

マルチフェロイック物質におけるスピン依存 $d-p$ 軌道混成機構の研究

長谷川舜介¹, 武田崇仁²

¹ 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 益田研究室

² 東京大学大学院 工学系研究科 電気系工学専攻 小林研究室

著者紹介

長谷川舜介：専門は中性子散乱を用いた磁性絶縁体における基礎物性の研究。本研究では試料の合成、基礎物性の評価を主に行った。

武田崇仁：専門は放射光分光による強磁性半導体の物性研究。本研究では、XAS、XMCD スペクトルの測定、クラスターモデル計算を行なった。

要旨

スピン依存 $d-p$ 軌道混成機構を持つマルチフェロイック物質 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ は電気分極と相関した磁気異方性を示す。この磁気異方性は Mn イオンの軌道状態が重要であると考えられているが、その微視的起源は明らかとなっていない。我々は Mn イオンの X 線吸収電子分光、X 線磁気円二色性スペクトルを測定し、クラスターモデル計算による解析を行った。その結果、Mn イオンは価数 $2+$ を持ち、配位子の酸素と混成軌道を作っていることが明らかとなった。

1 背景・目的

マルチフェロイック物質とは、磁気的な性質と誘電的な性質を同時に持つ物質であり、省エネルギーデバイスへ向けた応用と、非共役な物理量の交差相関といった基礎物理の両面から精力的に研究されてきた。スピン由来の誘電性を生じる起源の一つはスピン依存 $d-p$ 軌道混成機構である[1]。この機構ではスピン軌道相互作用によって分裂した磁性イオンの d 軌道と配位子の p 軌道が混成軌道を作ることで、単サイトのスピン状態に依存した電気分極を生じると考えられている。さらに、この非自明な軌道状態はスピン軌道相互作用を通して、磁性イオンの磁気異方性に影響を与えることが考えられる。実際にスピン依存 $d-p$ 軌道混成機構を持つマルチフェロイック物質 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ の磁気異方性は自発電気分極と密接に関連する。図 1(a)に磁気異方性の大きさを表すスピントラップ磁場の温度依存性を示す。通常の磁性体のスピントラップ磁場はスピンの大きさにスケールされ、低温では温度によらず一定の値をとることが知られている。一方で、 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ は 2K 程度でスピンの大きさが飽和してもスピントラップ磁場は増加し続けている。また図 1(b)に示す電気分極[2]と同じように反強磁性転移点 4K から単調に増加し続けるような振舞いをみせる。この結果は、電気分極を生じさせるスピン依存 $d-p$ 軌道混成機構によって配位子と混成された Mn イオンの軌道が磁気異方性にも大きな影響を与えていると考えられることが出来る。

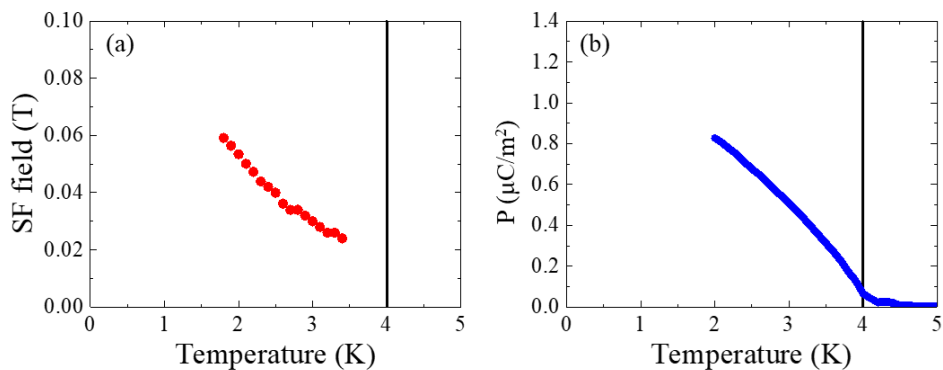


図 1. (a)スピフロップ磁場の温度依存性。(b)電気分極の温度依存性。

そこで、本研究では電気分極と関連付けられる非自明な磁気異方性を持つマルチフェロイック物質 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ の軌道状態に着目した。特に配位子とスピンの依存した混成軌道を作る Mn イオンの軌道状態が重要であると考え、元素選択的に軌道状態を調べた。

2 実験手法

$\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ の Mn の電子状態および磁氣的性質について調べるために、X 線吸収電子分光 (XAS) および X 線磁気円二色性 (XMCD) を用いた。3d 遷移金属の $L_{2,3}$ 吸収端における XAS と XMCD は磁性に関わる電子状態を明らかにすることのできる非常に強力な実験手法である。さらに XAS、XMCD スペクトルに対して総和則と呼ばれる手法を適用することにより実験的に軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントを見積もることができる[3]。XAS、XMCD の測定方法としては、補償電流を計測する全電子収量法 (TEY) と蛍光発光を測定する全蛍光収量法 (TFY) の 2 種類を用いた。なお、TFY の場合は自己吸収によりスペクトルが歪むので総和則を用いる場合には補正が必要がある。TEY による XAS の実験は SPring-8 の BL-23SU にて $T=50\text{ K}$ 、 $H=0\text{ T}$ で行い、TFY による XAS および XMCD の実験は Photon Factory の BL-16 にて $T=15\text{ K}$ 、 $H=5\text{ T}$ で行った。なお、今回は新型コロナの影響で十分な予備実験ができなかったために、結晶の軸方向が定まっておらず、磁場の印加方向が不明である。今後、軸方向を調べる予定である。ただし、XAS は軸方向の影響を受けないため、以降では XAS について主に議論する。

クラスターモデル計算を用いて XAS スペクトルを再現することにより Mn の電子構造パラメータを見積もった。クラスターモデル計算とは、あるイオンと隣接する配位子からなる孤立した“クラスター”の電子構造を、電荷移動状態の線型結合として波動関数を計算する手法のことをいう。

3 結果

A) TEY-XAS

室温、50 K、5 K の各温度で TEY-XAS の測定を試みたが、5 K においてはシグナルを得ることができなかった。これは $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ が絶縁体であるために低温では全く補償電流が流れなかったことが原因と考えられる。そこで 50 K において磁場を印加して XMCD の測定を試みた。しかしながら、0.1 T 程度の小さい磁場であれ、磁場を印加するとシグナルが得られなくなるという現象が起

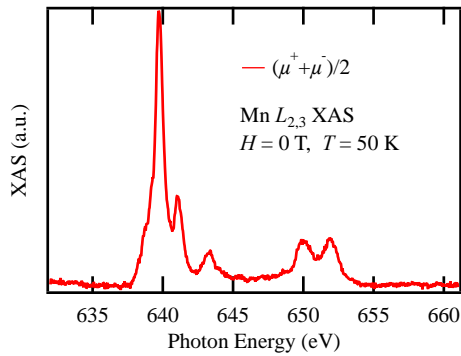


図 2. Mn $L_{2,3}$ 吸収端における TEY-XAS。

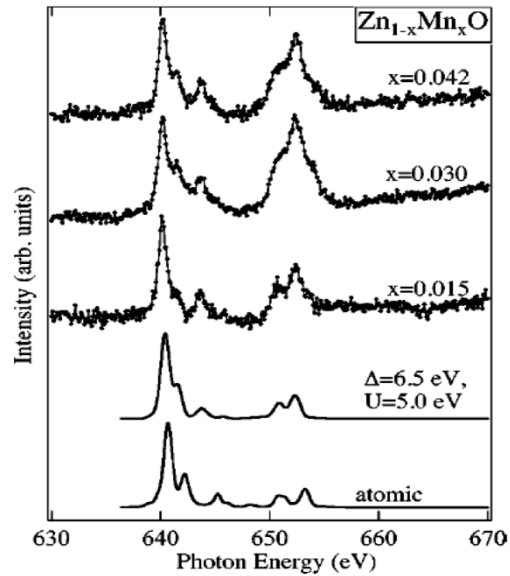


図 3. (Zn,Mn)O の Mn $L_{2,3}$ 吸収端における TEY-XAS とクラスターモデル計算の結果[4]。

こった。原因は不明であるが、非絶縁体試料ではこのような現象は起こらないため、 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ が絶縁体であることが関わっていると予想される。磁場を印加して測定ができないため、0 T で XAS の測定のみを行った。得られた XAS スペクトルは図 2 である。このスペクトルが $(\text{Zn,Mn})\text{O}$ の Mn^{2+} $L_{2,3}$ 吸収端スペクトル[4]に似ている(図 3)ことから、 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ における Mn も主に $2+$ であると考えられる。

B) TFY-XAS および XMCD

TEY での測定では低温測定や磁場を印加しての測定が不可能であることがわかったため、TFY での測定を試みた。 $T = 15 \text{ K}$ 、 $H = 5 \text{ T}$ における XAS、XMCD スペクトルは図 4 である。図 2 の TEY-XAS と図 4 の TFY-XAS を比較すると形状が大きく異なることがわかる。特に、 L_2 吸収端と L_3 吸収端のピーク比が大きく異なることが見てとれる。これは TFY での測定の場合は自己吸収の影響を大きく受けるからである。この自己吸収による歪みを補正した XAS と XMCD が図 5 である。

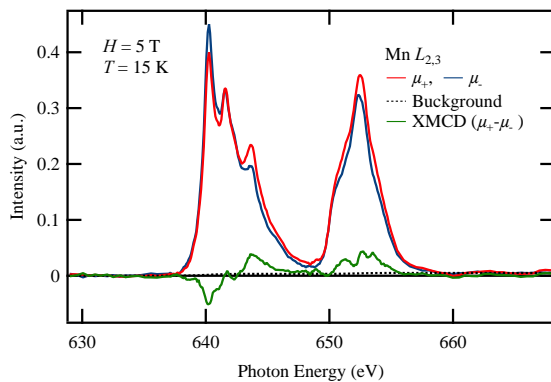


図 4. Mn $L_{2,3}$ 吸収端における TFY-XAS と XMCD。

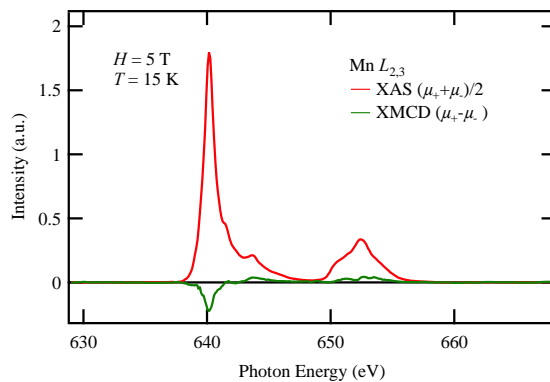


図 5. 補正した Mn $L_{2,3}$ 吸収端における TFY-XAS と XMCD。

C) クラスタモデル計算

図5のスペクトルを再現するようにクラスタモデル計算を試みた。 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ 中のMnイオンは4つのOイオンに囲まれているため、四面体配位の Mn^{2+} についてクラスタモデル計算を行った。電荷移動エネルギー $\Delta = 6.5$ eV、 $(pd\sigma) = -1.65$ eV、 $d-d$ クーロン相互作用 $U_{dd} = 6.0$ eVとして、結晶場エネルギー $10Dq$ を振ってクラスタモデル計算をした結果が図6である。なお、各パラメータは $(\text{Zn,Mn})\text{O}$ のものを参考にした[4]。この結果より $10Dq = 0.3$ eVの時に実験スペクトル(図5)に近くなることがわかった。また、 $10Dq = 0.3$ eVの時の電荷移動状態の比は $3d^5:3d^6\bar{L}:3d^7\bar{L}^2 = 85.8\%:13.6\%:0.5\%$ である。なお、 \bar{L} は配位子のOイオンの $2p$ 軌道にある正孔を意味している。つまり、 $3d^6\bar{L}$ とは Mn^{2+} の $3d$ 軌道に O^{2-} の $2p$ 軌道の電子が1個移動した状態を表している。参考として、同条件での Mn^{3+} のクラスタモデル計算の結果を図7に示す。この結果が図5の実験スペクトルとは似ていないことから、Mnは $2+$ であることが明らかである。

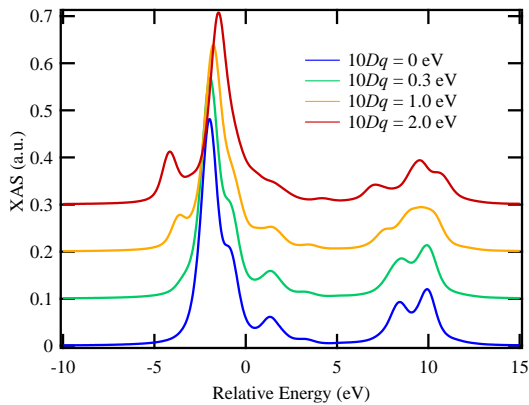


図6. クラスタモデル計算による様々な $10Dq$ での Mn^{2+} $L_{2,3}$ 吸収端におけるXAS。

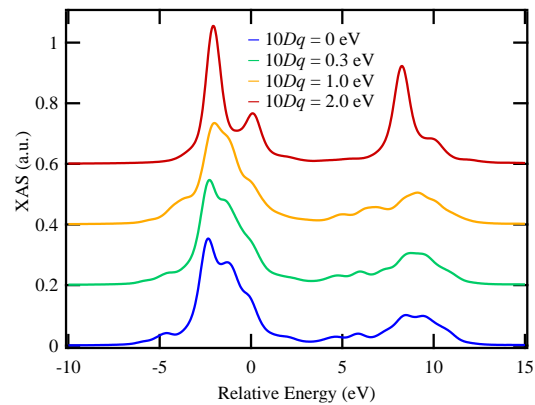


図7. クラスタモデル計算による様々な $10Dq$ での Mn^{3+} $L_{2,3}$ 吸収端におけるXAS。

4 考察

$\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ のXASおよびXMCD測定はこれまでに報告がなく、本研究が初めての試みである。 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ が絶縁体であることからTEYでの測定は困難であることが想定されたが、前例がないためTEYでの測定を試みた。磁場を印加しなければXASを測定することが可能であったが、磁場下でのXMCDの測定は不可能であり、XMCDスペクトルはTFYで測定をする必要があることが明らかとなった。通常、TFY-XAS、XMCDスペクトルは自己吸収により歪んでいるため、自己吸収の効果を補正しなければ総和則を用いることができない。TFY-XASスペクトルを補正するにはTEY-XASスペクトルが必要になるため、TEY-XASスペクトルを得ることができたというのは非常に有益である。

TEY-XAS(図2)と補正したTFY-XAS(図5)を比較すると、 L_2 吸収端のスペクトルの形状が異なっているのがわかる。これはTEYに比べTFYのプロビング長が長いために、試料表面における汚染(Mnの準酸化物など)の寄与がTFYの方が小さいことが原因であると考えられる。また、図5のようにXMCDが小さいことは測定温度がネール温度(4.0 K)よりも高いこと、 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ の磁化

率が小さいことが原因と考えられる[5]。反強磁性相の電子状態を調べるには 4.0 K 以下という極低温での測定が必要であるが、現状では TFY で極低温測定ができないため測定装置を改造する必要があり、今後の課題である。

クラスターモデル計算により XAS スペクトルを再現することで、 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ 中の Mn^{2+} は主に $3d^5$ から成っており、 $3d^6\bar{L}$ の電荷移動状態が混ざっていることがわかった。この電子構造から、 Mn^{2+} は高スピン状態になっており、軌道磁気モーメントが 0 か 0 に近い値となるということが考えられる。これは Mn イオンが $S = 5/2$ を有し、軌道が丸くスピン軌道相互作用が弱いために磁気異方性が小さいという磁気的な性質と矛盾しない結果である。また、 $3d^6\bar{L}$ の電荷移動状態の存在から $d-p$ 軌道混成も存在するということがわかる。

先行研究から、 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ 中の MnO_4 クラスタは c 軸方向に圧縮歪みを受けており、さらに ab 面内で回転した 2 種類のクラスタが存在することがわかっている[5,6]。しかしながら、現時点では歪みや回転による配置の違いはクラスタモデル計算に組み込まれていない。今後は、クラスタモデル計算にこれらを組み込み、XAS と XMCD についてより詳細な解析をしていく。

5 まとめ・今後の展望

本自発融合研究により、マルチフェロイック物質 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ 中の Mn イオンは $2+$ で存在し、そのスピン状態はハイスピン状態であり、軌道磁気モーメントがほぼないことが XAS、XMCD スペクトルとクラスタモデル計算との対比から明らかにされた。この結果は、磁化率や中性子散乱によるスピン状態をプローブした結果と一致する。また、Mn イオンは配位子の酸素イオンと軌道混成していることが明らかとなった。一方で、軌道が混成していることと磁気異方性の異常な振る舞いを直接的に関係づけることは難しい。Mn を Co に置換した $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ は $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ と同様の磁気異方性を持つ[7]。一方でスピントロップ磁場の温度依存性は図 8(a) に示すように低温で飽和するような振る舞いを示す。そこで、Mn と Co の混晶系 $\text{Ba}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ge}_2\text{O}_7$ に着目する。x = 0.5 の系ではスピントロップ磁場の温度依存性は図 8(b) に示すように低温で飽和するような振る舞いを示す。これは、x=0.5 の Mn イオンは x=1 の系の Mn イオンとは異なった軌道状態をとることで磁気異方性が変化していると考えられる。そこで x=0.5 の Mn イオンに対しても XAS、XMCD スペクトルの測定、クラスタモデル

計算を行い、x=1 との差を議論することで、 $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$ の Mn^{2+} の軌道状態と磁気異方性の関係についてより詳細な議論を行うことが出来ると期待される。

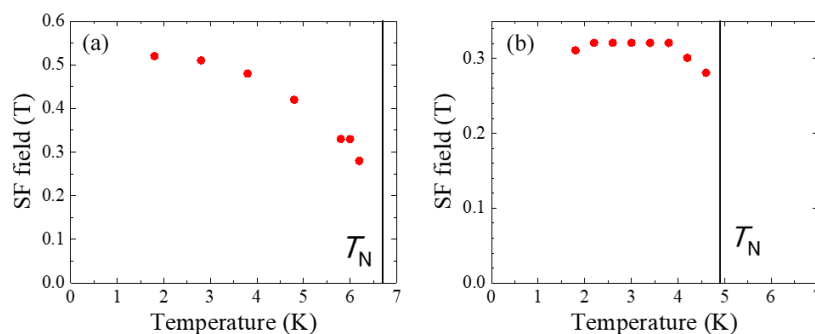


図 8. (a) $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ のスピントロップ磁場の温度依存性。 $T_N = 6.7$ K。 (b) $\text{Ba}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ge}_2\text{O}_7$ のスピントロップ磁場の温度依存性。 $T_N = 4.9$ K。

謝辞

本研究の遂行にあたり、指導教官である新領域創成科学研究科の益田隆嗣准教授、工学系研究科の小林正起准教授には多大なご支援、ご協力をいただきましたことを深く感謝致します。また日本原子力研究開発機構の竹田幸治博士、高エネルギー加速器研究機構の雨宮健太教授、堀場弘司准教授、北村未歩助教に深く感謝いたします。MERIT プログラムの副指導教官である、廣井善二教授、石坂香子教授は本研究の提案を快くご許可いただいたことにも感謝いたします。そして、このような共同研究の機会を与えてくれた MERIT プログラムに心より感謝致します。

参考文献

- [1] T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 052001 (2011).
- [2] H. Murakawa *et al.*, Phys Rev. B **85**, 174106 (2012).
- [3] B. T. Thole *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).
- [4] J. Okabayashi *et al.*, J. Appl. Phys. **95**, 3573 (2004).
- [5] T. Masuda *et al.*, Phys Rev. B **81**, 100402R (2010).
- [6] A. Sazonov *et al.*, Inorg. Chem. **57**, 5089-5095 (2018).
- [7] M. Soda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 127205 (2014).