

Mn₃O₄ の磁気・格子・電気結合

Magneto-electric Coupling and Magnetostriction in Mn₃O₄

東北大学多元研 梅津浩志、谷口耕治、阿部伸行、有馬孝尚

東北大学金研 竹延大志、岩佐義宏

H. Umetsu^A, K. Taniguchi^A, N. Abe^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

スピネル型酸化物は4つの酸素に囲まれたAサイトと6つの酸素に囲まれたBサイトにさまざまな陽イオンが入る柔構造である。Bサイトイオンは正四面体を基本としたパイロクロア格子を形成する。そのため、隣接Bサイト間に反強磁性相互作用が働く場合は強い幾何学的なフラストレーションを有することになる。多数のスピンのエネルギーがほとんど縮退することから、大きな磁場効果が期待できる。例えば、格子ひずみを巻き込んだ磁気秩序が生じる場合は、磁場印加によって磁気配列が変わることによって格子ひずみも変化するとと思われる。さらに、Bサイトが軌道自由度を有するイオンで占められると、格子ひずみが軌道自由度を介して波動関数の重なりや超交換相互作用に影響を与えることができるようになり、磁気格子結合が巨大化できる。また、軌道自由度を介することで系の誘電性と磁性の結合も強くなると期待される[1]。

我々は、最も大きな共同ヤーンテラーひずみを持ちかつ逐次磁気相転移を示すスピネル型酸化物のMn₃O₄に注目した。この物質では、四面体サイトBサイトをヤーンテラーイオンであるMn³⁺が占める。室温では、各Mn³⁺で3z²-r²軌道に選択的に電子が入り、その結果15パーセントにも及ぶ巨大な正方晶歪みを有することが知られている[2]。一方、磁気的には、43KでいわゆるYafet-Kittel構造のスピンの配列を取ったのちに、39Kで不整合な磁気構造へ転移し、34K以下では整合磁気構造へと逐次相転移することが報告されている[3,4]。また、いずれの相でもこの磁気相図から、強い磁気フラストレーションがうかがえる。そこで、外部磁場によって磁気構造を変化

させれば、外部磁場に非線型にふるまう磁歪や電気磁気効果が実現できるのではないかと考えた。

2. 実験方法

正方晶のc軸の方位に関する双晶のない単結晶をフローティングゾーン法により育成した。歪みゲージを貼りつけた単結晶試料を、SQUIDの中に設置し、温度と磁場の関数として磁化および歪みがどのように変化するかを測定した。また、電気磁気結合

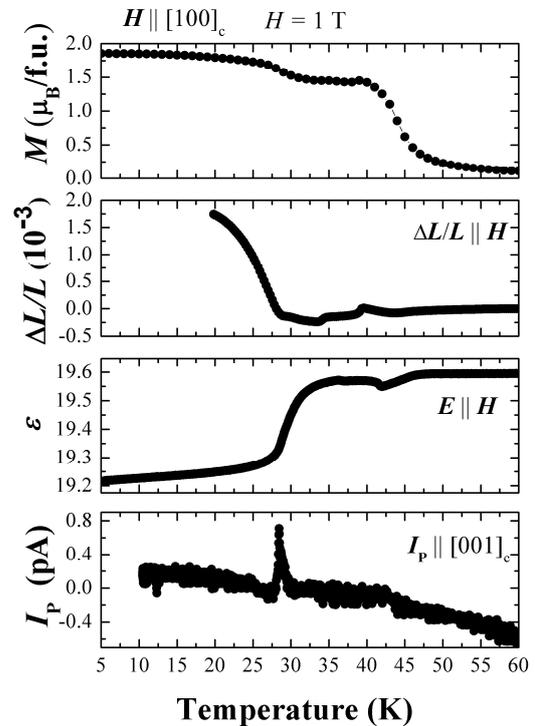


図1 a軸方向1テスラの磁場下での磁化、歪み、誘電率、焦電流の温度変化。

を調べるために、対向電極をつけた薄い単結晶試料を用意し、強磁場超伝導材料研究センターの15T-SMを用いて誘電率および焦電流の測定を行った。焦電流の測定の際の温度上昇率は6K/minあるいは4K/minとした。

3. 結果と考察

図1にa軸に平行に1テスラの磁場をかけた状態で磁化、磁場方向の歪み $\Delta L/L$ 、誘電定数 ϵ の温度変化を測定した結果を示す。磁化は45K付近から立ち上がったのち、39K, 30Kにおいて異常を示す。歪み測定では43K, 39K, 34Kで小さな異常を示したのち、28K以下で 10^{-3} のオーダーの伸びを示した。誘電率のデータは大まかには歪みの符号を変えたものになっている。a軸方向の伸びの原因を軌道自由度に求めると、 $3z^2-r^2$ 軌道に x^2-y^2 軌道が混成してくることを示唆している。この際、b軸方向のホール濃度が上がるため、酸素の2p電子の飛び移りもしやすくなり、b軸方向の誘電率が上がり、a軸方向の誘電率が下がると考えられ、歪みと誘電率のよい対応を説明できる。実際、歪みの異方性を調べてみると、図2のように、a軸方向の磁場のもとでは、a軸方向に伸びてb軸方向に縮むことが分かる。この振る舞いも軌道形状の変化という考え方と合致する。

ところで、1テスラの磁場下での28K以下の大きな異常は無磁場では見られない。しかし、これは無磁場では多ドメイン状態となってマクロな物理量に異常が見られないというケースも考えられる。そこ

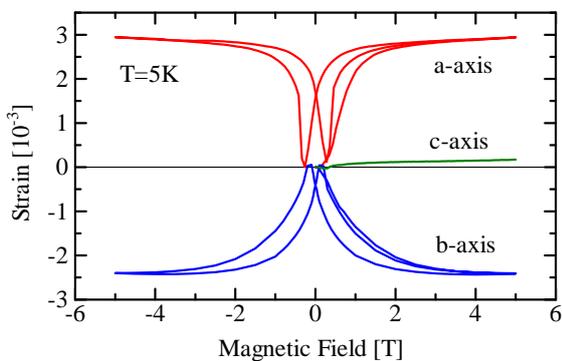


図2 Mn₃O₄のa軸に磁場を印加した場合の各方向の磁歪。

で、低温のX線回折実験を行った。磁気秩序状態では斜方晶ひずみが観測されたが、aとbの軸長は28Kより十分低温まで0.1%程度であり、この格子定数では巨大な磁歪を説明できない。したがって、磁場印加によって軌道形状が変わったと結論できる。

さらに、図1の下段に示すように28Kで明らかな焦電流が観測された。これは、大きな磁歪や磁気誘電効果が見られた相でc軸方向に電気分極が出現していることを示唆する。焦電流の積分値から見積もった電気分極の値は $1\mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度であり、CoCr₂O₄などのスピン配列由来の電気分極の値と一致している。今後は、この電気分極の出現機構を明らかにするため、磁場下での磁気構造を中性子回折で調べる予定である。

同様の実験をさまざまな磁場の値で行い、そこから得られたMn₃O₄の電気磁気相図を図3に示す。ゼロ磁場下では見られない電気分極相が低磁場で立ち上がる様子が分かる。

参考文献

- [1] T. Suzuki et al., Phys. Rev. B **77**, 220402(R) (2008).
- [2] J. B. Goodenough et al., Phys. Rev. **98**, 391 (1955).
- [3] G. B. Jensen et al., J. Phys. C **7**, 409 (1974).
- [4] G. Srinivasan et al., Phys. Rev. B **28**, 1 (1983).

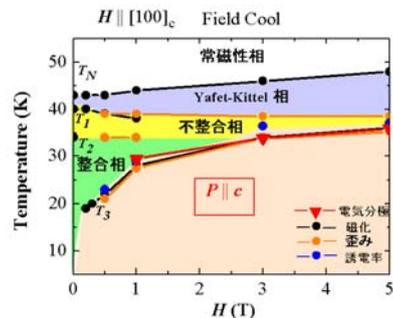


図3 Mn₃O₄の電気磁気相図