

温度が変わると磁化の向きが変化 ー オルトフェライトのスピンの回転による熱異常ー

普通の磁石では温度を変えると強さは変わりますが、その向きが変わるようなことはありません。フェリ磁性体の中には強さがだんだん小さくなってやがて0になり(コンペンセーション点)、それ以上温度を変化させると逆向きになるものがありますが、向きが変わるわけではありません。

Fig.1に示すような構造を持つ希土類オルトフェライトには磁化の向き(S極とN極を結ぶ方向)が変化するスピンの回転という現象を示すものがあります。こうした化合物では、 Fe^{3+} イオンと3価の希土類のイオンのスピン間の相互作用のためスピンの回転が起こると考えられています。今回取り上げた ErFeO_3 と TmFeO_3 はいずれもそのような化合物で、100 K付近で起こります。それよりは高温では c 軸を向いていた磁化が10 Kほどの温度幅で連続的に ac 面内で回転し、 a 軸を向きます。スピンの回転の上下の相をそれぞれ高温相、低温相と呼ぶことにするとこれら二つの相では磁化の向きが斜方晶の結晶軸と一致していますから、その軸のまわりに二回転が存在します。ところがスピンの回転中はこの二回転は失われてしまいますから、高温相、低温相よりも対称性が低くなります。ランダウの相転移論によれば低対称相から高対称相へ移るときに熱容量は跳びを示して小さくなりますから、Fig.2のような熱異常が期待されます。

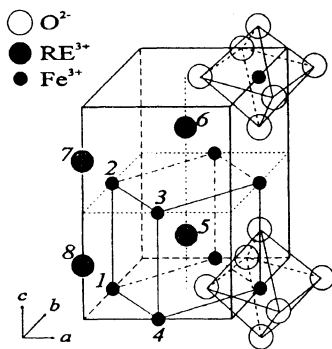


Fig.1 Elementary unit cell of rare-earth orthoferrite, REFeO_3 .

実はFig.2はランダウ流の現象論によって計算した熱容量と磁化の向きの温度依存性です。 T_H と T_L がスピンの回転のはじめと終わりです。事実、スピンの回転を示す別のオルトフェライトである YbFeO_3 ではFig.2のような熱異常が観測されています。ところがオルトフェライトのスピンの回転を熱的に捉えた報告はこれしか存在しません。いくつかの論文に検出を試みたものの記載がありますが、成功したという報告がないのです。しかしこうした実験はほとんど1970年頃までに行われていて、現在ならより高精度の実験が行えるはずですが、時の流れは私たちにどれぐらい味方してくれるでしょう。ポーランドのMayer博士(p.26)との共同研究として粉末試料

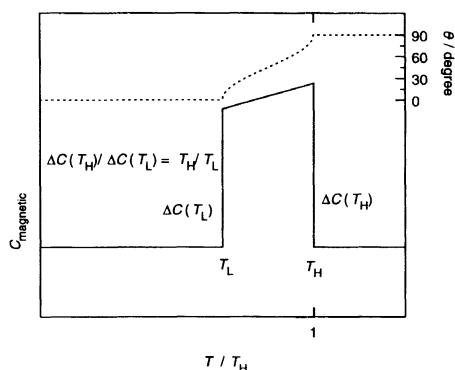


Fig.2 Predicted heat capacity and orientation of net magnetic moment through the spin reorientation by a phenomenological treatment of Landau-type (H. Horner & C.M. Varma, *Phys. Rev. Lett.*, 20, 845 (1968)). Two jumps in heat capacity due to successive phase transitions are expected upon start and end of the spin reorientation at T_H and T_L . Similar anomaly to that shown here was reported in only one successful detection of the thermal anomaly due to the spin reorientation in rare-earth orthoferrite, YbFeO_3 (M. R. Moldover, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 26, 1257 (1968)).

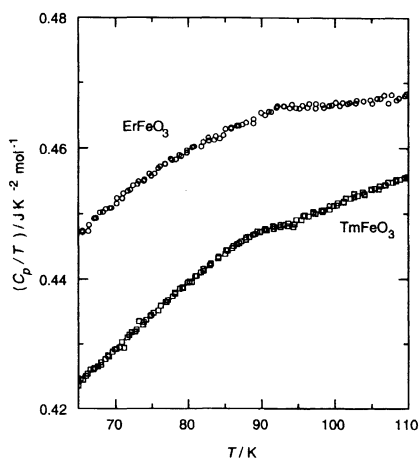


Fig.3 Heat capacities of ErFeO_3 and TmFeO_3 around the spin reorientation. Anomalies are clearly recognized around 92 K and 89 K for ErFeO_3 and TmFeO_3 , respectively. Smallness of the anomaly in comparison with that reported for YbFeO_3 is attributed to a smaller magnetic contribution to heat capacity around the temperature range of the anomaly.

について熱容量を測定してみました。

問題の温度領域の結果をFig.3に示します。 ErFeO_3 では92 K付近、 TmFeO_3 では89 K付近を頂点とした小さな熱異常があります。時は私たちに味方してくれたようです。熱異常の大きさは熱容量の値の0.4%ほどです。でも、熱異常の形はFig.2のものとは違っています。原因を考えてみると、つぎのことが思い浮かびます。一つは、スピン回転の機構に由来するものです。スピン回転は Fe^{3+} の副格子が作る弱強磁性の分子場と希土類イオンのスピンの相互作用に由来します。 Fe^{3+} 間の相互作用は反強磁性的なので強弱磁性の分子場は磁場打ち消し合いの産物です。今回使った試料は粉末ですから、わずかな不均一であっても相転移温度を大きくシフトさせてしまった可能性があります。つまり、本当は二つある熱異常が相転移温度の分布のために一つに見えてしまったという可能性です。

過去の唯一の成功例である YbFeO_3 ではとても大きな(熱容量の跳びが50倍!)熱異常が観測

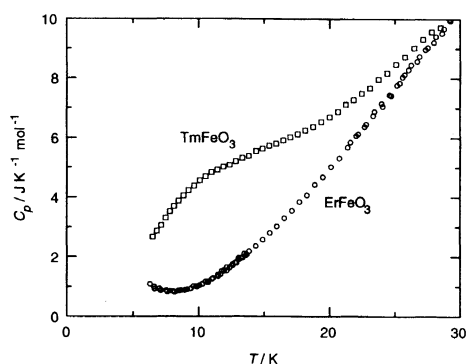


Fig.4 Heat capacities of ErFeO_3 and TmFeO_3 at low temperatures. An upturn in the data at the lowest temperature for ErFeO_3 is a high-temperature tail of the anomaly due to the magnetic ordering of Er^{3+} spin at 4.3 K. Large heat capacity of TmFeO_3 is attributed to a Schottky anomaly due to the anisotropy splitting of the lowest J -term of Tm^{3+} ion.

されています。今回の結果で熱異常がこんなに小さいのはなぜでしょう。それは熱異常が存在する温度における磁気熱容量の大きさと関係しているように思われます。 YbFeO_3 では熱異常は最低 J 項の分裂によるショットキー異常の上に存在していて、スピン回転の上下での高温相と低温相の熱容量が大きく異なっています。また、温度も7 K付近なので格子熱容量も大変小さくなっています。これに対し、今回の ErFeO_3 と TmFeO_3 では高温相と低温相の熱容量に目立った違いは無いように見えます。いずれにしても熱異常の形を確定し、それについて議論するには単結晶での測定が必要なようです。

測定温度範囲の低温部には磁化0になって反転するコンペンセーション点がありますが、とくに異常はありませんでした。しかし、より低温部には、最低 J 項の分裂によるショットキー異常や Er^{3+} イオンのスピンの相転移などによって考えられる、一見したところ不自然な熱容量の温度依存性が見られます(Fig.4)。これらについては希釈冷凍機付熱量計を用いたより低温の測定を予定しています。

(齋藤一弥)