

温度が変わると磁化の向きが回転

—TmFeO₃ および HoFeO₃ のスピン回転による熱異常の高精度測定—

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）が変化するスピン回転という現象を示すものがあります。今回取り上げる TmFeO₃ と HoFeO₃ はいずれもそのような化合物です。高温では斜方晶の *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. 1 のような熱異常が期待されます。 T_H と T_L がスピン回転のはじめと終わりです。実際、スピン回転を示す別のオルト

フェライトである YbFeO₃ では Fig. 1 のような熱異常が観測されています。

先に私たちは ErFeO₃ と TmFeO₃ の粉末試料についてスピン回転転移を熱的に捉えることに成功しました (K. Saito et al., *J. Mag. Mag. Mat.*, **225**, 381 (2001)). しかし、粉末試料であった上に断熱法の「大きな」昇温幅のため熱異常の形についてはっきりした情報を得ることは出来ませんでした。今回は TmFeO₃ と HoFeO₃ の単結晶が手に入ったので、その熱異常の形を正確に捉えるために *ac* 法による測定を行ってみました。なお、実験に用いた単結晶試料は核物理学研究所 (Poland, Krakow) の Pacyna 博士らによって提供されたもので、もともと Strikman 博士 (Weizmann Inst. Sci., Israel) らにより作成されたものです。

TmFeO₃ についての測定結果を Fig. 1 に示します。熱異常はたいへん小さいもので、熱容量の 1% にも満たないものです。ac 温度振幅は隣り合うデータ点の間隔よりも狭いので、今回捉えた熱異常の形はスピン回転相転移に固有のものと考えることができます。熱異常の高温側と低温側の熱容量には明らかにずれがあることがわかります。これは、これまでに詳細な熱容量データが唯一報告されている YbFeO₃ でも

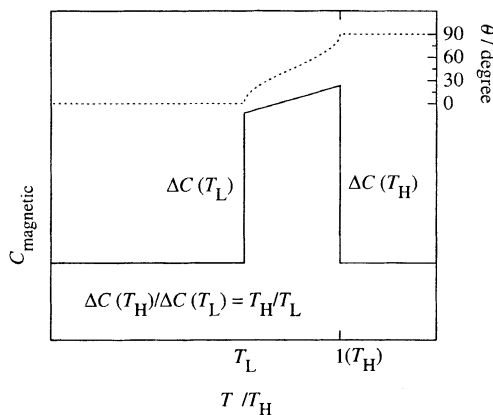


Fig. 1. Predicted heat capacity and orientation of net magnetic moment through the spin reorientation by a phenomenological treatment of Landau-type (H. Horner & C.M. Varma, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 845 (1968)). Two jumps in heat capacity due to successive phase transitions are expected upon start and end of the spin reorientation at T_H and T_L . A 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, YbFeO₃ (M.R. Moldover, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 1257 (1968)).

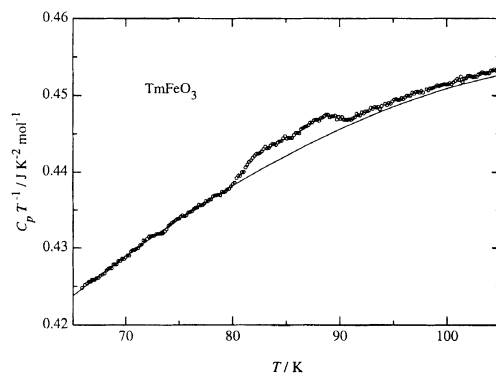


Fig. 2. Heat capacities of TmFeO₃ around the spin reorientation. Solid line is a baseline tentatively drawn for separating the anomalous part while allowing for a shift between the low- and high-temperature sides of the spin-reorientation transitions.

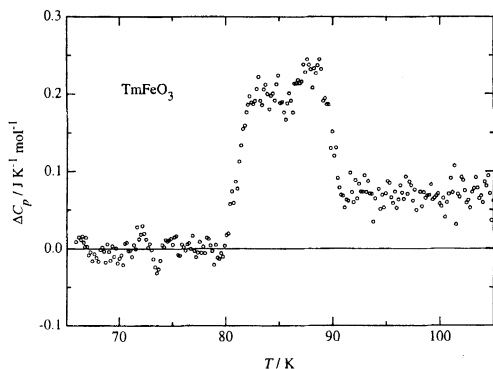


Fig. 3. Separated heat-capacity anomaly due to the spin-reorientation transitions of TmFeO₃. The shift in baseline between the low- and high-temperature sides and the ratio between the jump in heat capacity (ΔC_p) at the T_H (= 89 K) and T_L (= 82 K) contradict with a Landau-type model depicted in Fig. 1, in spite of weak fluctuation effects around transition temperatures.

見られた傾向でした。熱異常の両側の熱容量に段差があることを考慮して熱異常を分離すると Fig. 3 と Fig. 4 が得られます。転移点における熱容量の跳びは顕著で、揺らぎの効果も小さいように見えます。

それでは今回得られた熱異常の形と Fig. 1 の予想を比べてみましょう。熱容量は確かに、スピンの低温側と高温側の高対称相では小さく、スピン回転途上の低対称相で大きくなっています。しかし、Fig. 1 によればスピン回転転移の高温側と低温側の熱容量の跳びの比は転移温度の比に等しく、スピンの外側では熱容量は等しいはずですが、これらはいずれも今回の結果とは一致していません。スピン回転転移の高温側と低温側の熱容量がスムーズにつながらないことは、エンタルピーやエントロピー

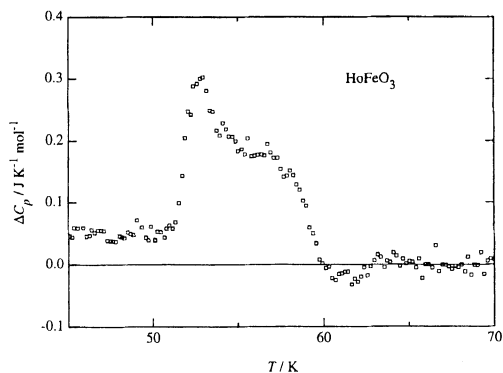


Fig. 4. Separated heat-capacity anomaly due to the spin-reorientation transitions of HoFeO₃. As in the case of TmFeO₃ in Fig. 3, the shift in baseline and the ΔC_p ratio contradict with a Landau-type model depicted in Fig. 1.

が状態関数であり、低温側と高温側の熱力学量に対する磁気的寄与の変化が熱異常として現れていることを考えれば、至極当然といえます。低対称相の両側に現れる高対称相を「同一視」した取り扱いの限界を示すものといえるでしょう。

相転移点近傍における熱容量異常の形を再現することは、古来、相転移のモデルにとって重要なテストとされてきました。揺らぎが小さい TmFeO₃ と HoFeO₃ におけるスピン回転転移は、平均場的取り扱いによって微視的理論を構築できる可能性があり、連続的スピン回転転移の理解にとって重要な役割を果たすことが期待できるかも知れません。

発表

K. Saito, A. Sato, A. Bhattacharjee & M. Sorai, *Solid State Commun.*, **120**, 129 (2001).

High-Precision Detection of Heat Capacity Anomalies Due to Spin-Reorientation Transitions in TmFeO₃ and HoFeO₃

Heat capacity anomalies due to spin reorientation transitions have been successfully detected for two orthoferrites by chopped-light ac calorimetry on single-crystals. Onset and completion of the spin reorientation were clearly detected as jumps in heat capacity at 82 and 89 K for TmFeO₃ and at 53 and 59 K for HoFeO₃. The magnitude of the anomalies is less than 1% with respect to the total heat capacity at the transition temperatures. The shapes of anomalies are, in spite of little fluctuation effect, different from that predicted by simple Landau-type phenomenological models, implying a need for more elaborate models based on a microscopic basis.

(by K. Saito)