

## Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>における磁場誘起相転移 Magnetic-field-induced Transition in Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

新居陽一<sup>1\*</sup>, 佐賀山基<sup>1</sup>, 有馬孝尚<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学新領域創成科学研究科、〒277-8561 柏市柏の葉 5-1-5

### 1 はじめに

スピネル構造における八面体配位の B サイトはパイロクロア格子状に配列するため、磁性を持つイオンが B サイトに入ると、多くの場合、幾何学的フラストレーションが生じる。さらに、A サイトにも磁性イオンが入ると、B サイトの磁気モーメントは A サイトとの間に働く反強磁性的な超交換相互作用の影響を受ける。結果として、スピネル構造を有する磁性化合物では温度変化に伴う逐次磁気転移[1]、非共線的磁気秩序[2]、磁場誘起相転移[3]、磁気強誘電性[4]など興味深い現象が生じやすい。

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は、スピネル型磁性酸化物の一種である。B サイトを占有する Mn<sup>3+</sup>イオン(3d<sup>4</sup>)の軌道占有が強的な秩序配列を取り、その結果、室温では、大変大きな共同ヤーンテラー歪みを伴う正方晶となっている[5]。一方、四面体配位の A サイトに入る Mn は二価(3d<sup>5</sup>)であり、軌道自由度は持たないが大きな磁気モーメント  $S=5/2$  をもつ。冷却に伴う逐次磁気相転移は以前から知られていた[6]が、近年、磁場印加に伴う別の相転移が新たに発見された。図 1 が磁化や歪みの測定から得られている相図である。本研究では、低温の磁場誘起相の本質を知るために、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の交換歪の測定を行い、他の測定手法で得られた結果と比較した。

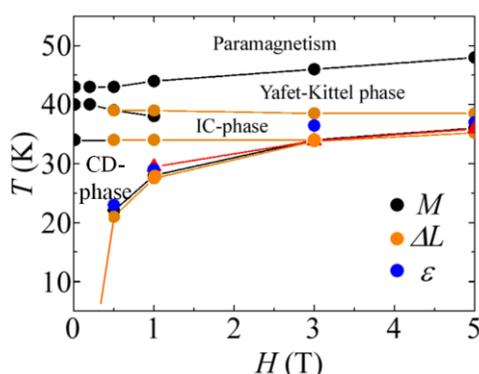


図 1 : 磁場を[100]に印加した場合の Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の相図。

### 2 実験

試料には、フローティングゾーン法で育成した Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の単結晶を用いた。面心正方晶[7]の単位胞で、(100)面を切り出した試料を BL-3A に設置されている超伝導磁石付きのクライオスタットの中に入れ、低温・強磁場下での回折実験を行った。磁場が[010]

軸に平行に印加できる配置とした。回折計は横振りタイプであり、入射 X 線としては 14keV で散乱面に平行な偏光( $\pi$ )のビームを用いた。

### 3 結果および考察

図 2 (a)に、ゼロ磁場下で  $(8+q \ q \ 0)$  に沿って測定したプロファイルの温度変化を示す。低温では  $q=1/2$  の位置に超格子反射が観測される。34 K と 35 K の間で整合不整合転移が起きて、波数  $q$  が 0.45 付近に飛ぶことが分かる。さらに昇温を続けると、 $q$  が小さくなるとともに反射強度が減少し、41 K で超格子反射は消滅する。図 2 (c)には、今回観測した変調波数  $q$  と、中性子回折で観測した磁気超格子反射の波数との比較を示している。磁気変調と同じ波数で格子も変調を受けていることが分かる。

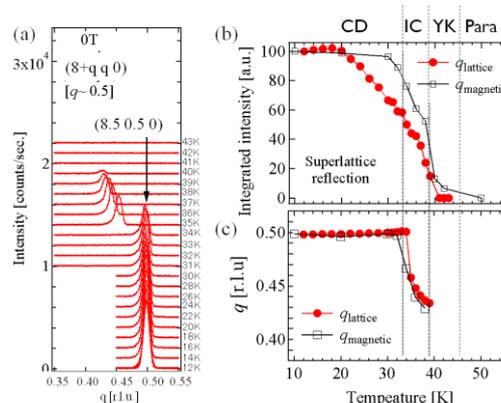


図 2 : ゼロ磁場下での超格子反射の温度変化。(a)  $(8+q \ q \ 0)$  プロファイル。(b)超格子反射強度。(c)変調波数。(b),(c)には、中性子回折で測定した磁気超格子に関する情報も同時に載せてある。

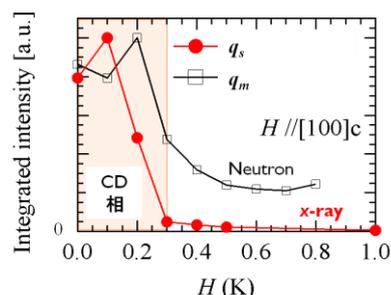


図 3 : 超格子反射強度の磁場変化。

次に、10 K で測定した超格子反射の磁場変化を図 3 に示す。0.3T 以上の磁場誘起相では超格子反射が消失することが分かった。同時に、磁場誘起相に入るとともに、800 反射の  $2\theta$  位置が一次転移的に 0.4% 程度高角側へ飛ぶことも確認できた。すなわち、磁場方位方向と垂直な方向が縮んだ構造を取っている。

これらの結果を巨視的な磁歪や中性子回折のデータを比較することにより、次のような描像を得た。磁場を  $[010]$  軸に平行に印加すると、4 つの  $\text{Mn}^{3+}$  で形成される四面体の辺の中で、 $[011]$  あるいは  $[01-1]$  軸に平行な  $\text{Mn}$  対の間隔が伸びてフラストレーションを緩和し、そのスピン対が強磁性的に配列する。磁場印加に伴うスピン配列の変化を図 4 に示す。

この磁場誘起相転移の発現機構として、次のようなものを考えている。磁場印加前は、 $\text{Mn}^{2+}$  のスピンは  $\langle 110 \rangle$  軸方向を向いており、巨視的な斜方晶歪みが小さくなるようにスピンの配列している。磁場を  $b$  軸方向に印加すると、 $\text{Mn}^{3+}$  の磁気モーメントの  $ab$  面内成分が磁場と反平行な向きに変わる。このとき、原子内のスピン軌道相互作用のため、 $3d$  軌道に面内異方性が生じ、 $\text{MnO}_6$  八面体を  $b$  軸方向に伸ばそうとする。この歪みと同期するように、 $\text{Mn}^{3+}$  の磁気モーメントの  $c$  軸成分の配列パターンが変化し、結果として、大きな磁歪が生じると考えられる。すなわち、この磁場誘起相転移は、原子内のスピン軌道相互作用とスピンの幾何学的フラストレーションの緩和のための交換歪の協力現象として捉えられる。

## 謝辞

単結晶試料の成長は阿部氏および梅津氏（当時東北大）によって行われました。また、超伝導磁石は、中尾氏、山崎氏ら 3A の担当者の皆様によって管理・運用されています。ここに謝意を表します。

## 参考文献

- [1] 例えば、T. Katsufuji *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 053708 (2008).
- [2] Y. Yafet and C. Kittel, Phys. Rev. **87**, 290 (1952).
- [3] 例えば、H. Ueda *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 094415 (2006).
- [4] Y. Yamasaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 207204 (2006).
- [5] G. Aminoff, Z. Krist. **64**, 475 (1926).
- [6] G. B. Jensen and O. V. Nielsen, J. Phys. C **7**, 409 (1974).
- [7] 面心立方格子が  $c$  軸に伸びた場合、本来ならば、正方晶相では体心正方晶になるように  $a, b$  軸の方向を  $45$  度回転させて定義しなおすべきだが、相転移に伴う変化を議論するために、本報告では面心正方の単位胞を用いる。

\* nii@cor.k.u-tokyo.ac.jp

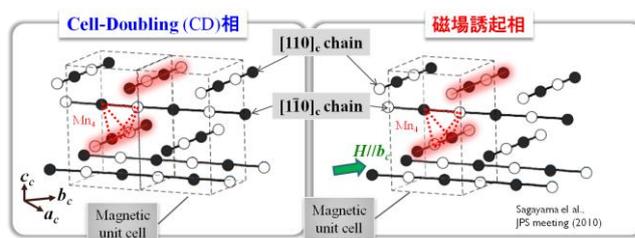


図 4 :  $[010]$  に磁場を印加した場合の磁気構造変化。 $\text{Mn}^{2+}$  の磁気モーメントは磁場と平行であり、簡単のため、省いてある。 $\text{Mn}^{3+}$  のモーメントは磁場と反平行な方向から  $\pm 50$  度ほど  $c$  軸方向に傾く。図の黒丸と白丸は正負のどちらに傾くかを示している。