

磁場による MnV_2O_4 の軌道整列状態の制御

Magnetic Field Effect on Orbital Order in MnV_2O_4

東北大・多元研 新居陽一, 阿部伸行, 有馬孝尚
東北大・金研 佐々木孝彦

Y. Nii¹, N. Abe¹, T. Arima¹, T. Sasaki²

¹ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

3d 遷移金属の化合物では一般的に配位子場効果がスピン軌道相互作用よりも強いためにスピンと軌道の自由度を独立だと近似して扱えることが多い。軌道自由度とスピン自由度を併せ持つ遷移金属化合物では、軌道秩序に起因する強弾性とスピン秩序に起因する強磁性が共存するマルチフェロイク状態の発現が期待できる。このマルチフェロイク状態では、軌道自由度とスピン自由度の間の相互作用がゼロでないため、大きな磁気機械結合が期待できる。スピネル型化合物はこのような物性を開拓するための舞台として適しており、今回我々は、 MnV_2O_4 を対象とした研究を行った。

MnV_2O_4 では、スピネル構造の四面体サイトと八面体サイトをそれぞれ Mn^{2+} と V^{3+} が選択的に占有する。両者はスピン自由度を持っており、さらに、 V^{3+} は軌道自由度を有している。これまでの研究によって、Mn と V の部分格子磁化が逆を向くフェリ磁性状態への転移と V^{3+} の軌道自由度に起因するヤーンテラー変態が、およそ 55K ではほぼ同時に起きることが分かっている[1]。

本研究では、この系の軌道整列状態に対する磁場効果を調べた。FZ 法で育成した MnV_2O_4 の単結晶にひずみゲージを接着したうえで、試料回転機構を備えつけたインサートに取り付け、本センターの 15T 超伝導磁石を用いて温度、磁場方位、磁場強度を変化させながら歪みを測定した。なお、測定した歪みは立方晶の a 軸方向に沿った伸縮モードである。

2. 磁場による転移温度の上昇と強弾性分域の選択

Fig. 1 に一定の磁場下での歪みの温度変化の測定結果を示す。歪みは温度掃引に伴い飛びを伴って変化しており、さらに、明確な温度履歴も見られる。これは一次の構造相転移を示しており、この系の場合はヤーンテラー変態に対応する。Fig. 1 より、ヤーンテラー変態温度が磁場印加とともに上昇することが分かる。これは、軌道が整列するとスピンの整列しやすくなることを示している。

さらに、Fig. 1 の $H//[100]$ と $H//[010]$ のときの a 軸方向の歪みを比べると、磁場の方向に縮みやすいことが分かる。 MnV_2O_4 の軌道整列相は $a > c$ という関係を持つ正方晶であるので、三種類の分域が存在する。この結果から、磁場方向に正方晶の c 軸が向いた強弾性分域が最も安定であると結論付けられる。

次に、温度を一定にして磁場を走査した場合の歪みの変化を Fig. 2 に示す。ヤーンテラー変態温度はおよ

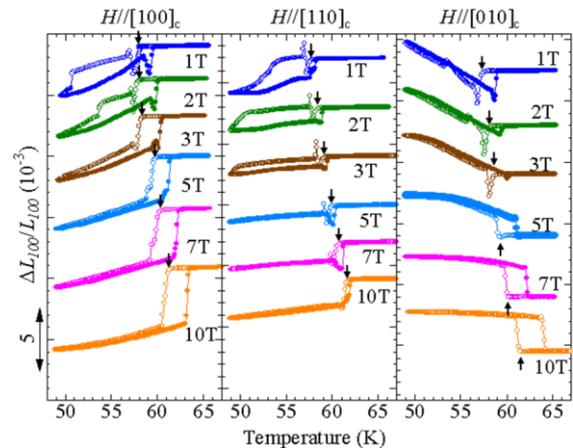


Fig. 1 Temperature dependence of strain along the [100] axis in an MnV_2O_4 single crystal in several magnetic fields along the [100], [110], and [010] axes.

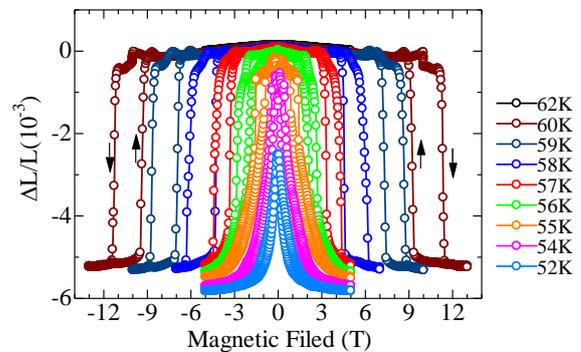


Fig. 2 Magnetostriction in an MnV_2O_4 single crystal at several temperatures.

そ 55K であり、それより高温では、磁場印加に伴って急に 0.5% 程度の負の歪みが見られる。これは、立方晶から c 軸配向した正方晶状態への一次の相転移と考えられる。転移温度より下の 54K になると、歪みの温度変化がより連続的となる。これは、強弾性分域の再配列による歪みと考えることができる。分域の再配列に必要な磁場がおよそ 5T であることもわかる。

3. 磁気形状記憶効果

以上の性質を利用すると、この物質で磁気形状記憶効果を発現させることが可能となる。Fig. 3 にその一例を示す。単結晶を板に貼りつけたうえで立方晶である 70K

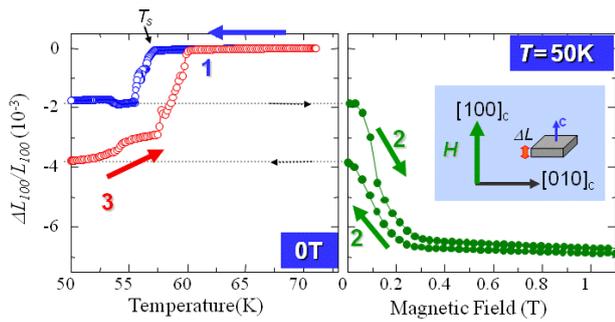


Fig. 3 Shape memory in an MnV_2O_4 single crystal induced by sweeping temperature and magnetic field.

からゼロ磁場のもとで 50K まで冷やすと、55K 付近で正方晶への転移に伴い歪みが生じる。この歪みは、基板の影響で正方晶の各分域の体積分率が 1/3 からずれることによって生じていると思われる。55K で磁場を印加すると、磁場方向に c 軸が揃うように分域の再配列が生じ、歪みが大きくなる。この歪みは磁場をゼロに戻しても、磁場印加前の値には戻らず、磁場による残留ひずみがあることが分かる。この歪みは、立方晶への転移温度より高温にすることにより、解消する。

同様の磁気形状記憶効果は、温度の上下がなくても発現させることが可能である。すなわち、温度を上昇させる代わりに、磁場の印加方向を回転させることで、形状を変化させることが可能となる。この形状変化は強弾

性分域の体積分率の磁場制御によっているため、一般に磁場を切っても少なくとも部分的に残留し、形状記憶効果を発現させる。

4. 磁場による強弾性分域制御の微視的機構

以上の効果は、基本的に、 V^{3+} サイトの軌道占有とスピン自由度の結合によって理解することが可能である。 V^{3+} は八面体サイトを占め、3d 電子を二つ持つ。そのため、擬似的に三重縮退した xy, yz, zx 軌道のうち二つをスピンがそろった状態で占有することが考えられる。局所座標の z 軸を正方晶の c 軸と平行に取った場合、どの V サイトでも xy 軌道が必ず占められていることが分かっている。一方、yz軌道が占有されたサイトとzx軌道が占有されたサイトが結晶中で交互に並ぶ軌道の秩序配列が提唱されている。ここで、電子が占有されたyz軌道と空のzx軌道の間には、スピン軌道相互作用によって、容易にエネルギーの利得が生じる。このときの軌道角運動量成分はz方向であるため、z軸方向にスピンのそろった場合が最もこの利得が大きくなる。すなわち、c軸方向にフェリ磁性のスピンのそろった場合が、安定であると考えられる。

参考文献

- [1] T. Suzuki, M. Katsumura, K. Taniguchi, T. Arima, T. Katsufuji, Phys. Rev. Lett. 98, 127203 (2007).