

平成 22 年 5 月 7 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19340089

研究課題名（和文）d 電子軌道の磁場制御に基づく磁気形状記憶効果の創出

研究課題名（英文）Magnetic shape memory effect based on magnetic-field control of the d orbital degree of freedom

研究代表者

有馬 孝尚（ARIMA TAKAHISA）

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90232066

研究成果の概要（和文）：スピネル型化合物  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  において、組成  $x$  と温度の関数として結晶構造と磁気構造がどのように変化するのかを明らかにした。この知見に基づいて、3d 電子軌道の占有に関する秩序がスピンの容易軸の方向を支配しているという仮説を得た。この考えに基づいて、より大きな磁気機械結合が期待できる  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  において研究を行い、応力の代わりに磁場のみを外場として用いることによる形状記憶効果（磁気形状記憶効果）の実現に成功した。

研究成果の概要（英文）：Crystallographic and magnetic phase diagram in spinel-type  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  has been obtained. The phase diagram implies that the ordering of the 3d-orbital occupation should dominate the direction of the spin easy axis. Based on this idea, the magneto-mechanical coupling in another spinel compound  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  has been investigated. A shape memory effect with external stimuli of magnetic fields instead of stress has been successfully achieved.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2008 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：物性科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：強相関係、形状記憶効果

## 1. 研究開始当初の背景

強い電子相関を有する遷移金属酸化物系では、しばしば、遷移金属イオンの価数、軌道占有、スピンの自由度が互いに強く相関

しながら結晶中で様々な秩序配列を示す。これらの d 電子の自由度が格子自由度を巻き込んで平衡状態以外にも準安定状態を形成する場合があります、それらの拮抗によって

興味深い物性を生み出すことが認識されてきた。その代表例が、マンガン酸化物系の巨大磁気抵抗効果である。申請者は以前より、これらのd電子の自由度のうち軌道自由度に注目して、共鳴X線散乱法による軌道秩序の観測や一軸応力による軌道秩序の制御などを行ってきた。さらに、d電子軌道秩序状態が輸送現象、磁化率、光学応答の異方性をもたらすことに注目して研究を勧めていた。これらの研究成果より、遷移金属酸化物系では、軌道秩序が力学応答、電気応答、光学応答、磁気応答と強く結合するため、磁場によって軌道秩序を制御し固体の形状を変化させることも可能だと考えるに至った。

## 2. 研究の目的

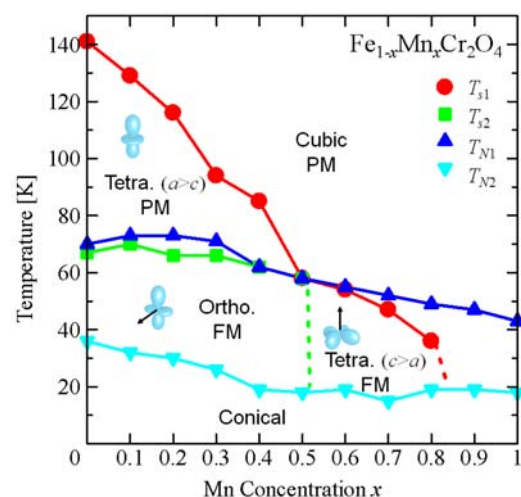
軌道秩序とそれに伴う大きなヤーンテラー歪を持つフェリ磁性スピネル化合物について、軌道秩序に伴う双晶構造や軌道秩序パターン自体を磁場印加によって変化させて、固体の形状を変化させることを目指すことを目的とする。

## 3. 研究の方法

- (1)  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ 系について、多結晶および単結晶の試料を作成し、Mn濃度 $x$ 、温度、磁場の3つのパラメータを変化させながら巨視的な歪の測定と微視的なプローブであるX線回折測定を行った。それによって電子相図を完成させた。
- (2) 上記の相図より、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンのスピンの向きと軌道占有の関係性を明らかにした。
- (3) スピン秩序と共同ヤーンテラー歪みを同時に示すスピネル型化合物において、ゼロ磁場下の多分域構造が、磁場印加によってどのように変化するかを調べた。これによって、実際に磁気形状記憶効果が現れるかどうかを確認できる。

## 4. 研究成果

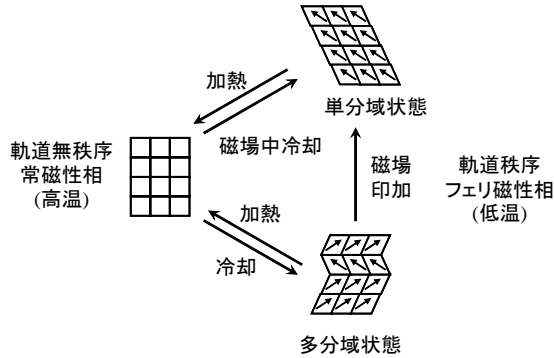
- (1) スピネル型化合物 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ において、磁気秩序が結晶構造に影響を与えていることを発見した。低温X線回折の結果、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ではこれまで報告されていたc軸の縮んだ正方晶が低温まで安定なのではなく、フェリ磁性の出現に伴いさらに斜方晶へと構造が変化することを新たに発見した。
- (2) この現象が $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ だけの特殊なものかどうかを確かめるために、Feの一部をMnに置換した $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ におい



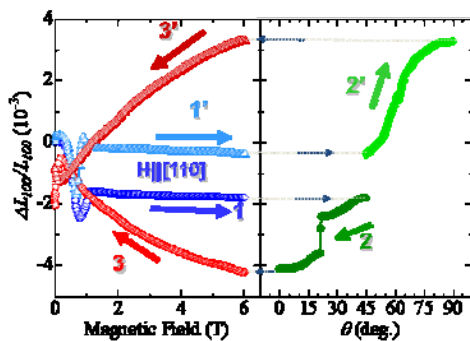
て、組成 $x$ と温度の関数として結晶構造と磁気構造がどのように変化するかを明らかにした。その結果、正方晶への構造相転移はMnを置換した系でも存在し、その温度は磁気秩序温度とほとんど一致した。常磁性領域で起きる立方晶から正方晶への転移温度はFe濃度 $1-x$ に比例する形で減少することが分かった。その一方で、磁気秩序が出現して斜方晶へと転移する温度は、Mn濃度あまり依存しなかった。したがって、Mnが50%程度になると、これらの温度はほぼ一致する。それよりMnの濃度が高くなると、正方晶での格子ひずみが $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ とは逆になった。すなわち、c軸が伸びるような正方晶が出現した。以上を相図（上図）にまとめた。

- (3) (1), (2)の実験結果に基づいて、3d電子軌道の占有に関する秩序がスピンの容易軸の方向を支配しているという仮説を得た。すなわち、スピンベクトルの方向と垂直な方向に伸びるd軌道をFeの電子が占有するほうが安定だと考えると上記の結果はすべて説明がつく。
- (4) 軌道占有とスピン容易軸の仮説にのっとり、まず、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x=0.7$ ) の多結晶試料において、磁場の印加による形状変化を調べた。その結果、磁場強度の変化と温度の上昇・下降を用いた磁気形状記憶現象（次ページ図）の発現に成功した。すなわち、常磁性立方晶からフェリ磁性正方晶への温度低下に伴い、結晶学的に多分域構造となった試料に磁場を印加することで、磁場方向に伸びを生じさせることに成功した。このとき生じた歪みは磁場

をゼロにしてもほぼ残ったままである。この状態から温度を上昇させると、常磁性相に入り、残留ひずみが解消する。



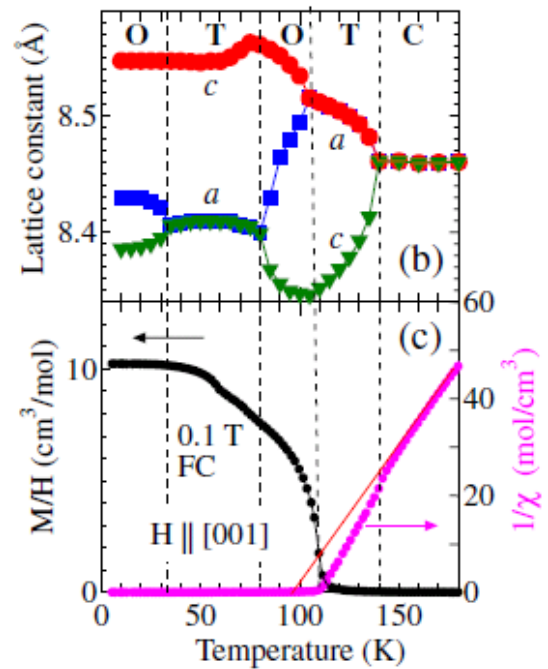
(5) 多結晶試料では、磁気ひずみの方向がランダムとなるため、巨視的な形状変化は小さなものとなる。そこで、より大きな磁気機械結合が期待できる単結晶を作成しやすい $MnV_2O_4$ において磁性と結晶構造の相関現象の研究を行った。FZ法により大型単結晶を作成し、磁気秩序と軌道整列が同時に現れる50Kの近くで、歪みが磁場や温度でどのように変化するかを調べた。その結果、応力の代わりに磁場のみを外場として用いることによる形状記憶効果（磁気形状記憶効果）の実現に成功した。すなわち、正方晶への転移温度直上で、磁場印加によって軌道整列を誘発させる。このとき、磁場方位を $[110]$ とすると、双晶構造となるはずであり、実際に巨視的なひずみは小さなままであった。ここで、磁場強度を一定に保ったままで磁場方位を $[100]$ に回転させることで、単分域状態を実現させることで、巨視的なひずみを発生させることができた。この歪みは磁場を $[010]$ に回転させると、符号が反転した（下図）。また、その温度のまま磁場をゼロにすると、歪みが解消す



るが、温度を冷却しておくくと、残留ひずみとして残る。

(6)  $MnV_2O_4$ では、Vイオンのみが軌道自由度を有しヤーンテラーひずみに関与しているが、MnをFeで置換すると、Feイオンもヤーンテラーひずみに寄与する。これらの歪みが協力的か競合的かを調べる目的で、単結晶のX線回折実験を行った。その結果、磁気転移温度より高温では $FeCr_2O_4$ と類似の結晶構造変化を示した。これは、温度低下に伴って、Feの軌道が先に整列し、構造変化を引き起こしていることを示唆する。さらに温度を低下させると、磁気秩序とともに、斜方晶へと転移した。この現象も、 $FeCr_2O_4$ と共通である。さらに温度を下げると、正方晶へと転移した。これは、低温相が高い対称性を持つという通常ではありえない転移で会った。これは、Vの軌道整列によるものだと考えられる。しかし、Vの軌道整列は $MnV_2O_4$ とは異なり、強的なものであった。さらに低温でもう一段の斜方晶への転移も観測できた。これらの逐次的な構造変態をうまく利用すれば、これまでの系にはなかったような興味深い磁気形状記憶効果が表れることも考えられる。すなわち、与えた圧縮あるいは引っ張り歪みが温度変化によって逆転するような奇妙な現象をも期待できる。

(7) ペロブスカイト型バナジウム酸化物



DyVO<sub>3</sub>においても、磁場印加に伴う結晶構造の変化と歪みの創出に成功した。また、Eu<sub>0.5</sub>Ca<sub>1.5</sub>MnO<sub>4</sub>やPr(Sr, Ca)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>といった層状ペロブスカイト型マンガニ酸化物における軌道ストライプ相において、ストライプが走る方向に関する双晶を応力で制御することが可能であることを発見した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計18件)

- ① S. Ohtani, Y. Watanabe, M. Saito, N. Abe, K. Taniguchi, H. Sagayama, T. Arima, M. Watanabe, Y. Noda, “Orbital dilution effect in ferrimagnetic Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: competition between anharmonic lattice potential and spin-orbit coupling”, J. Phys.: Cond. Mat., 査読あり、22巻、2010、176003(1)-(6).
- ② T. Katsufuji, T. Suzuki, H. Takei, M. Shingu, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, H. Sagayama, T. Arima, “Structural and Magnetic Properties of Spinel FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with Two Ions Having Orbital Degrees of Freedom”, J. Phys. Soc. Jpn., 査読あり、77巻、2008、053708(1)-(4).
- ③ Y. Tokunaga, R. Kumai, N. Takeshita, Y. Kaneko, J. P. He, T. Arima, Y. Tokura, “Effects of uniaxial stress on orbital stripe direction in half-doped layered manganites: Eu<sub>0.5</sub>Ca<sub>1.5</sub>MnO<sub>4</sub> and Pr(Sr, Ca)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>”, Phys. Rev. B, 査読あり、78巻、2008、155105(1)-(7).
- ④ S. Miyasaka, T. Yasue, J. Fujioka, Y. Yamasaki, Y. Okimoto, R. Kumai, T. Arima, Y. Tokura, “Magnetic Field Switching between the Two Orbital-Ordered States in DyVO<sub>3</sub>”, Phys. Rev. Lett., 査読あり、99巻、2007、217201(1)-(4).
- ⑤ T. Arima, Y. Watanabe, K. Taniguchi, M. Watanabe Y. Noda, “Effect of Mn-substitution on magnetic and structural properties in FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”, J. Mag. Mat., 査読あり、310巻、2007、807-809.

[学会発表] (計16件)

- ① 新居陽一, 八木隆道, 阿部伸行, 谷口耕治, 佐賀山基, 有馬孝尚, “MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の磁場回

転による磁気形状記憶効果”, 日本物理学会第65回年次大会, 2010年3月21日, 岡山.

- ② 大谷晋太郎, 佐賀山基, 谷口耕治, 齋藤充, 阿部伸行, 梅津浩志, 有馬孝尚, “スピネル型Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における磁気形状記憶効果”, 日本物理学会第63回年会, 2008年3月25日, 東大阪.
- ③ 大谷晋太郎, 佐賀山基, 谷口耕治, 齋藤充, 阿部伸行, 梅津浩志, 有馬孝尚, “スピネル型Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(x=0.7)における磁気形状記憶効果”, 新しい物理を生む新物質若手の会第三回会議, 2007年12月21日, 熱海.
- ④ 徳永祐介, 熊井玲児, 有馬孝尚, 十倉好紀, “層状マンガニ酸化物における電荷軌道整列状態の一軸応力制御”, 日本物理学会第62回年次大会, 2007年9月23日, 札幌.

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/arima/members/otani/kenkyuu.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

有馬 孝尚 (ARIMA TAKAHISA)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：90232066

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：