

# X線磁気円二色性 (XMCD) を用いたスピネル型酸化物 $AV_2O_4$ ( $A=Mn, Fe$ ) の軌道秩序状態に関する研究

## Study about Orbital Ordered State in Spinel-type Vanadium Oxide $AV_2O_4$ ( $A=Mn, Fe$ ) by X-ray Magnetic Circular Dichroism

松浦 慧介<sup>1,\*</sup>, 佐賀山 基<sup>2</sup>, 有馬 孝尚<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻, 〒277-8561 柏市柏の葉 5-1-5

<sup>2</sup> KEK 物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Keisuke Matsuura<sup>1,\*</sup>, Hajime Sagayama<sup>2</sup>, and Taka-hisa Arima<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Advanced Materials Science, the University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha Kashiwa, 277-8561, Japan

<sup>2</sup> KEK Institute of Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

### 1 はじめに

強相関電子系では、電荷・スピン・軌道・格子といった複数の自由度の競合と協調により、多彩な物性応答を示すことが知られている。中でも、電子軌道の占有の自由度である軌道自由度は、サイト内あるいはサイト間のスピン・軌道相互作用や電子-格子相互作用を介して、他自由度をつなぐ中心的な役割を担う[1]。超巨大磁気抵抗効果[2]をはじめ、近年では巨大電気磁気効果[3]や鉄系超伝導体[4]でもその重要性が認識されている。

複数の自由度の競合と協調の結果生じる軌道秩序構造は、軌道自由度を有する系では特に重要な問題である。本研究では、スピネル型酸化物  $AV_2O_4$  ( $A=Mn, Fe$ ) の  $V^{3+}$  サイトの軌道秩序に注目した。 $MnV_2O_4$  をはじめとする他の V スピネルでは、実関数の軌道状態であるのに対して、 $FeV_2O_4$  は、V スピネル群の中で唯一複素軌道秩序状態が理論と実験の両面から提唱されている。[5,6] 単結晶構造解析で得られた原子位置をもとに、強い電子-格子相互作用の仮定の下で、 $VO_6$  八面体の歪みの基準モードを解析することで、間接的に軌道秩序構造を議論していた。[5] そこで、より直接的に軌道角運動量の定量的評価が必要であると考えた。通常、軌道秩序構造を議論する場合、共鳴 X 線散乱(RXS)[7]や X 線線二色性(XMLD)[8]を用いて、異方的な軌道形状を観測するといった手法がとられる。しかしながら、これらの手法では、軌道角運動量に関する議論は難しい。したがって、本研究では、X 線磁気円二色性(XMCD)および軌道/スピン総和則[9,10]を用いて、 $FeV_2O_4$  の V-サイトの軌道角運動量の評価を試みた。比較のために、実関数の軌道秩序状態がすでに知られている  $MnV_2O_4$  の V-サイトに関しても、実験を行った。

### 2 実験

XAS および XMCD 測定は、Photon Factory BL-16A で行われた。固相反応法で得られた多結晶試料を棒状に成型したのち、フローティングゾーン法を用いて、単結晶試料を育成した。単結晶試料は、砕いて粉末化し、Al 板に圧着して測定試料とした。低温での軟 X 線吸収分光では、温度補償と試料表面でのチャージアップがしばしば問題となるが、それらを回避するためである Al 板はその後、Cu 製のプローブにとりつけた。測定温度は、 $T=20-80$  K ( $MnV_2O_4$ ) と  $T=7-120$  K ( $FeV_2O_4$ ) であった。磁場を 1T 印加したうえで、全電子収量法を用いて測定した。

### 3 結果および考察

$MnV_2O_4$  と  $FeV_2O_4$  について得られた実験結果は、それぞれ 図 1 と 図 2 にまとめた。全電子収量法によって得られた XAS の絶対値は温度にかなり依存していたため、XAS のデータは、高温相での値で規格化した。図 1 (d) と 図 2 (d) のインセットは、XMCD スペクトルのピーク強度の温度依存性をプロットしたもののだが、1 T FC における磁化の振る舞いとよい一致を示している。以下では  $V^{3+}$  サイトに関してのみ説明する。 $MnV_2O_4$  (図 1(c)(d)) と  $FeV_2O_4$  (図 2(c)(d)) の両者はいずれも、磁気転移温度前後では XMCD 強度が明瞭に変化しているが、磁気転移温度以下では特に温度依存性を示さないことがわかる。軌道秩序相で、XMCD 軌道総和則を適用した結果が、表 1 である。Mn, Fe 端はスピン総和則で得られた  $\langle S_z \rangle$  と軌道総和則で得られた  $\langle L_z \rangle$  との比を求めたのち、 $\langle S_z \rangle$  を Mn の場合は 5/2, Fe の場合は 2 にスケールして、 $\langle L_z \rangle$  を求めた。V 端では、いずれの物質も  $L_2$  と  $L_3$  吸収端が明瞭に分離されていなかったため、スピン総和則は適用できなかった。表 1 では、軌道総和則のみを使って求めた V 端の軌道角運動量の値が示されている。表 1 からわかるように、V 端における軌道角運動量は Mn や Fe に比べ

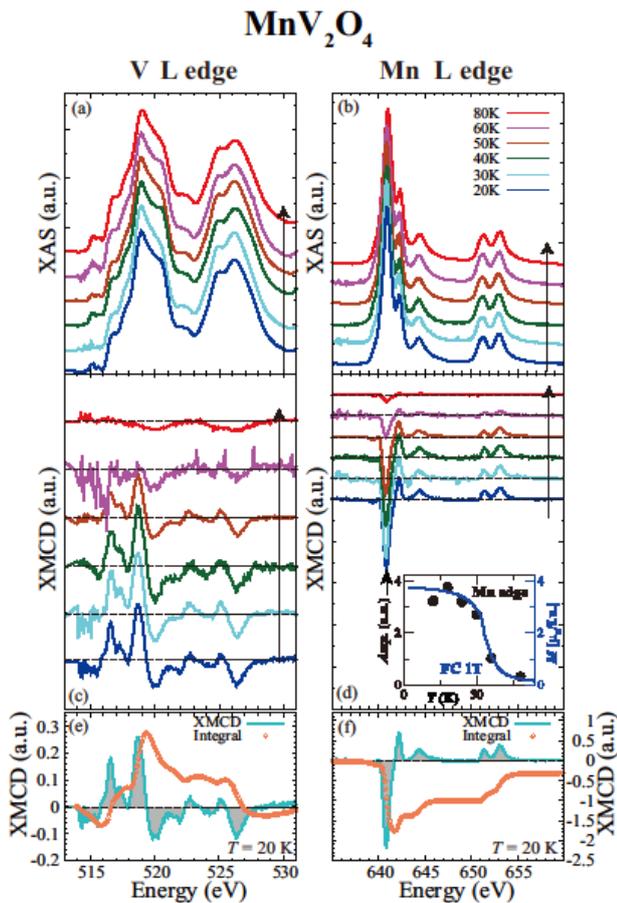


図 1:  $MnV_2O_4$  の XAS と XMCD スペクトルの温度依存性. (a), V L 吸収端と (b) Mn L 吸収端での XAS スペクトル. (c) V L 吸収端と (d) Mn L 吸収端での XMCD スペクトル. (e) (f) 軌道秩序相 ( $T < 53$  K) における XMCD スペクトルと吸収端での XMCD スペクトルでの定積分の結果. (d) のインセット図は, Mn の  $L_3$  端の XMCD 強度の温度依存性と 1T における磁化の温度依存性.

て小さな値を示していることから,  $MnV_2O_4$  と  $FeV_2O_4$  のいずれもほぼ消失していることがわかった. 522eV で  $L_2$  と  $L_3$  端が分離されていると仮定して,  $\langle S_z \rangle$  と  $\langle L_z \rangle$  の比を求めてから,  $\langle S_z \rangle = 1$  とスケールして求めた場合でも同様であった.

表 1: XMCD 軌道総和則を用いて得られた  $V^{3+}$  サイトの軌道角運動量 (単位は,  $\mu_B$ )

|            | $V^{3+}$ | $Fe^{2+}$ | $Mn^{2+}$ |
|------------|----------|-----------|-----------|
| $FeV_2O_4$ | -0.012   | 0.56-0.67 | -         |
| $MnV_2O_4$ | -0.0029  | -         | 0.29      |

次に, スピン軌道相互作用が XAS/XMCD スペクトルの形状に与える影響を調べるために, 結晶場多重項計算を行った[11].  $\lambda = 0$  meV の場合の基底状態は, 軌道無秩序相を仮定した計算であり, このとき軌道角運動量は消失している.  $\lambda = 27$  meV の結果から, ス

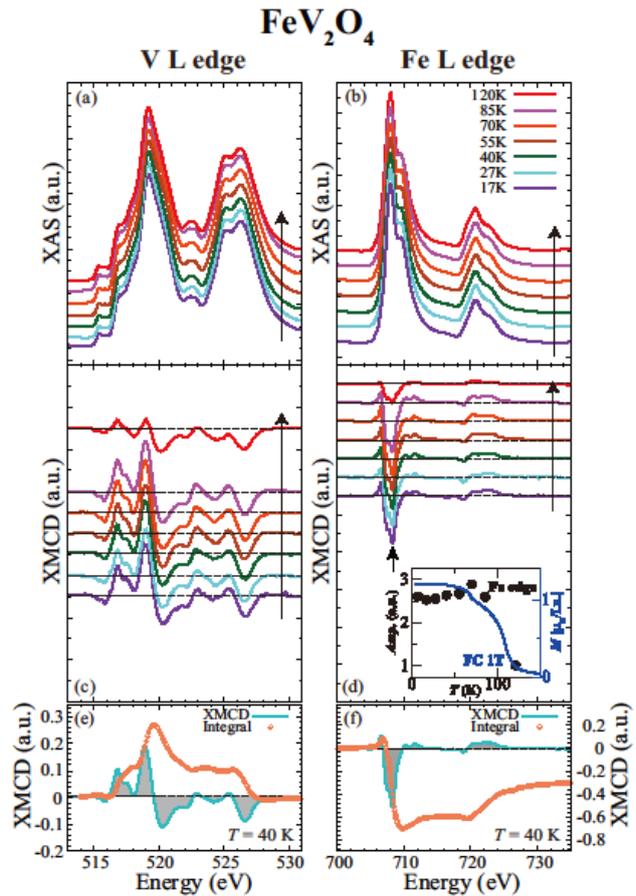


図 2:  $FeV_2O_4$  の XAS と XMCD スペクトルの温度依存性. (a), V L 吸収端と (b) Fe L 吸収端での XAS スペクトル. (c) V L 吸収端と (d) Fe L 吸収端での XMCD スペクトル. (e) (f) 軌道秩序相 ( $T < 65$  K) における XMCD スペクトルと吸収端での XMCD スペクトルでの定積分の結果. (d) のインセット図は, Fe の  $L_3$  端の XMCD 強度の温度依存性と 1T における磁化の温度依存性.

ピン軌道相互作用が XAS のスペクトル形状にほとんど影響せず(図 3(a)), またこのとき軌道角運動量が有限になっていることがわかった. XMCD スペクトルの形状に関して,  $\lambda = 0$  meV の計算結果が実験結果をより正確に再現していることもわかった. したがって,  $FeV_2O_4$  の V-site の軌道秩序は, 複素軌道状態ではなく, 実関数の軌道状態ではないかと考えられる.

最後に,  $MnV_2O_4$  と  $FeV_2O_4$  を比較して唯一異なるのは, XAS の 520.5 eV における肩構造の有無である. この特徴は, 常磁性相からすでにみられることから, 軌道秩序には関係しない, 物質固有の性質に起因すると考えられる. 表面に付着した  $VO_2$  や  $V_2O_3$ ,  $V_2O_5$  やチャージアップといった可能性もゼロではないが, 異なる価数の V イオン ( $V^{2+}$ ,  $V^{4+}$ ) の混成と  $VO_6$  八面体の三方晶歪みの可能性を考えた. まず, 異なる価数の V イオンが含まれていた場合,  $L_3$  吸収端だけではなく,  $L_2$  吸収端でも異なる構造が存在するはずである. し

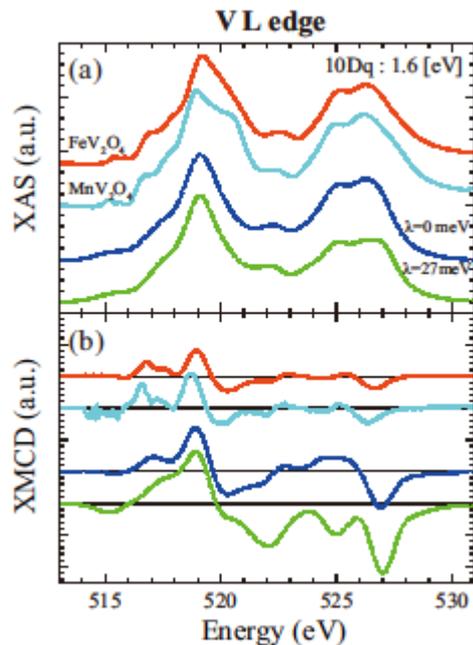


図3 .MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とFeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のVL吸収端のXAS/XMCDスペクトル。(実線)FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の実験結果(T=40K)とMnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の実験結果(T=20K)(点線)VO<sub>6</sub>八面体のクラスターモデルにおける結晶場多重項計算の結果.3dスピン軌道相互作用の大きさを $\lambda=0$  meVと27 meVで表している.

かしながら、実験で得られたスペクトルはL<sub>3</sub>吸収端のみに存在していることから、異なる価数が含まれている可能性は低いと考えた。次に、MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とFeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で異なり、先行研究で考慮されていなかった三方晶歪みの可能性を考えた。三方晶歪みの重要性は、理論からも指摘されている[12,13]。単結晶構造解析では、三方晶歪みは温度依存性せず、また、MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の三方晶歪みの効果がFeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>よりも大きいと報告されている[5]。実際に、三方晶歪みの大きさの指標となる酸素32eサイト(u,u,u)のuパラメータは、FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>では0.38618で、MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>では0.38785とMnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の方がわずかに大きい。また、O-V-Oボンド角はFeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で84.5°とMnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で83.6°と約1°近く異なっている。一つの可能性として、これらの差が、520.5 eVにおける肩構造に影響を与えているのではないかと考えている。

#### 4 まとめ

本研究では、Vサイトの軌道秩序相でFeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>多結晶試料のXAS/XMCD測定を行った。得られたXMCDスペクトルに対して、軌道総和則を適用した結果、Vサイトの軌道角運動量が無視できるほど小さなものであることが分かった。これは、提唱されていた複素軌道状態に反して、V軌道秩序相において、軌道角運動量がほとんど消失していることを示唆するものである。また、MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とFeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のXASスペクトル形状の

違いは、両物質における電子構造が異なることを示している。我々は可能性の一つとして、三方晶歪みの定量的な違いを考えている。

#### 謝辞

. BL-16Aの実験補助および得られた実験データの解析においてサポートいただいた雨宮健太教授に感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] Y. Tokura and N. Nagaosa, *Science* **288**, 462 (2000)
- [2] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931 (1994)
- [3] N.J. Perks, R.D. Johnson, C. Martin, L.C. Chapon and P.G. Radaelli, *Nature Communications* **3**, 1277 (2012)
- [4] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008)
- [5] O. Tchernyshyov, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 157206 (2004)
- [6] Y. Nii, H. Sagayama, T. Arima, S. Aoyagi, R. Sakai, S. Maki, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, H. Ohsumi, and M. Takata, *Phys. Rev. B* **86**, 125142 (2012)
- [7] Garcia-Fernandez, M., Staub, U., Bodenthin, Y., Scagnoli, V., Pomjakushin, V., Lovesey, S.W., Mirone, A., Herrero-Martin, J., Piamonteze, C., Pomjakushina, E., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 097205 (2009)
- [8] D. J. Huang, W. B. Wu, G. Y. Guo, H.-J. Lin, T. Y. Hou, C. F. Chang, C. T. Chen, A. Fujimori, T. Kimura, H. B. Huang, A. Tanaka, and T. Jo, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 087202 (2004)
- [9] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. vanderLaan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992)
- [10] P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993)
- [11] E. Stavitski and F. M. F. de Groot, *Micron* **41**, 687-694 (2010)
- [12] S. Sarkar, T. Maitra, R. Valenti, T. Saha-Dasgupta, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 216405 (2009)
- [13] Gia-Wei Chern, Netalia Perkins, and Zhihao Hao, *Phys. Rev. B* **81**, 125127 (2010)

#### 成果

(査読付き論文)

1. K. Matsuura, H. Sagayama, Y. Nii, N. D. Khanh, N. Abe, T. Arima, *Physical Review B* in press.

(学位論文)

2. 松浦 慧介, "Spin-Orbital Coupled Dynamics in Spinel Oxide", 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文 (2015.3)

(学会発表)

3. 日本物理学会 2014 春季大会, 28pCE-11, 神奈川(東海大学) (2014.3)
4. 第三回物構研サイエンスフェスタ (2015.3)
5. 20<sup>th</sup> International Conference on Magnetism, Mo. C-P19, Spain (Barcelona) (2015.7)

\* keisuke@cor.k.u-tokyo.ac.jp