多元研 大谷晋太郎、谷口耕治、阿部伸行、梅津浩志、有馬孝尚
東北大学金研 竹延大志、岩佐義宏

S. Ohtani^A, K. Taniguchi^A, N. Abe^A, H. Umetsu^A, T. Arima^A, T. Takenobu^B, Y. Iwasa^B

^AInstitute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

^BInstitute for Material Research, Tohoku University

1. はじめに

軌道の秩序化と格子歪みの相関は、古くから共同ヤーンテラー歪みとして知られている。このときの歪み量は一般的にパーセントオーダーの巨大なものとなる。そこで、軌道秩序状態を応力以外の外場で制御することができれば、巨大な力学応答の発現が起きるだろう。

本研究ではスピネル化合物 FeCr_2O_4 に注目した。この物質では Fe^{2+} イオンと Cr^{3+} イオンがそれぞれ四面体サイトと八面体サイトを選択的に占有することが知られている。このとき、 Cr^{3+} イオンの t_{2g} 軌道は 3 個の電子で占有されるため軌道の自由度を持たないが、 Fe^{2+} イオンは 6 個目の電子が二重縮退の e 軌道のいずれかを占有することになり、軌道の自由度を持つ。その結果、およそ 140K 以下で共同ヤーンテラー歪みが生じて、正方晶への構造相転移を引き起こすことが知られている。一方、 $\text{Fe}^{2+}(S=2)$ と $\text{Cr}^{3+}(S=3/2)$ の間には比較的強い反強磁性的な超交換相互作用が働き、70K 付近でフェリ磁性転移を起こす。我々はフェリ磁性転移温度の直下で、正方晶から斜方晶への相転移が起きることを低温 X 線回折の結果発見した (図 1)。これは、格子系とスピン系が強く結合していることを示唆しているため、磁気機械結合を研究した。

2. 実験方法

化学的気相輸送法により育成した単結晶の(111)自然成長面にひずみゲージを貼り付けた。これにより、[11-2]方向の歪みが測定できる。この試料を温度可変インサートに取り付けて、強磁場超伝導材料研究センターの 15T-SM 磁石の中で冷却した。磁場方位が[001]方向と一致するように試料を固定して、

温度と磁場の履歴に対して歪みがどのように変化するかを測定した。また、結晶構造に対する磁場効果を調べるために、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 BL-3A において、単結晶の磁場中 X 線回折実験を行った。このときの測定配置は、散乱ベクトルが磁場と垂直にとった。

3. 結果と考察

図 2 に 7K と 60K における磁場と歪みの関係を示す。磁場を印加するとともに、試料が伸びていく様子が見られる。その伸び方は一様ではなく、3~5 テスラの付近で傾きが急激になっている。図 2 (b) を見ると、ちょうどその付近の磁場強度で短い c 軸が磁場方向を向いていたドメインが消失していることがわかる。このドメインは磁場を切っても再び出現しない。すなわち、この系では、磁場による強弾性現象が見られる。7K における磁化過程を詳しく見ると、このドメイン分率の変化に伴って磁化曲線に履歴が見られる。すなわち、この系では、共同ヤーンテラー効果によって生じた正方晶あるいは斜方晶において、 c 軸が磁化困難軸となっていると考えてよい。

以上の結果は、軌道秩序状態におけるスピン軌道相互作用の二次の摂動によって説明される。140K の軌道秩序相転移では、すべての Fe サイトが同じ軌道をとるが、その形状は格子歪みのエネルギーの損を最小にしながら電子格子相互作用の利得を得るようにより決まる。電子格子相互作用の利得は軌道形状によらないが、格子の非線形性によって、格子歪みのエネルギー損が小さい $3z^2-r^2$ 型の軌道が選ばれるとされている[1]。一方、フェリ磁性秩序が出現すると、スピン軌道相互作用が有効に働き始める。 x^2-y^2 型の

軌道でz軸方向にスピンのある場合にはxy軌道を使った二次摂動を通じた比較的大きなエネルギーが発生する。実際、この系の格子の非線形性のエネルギー損を小さくするようにFeの一部を軌道自由度のないMnで置換していくと軌道形状が x^2-y^2 へと移り変わる[2]。

FeCr_2O_4 の軌道形状は基本的に $3z^2-r^2$ 型である。この軌道が占有されている場合は、 x^2-y^2 の場合よりは小さいもののyzあるいはzx軌道との間の二次摂動効果によるエネルギーがやはり存在する。このように、正方晶、あるいは斜方晶のひずみのある温度領

域では、c軸が磁化困難軸となることが予想され、図2で示すふるまいと一致する。このように、この物質の巨大な磁歪は軌道秩序とスピン軌道相互作用の格子の非線形性の協力現象として理解できる。

参考文献

- [1] J. Kanamori, J. Appl. Phys. **31**, S14 (1960).
- [2] T. Arima et al., J. Mag. Mag. Mat. **310**, 807 (2007).

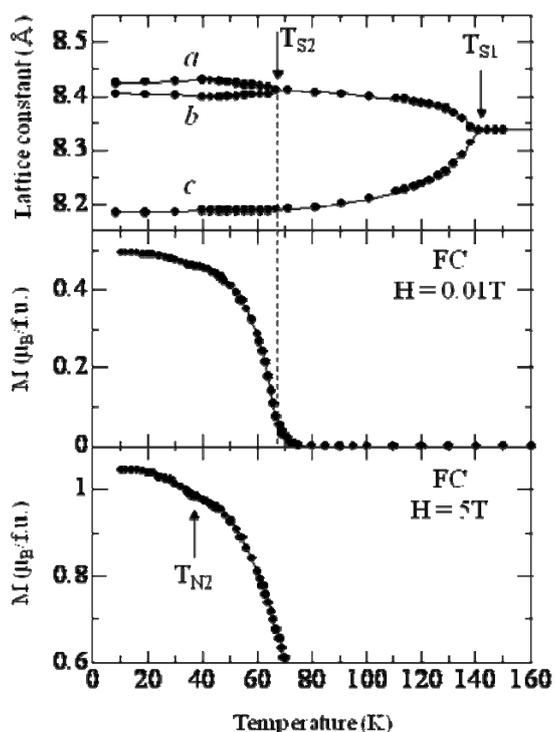


図1 (上) FeCr_2O_4 の格子定数の温度依存性。(中) 0.01Tの弱い磁場中で測定した磁化の温度依存性。(下) 5Tの強磁場中で測定した磁化の温度依存性。磁場は[001]方向に印加している。

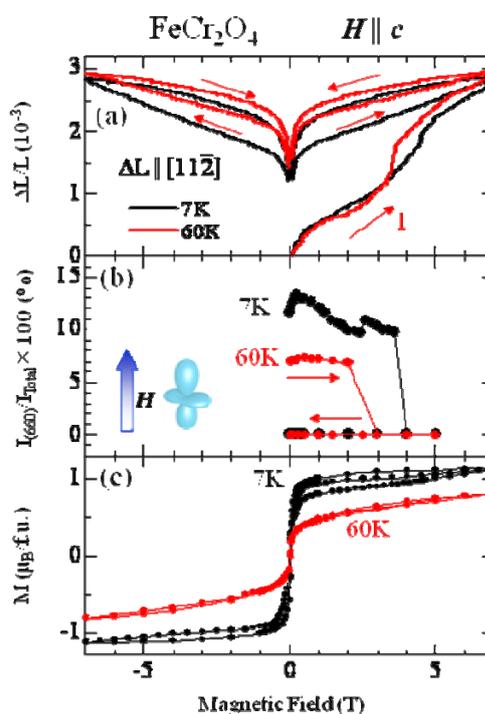


図2 (a) 7Kおよび60Kにおける FeCr_2O_4 の歪みの磁場依存性。(b) 磁場方向と平行にc軸が向いているドメインの分率を磁場中X線回折から見積もった結果。(c) 磁化曲線。いずれの測定も磁場は立方晶の[001]方向に印加している。