

希土類オーソクロマイト (RCrO_3) における $\text{R}-\text{Cr}$ 磁気相互作用の分光学的研究

京大・理 小 島 憲 道^{*)}

(1980年10月20日受理)

§ 1 はじめに

希土類オーソクロマイト RCrO_3 ($\text{R}=\text{希土類およびイットリウム}$) は、変形ペロブスカイト型構造に属し、弱い強磁性を有する反強磁性体である。この結晶の磁気相互作用としては、 $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{R}^{3+}-\text{R}^{3+}$ および $\text{R}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 間に、それぞれ等方的、反対称および異方的対称交換相互作用があり、このため多彩な磁氣的性質を示す。この内、 $\text{R}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 間の磁気相互作用は、温度誘起スピン再配列等、興味深い相転移を引き起す原因として重要な役割を演じていることが明らかになってきた。¹⁾

一方、 RCrO_3 の光学的性質に関して言えば、可視光領域に Cr^{3+} の $d-d$ 遷移および R^{3+} の $f-f$ 遷移があり、これらの吸収スペクトルの振舞は RCrO_3 の多彩な磁氣的性質と密接な関係を持っている。これまでに YCrO_3 等に関して、 Cr^{3+} のいわゆる R 励起子線 (Cr^{3+} の ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 遷移) の詳細な解析が Sugano らによって行なわれ、²⁻⁴⁾ Cr^{3+} 間エネルギー移動の行列要素に関する知見が得られた。また、彼らは R 励起子線の偏光特性が Cr^{3+} スピンの配列変化に伴い著しく変化することを実験、理論両面で明らかにし、スピン再配列を研究する上で、有力な探針であることを示した。異種イオン間磁気相互作用の光学遷移に及ぼす影響については、 DyCrO_3 に関する Uesaka らの研究があり、⁵⁾ Cr^{3+} の R 励起子線の磁場依存性に $\text{Dy}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 間相互作用が反映している事が明らかにされている。また、彼らは R 励起子線の低エネルギー側に $\text{Dy}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 相互作用によって誘起されたと考えられる吸収帯 (R' サテライト吸収) を見出した。

我々の研究の主な目的は、分光学的測定を通し、 $\text{R}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 相互作用が光学遷移および磁氣的性質に及ぼす影響を探り、また光吸収スペクトルの振舞から逆に $\text{R}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 磁気相互作用の大きさを決定することである。ここでは、初めに YbCrO_3 に関する研究結果について述

^{*)} KOJIMA Norimichi

小島憲道

べ、最後に HoCrO_3 について述べる。

§ 2 結晶構造および磁氣的性質

RCrO_3 は斜方晶系の結晶で空間群

$$P_{bnm}(D_{2h}^{16})$$

に属し、単位胞は4分子からなる。⁶⁾ 図1は単位胞で1～4は Cr^{3+} イオン、5～8は R^{3+} イオンを表わす。 Cr^{3+} イオン および R^{3+} イオンのサイトの対称性はそれぞれ C_i , C_s である。Bertaut は対称性の考察から、結晶格子を常磁性状態におけるものから変化させないで Cr^{3+} スピンを反強磁性的にならべると、そのならべ方は三通りしかないことを示した。⁷⁾ それらは

$$\Gamma_1(A_x G_y C_z), \Gamma_2(F_x C_y G_z), \Gamma_4(G_x A_y F_z)$$

と表わされる。なお、

$$G_i, F_i, A_i, C_i (i = x, y, z)$$

は表1に示すように、スピンの i 方向成分の配列の仕方を示す。表1からわかるように、 F_i

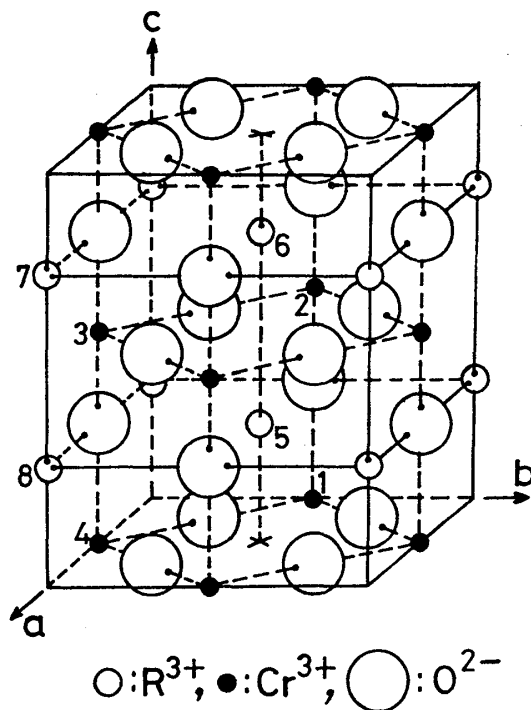


図1 RCrO_3 結晶の単位胞

表 1 Bertaut⁷⁾ による G_i , F_i , A_i , C_i の定義

$G_i (i = x, y, z)$	$S_{1i} = -S_{2i} = S_{3i} = -S_{4i}$
F_i	$S_{1i} = S_{2i} = S_{3i} = S_{4i}$
A_i	$S_{1i} = -S_{2i} = -S_{3i} = S_{4i}$
C_i	$S_{1i} = S_{2i} = -S_{3i} = -S_{4i}$

は強磁性的配列であり, G_i , C_i , A_i はいずれも反強磁性的配列である。なお, R^{3+} スピンに対する配列は 1 ~ 4 を 5 ~ 8 で置きかえた F^{R} , G^{R} , C^{R} , A^{R} で表わすことにする。

YbCrO_3 は $T_{\text{N1}} = 118 \text{ K}$ 以下で反強磁性となり, スピン配列は

$$\Gamma_2(F_x C_y G_z; F_x^{\text{R}} C_y^{\text{R}})$$

である。⁸⁾ また, 16.5 K 以下で磁化のコンペンセーションが見られることから, Yb^{3+} の磁気モーメント (M^{Yb}) は Cr^{3+} の弱強磁性モーメント ($M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}$) と反平行で, その大きさには次のような関係があることがわかる。

$$\left\{ \begin{array}{l} T > 16.5 \text{ K} (T_{\text{comp.}}) \cdots |M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}| > |M^{\text{Yb}}| \\ T < 16.5 \text{ K} (T_{\text{comp.}}) \cdots |M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}| < |M^{\text{Yb}}| \end{array} \right. \quad (1)$$

なお, 1.2 K まで比熱, 帯磁率に異常がないことから Yb^{3+} スピンの反強磁性的整列温度 (T_{N2}) は 1.2 K 以下と考えられる。⁹⁾ 図 2 に YbCrO_3 のスピン配列を示す。 Cr^{3+} スピンは c 軸方向に反強磁性的に整列し, a 軸方向に弱強磁性モーメントが現われる。また, Yb^{3+} スピンは $a-b$ 面内にあり, a 軸から $\pm 30^\circ$ の方向に向いている。 Yb^{3+} イオンの g テンソルの主軸はこの方向であり, この方向の g 値 ($g_{\parallel}$) は 6.9 , この方向に垂直な方向の g 値 ($g_{\perp}$) は, 0.6 である。¹⁰⁾

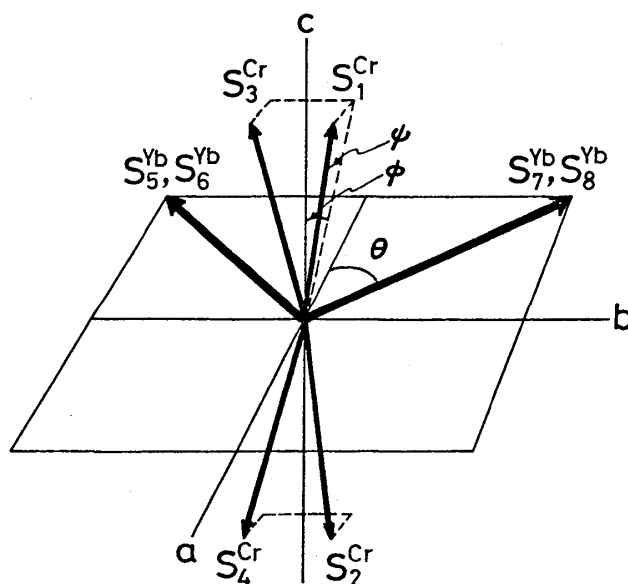


図2 T_{N1} (118K) 以下における YbCrO_3 のスピンの配列。
 ψ , ϕ は Cr^{3+} スピンの反強磁性的に整列した軸からの傾きを表わし、その大きさは1度程度である。

§ 3 YbCrO_3 の分光学的研究

3.1 Yb^{3+} の $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 遷移

Yb^{3+} イオンは $4f$ 殻に 13 個の電子を有するため、 $4f$ 電子の励起状態は 1 つしかない。即ち、 $^2F_{7/2}$ が基底状態で、約 $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 離れて励起状態 $^2F_{5/2}$ がある。この節では、 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 遷移の測定から基底クラマース縮重の $\text{Yb}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 相互作用による交換分裂を求め、その磁場依存性の解析から $\text{Yb}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 磁気相互作用の性格ならびに大きさを明らかにする。¹¹⁾ また、この光学遷移の中に、 $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ および $\text{Yb}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 相互作用によって誘起された 2 つの協同励起 (Cooperative transition) を見出したので合わせて報告する。¹²⁾

3.1.1 温度依存性

図 3 は YbCrO_3 における Yb^{3+} の $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 遷移の最も低エネルギー側の吸収スペクトルである。この領域には 5 つの鋭い吸収線があり、低エネルギー側から順に A, B, C, D, E と呼ぶことにする。温度の上昇とともに 5 本の吸収線は接近し、 T_{N1} ($= 118\text{K}$) 付近で 1 本の吸収線になる。従って、これらの吸収線の分裂は、 Cr^{3+} スピンの Yb^{3+} スピンに及ぼす分子場によるクラマース縮重の分裂を表わし、A~D 線は図 3 のように帰属される。1.5 K における $^2F_{7/2}(I)$, $^2F_{5/2}(a)$ の分裂はそれぞれ 21.3 cm^{-1} , 17.9 cm^{-1} である。

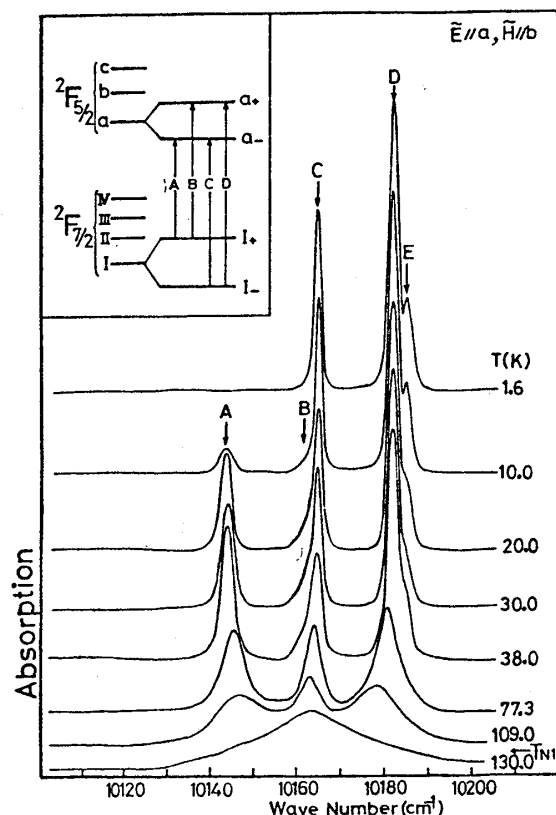


図3 YbCrO_3 における Yb^{3+} の ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 遷移の温度依存性。 $\tilde{\mathbf{E}}$ および $\tilde{\mathbf{H}}$ はそれぞれ入射光の電場ベクトルおよび磁場ベクトルを表わす。

3.1.2 磁場依存性

図4は、 ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 遷移の磁場変化から得られたクラマース縮重の分裂の磁場依存性を表わす。図の $\Delta E(I)$ 、 $\Delta E(a)$ はそれぞれクラマース縮重 ${}^2F_{7/2}(I)$ 、 ${}^2F_{5/2}(a)$ の分裂を表わす。 $T = 1.5 \text{ K}$ の場合、 a 軸方向にかけた外部磁場 H_0 の増加に伴って ${}^2F_{5/2}(a)$ の分裂は減少して行くが ${}^2F_{7/2}(I)$ の分裂は増大して行く。ところが、 $T = 77.3 \text{ K}$ の場合、外場の増加に伴って ${}^2F_{5/2}(a)$ の分裂は増大して行く。 ${}^2F_{7/2}(I)$ の分裂は、最初減少し約 5 K Oe で極小となり、その後次第に増大して行く。

$T = 1.5 \text{ K}$ と $T = 77.3 \text{ K}$ における $\Delta E(I)$ 、 $\Delta E(a)$ の磁場依存性の相違は、励起状態 ${}^2F_{5/2}(a)$ の磁気モーメント $M^{\text{Yb}}({}^2F_{5/2}(a))$ が Cr^{3+} の弱強磁性モーメント $M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}$ と平行になっていると考えれば説明出来る。即ち、 $T = 1.5 \text{ K} (< T_{\text{comp}})$ の場合、 $M^{\text{Yb}}({}^2F_{7/2}(I))$ は、 $M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}$ より大きいので、外場 H_0 を a 軸方向にかけると $M^{\text{Yb}}({}^2F_{7/2}(I))$ が H_0 に平行に向き、 $M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}$ および $M^{\text{Yb}}({}^2F_{5/2}(a))$ は H_0 に反平行に向く。それ故、外場の増大に伴って $\Delta E(I)$

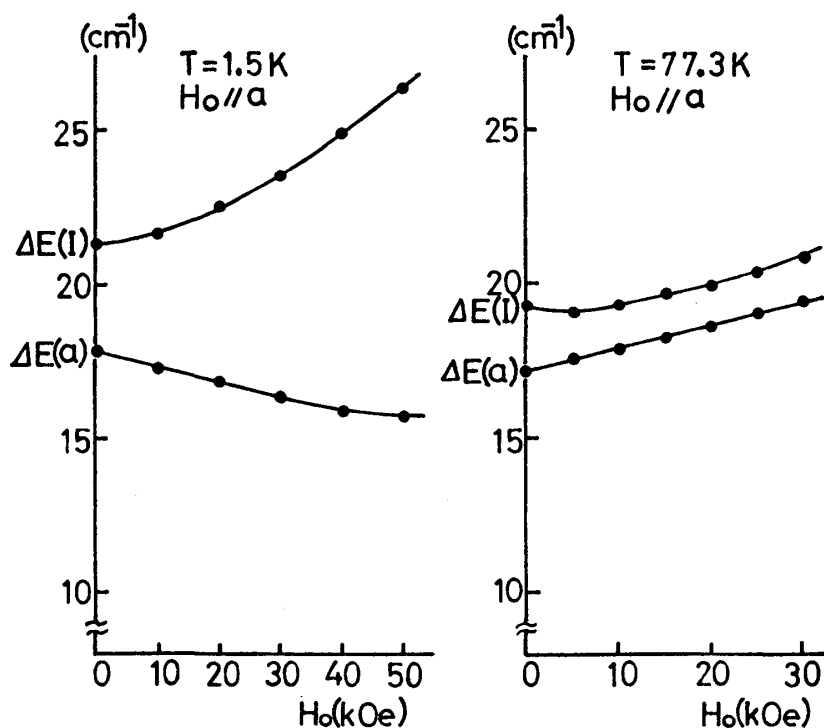


図4 YbCrO₃ における基底状態 ${}^2F_{7/2}(I)$ および
励起状態 ${}^2F_{5/2}(a)$ の分裂の磁場依存性。

は増大するが $\Delta E(a)$ は減少する。一方, $T = 77.3\text{ K} (> T_{\text{comp.}})$ の場合, $M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}$ が $M^{\text{Yb}}({}^2F_{7/2}(I))$ より大きいため, $M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}$ および $M^{\text{Yb}}({}^2F_{5/2}(a))$ が H_0 と平行になり $M^{\text{Yb}}({}^2F_{7/2}(I))$ は反平行となる。それ故, 外場の増大に伴って, $\Delta E(a)$ は増大するが $\Delta E(I)$ は減少する。5 K Oe で $\Delta E(I)$ が極小になるが, これは a 軸方向の内部磁場と外部磁場の相殺によるものである。

以上の考察から, 基底状態 ${}^2F_{7/2}(I)$ の磁気モーメントは Cr^{3+} の弱強磁性モーメントと反平行に向いているが, 励起状態 ${}^2F_{5/2}(a)$ の磁気モーメントは平行に向いていることがわかったが, この原因について考えてみよう。希土類イオンの全角運動量 $\mathbf{J}$ のうちのスピンの部分

$$(\mathbf{S}_{\parallel} = \frac{(\mathbf{J} \cdot \mathbf{S})}{J^2} \cdot \mathbf{J} = (g_J - 1) \mathbf{J})$$

が交換相互作用を通して Cr^{3+} スピンと結合するわけであるが, 希土類イオンの電子状態は全角運動量で表わされなければならない。従って, Yb^{3+} イオンにかかる分子場を表わすハミルトニアンは次のように表わされる。

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= 2\beta \mathbf{S}_J \cdot \mathbf{H}^{\text{ex}} \\ &= g_J \beta \mathbf{J} \left\{ \frac{2(g_J - 1)}{g_J} \cdot \mathbf{H}^{\text{ex}} \right\}\end{aligned}\quad (2)$$

ここで、 g_J はランデの g -因子であり、 $\mathbf{H}^{\text{ex}}$ は Yb³⁺ スピンにかかる分子場である。
²F_{7/2} と ²F_{5/2} の g_J はそれぞれ 8/7, 6/7 であるから、²F_{7/2} 状態における ($g_J - 1$) の値は正になるが、²F_{5/2} 状態のそれは負になる。従って、スピンから見た分子場 $\mathbf{H}^{\text{ex}}$ の符号が基底状態と励起状態で同じであっても、全角運動量 $\mathbf{J}$ から見た分子場

$$\left\{ \frac{2(g_J - 1)}{g_J} \cdot \mathbf{H}^{\text{ex}} \right\}$$

の符号は互いに逆になることがわかった。

3.1 3. Cr³⁺-Yb³⁺ 磁気相互作用の評価

我々は先に、Yb³⁺ イオンの基底クラマース縮重の分裂が $T = 1.5\text{K}$ において 21.3 cm^{-1} であり、この分裂が Cr³⁺-Yb³⁺ 磁気相互作用によるものであることを知った。この節では、基底クラマース縮重の分裂の磁場依存性から、Cr³⁺-Yb³⁺ 磁気相互作用の大きさ、ならびにその性格を調べる。

Cr³⁺-Yb³⁺ 間の交換相互作用を表わすハミルトニアンは次のように記述される。

$$\mathcal{H}_{ij}^{\text{Cr-Yb}} = -\tilde{\mathbf{J}}^{ij} \mathbf{S}_i^{\text{Cr}} \mathbf{S}_j^{\text{Yb}} + \tilde{\mathbf{D}}^{ij} (\mathbf{S}_i^{\text{Cr}} \times \mathbf{S}_j^{\text{Yb}}) + \mathbf{S}_i^{\text{Cr}} \tilde{\mathbf{a}}^{ij} \mathbf{S}_j^{\text{Yb}} \quad (3)$$

ここで、第一項は等方的交換相互作用、第二項は異方的反対称交換相互作用、第三項は異方的対称交換相互作用である。 $i (= 1 \sim 4)$, $j (= 5 \sim 8)$ は、それぞれ単位格子中の Cr³⁺ および Yb³⁺ のサイトを表わす。なお、以下の計算では、最隣接の Cr³⁺-Yb³⁺ 間相互作用のみを考える。従って、 $j = 5$ の Yb³⁺ スピンにかかる分子場は次のように表わされる。

$$\mathcal{H}^{\text{Cr-Yb}} = g_a^{\text{Yb}} \beta H_E^{\text{Cr-Yb}} S_{5x} + g_a^{\text{Yb}} \beta H_x^{\text{Cr-Yb}} S_{5x} + g_b^{\text{Yb}} \beta H_y^{\text{Cr-Yb}} S_{5y}, \quad (4)$$

ここで

$$\begin{aligned}
 g_a^{\text{Yb}} \beta H_E^{\text{Cr-Yb}} &= -4(\tilde{J} + \tilde{J}') | \langle S_z^{\text{Cr}} \rangle | \sin \alpha, \\
 g_a^{\text{Yb}} \beta H_x^{\text{Cr-Yb}} &= 4 \{ -(\tilde{D}_y + \tilde{D}'_y) + (\tilde{a}_{zx} + \tilde{a}'_{zx}) \} | \langle S_z^{\text{Cr}} \rangle |, \\
 g_b^{\text{Yb}} \beta H_y^{\text{Cr-Yb}} &= 4 \{ (\tilde{D}_x - \tilde{D}'_x) + (\tilde{a}_{yz} - \tilde{a}'_{yz}) \} | \langle S_z^{\text{Cr}} \rangle |,
 \end{aligned} \tag{5}$$

であり、相互作用の係数には次のような関係がある。¹³⁾

$$\begin{aligned}
 \tilde{J} &= \tilde{J}^{15} = \tilde{J}^{25}, \quad \tilde{J}' = \tilde{J}^{35} = \tilde{J}^{45} \\
 \tilde{D}_x &= \tilde{D}_x^{15} = -\tilde{D}_x^{25}, \quad \tilde{D}'_x = -\tilde{D}_x^{35} = \tilde{D}_x^{45}, \quad \tilde{D}_y = \tilde{D}_y^{15} = -\tilde{D}_y^{25}, \quad \tilde{D}'_y = \tilde{D}_y^{35} = -\tilde{D}_y^{45} \\
 \tilde{a}_{zx} &= \tilde{a}_{zx}^{15} = -\tilde{a}_{zx}^{25}, \quad \tilde{a}'_{zx} = \tilde{a}_{zx}^{35} = -\tilde{a}_{zx}^{45}, \\
 \tilde{a}_{yz} &= \tilde{a}_{yz}^{15} = -\tilde{a}_{yz}^{25}, \quad \tilde{a}'_{yz} = -\tilde{a}_{yz}^{35} = \tilde{a}_{yz}^{45}
 \end{aligned} \tag{6}$$

(5) 式の中の (x, y, z) 軸は結晶軸 (a, b, c) に対応しており、また α は Cr^{3+} スピンの反強磁性的に整列した c 軸からの傾きであり、 YbCrO_3 の場合 $\alpha = 1.7^\circ$ である。⁸⁾

a 軸方向に外部磁場 (H_0) をかけた場合の基底クラマース縮重 ${}^2F_{7/2}(I)$ の分裂は次のように表わされる。

$$\begin{aligned}
 \Delta E({}^2F_{7/2}(I)) &= [g_{\parallel}^2 \{ \beta(H_E^{\text{Cr-Yb}} + H_x^{\text{Cr-Yb}} + H_0) \cos 30^\circ \\
 &\quad + \beta H_y^{\text{Cr-Yb}} \sin 30^\circ \}^2 + g_{\perp}^2 \{ -\beta(H_E^{\text{Cr-Yb}} \\
 &\quad + H_x^{\text{Cr-Yb}} + H_0) \sin 30^\circ + \beta H_y^{\text{Cr-Yb}} \cos 30^\circ \}^2]^{1/2}
 \end{aligned} \tag{7}$$

図5は $T = 1.5\text{K}$ および 77.3K における基底クラマース縮重 ${}^2F_{7/2}(I)$ の分裂の実験値と計算値の比較である。図中の破線は、実験値に最もよく合う計算値であり、 $T = 1.5\text{K}$ の時

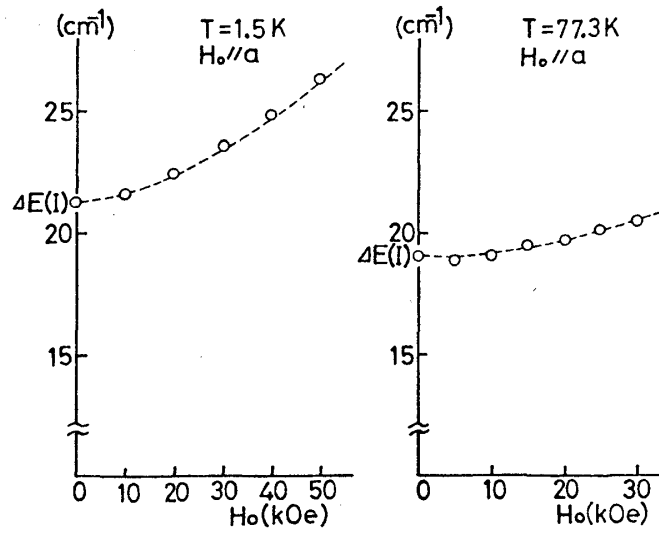


図5 基底クラマース縮重 $^2F_{7/2}(I)$ の分裂の磁場依存性の実験値と計算値の比較。白丸が実験値で破線が計算値。

$$\beta(H_E^{\text{Cr-Yb}} + H_x^{\text{Cr-Yb}}) = +17.8 \text{ cm}^{-1},$$

$$\beta H_y^{\text{Cr-Yb}} = -30.8 \text{ cm}^{-1}$$

であり, $T = 77.3 \text{ K}$ の時,

$$\beta(H_E^{\text{Cr-Yb}} + H_x^{\text{Cr-Yb}}) = +15.9 \text{ cm}^{-1},$$

$$\beta H_y^{\text{Cr-Yb}} = -27.5 \text{ cm}^{-1}$$

である。Shtrikman 達は YbCrO_3 の自発磁化の測定から等方的交換相互作用の値 ($\tilde{J} + \tilde{J}'$) を -4.4 cm^{-1} と見積っているが,⁸⁾ この値を使えば, a 軸方向の分子場 $\beta H_E^{\text{Cr-Yb}}$, $\beta H_x^{\text{Cr-Yb}}$ はそれぞれ 0.1 cm^{-1} , 17.7 cm^{-1} となる。従って, 基底クラマース縮重の分裂は, 異方的反対称及び異方的対称交換相互作用による分裂が大部分を占めていることがわかる。また, (5) 式より $\text{Cr}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ 間の異方的反対称及び異方的対称交換相互作用の値が求まり, 次のようになる。

$$-(\tilde{D}_y + \tilde{D}'_y) + (\tilde{a}_{zx} + \tilde{a}'_{zx}) = 17.7 \text{ cm}^{-1},$$

$$(\tilde{D}_x - \tilde{D}'_x) + (\tilde{a}_{yz} - \tilde{a}'_{yz}) = -17.9 \text{ cm}^{-1} \quad (8)$$

この値は、他の RCrO_3 に比べて一桁程度大きな値である。

3.1.4 Yb^{3+} の $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 遷移中に見出された協同励起 (Cooperative transition)

Yb^{3+} の $^2F_{7/2}(I) \rightarrow ^2F_{5/2}(a)$ 遷移に対応した吸収スペクトルは図3のA～D線であるが、D線のさらに 3.5 cm^{-1} 高エネルギー側にE線がある。E線は $T_{\text{N1}} (=118\text{K})$ 付近でA～D線とともに一本の吸収線になってしまうことから、 $^2F_{7/2}(I) \rightarrow ^2F_{5/2}(a)$ のサテライト吸収と考えられる。ところで、E線とC線の間隔が 21.3 cm^{-1} であり、この値は基底クラマース縮重の分裂と等しい。従って、E線は一つの Yb^{3+} イオンの $^2F_{7/2}(I_-) \rightarrow ^2F_{5/2}(a_-)$ 遷移と同時に、隣接する Yb^{3+} イオンの磁気モーメントをフリップさせる ($^2F_{7/2}(I_-) \rightarrow ^2F_{7/2}(I_+)$) 遷移であると思われる。このことは、 a 軸方向に磁場をかけた時、E線のエネルギーシフトがC線のシフト量と Yb^{3+} 基底クラマース縮重の分裂の磁場による変化量の和に等しいという実験結果から確認出来る。そして、この協同励起は $\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ 磁気相互作用によって誘起されたものである。

また我々は、温度及び外部磁場に対してA～E線と異なった振舞をする非対称な形状の吸収線(図6のH線)をA～E線の約 150 cm^{-1} 高エネルギー側に見出した。H線およびその近傍の吸収スペクトルの温度変化を図6に示す。H線の吸収強度は温度が上昇するにつれて減少し $T_{\text{N1}} (=118\text{K})$ 近くになると消滅することがわかる。また、吸収ピーク位置は温度が上昇する

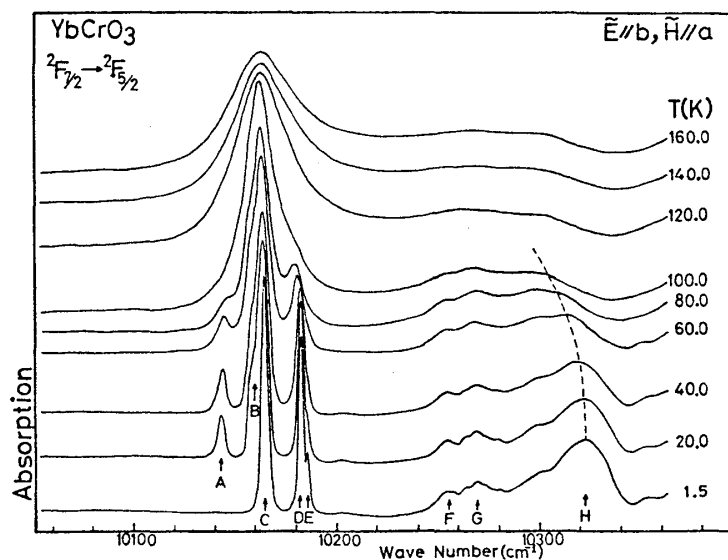


図6 YbCrO_3 における Yb^{3+} の $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 遷移の温度依存性。

希土類オーソクロマイト (RCrO_3) における R-Cr 磁気相互作用の分光学的研究につれて低エネルギー側にシフトし、その変化は YbCrO_3 における Cr^{3+} の最隣接スピン相関関数の温度依存性と酷似している。

ところで、ブリルアン帯の境界面におけるスピン波のエネルギーの温度依存性はスピン相関関数で表わされるものであり、¹⁴⁾ これより H 線は、 Yb^{3+} の $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 遷移に Cr^{3+} のマグノンの励起が伴ったものと考えられる。また、H 線の吸収強度の温度依存性は、 MnF_2 等で見出されているマグノンサイドバンド (励起子・マグノン同時励起) の場合と類似している。H 線に Cr^{3+} のマグノンが関与していることをさらに確認するため、H 線の外部磁場に対する振舞を調べた。図 7 は、1.5 K において磁場を c 軸方向にかけた場合のスペクトル変化を示す。図 7 より明らかなように、H 線のみ分裂を生じ、他の吸収線には分裂が見られない。ところで YbCrO_3 のスピン配列が $\Gamma_2(F_x C_y G_z; F_x^R C_y^R)$ であることから、 Cr^{3+} スピンは c 軸方向に反強磁性的に整列し、 Yb^{3+} スピンは $a-b$ 面内に整列している。従って、 c 軸方向に磁場をかけた場合、 Yb^{3+} の各サイトにかかるゼーマンエネルギーは等価であるが、 Cr^{3+} の $S_z^{\text{Cr}} = S$ と $S_z^{\text{Cr}} = -S$ のサイトにかかるゼーマンエネルギーは異なり分裂 (sublattice splitting) を生じる。このことから、H 線は Yb^{3+} の $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 遷移に、 Cr^{3+} による素励起が伴ったものと結論される。

ところで、 Cr^{3+} スピンと Yb^{3+} スピンは互いに直交していることを考えると、H 線は

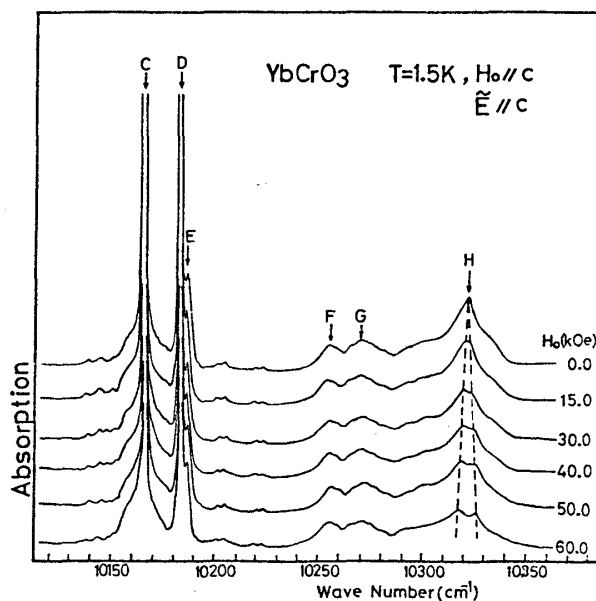


図 7 YbCrO_3 における Yb^{3+} の $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 遷移の磁場依存性。磁場は c 軸方向。

$\text{Cr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 間の直交型交換相互作用（異方的反対称及び異方的対称交換相互作用）によって誘起されたものであると考えられる。なお、希土類の電子遷移に鉄属イオンのバルクなマグノンの励起を伴った吸収の観測はこれまで報告されていないものである。なお、この実験で求めた Cr^{3+} マグノンのエネルギーは 138.7 cm^{-1} である。

3.2 Cr^{3+} の ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 遷移

図8は YbCrO_3 における Cr^{3+} の ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 遷移の最も低エネルギー側に現われる吸収スペクトルを示したものである。¹⁵⁾ 図の $R_1 \sim R_4$ は Cr^{3+} の基底状態から 2E_g の最も低エネルギー側の準位への遷移に対応したものであり、磁気双極子遷移である。四本の磁気双極子遷移 ($R_1 \sim R_4$)[†] が現われるのは、単位格子の中に四個の Cr^{3+} イオンの局在励起中心があるためであり、 $R_1 \sim R_4$ の分裂はダビドフ分裂である。従って、 $R_1 \sim R_4$ の分裂の解析から、 Cr^{3+} の異なる部分格子間を伝わる励起子移動の大きさを知ることが出来る。

R 励起子線 ($R_1 \sim R_4$) より $5 \sim 35 \text{ cm}^{-1}$ 高エネルギー側に複雑な形状をした電気双極子遷移 (R' サテライト吸収) が見出される。 R' 吸収は数本のピークより成り、また最も低エネルギー

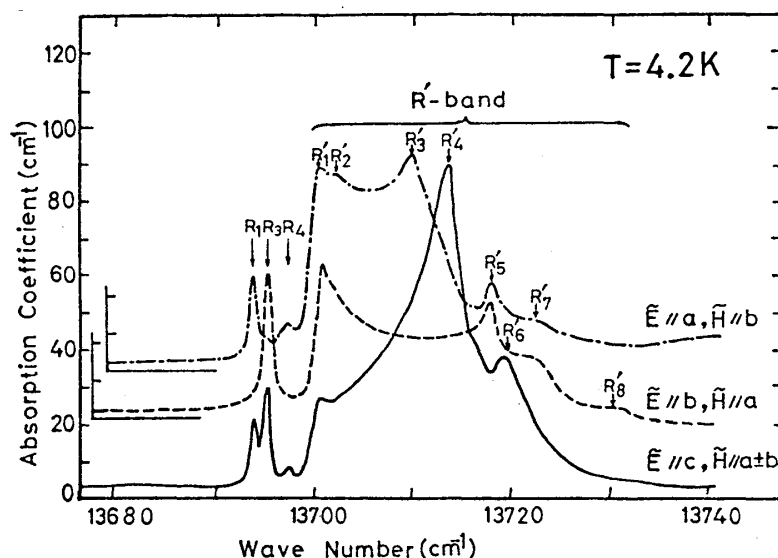


図8 YbCrO_3 における Cr^{3+} の ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 遷移の最も低エネルギー側の吸収スペクトル

†) R_2 線は c 軸方向に外部磁場をかけた時、観測される吸収線である。

希土類オーソクロマイト (RCrO_3) における R-Cr 磁気相互作用の分光学的研究
 一側が鋭くカットされている等特異な形状をしている。この R' 吸収は YbAlO_3 , YCrO_3 で
 は存在しないことから $\text{Cr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 間磁気相互作用によって誘起された遷移と考えられる。¹⁵⁾
 R 励起子線及び R' サテライト吸収のエネルギー、偏光特性を表 2 に示す。

表 2 零磁場における YbCrO_3 の R 励起子線および
 R' 吸収のエネルギーおよび偏光特性。温度は
 4.2 K。 R_2 線は c 軸方向に磁場をかけた時は
 じめて観測にかかる吸収線で、エネルギーは外
 挿することにより求めた。

Exciton lines	Energy (cm^{-1})	Polarizations
R_1	13694.5	$\tilde{H} \parallel b, c$
R_2	13694.5	
R_3	13695.6	$\tilde{H} \parallel a$
R_4	13697.6	$\tilde{H} \parallel b, c$
Peaks of R' band		
R'_1	13700.6	$\tilde{E} \parallel a, b, c$
R'_2	13702.1	$\tilde{E} \parallel a$
R'_3	13709.9	$\tilde{E} \parallel a$
R'_4	13713.2	$\tilde{E} \parallel c$
R'_5	13718.0	$\tilde{E} \parallel a, b$
R'_6	13719.1	$\tilde{E} \parallel c$
R'_7	13722.2	$\tilde{E} \parallel a, b$
R'_8	13730.8	$\tilde{E} \parallel b$

3. 2. 1 R 励起子線

YbCrO_3 の $R_1 \sim R_4$ 線と同じく, YCrO_3 ,^{2,4)} ErCrO_3 ,¹⁶⁾ LuCrO_3 ³⁾ 等においても約
 13700 cm^{-1} に磁気双極子遷移による四本の吸収線が観測されており、詳細な解析からこれら
 の吸収線は局在した一個の Cr^{3+} イオンの励起によるものではなく、励起子吸収線であり、4
 本の吸収線の分裂はダビドフ分裂であることが明らかにされている。この類似性から、 YbCrO_3

小島憲道

の $R_1 \sim R_4$ 線も同じ起因の励起子吸収線であると考えられる。このことを確認するため、 RCrO_3 の励起子の偏光特性について実験と理論の比較を行なった。

RCrO_3 の Cr^{3+} スピンの配列には

$$\Gamma_1(A_x G_y C_z), \Gamma_2(F_x C_y G_z), \Gamma_4(G_x A_y F_z)$$

の三つの型があるが、Sugano 達の理論によれば、²⁾ 三種の Cr^{3+} スピン配列における $\mathbf{k} = 0$ 励起子の既約表現と選択則の関係は表 3 のようになる。 YbCrO_3 における Cr^{3+} スピンの配列は $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ 型であるが、 YbCrO_3 の $R_1 \sim R_4$ 線の偏光特性は、表 3 に示した $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ 型スピン配列の下での励起子吸収線を選択則と矛盾しない。ここで、 a 偏光 ($\tilde{H} \parallel a$) で観測されるはずの R_2 線は、吸収強度が弱いために観測不能になっていると考えた。以上の考察から、 YbCrO_3 の $R_1 \sim R_4$ 線は、 $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ 型スピン配列の下での Cr^{3+} イオンの励起子吸収線であると結論される。表 2 と表 3 の比較より、 $R_1 \sim R_4$ と励起子波動函数には次のような対応があることがわかる。

$$\begin{aligned} R_1 &\longleftrightarrow \psi^-(B_g) \\ R_2 &\longleftrightarrow \psi^-(A_g) \\ R_3 &\longleftrightarrow \psi^+(A_g) \\ R_4 &\longleftrightarrow \psi^+(B_g) \end{aligned} \tag{9}$$

表 3 RCrO_3 における $\mathbf{k} = 0$ の Cr^{3+} 励起子の対称性と偏光特性。 $\tilde{H}$ は入射光の磁場ベクトル。

$\Gamma_1(A_x G_y C_z)$		$\Gamma_2(F_x C_y G_z)$		$\Gamma_4(G_x A_y F_z)$	
exciton	$\tilde{H} \parallel$	exciton	$\tilde{H} \parallel$	exciton	$\tilde{H} \parallel$
Γ_1^+	—	A_g	a	A_g	c
Γ_2^+	a	A_g	a	B_g	a, b
Γ_3^+	b	B_g	b, c	B_g	a, b
Γ_4^+	c	B_g	b, c	A_g	c

図9は外部磁場を c 軸方向にかけた時の R 励起子線及び R' 吸収の振舞を示したものである。磁場が増加するにつれて、 R 励起子線は (R_1, R_3) と (R_2, R_4) の二組に分離し、 R' 吸収の各ピークも分裂する。ところで、 Cr^{3+} スピンは c 軸方向に反強磁性的に整列しているため、外部磁場を c 軸方向にかけると $S_z^{\text{Cr}} = S$ と $S_z^{\text{Cr}} = -S$ のサイトにかかるゼーマンエネルギーが異なる。それ故、図9に見られる R 励起子線及び R' 吸収の分裂は ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 遷移における sublattice splitting であり、強磁場の領域において、 R_1, R_2 線は $S_z^{\text{Cr}} = S$ の部分格子に対応した励起子線であり、 R_2, R_4 線は $S_z^{\text{Cr}} = -S$ の部分格子に対応した励起子線である。そして、強磁場の領域における R_1 と R_3 の分裂、 R_2 と R_4 の分裂は、図1の異なるサイト間 (1-3間, 2-4間) のスピン許容励起子伝達によるものである。

ところで、 RCrO_3 における Cr^{3+} スピンの配列が $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ 型であるとき、 $k=0$ の Cr^{3+} 励起子のエネルギーは次のように表わされる。²⁾

$$E_{\pm}(A_g) = E_0(0) + 4V_{14} \pm V_+ \quad (10)$$

$$E_{\pm}(B_g) = E_0(0) - 4V_{14} \pm V_-$$

ここで

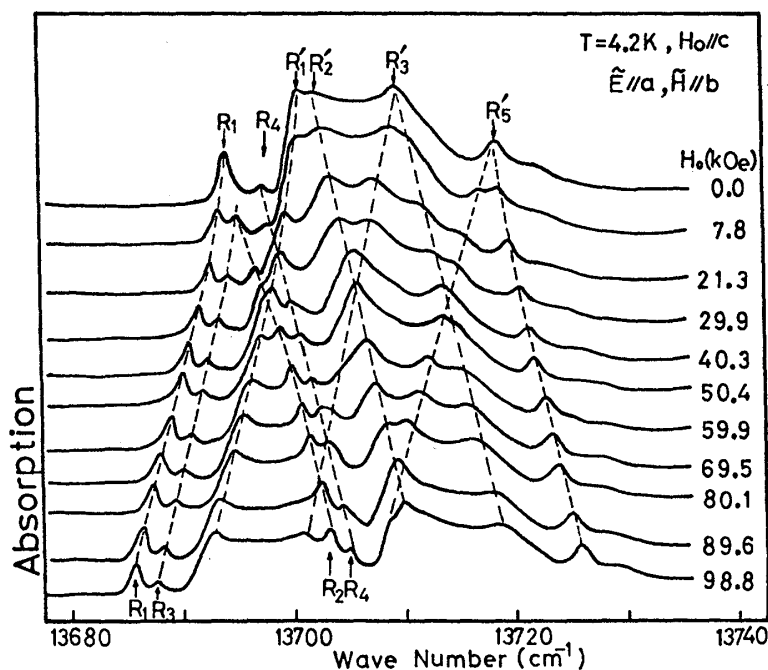


図9 YbCrO₃ における R 励起子線及び R' 吸収の磁場依存性。磁場は c 軸方向。

$$E_0(0) = E_0 + 2V_{11}^a + 2V_{11}^b \quad (11)$$

E_0 は孤立した Cr^{3+} イオンの励起エネルギーである。また、 $V_{\pm}$ は実数であり、次式で定義される。²⁾

$$8V_{13} \pm 2V_{12} = V_{\pm} e^{i\beta_{\pm}}, \quad (-\pi < \beta_{\pm} \leq \pi) \quad (12)$$

式(10~12)において、 V_{ij} は Cr^{3+} の異なる部分格子間の励起子伝達の行列要素であり、 i, j の値は単位格子中の Cr^{3+} のサイトの番号(図1)に対応している。 V_{11}^a および V_{11}^b は同じ部分格子間の励起子伝達の行列要素で、それぞれ a 軸および b 軸方向への伝播の成分を表わす。なお、群論的考察から、 Cr^{3+} スピンが $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ 型の場合、 V_{12} および V_{13} は複素数であり、その他の行列要素は実数である。²⁾

ところで、図9において、sublattice splitting がダビドフ分裂より充分大きくなるような強磁場の領域では、 $R_1(R_2)$ と $R_3(R_4)$ のエネルギー間隔は近似的に $16|V_{13}|$ と等しくなり、 $|V_{13}|$ は 0.13 cm^{-1} と見積られる。この値を式(10)、(12)に代入することにより、その他の V_{ij} が求まる。

$$|V_{12}| = 0.30 \text{ cm}^{-1}, \quad V_{14} = -0.13 \text{ cm}^{-1} \quad (13)$$

V_{12}, V_{14} はスピン禁制励起子伝達の行列要素であり、反強磁性的に整列したスピンの反平行から傾くことによってはじめて許されるものである。

3.2.2 R' サテライト吸収

先にも述べたように、 Cr^{3+} の ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 遷移にもとづく R 励起子線の高エネルギー側に数本のピークから成る複雑な形状の電気双極子遷移(R' サテライト吸収)を見出した。ここでは、外部磁場に対する R' 吸収の振舞を調べることで遷移機構を明らかにする。

図10は4.2 Kにおいて外部磁場を a 軸方向にかけた時の R 励起子及び R' 吸収の振舞を示す。磁場を加えて行くと約 66.8 KOe から 69.9 KOe の間で R 励起子線及び R' 吸収に著しい変化が見られるが、これは Cr^{3+} の弱強磁性モーメントが外場の方向に反転するメタ磁性転移に起因するものであり、これに関しては4章で述べることにする。

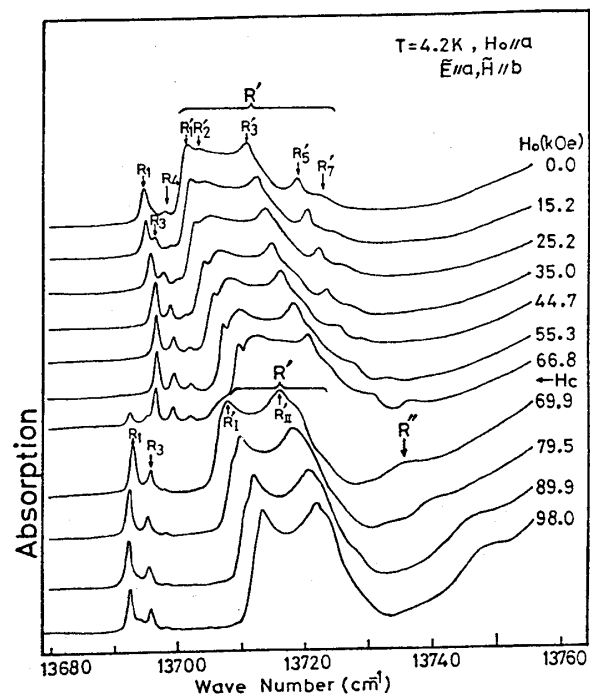


図 10 YbCrO_3 における R 励起子線及び R' 吸収の磁場依存性。磁場は a 軸方向。

次に、 a 軸方向に磁場をかけた時の R 励起子線および R' 吸収のエネルギー変化を図 11 に示す。R 励起子線は磁場の増加とともに高エネルギー側にシフトして行くが、40 KOe 以上の領域ではメタ磁性転移による不連続な変化を除けばほとんどシフトしない。ところが、R' の吸収ピークは、 $H_0 = H_c$ の所を除けば、 $0 < H_0 < 98 \text{ KOe}$ の領域で磁場の増加に伴って高エネルギー側にシフトして行く。R 励起子線のエネルギーが磁場変化しない領域 ($40 \text{ KOe} < H_0 < H_c$, $H_c < H_0 < 98 \text{ KOe}$) において、R' のエネルギー位置の磁場変化量は Yb^{3+} 基底クラマース縮重の分裂の磁場変化量に等しいことがわかり、¹⁵⁾ このことから、R' 吸収が Yb^{3+} の磁気モーメントの反転を伴う R 励起子遷移 (Cr 励起子-Yb スピンフリップ同時励起) であることがわかった。また、図 10 において、 $H_0 > H_c$ の領域で R' 吸収の高エネルギー側に R'' 吸収が現われるが、R'' のエネルギー位置の磁場変化量が R' の場合の約 2 倍であることから、R'' 吸収は二個の Yb^{3+} の磁気モーメントの反転を伴う R 励起子遷移と考えられる。

ところで、1.5 K における Yb^{3+} 基底クラマース縮重の分裂は 21.3 cm^{-1} であるにもかかわらず、R' 吸収は R 励起子線より 5 cm^{-1} 高エネルギー側から始まっており、このことは R 励起子に負の大きな励起子分散があることを暗示している。そこで、励起子分散 (V_{11}^a , V_{11}^b) を考慮した Cr^{3+} 励起子と Yb^{3+} スピンフリップの joint density of states を計算し、R' 吸収の

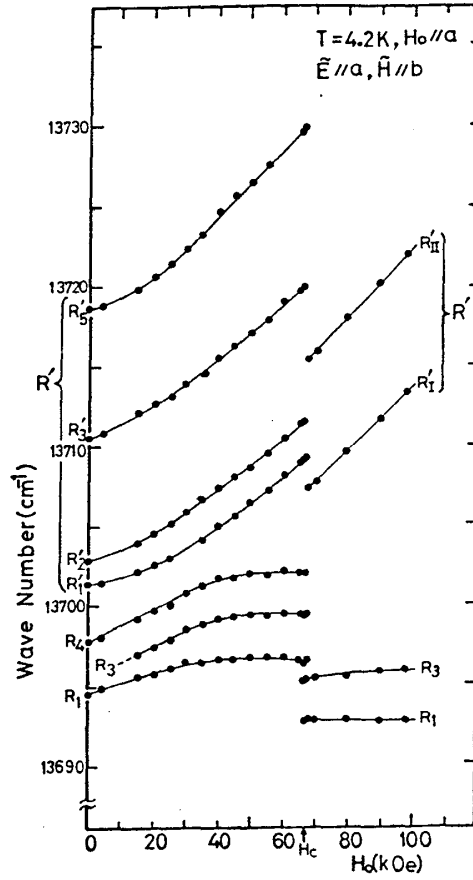


図 11 YbCrO₃ における R 励起子線及び R' 吸収のエネルギー位置の磁場変化。磁場は a 軸方向。

の形状と比較してみることにする。なお、簡単のため、状態密度は two-sublattice model で計算することにする。^{††)} 従って、Yb³⁺ 基底クラマース縮重の分裂および Cr³⁺ 励起子の分散は次のように表わされる。

$$E_{\mathbf{k}}^{\text{Yb-spin}} = 21.3 \text{ cm}^{-1} = \text{constant}. \quad (14)$$

$$E_{\mathbf{k}}^{\text{Cr-exciton}} = E_0 + 2V_{11}^a \cos(ak_x) + 2V_{11}^b \cos(bk_y) \pm 8V_{13} \cos(ak_x/2) \cos(bk_y/2) \cos(ck_z/2) \quad (15)$$

Cr³⁺ 励起子と Yb³⁺ スピントリップの joint density of states は次のように表わされる。

$$\rho(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\hbar\omega - E_{\mathbf{k}}^{\text{Yb-spin}} - E_{-\mathbf{k}}^{\text{Cr-exciton}}) \quad (16)$$

††) 図 9 で見たように、c 軸方向に磁場をかけると R' 吸収は二つに分裂し、その二つ部分がそれぞれ (R₁, R₃) および (R₂, R₄) のサテライトとして振舞うため、R' 吸収の形状は two-sublattice model で考えて充分である。

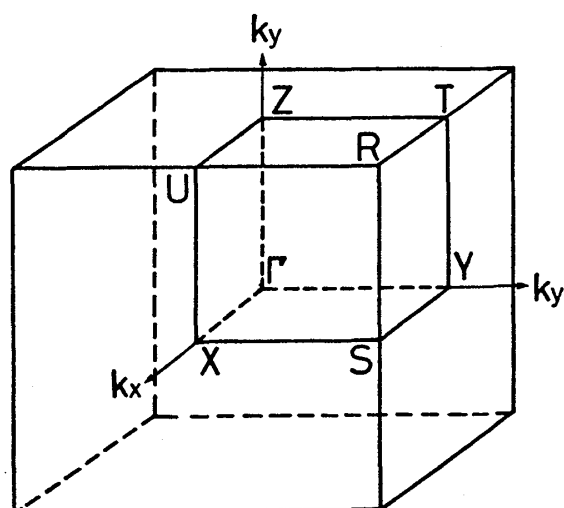


図 12 RCrO_3 結晶のブリルアン帯

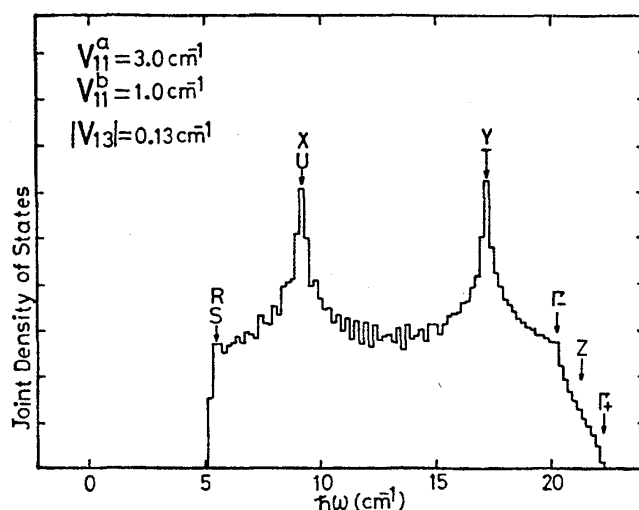


図 13 Cr^{3+} 励起子と Yb^{3+} スピントリップの joint density of states. YbCrO_3 における四本の R 励起子線のエネルギー平均値を横軸の原点とした。

ここで $\delta(\dots)$ は Dirac の δ -関数である。状態密度は次のような方法で求められる。即ち図 12 で示されるブリルアン帯を 50^3 個に分割し、励起子とスピントリップのエネルギーの和が等しい点の数をコンピューターで数えた。

計算の結果、同じ部分格子間の励起子伝達 (V_{11}^a, V_{11}^b) を考慮すると状態密度に数本のピークが現われ、また最も低エネルギー側が鋭くカットオフされる等、R' 吸収の形状と酷似した特徴が現われる。図 13 のように $V_{11}^a = 3.0 \text{ cm}^{-1}$, $V_{11}^b = 1.0 \text{ cm}^{-1}$ とすると、 Cr^{3+} 励起子-

小島憲道

Yb^{3+} スピンフリップの状態密度は R 励起子線の 5 cm^{-1} 高エネルギー側から始まり、 20 cm^{-1} 近い幅を持つようになる。また、最も低エネルギー側が鋭くカットオフされており、数本のピークが現われる。なお、状態密度の Van Hove 特異点をブリルアン帯の対称性の高い点で表わした。

このようにして、定性的ではあるが、 R 励起子の分散を考慮することにより R' 吸収の形状の種々の特徴を再現することが出来た。そして、 R' 吸収の数本のピークよりなる複雑な形状は R 励起子の状態密度を反映したものと思われる。

なお、 R 励起子線および R' サテライト吸収の解析から励起子伝達の種々の行列要素を見積ることが出来たので表 4 に示しておく。

表 4 YbCrO_3 の R 励起子における励起子伝達の行列要素

matrix elements	energy (cm^{-1})	remarks
V_{11}^a	3.0	from the analysis of the R' band
V_{11}^b	1.0	
$ V_{12} $	0.30	from the analysis of the R exciton lines
$ V_{13} $	0.13	
V_{14}	-0.13	

§ 4 YbCrO_3 におけるメタ磁性転移

YbCrO_3 の $T < T_{N1}$ (118K) におけるスピン配列は $\Gamma_2(F_x C_y G_z; F_x^R C_y^R)$ であるが、 Yb^{3+} の磁気モーメント (M^{Yb}) は Cr^{3+} の弱強磁性モーメント ($M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}$) と反平行で、その大きさは $T < 16.5\text{ K}$ ($T_{\text{comp.}}$) では $M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}$ より大きい。我々は 4.2 K ($> T_{N2}$) で YbCrO_3 の a 軸方向に磁場をかけた時、 $H_0 \sim 67\text{ KOe}$ で R 励起子線及び R' 吸収に著しい変化が見られることを § 3 で報告した。図 14 に 67 KOe 付近での R 励起子線および R' 吸収の振舞を示す。図 14 の R 励起子線の振舞から明らかなように 67 KOe のごく近傍で低磁場側の相と高磁場側の相の共存がみられる。また R 励起子線のピーク位置も不連続に変化することから、 67 KOe で起った磁気相転移は一次転移と考えられる。なお、転移に伴う R 励起子線のエネルギーシフトは、 -4.0 cm^{-1} である。

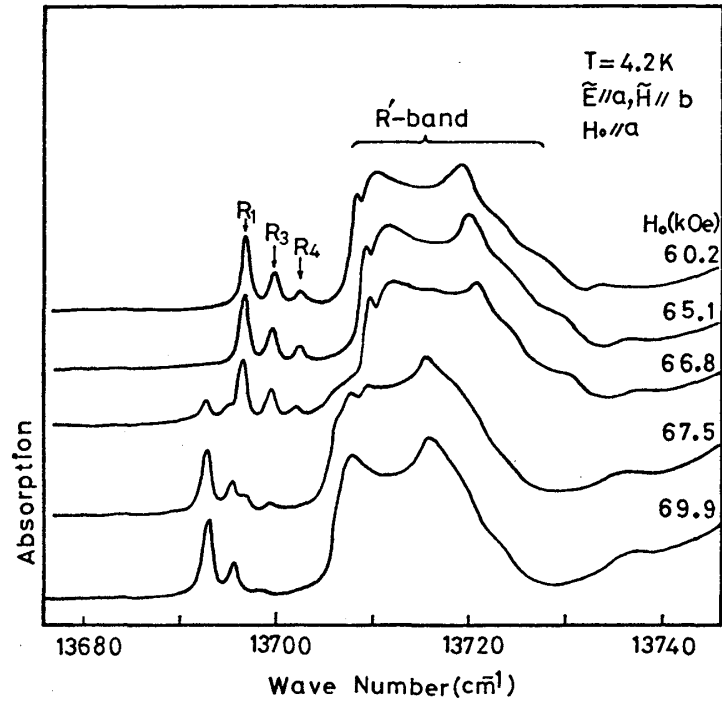


図 14 67 KOe 近傍における YbCrO₃ の R 励起子線および R' 吸収。磁場は a 軸方向。

スピン配列

$$\Gamma_2(F_x C_y G_z; F_x^R C_y^R), T_{N2} < T < T_{N1}, H_0 \parallel a$$

の条件で起ったこの一次相転移は、これまで RCrO₃, RFeO₃ では報告されていないもので、図 15 に示したメタ磁性転移と考えられる。¹⁶⁾ 即ち、a 軸方向に磁場をかけて行くと、Yb³⁺ の磁気モーメント (M^{Yb}) が外部磁場 (H_0) の向きに平行で、Cr³⁺ の弱強磁性モーメント (M_{WF}^{Cr}) が反平行になる。さらに磁場が増加すると $H_0 = H_c$ (~ 67 KOe) で M_{WF}^{Cr} が反転し M^{Yb} と平行になる。この転移に伴って R 励起子線のエネルギーが不連続に変化することから、Cr³⁺ スピンは $H_0 = H_c$ の所で突然不連続にフリップするものと思われる。また、図 15 に示したように、低磁場相と高磁場相ではスピンの配列が異なっているにもかかわらず、スピン配列の対称性は変わらず、いずれの場合も $\Gamma_2(F_x C_y G_z; F_x^R C_y^R)$ で表わされるため、転移前後で R 励起子線の吸収強度、偏光特性は変化しないはずである。事実、R 励起子線の吸収強度、偏光特性は変化しないことが確認され、このことから図 15 に示したメタ磁性転移が支持される。

ところで、 $T > T_{comp.}$ の条件で a 軸方向に磁場をかけると M_{WF}^{Cr} が磁場の向きに平行になり

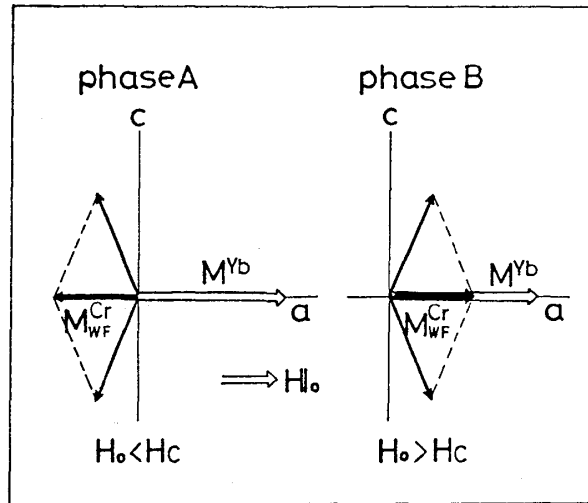


図 15 臨界磁場 (H_c) 前後における YbCrO_3 のスピン配列。

M^{Yb} が反平行となる。77.3K ($> T_{\text{comp.}}$) で x 軸方向に磁場をかけた時, Yb^{3+} 基底クラーms縮重の分裂が 5 KOe で極小となることを § 3 で報告したが, このことから次のようなことがわかる。即ち M^{Yb} は磁場の増加とともに減少して行き, 約 5 KOe で消滅し, 5 KOe 以上で $M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}$ の方向に次第に成長して行く。

以上の考察より, YbCrO_3 において $T_{\text{N2}} < T < T_{\text{comp.}}$ の温度領域で a 軸方向に磁場をかけた時に, メタ磁性転移が起るものと結論される。

次に, メタ磁性転移に伴う R 励起子線のエネルギーシフトについて考察する。

Cr^{3+} イオンの基底状態 ${}^4A_{2g}$ および励起状態 2E_g における有効ハミルトニアンはそれぞれ次のように書き表わされる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}({}^4A_{2g}) = & g_c \beta H_E S_z + g_a \beta H_D S_x + g_a \beta H_{\text{ER}} S_x \\ & + g_c \beta H_{\text{DR}} S_z + g_c \beta H_0^x S_x \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}({}^2E_g) = & g_c^* \beta H_E^* S_z + g_a^* \beta H_D^* S_x + g_a^* \beta H_{\text{ER}}^* S_x + g_c^* \beta H_{\text{DR}} S_z \\ & + g_a^* \beta H_0^x S_x + g_a' \beta H_0^x T(A_2) + \mu V_u(E_g) + \nu V_v(E_g) \end{aligned}$$

$$+(\lambda_x S_x + \lambda_y S_y + \lambda_z S_z) T(A_2) \quad (18)$$

ここで、式(17)、(18)の第一項および第二項はそれぞれ $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 間の等方的および異方的反対称交換相互作用にもとづく分子場を表わし、第三項および第四項はそれぞれ $\text{Yb}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 間の等方的交換相互作用および直交型交換相互作用(異方的反対称および異方的対称交換相互作用)にもとづく分子場を表わし、第五項は Cr^{3+} スピンにかかるゼーマン項である。また、式(18)の第六項は軌道にかかるゼーマン項であり、第七項および第八項は低対称の結晶場を表わし、最後の項はスピン軌道相互作用を表わす。これらの項の $^4A_{2g}$ 、 2E_g における行列要素のうち、メタ磁性転移によって符号が逆転するものは

$$g_c \beta H_{\text{DR}}, g_c^* \beta H_{\text{DR}}^*, g_a \beta H_{\text{ER}}, g_a^* \beta H_{\text{ER}}^*$$

およびゼーマン項である。その中で $g_c \beta H_{\text{DR}}, g_c^* \beta H_{\text{DR}}^*$ 即ち $\text{Yb}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 間の直交型交換相互作用にもとづく分子場が対角な行列要素であり、この項がメタ磁性転移に伴う R 励起子線のエネルギーシフトを引き起す。 R 励起子線のシフトが -4.0 cm^{-1} であることから $\text{Yb}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 間直交型交換相互作用の値が見積られ

$$(\tilde{D}_y + \tilde{D}'_y) + (\tilde{a}_{zx} + \tilde{a}'_{zx}) = 1.6 \text{ cm}^{-1}$$

となる。ところで、§3において、 Yb^{3+} の $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 遷移の解析から、

$$-(\tilde{D}_y + \tilde{D}'_y) + (\tilde{a}_{zx} + \tilde{a}'_{zx}) = 17.7 \text{ cm}^{-1}$$

と見積られている。こうして、 Cr^{3+} の $^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$ 遷移および Yb^{3+} の $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 遷移の解析から $\text{Cr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 間の異方的反対称および異方的対称交換相互作用の値を分離して見積ることが出来、それぞれ

$$(\tilde{D}_y + \tilde{D}'_y) = -8.1 \text{ cm}^{-1}, (\tilde{a}_{zx} + \tilde{a}'_{zx}) = 9.7 \text{ cm}^{-1}$$

となる。

最後に、 R 励起子線のエネルギー位置の磁場依存性について考えてみよう。図11に見られるように YbCrO_3 の a 軸方向に磁場をかけて行くと、 R 励起子線は高エネルギー側にシフトして行くが、40 KOe 以上ではシフトしなくなる。このような R 励起子線の振舞は、対角な行列要素 $g_c \beta H_{\text{DR}}, g_c^* \beta H_{\text{DR}}^*$ に含まれている $\langle S_x^{\text{Yb}} \rangle$ の磁場変化によるものである。逆に

小島憲道

R 励起子線のエネルギーシフトが 40 KOe 付近で止まることから、 a 軸方向の Yb^{3+} による磁化が 40 KOe 付近で飽和することがわかる。

§ 5 HoCrO_3 における新しい型の磁場誘起スピン再配列

RCrO_3 における Cr^{3+} のスピン配列は

$$\Gamma_1(A_x G_y C_z), \Gamma_2(F_x C_y G_z), \Gamma_4(G_x A_y F_z)$$

の三通りしか群論的に許されず、温度及び磁場誘起スピン再配列は、この三通りの配列の間で起る。磁場誘起スピン再配列に関しては、外部磁場の方向に Cr^{3+} の弱強磁性モーメントが向くように変化する再配列（即ち、 $H_0 \parallel a$ の時 $\Gamma_1, \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$, $H_0 \parallel c$ の時 $\Gamma_1, \Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ ）が多く、 RCrO_3 で報告されている。ところで、 Cr^{3+} の弱強磁性モーメントが b 軸方向に現われるスピン配列は零磁場では存在しないため、外部磁場を b 軸にかけてもスピン再配列は期待出来ないと思われてきた。

ところが、Courths 達は 1.8 K で

$$\text{HoCrO}_3 (T_{N1} = 140 \text{ K}, T_{N2} < 1.2 \text{ K}, \text{ スピン配列は } \Gamma_2)$$

の b 軸方向に磁場をかけた時、 $H_0 \sim 20 \text{ KOe}$ で一次相転移が起ることを Ho^{3+} 吸収スペクトルの測定から見出し、この転移は、 Cr^{3+} の弱強磁性モーメントが磁場に垂直な面内（ $a-c$ 面内）で回転する新しい型の磁場誘起スピン再配列であることを提案した。¹⁷⁾

ところで、スピン再配列に伴う磁気対称性の変化は Cr^{3+} 励起子の選択則の変化に直接反映するため、^{2,3,4)} R 励起子線の解析は、スピン再配列を微視的に調べる上で非常に有力な手段である。

この章では、 b 軸方向に磁場をかけた時の HoCrO_3 における R 励起子線および Ho^{3+} の $^5I_8 \rightarrow ^5S_2$ 遷移の振舞を解析し、 HoCrO_3 で見出された新しい型の磁場誘起スピン再配列を詳しく調べる。¹⁸⁾

HoCrO_3 は $T_{N1} = 140 \text{ K}$ 以下で反強磁性となり、スピン配列は $\Gamma_2(F_x C_y G_z; F_x^R C_y^R)$ である。図 16 に HoCrO_3 のスピン配列を示す。 Cr^{3+} スピンは c 軸方向に反強磁性的に整列し、 a 軸方向に弱強磁性モーメントが現われる。また、 Ho^{3+} スピンは $a-b$ 面内にあり、 a 軸から $\pm 65^\circ$ の方向に向いている。¹⁹⁾ Ho^{3+} イオンの g テンソルの主軸はこの方向であり、この方向の g 値 ($g_{\parallel}$) は 17.3 であり、これに垂直な方向の g 値 ($g_{\perp}$) は無視できる程小さい。¹⁷⁾ 従って Ho^{3+} スピンは理想的なイジング型スピンであり、スピン軸は a 軸から $\pm 65^\circ$ の方向に固

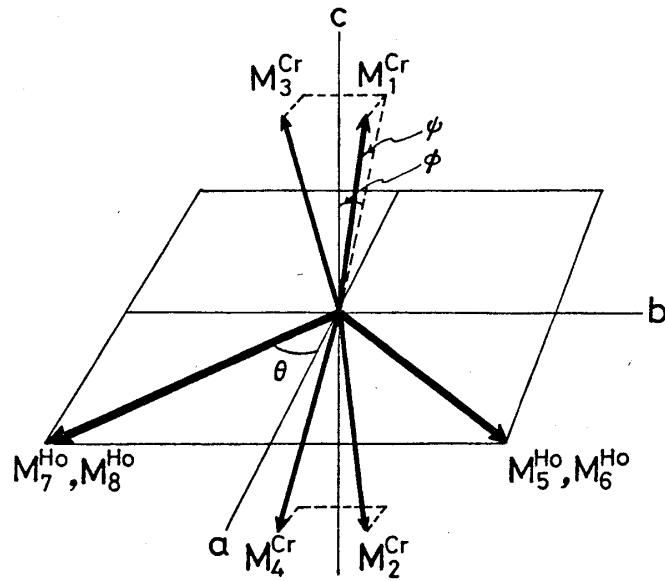


図 16 1.5 K における HoCrO_3 のスピン配列。

$M_{i=1\sim4}^{\text{Cr}}$ および $M_{j=5\sim8}^{\text{Ho}}$ はそれぞれ Cr^{3+} および Ho^{3+} の部分格子磁化を表わす。

定されている。

図 17 は 1.5 K において外部磁場を b 軸方向にかけた時の HoCrO_3 の R 励起子線 ($R_1 \sim R_4$) のエネルギー変化を示したものである。 b 軸方向に磁場をかけた場合、

$$10 \text{ KOe} < H_0 < 20 \text{ KOe}$$

の磁場領域で R 励起子線は (R_1, R_2) と (R_3, R_4) の二組に分離する。そして約 20 KOe の所で吸収スペクトルに著しい変化が現われる。19.5 KOe から 20.5 KOe の領域で低磁場相と高磁場相の共存が見られ、また R 励起子線のエネルギーが不連続に変化する。従って 20 KOe で起った磁気相転移は一次転移と考えられる。

この転移に伴ない、R 励起子線のエネルギー、偏光特性および吸収強度が著しく変化することから、 $H_0 \sim 20 \text{ KOe}$ の所で Cr^{3+} スピンの配列の変化が起っていると考えられる。従って、

$$H_0 > 20 \text{ KOe} (H_c)$$

の領域では、 Cr^{3+} スピンの配列は $\Gamma_1(A_x G_y C_z)$ 型か $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ 型である。

ところで $H_0 > 20 \text{ KOe}$ の磁場領域において、R 励起子線のエネルギーが磁場変化しないことから、反強磁性的に整列した Cr^{3+} スピンの軸は b 軸 (H_0 の方向) に垂直である

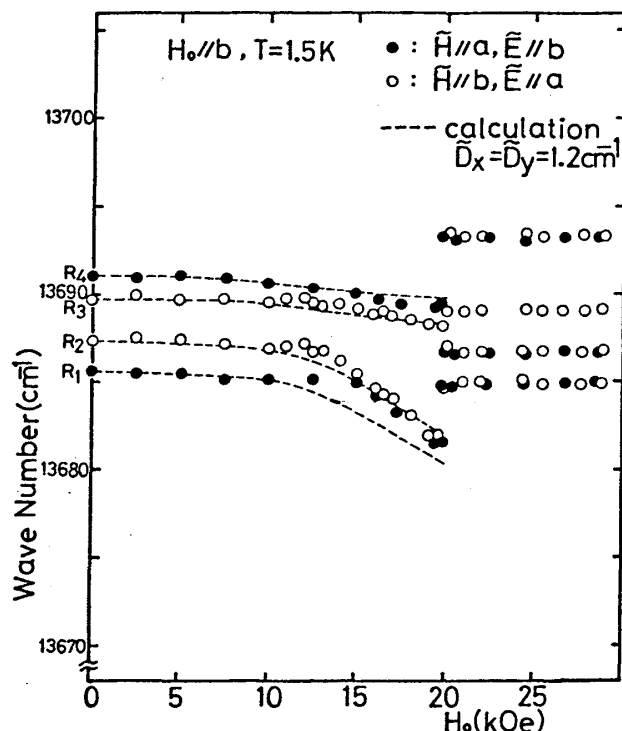


図17 HoCrO_3 における R 励起子線 (Cr^{3+} の ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 遷移) の磁場依存性。磁場は b 軸方向。白丸および黒丸は実験値であり、破線は計算値。

ことがわかる。†††)

以上の考察から、 $H_0 < H_c$ および $H_0 > H_c$ における Cr^{3+} スピンの配列は $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ および $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ と推定される。

このことを確かめるため、我々は転移前後における Ho^{3+} の吸収スペクトルの振舞を調べた。図18は1.5 Kにおいて外部磁場を b 軸方向にかけた時の Ho^{3+} の ${}^5I_8 \rightarrow {}^5S_2$ 遷移のエネルギー変化を示したものである。1.5 Kでは、 5I_8 の基底状態 (I) から 5S_2 の五個の一重項状態 (a, b, c, d, e) への遷移のみが観測にかかり、それに対応した吸収スペクトルを $I_a \sim I_e$ で表わす。 b 軸方向の磁場が増加して行くと、 $I_a \sim I_e$ 線は分裂し、その大きさは磁場の増加とともに増大して行く。これは Ho^{3+} の $j = 5, 6$ のサイトと $j = 7, 8$ のサイトにかかるゼーマンエネルギーが異なることによって生じる sublattice splitting である。ところが $H_0 = H_c$ の所で突然この分裂がなくなる。

HoCrO_3 の1.5 Kにおけるスピンの配列は $\Gamma_2(F_x C_y G_z; F_x^R C_y^R)$ であり、この配列の状態で

†††) もし、反強磁性的に整列した Cr^{3+} スピンの軸が磁場の方向に平行なら、 R 励起子線は分裂 (sublattice splitting) を生じ、この分裂は磁場の増加とともに増大するはずである。

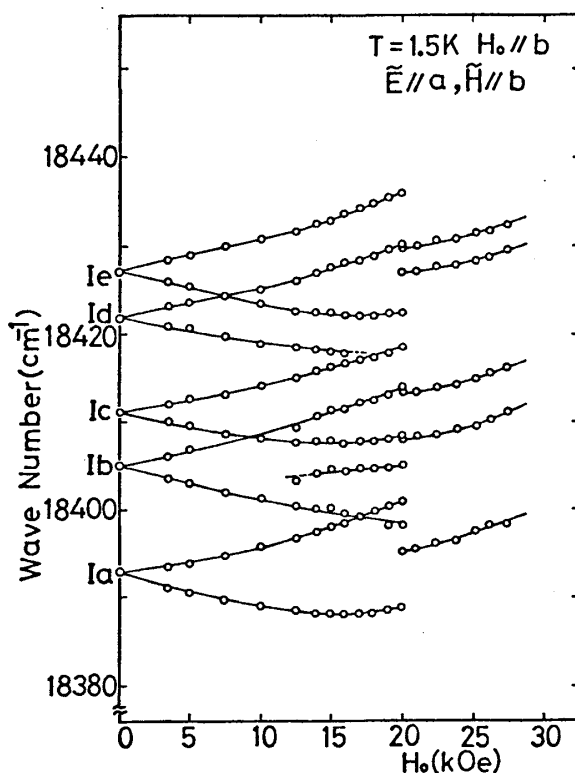


図18 HoCrO_3 における Ho^{3+} の ${}^5I_8 \rightarrow {}^5S_2$ 遷移の
磁場依存性。磁場は b 軸方向。

b 軸方向に磁場をかけると $S_y^{\text{Ho}} = S$ と $S_y^{\text{Ho}} = -S$ のサイトにかかるゼーマンエネルギーが異なり Ho^{3+} の吸収スペクトルは分裂を生じる。従って、 Cr^{3+} スピンの配列が $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ である限り、この分裂は存在するはずである。ところが Cr^{3+} スピンの配列が $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ になると、 $\text{Cr}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ 磁気相互作用を通して Ho^{3+} スピンにかかる分子場は c 軸方向となり、この分子場は $g_c^{\text{Ho}} \sim 0$ であることからほとんど無視出来る。従って、 Cr^{3+} スピンの配列が、 $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ の状態で b 軸方向に磁場がかかった場合、四個の Ho^{3+} サイトにかかるゼーマンエネルギーは等しくなり、sublattice splitting は生じない。

以上の考察により、 $H_0 \sim 20 \text{ kOe}$ で Cr^{3+} スピンの配列が $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ から $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ へ変化することが明らかになった。

次に、 Ho^{3+} の基底状態の分裂の磁場変化から種々の磁場における HoCrO_3 のスピン配列を調べることにする。

HoCrO_3 における Ho^{3+} の基底状態の分裂 (δE) は次のように表わされる。²⁰⁾

$$\delta E_{\pm}(H_b) = [D^2 + (A \pm g_b^{\text{Ho}} \beta H_b)^2]^{1/2} \quad (19)$$

ここで、 D および A はそれぞれ結晶場による分裂、 $\text{Ho}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 磁気相互作用による交換分裂を表わし、その値はそれぞれ 4.0 cm^{-1} 、 11.6 cm^{-1} である。 g_b^{Ho} および H_b はそれぞれ b 軸方向の g -値、外部磁場を表わす。式(19)の $(\pm)$ の記号は、 $S_y^{\text{Ho}} = S$ と $S_y^{\text{Ho}} = -S$ のサイトにかかるゼーマンエネルギーが不等価であることを表わす。式(19)を使って規格化した Ho^{3+} の部分格子磁化は次のようになる。²¹⁾

$$\frac{\langle S_y^{\text{Ho}} \rangle_{\pm}}{S} = \frac{A \pm g_b^{\text{Ho}} \beta H_b}{\delta E_{\pm}(H_b)} \tanh \left[\frac{\delta E_{\pm}(H_b)}{2kT} \right] \quad (20)$$

Ho^{3+} の基底状態の分裂の磁場変化は、 Ho^{3+} の $^5I_8 \rightarrow ^5S_2$ 遷移の磁場変化から直接求まり図19のようになる。図19と式(20)から、 b 軸方向の種々の磁場における HoCrO_3 のスピン配列を知ることが出来る。

まず $H_0 < H_c$ の磁場領域について考えてみよう。図19に見られるように、磁場の増加に伴って $\delta E_+(H_b)$ は増大して行くが、 $\delta E_-(H_b)$ は減少し、約 16 KOe で極小となり、その後次第に増大して行く。このことから次のような事がわかる。即ち、 b 軸方向に磁場をかけて行

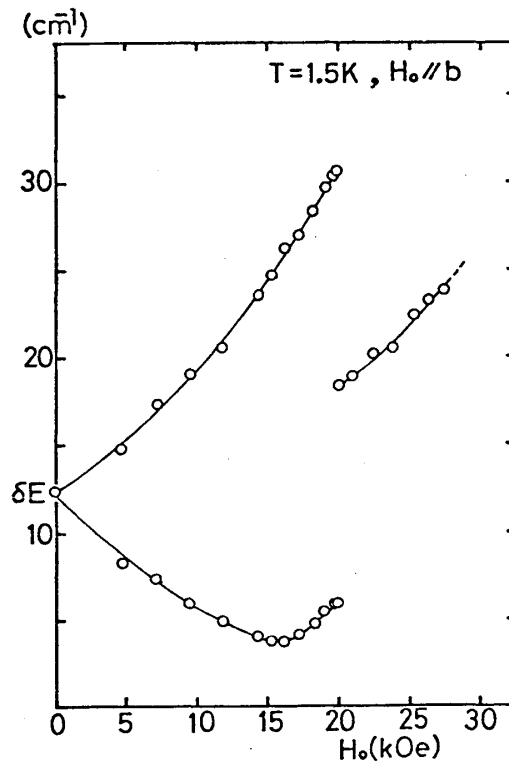


図19 HoCrO_3 における Ho^{3+} の基底状態の分裂の磁場依存性。磁場は b 軸方向。

希土類オーソクロマイト (RCrO_3) における R-Cr 磁気相互作用の分光学的研究
くと, $j = 7, 8$ の Ho^{3+} のサイトの磁気モーメント ($M_j^{\text{Ho}} (j = 7, 8)$) は次第に減少し, 約
16 KOe の所で消滅する。そして 16 KOe 以上になると $M_j^{\text{Ho}} (j = 7, 8)$ は反対の方向に次第
に成長して行く。一方, $j = 5, 6$ の Ho^{3+} のサイトの磁気モーメント ($M_j^{\text{Ho}} (j = 5, 6)$) は,
 $H_0 < H_c$ のすべての磁場領域でほとんど飽和している。

ところで $H_0 < H_c$ の領域における Cr^{3+} スピンの配列は $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ であり, また $\text{Cr}^{3+} -$
 Cr^{3+} 間交換相互作用による c 軸方向の分子場が b 軸方向の外部磁場に比べて比較にならない
程大きいため, Cr^{3+} スピンの傾きはほとんど変化しないものと考えられる。

ところが, 図 17 で見たように $10 \text{ KOe} < H_0 < 20 \text{ KOe}$ の領域で R 励起子線は (R_1, R_2) と
(R_3, R_4) の二組に分離する。ここで, $H_0 < H_c$ の領域における R 励起子線の異常な振舞につ
いて考えてみる。

R 励起子線のエネルギーは, 近似的に, 孤立イオンの励起エネルギー, 反強磁性的に整列し
た方向の分子場および励起子分散によって決定される。 $k = 0$ の R 励起子のエネルギー行列は
次のように表わされる。(式(21))

ここで, $|i = 1 \sim 4\rangle$ は

$$|i\rangle = N^{1/2} \sum_{n=1}^N |\mu_{ni}\rangle$$

で定義される基底ベクトルである。 N は単位胞の数, $|\mu_{ni}\rangle$ は結晶の基底状態を表わすスレ
ーター行列式の中で, n 番目の単位胞にある i 番目の Cr^{3+} イオンの基底状態の波動関数を,
その励起状態の波動関数でおきかえたものである。 E は

$$E = E_0 + 2V_{11}^a + 2V_{11}^b$$

で定義される。この中で, E_0 は常磁性状態における孤立イオンの励起エネルギーである。

V_{ij} は § 3 で述べたように R 励起子の励起子伝達の行列要素であり, その値は Meltzer によ
って求められている。²²⁾ なお, 単位は cm^{-1} である。

$$V_{12} = 0.50 \pm 0.07 i, V_{13} = 0.15 \pm 0.15 i, V_{14} = -0.08 \quad (22)$$

式(21)の対角項の中の H_A および H_A^* はそれぞれ ${}^4A_{2g}$, 2E_g における $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ 間等
方的交換相互作用による c 軸方向への分子場を表わし, H_B および H_B^* はそれぞれ ${}^4A_{2g}$,
 2E_g における $\text{Cr}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ 間直交型交換相互作用による c 軸方向への分子場を表わす。

式(21)の行列要素の中で $\text{Cr}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ 間直交型交換相互作用による分子場 (H_B, H_B^*) が
 b 軸方向の磁場に対して著しい変化を示す。 $S_i^{\text{Cr}} = 1$ のスピンにかかる分子場 (H_B) は次のよ

$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$
$E + \frac{3}{2} g_c^{Cr} \beta (H_A + H_B)$ $-\frac{1}{2} g_c^{*Cr} \beta (H_A^* + H_B^*)$	$2V_{12}$	$8V_{13}$	$4V_{14}$
$2V_{12}^*$	$E + \frac{3}{2} g_c^{Cr} \beta (H_A + H_B)$ $-\frac{1}{2} g_c^{*Cr} \beta (H_A^* + H_B^*)$	$4V_{14}$	$8V_{13}$
$8V_{13}^*$	$4V_{14}^*$	$E + \frac{3}{2} g_c^{Cr} \beta (H_A + H_B)$ $-\frac{1}{2} g_c^{*Cr} \beta (H_A^* + H_B^*)$	$2V_{12}$
$4V_{14}^*$	$8V_{13}^*$	$2V_{12}^*$	$E + \frac{3}{2} g_c^{Cr} \beta (H_A + H_B)$ $-\frac{1}{2} g_c^{*Cr} \beta (H_A^* + H_B^*)$

(21)

希土類オーソクロマイト (RCrO_3) における R-Cr 磁気相互作用の分光学的研究
うに表わされる。¹³⁾

$$g_c^{\text{Cr}} \beta H_B = 4 \{ \tilde{D}_y \langle S_{5x}^{\text{Ho}} \rangle + \tilde{D}'_y \langle S_{7x}^{\text{Ho}} \rangle \} - 4 \{ \tilde{D}_x \langle S_{5y}^{\text{Ho}} \rangle - \tilde{D}'_x \langle S_{7y}^{\text{Ho}} \rangle \} \quad (23)$$

また, $S_{i=3}^{\text{Cr}}$ のスピンのかかる分子場は次のようになる。

$$g_c^{\text{Cr}} \beta H_B = 4 \{ \tilde{D}'_y \langle S_{5x}^{\text{Ho}} \rangle + \tilde{D}_y \langle S_{7x}^{\text{Ho}} \rangle \} + 4 \{ \tilde{D}'_x \langle S_{5y}^{\text{Ho}} \rangle - \tilde{D}_x \langle S_{7y}^{\text{Ho}} \rangle \} \quad (24)$$

ここで, $\tilde{D}_x$, $\tilde{D}'_x$, $\tilde{D}_y$ および $\tilde{D}'_y$ は $\text{Cr}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ 間異方的反対称交換相互作用の定数である。

零磁場の状態では

$$\langle S_{jx}^{\text{Ho}} (j = 5, 6) \rangle = \langle S_{jx}^{\text{Ho}} (j = 7, 8) \rangle$$

および

$$\langle S_{jy}^{\text{Ho}} (j = 5, 6) \rangle = -\langle S_{jy}^{\text{Ho}} (j = 7, 8) \rangle$$

の関係から, 四個の不等価な Cr^{3+} のサイトにかかる $\text{Cr}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ 相互作用による分子場は等価である。しかし, b 軸方向に磁場が加わると, $\langle S_{j=7,8}^{\text{Ho}} \rangle$ が変化し, $S_{i=1,2}^{\text{Cr}}$ のスピンのかかる $\text{Cr}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ 相互作用による分子場が $S_{i=3,4}^{\text{Cr}}$ のスピンのかかる分子場と異なってくる。これが $10 \text{ KOe} < H_0 < 20 \text{ KOe}$ の領域で R 励起子線の分裂を引き起こすことになる。図 17 の破線は

$$\tilde{D}_x = \tilde{D}'_x = 1.2 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{D}_y = \tilde{D}'_y = 1.2 \text{ cm}^{-1}$$

とした時の R 励起子線の磁場変化の計算値である。こうして, $H_0 < H_c$ の領域における R 励起子線の異常な振舞が理解された。

$H_0 > H_c$ の領域では, Cr^{3+} スピンの配列は $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ である。また, $\text{Cr}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ 相互作用を通して Ho^{3+} スピンのかかる分子場は c 軸方向となるが, これはほとんど無視出来る値であり, Ho^{3+} スピンは b 軸方向の磁場によって整列する。

こうして, b 軸方向の種々の磁場における HoCrO_3 のスピン配列を知ることが出来, その結果を図 20 に示す。 $H_0 \sim 20 \text{ KOe}$ で Cr^{3+} スピンが $\Gamma_2(F_x C_y G_z)$ から $\Gamma_4(G_x A_y F_z)$ へ再配列するが, これは一次の転移である。このスピン再配列は Cr^{3+} スピンの弱強磁性モーメン

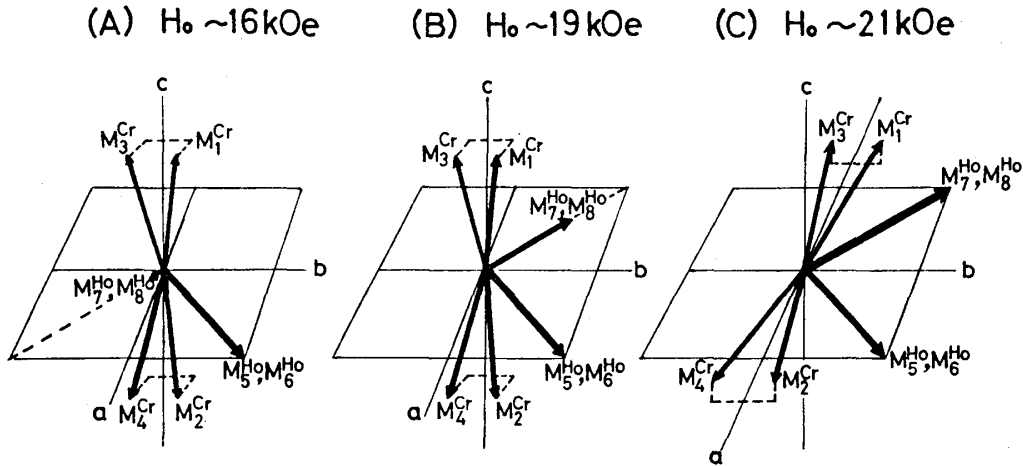


図 20 種々の磁場における HoCrO_3 のスピン配列。
磁場は b 軸方向。

トが外場に垂直な面内でフリップするものであり、 Ho^{3+} スピンによる b 軸方向の磁化の増大によって誘起された新しい型の磁場誘起スピン再配列と結論される。

§ 6 結 論

6.1 YbCrO_3 における $\text{Cr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 磁気相互作用の評価

YbCrO_3 における $\text{Cr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 磁気相互作用の大きさを知る目的で Yb^{3+} の $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 遷移を調べ、次のような結果を得た。即ち、 $^2F_{7/2}$ 、 $^2F_{5/2}$ のクラマース縮重は $\text{Cr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 磁気相互作用による変換分裂を生じ、基底状態 $^2F_{7/2}(I)$ および励起状態 $^2F_{5/2}(a)$ の分裂はそれぞれ 21.3 cm^{-1} 、 17.9 cm^{-1} である。 $^2F_{7/2}(I)$ の分裂の磁場依存性の解析から、等方的交換相互作用によって生じる分裂は無視出来る程小さく、直交型交換相互作用（異方的反対称および異方的対称交換相互作用）による分裂が大部分を占めていることがわかった。また、 YbCrO_3 における $\text{Cr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 間直交型交換相互作用は他の RCrO_3 に比べて一桁程度大きいこともわかった。また、 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ の磁場依存性 ($H_0 \parallel a$) の解析から、基底状態 $^2F_{7/2}(I)$ の磁気モーメントは Cr^{3+} の弱強磁性モーメントと反平行であるが、励起状態 $^2F_{5/2}(a)$ のスピンによる磁気モーメントは平行であることがわかった。

6.2 $\text{R}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 磁気相互作用によって誘起される光学遷移

YbCrO_3 の光吸収スペクトルの中で、 R 励起子線 (Cr^{3+} の $^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$ 遷移) より $5 \sim 35 \text{ cm}^{-1}$ 高エネルギー側に現われる数本のピークより成る複雑な形状の電気双極子遷移 (R')

希土類オーソクロマイト (RCrO_3) における $\text{R}-\text{Cr}$ 磁気相互作用の分光学的研究は YbAlO_3 および YCrO_3 では存在しないことから $\text{Yb}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 磁気相互作用を反映した吸収と考えられる。我々は、 R' 吸収の磁場に対する振舞から、 R' 吸収は Cr^{3+} の R 励起子と Yb^{3+} のスピントリップを同時に励起したものであることを明らかにした。ところで、零磁場における Yb^{3+} 基底クラマース縮重の分裂は 21.3 cm^{-1} であるにもかかわらず R' 吸収は R 励起子線より 5 cm^{-1} 高エネルギー側から始まっており、負の大きな励起子分散の存在を暗示している。我々は、負の励起子分散を考慮した Cr^{3+} 励起子・ Yb^{3+} スピントリップの状態密度を計算し、 R' 吸収の幅、数本のピーク、低エネルギー側が鋭くカットされている特徴等を再現することが出来た。 R' 吸収の数本のピークより成る複雑な形状は R 励起子の状態密度の Van Hove 特異性を反映したものと思われる。

我々はまた、 YbCrO_3 における Yb^{3+} の ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 遷移に基づく吸収スペクトルの中に非対称な形状の電気双極子遷移 (H 線) を見出したが、この吸収スペクトルは低温で現われ温度の上昇とともに吸収強度が減少し、 T_{N1} (118 K) 付近で消滅する。また、吸収位置は温度の上昇とともに低エネルギー側にシフトし、その変化は最隣接 Cr^{3+} イオン間のスピン相関関数に酷似している。以上の実験結果から、この吸収スペクトルは、 Yb^{3+} の ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 遷移と Cr^{3+} のマグノンが同時励起したものであると結論される。その他、 $\text{R}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 相互作用による協同励起として、我々は YbCrO_3 において、 Cr^{3+} の ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 遷移と Yb^{3+} の ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 遷移が同時に励起したと思われる吸収スペクトルを観測した。

ところで、 YbCrO_3 の $T < T_{N1}$ (118 K) におけるスピン配列は $\Gamma_2(F_x C_y G_z; F_x^R C_y^R)$ であることから、 Cr^{3+} スピンは c 軸方向に反強磁性的に整列し、 Yb^{3+} スピンは $a-b$ 面内に整列している。このことから、上述の協同励起を引き起す $\text{R}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 相互作用は、直交型交換相互作用であると考えられる。そして、 R^{3+} と Cr^{3+} による様々な協同励起が YbCrO_3 で特別に現われるのは $\text{R}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 間直交型交換相互作用が他の RCrO_3 に比べて並はずれて大きいからであろう。

6.3 YbCrO_3 におけるメタ磁性転移

YbCrO_3 のスピン配列は $\Gamma_2(F_x C_y G_z; F_x^R C_y^R)$ であるが、 Yb^{3+} の磁気モーメント (M^{Yb}) は Cr^{3+} の弱強磁性モーメント ($M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}$) と反平行で、その大きさは $T < 16.5 \text{ K}$ ($T_{\text{comp.}}$) では $M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}$ より大きい。我々は、 4.2 K ($> T_{N2}$) で YbCrO_3 の a 軸方向に磁場をかけた時、 $H_0 \sim 67 \text{ KOe}$ で一次相転移が起ることを Cr^{3+} の R 励起子線の測定から見出した。スピン配列 Γ_2 、 $T > T_{N2}$ (希土類スピンの再整列温度)、 $H_0 \parallel a$ の条件で起ったこの転移はこれまで RCrO_3 、 RFeO_3 では報告されていないもので次のようなメタ磁性転移と考えられる。即ち、

小島憲道

a 軸方向に磁場をかけて行くと, M^{Yb} が磁場の向きに平行で, $M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}$ が反平行になる。さらに磁場が増大すると $H_0 = H_c$ (67 KOe) で Cr^{3+} スピンが不連続にフリップし, $M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}$ が M^{Yb} と平行になる。 YbCrO_3 で見い出されたこのメタ磁性転移は, R^{3+} の磁気モーメントと Cr^{3+} の弱強磁性モーメントが反平行になっていれば,

$$|M^{\text{R}}| > |M_{\text{WF}}^{\text{Cr}}|$$

を満たす温度領域で RCrO_3 において一般に期待される相転移である。

6.4 HoCrO_3 における新しい型の磁場誘起スピン再配列

RCrO_3 における Cr^{3+} のスピン配列は

$$\Gamma_1(A_x G_y C_z), \Gamma_2(F_x C_y G_z), \Gamma_4(G_x A_y F_z)$$

の三通りがあり, 温度及び磁場誘起スピン再配列は, この三通りの配列の間で起る。ところで Cr^{3+} の弱強磁性モーメントが b 軸方向に現われるスピン配列は存在しないため, $H_0 \parallel b$ の実験はあまり期待されていなかった。ところが我々は, 1.5 K で

$$\text{HoCrO}_3 \quad (T_{\text{N1}} = 140 \text{ K}, T_{\text{N2}} < 1.2 \text{ K}, \text{スピン配列は } \Gamma_2)$$

の b 軸方向に磁場をかけた時, Cr^{3+} スピンの再配列が $H_0 \sim 20 \text{ KOe}$ で起ることを

$$\text{Cr}^{3+} \text{ の } {}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g \text{ 遷移}$$

および

$$\text{Ho}^{3+} \text{ の } {}^5I_8 \rightarrow {}^5S_2 \text{ 遷移}$$

の測定から見い出した。吸収スペクトルの解析の結果, $H_0 \sim 20 \text{ KOe}$ で Cr^{3+} スピンの配列が Γ_2 から Γ_4 へ不連続に変化することがわかった。このスピン再配列は, Cr^{3+} スピンの弱強磁性モーメントが外部磁場に垂直な面内でフリップするものであり, Ho^{3+} スピンによる b 軸方向の磁化の増大によって誘起された新しい型の磁場誘起スピン再配列と結論される。

§ 7 謝 辞

本論文は多くのかたがたとの共同研究の成果をまとめたものであり, 実験の主要な部分は, NHK 放送科学基礎研究所において行なったものである。NHK 放送科学基礎研究所対馬国郎

希土類オーソクロマイト (RCrO_3) における R-Cr 磁気相互作用の分光学的研究
氏および京大理学部辻川郁二教授とは、本文のすべての章にわたって共同で研究を進めてきた。
また、§ 3 に関しては、山形大理学部青柳淳教授および東大物性研究所菅野暁教授、§ 4 に関
しては横浜国大工学部栗田進助教授の協力によるところが多大である。また、本研究を進める
にあたり、NHK 放送科学基礎研究所磁気光学研究室諸氏に多くのご協力をいただいた。ここ
に深く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) T. Yamaguchi and K. Tsushima: Phys. Rev. **B8** (1973) 5187.
- 2) S. Sugano, K. Aoyagi and K. Tsushima: J. Phys. Soc. Japan **31** (1971) 706.
- 3) M. Kajiura, K. Aoyagi and T. Tamaki: J. Phys. Soc. Japan **39** (1975) 1572.
- 4) C. Satoko and S. Washimiya: J. Phys. Soc. Japan **42** (1977) 1888.
- 5) Y. Uesaka, I. Tsujikawa, K. Aoyagi, K. Tsushima and S. Sugano: J. Phys. Soc. Japan **31** (1971) 1380.
- 6) S. Geller and F. A. Wood: Acta Cryst. **9** (1956) 563.
- 7) E. F. Bertaut: in Magnetism III, edited by G. T. Rado and H. Suhl (Academic Press, New York, 1963), p. 149.
- 8) S. Shtrikman, B. M. Wanklyn and I. Yaeger: Intern. J. Magnetism **1** (1971) 327.
- 9) A. de Combarieu, J. Mareschal, J. C. Michel and J. Sivadriere: Solid State Commun. **6** (1968) 267.
- 10) P. Bonville, J. A. Hodges, P. Imbert and F. Hartmann-Boutron: Phys. Rev. **B18** (1978) 2196.
- 11) N. Kojima, K. Tsushima and I. Tsujikawa: J. Phys. Soc. Japan **49** (1980) Number 4.
- 12) N. Kojima, K. Tsushima and I. Tsujikawa: in preparation.
- 13) T. Yamaguchi: J. Phys. Chem. Solids **35** (1974) 479.
- 14) M. E. Lines: Phys. Rev. **B3** (1971) 1749.
- 15) N. Kojima, K. Aoyagi, K. Tsushima, I. Tsujikawa and S. Sugano: J. Phys. Soc. Japan **49** (1980) Number 4.
- 16) N. Kojima, K. Tsushima, S. Kurita and I. Tsujikawa: J. Phys. Soc. Japan **49** (1980) Number 4.
- 17) R. Courths and S. Hufner: Z. Physik **B24** (1976) 193.
- 18) N. Kojima, K. Tsushima and I. Tsujikawa: to be published in proc. of the International Conference on Ferrites, Kyoto (1980).
- 19) R. M. Hornreich, B. M. Wanklyn and I. Yaeger: Intern. J. Magnetism **2** (1972) 77.

小島憲道

- 20) A. P. Malozemoff: Solid State Commun. 8 (1970) 665.
- 21) J. D. Gordon, R. M. Hornreich, S. Shtrikman and B. M. Wanklyn: Phys. Rev. **B13** (1976) 3012.
- 22) R. S. Meltzer: Phys. Rev. B2 (1970) 2398.