

X線磁気円二色性によるマグネタイト Fe_3O_4 の軌道磁気モーメントの異方性と その温度変化の観測

Anisotropy of the orbital magnetic moment of magnetite Fe_3O_4 and its temperature-dependent change observed by x-ray magnetic circular dichroism.

野中洋亮^{1,*}, Chun-Fu Chang², 芝田悟朗¹, Xionghua Liu², 坂本祥哉¹, 池田啓祐¹,
池震棟¹, 田中新³, 酒巻真粧子⁴, 雨宮健太⁴, Liu Hao Tjeng², 藤森淳¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

² マックスプランク固体物理化学研究所, Nöthnitzerstr. 40, 01187 Dresden, Germany

³ 広島大学大学院先端物質科学研究科, 〒739-8530 広島県東広島市鏡山 1-3-1

⁴ 放射光科学研究施設, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Yosuke Nonaka^{1,*}, Chun-Fu Chang², Goro Shibata¹, Xionghua Liu², Shoya Sakamoto¹,
Keisuke Ikeda¹, Zhendong Chi¹, Arata Tanaka³, Masako Sakamaki⁴, Kenta Amemiya⁴,
Liu Hao Tjeng², and Atsushi Fujimori¹

¹ Department of physics, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan

² Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Nöthnitzerstr. 40, 01187 Dresden, Germany

³ Department of Quantum Matters, ADSM, Hiroshima University, 7-3-1 Kagamiyama, Higashihiroshima, Hiroshima, 739-8530, Japan

⁴ Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan

1 はじめに

マグネタイト Fe_3O_4 における Verwey 転移の機構は 1939 年の発見[1]以来、長い間議論され続けてきた。低温相の秩序状態は単純な電荷秩序ではなく、軌道秩序も伴っていることが様々な実験で示されているが[2,3]、具体的にどのような軌道秩序であるのかは未だに明らかになっていない。軌道秩序の有力なモデルとして、実軌道が整列するモデル[4, 5]と、複素軌道が整列するモデル (COO モデル[6]) が提案されている。COO モデルでは、局所的には大きな軌道磁気モーメントが存在するものの、unit cell 内でそれらが打ち消しあう配置となっている[6]。

最近我々は、MgO ステップ基板上的 Fe_3O_4 単結晶薄膜に対し、Verwey 転移温度の上下における Fe $L_{2,3}$ 吸収端 X 線吸収スペクトル (XAS)、X 線磁気円二色性 (XMCD) スペクトルの異方性を測定した。高速偏光スイッチングを利用し、X 線の入射角度を変えずに磁場方向のみを変化させる手法を用いることで、スペクトルの異方性を精密に測定することに成功した。

2 実験

膜厚 40 nm の Fe_3O_4 単結晶薄膜を、[001]軸が面直方向から 6° 傾いた MgO 基板上に分子線エピタキシー法で成長させた。作製した試料の構造と電気伝導度の温度依存性を図 1 に示す。転移温度 $T_V \sim 118$ K において明瞭なヒステリシスを持ち、結晶性が非常に良いことを示している。

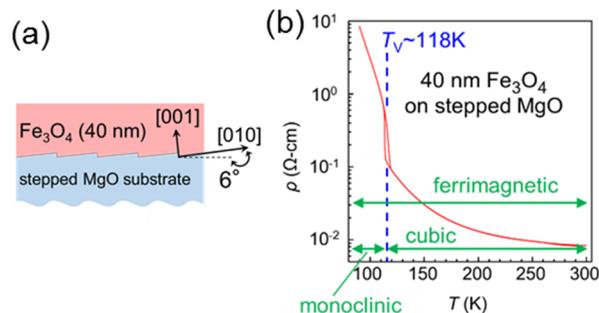


図 1: MgO ステップ基板上に作製した Fe_3O_4 薄膜の構造と電気伝導度の温度依存性。

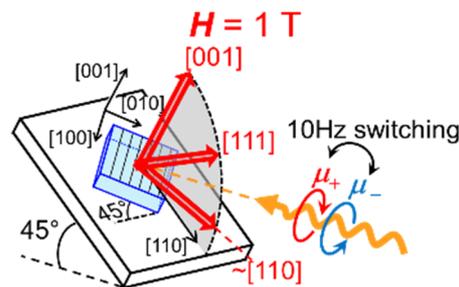


図 2: XAS, XMCD 実験の配置

XAS, XMCD の測定は Photon Factory の BL-16A に設置したベクトルマグネット XMCD 実験装置[7]において、10Hz の高速偏光スイッチングを利用して行った。入射光に対する吸収強度は全電子収量法 (TEY) で検出した。実験の配置を図 2 に示す。試料の角度を、X 線が [001] および [110] から 45° の方向から入射するように固定し、1 T の磁場を 3 つの方

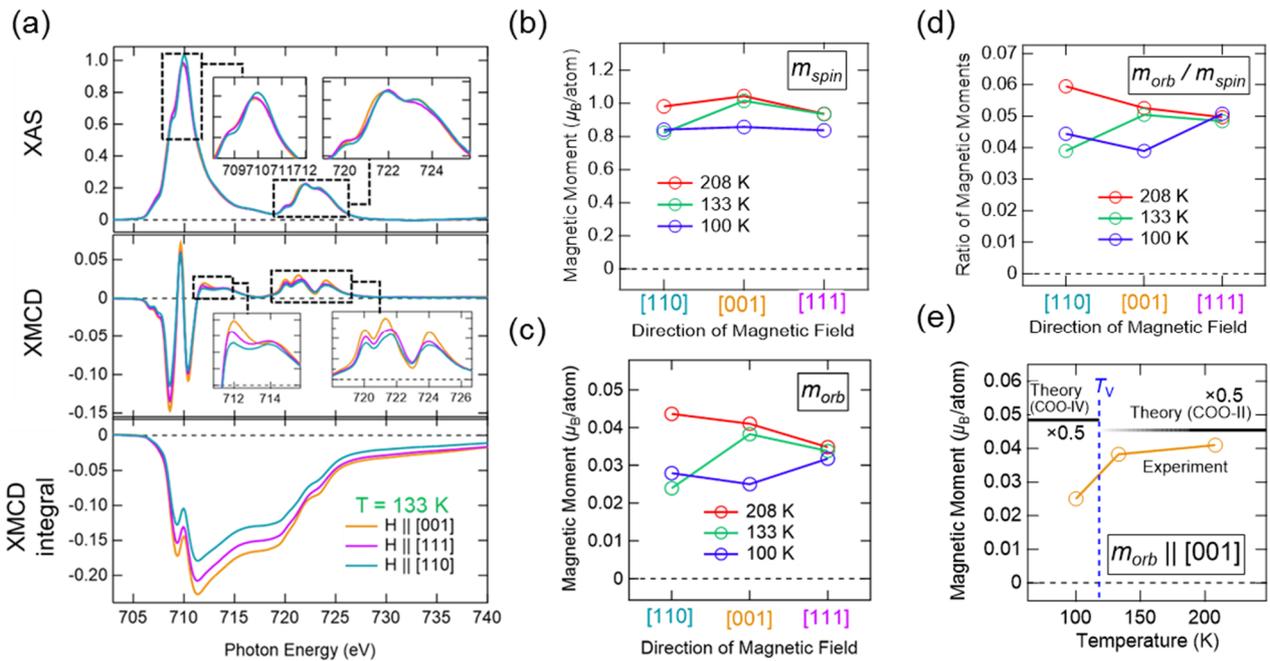


図 3 : MgO ステップ基板上 Fe₃O₄ の異方的な XAS, XMCD. (a) スペクトル形状の異方性の例として示す 133 K の XAS, XMCD 及び XMCD の積分スペクトル。 (b), (c), (d) 208, 133, 100 K で測定したスペクトルに XMCD 総和則を適用して求めたスピン、軌道磁気モーメント及びそれらの比。 (e) [001] 方向の軌道磁気モーメントの温度依存性と COO モデルの計算結果との比較。

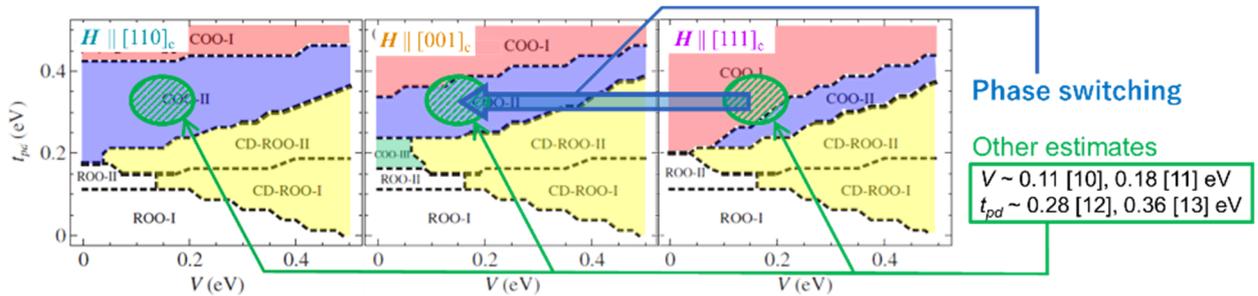


図 4 : $T > T_V$ について、Uzu と Tanaka によって計算された短距離の軌道整列の相図。 t_{pd} , V はそれぞれ Fe t_{2g} 軌道の電子の酸素を介した移動積分及び、スピネルの B サイト間のクーロン反発である。 緑の円で囲まれた領域は、他の論文[10-13]で報告されている値を表す。

向に印加した。スペクトルの測定は 208, 133, 100 K の温度 3 点で行った。

3 結果および考察

133 K における XAS, XMCD スペクトルの異方性の例を図 3(a)に示す。微小であるが明らかなスペクトル形状の異方性の観測に成功した。これまで、磁場の方向を固定して試料を回転させて測定した XMCD の結果は報告されているが[8]、入射角度が異なることによる saturation effect と区別できず、スペクトルや磁気モーメントの異方性は観測できていなかった。しかし本測定では、磁場の方向のみを変化させているため、スペクトル形状の変化は試料に由来する本質的なものと言える。また、XMCD スペクトルの 725-780 eV の範囲に有限のスペクトル強度が存在し、XMCD の積分スペクトルはそれを反映して 725-780 eV で上昇し続けている。この振る舞いは E.

表 1: 軌道磁気モーメントの実験値及び COO モデルによる計算値。赤字、紫字は図 4 の色と対応し、網掛けは図 3 (e) で比較に用いたことを表す。

Net m_{orb} (μ_B /atom)	H [110]	H [001]	H [111]	
Experiment	208 K	0.044	0.041	0.035
	133 K	0.024	0.038	0.034
	100 K	0.028	0.025	0.032
Theory	COO-I	0.050	0.035	0.061
	COO-II	0.157	0.091	0.128
	COO-IV	---	0.097	---

Goering *et al* の報告[9]を再現するものであるが、磁気 EXAFS に由来するものと考えられるので、XMCD 総和則に用いる XMCD の積分範囲はこの範囲をできるだけ含まないように、730 eV までとした。

208, 133, 100 K で得られたスペクトルに対し XMCD 総和則を適用して得られたスピン及び軌道磁気モーメントを図 3 (b), (c)に示す。ここで、得られた軌道磁気モーメントの異方性を COO モデルと比較する。COO モデルでは図 4 に示すように、 $T > T_V$ について基底状態が短距離の軌道整列である複素軌道整列相 (COO-I, II, III) 及び実軌道整列相 (CD-ROO-I, II) の相図が計算されている。先行研究[10-13]で報告されているパラメータの範囲 (図 4 緑円) を考慮すると、磁場を[111], [001], [110]方向にかけている状態で、それぞれ COO-I, COO-II, COO-II 相が実現していることが予想される。これらの相及び、 $T < T_V$ の軌道整列状態 (COO-IV) について計算された軌道磁気モーメントの値を表 1 に示す。また、 $T > T_V$ で実現していることが予想される COO-I, COO-II 相をそれぞれ赤字、紫字で示す。磁場方向を[111], [001], [110]と変化させるのに応じて単調に増加しており、208 K の実験結果と定性的に一致した。一方で、133 K の実験結果は磁場方向を[001]から[110]へ変化させた時に減少しており、COO モデルの予測とは異なる振る舞いをした。

図 3 (e)に、磁場が[001]方向に向いている際の軌道磁気モーメントの温度依存性と COO モデルの計算結果 (表 1 の網掛けの部分) との比較を示す。COO モデルの計算結果では、 T_V 以下で軌道磁気モーメントの微小な増大が予測されているが、実験結果では明瞭な減少が観測された。このことは、低温相の軌道秩序は軌道磁気モーメントがより小さい実軌道的であるか、平均の軌道磁気モーメントがより小さくなるように各 B サイトの軌道磁気モーメントが配置した複素軌道整列であることを示している。

4 まとめ

MgO ステップ基板上に成長させた膜厚 40 nm の Fe_3O_4 単結晶薄膜に対して、PF BL-16 の 10Hz 高速偏光スウィッチングを利用し、サンプルを固定して磁場方向を変化させることによって精密な XMCD の異方性測定を行い、スペクトル形状及びスピン、軌道磁気モーメントの異方性の観測に成功した。得られた軌道磁気モーメントの異方性と温度依存性を Uzu と Tanaka による複素軌道 (COO) モデル[6]の予測と比較した。208 K の異方性は T_V 以上に対する COO モデルの予測と定性的に一致した。しかし、133 K の異方性や[001]方向磁場下の温度依存性は予測と異なる振る舞いをした。この T_V 以下で軌道磁気モーメントが減少する振る舞いは、低温相の軌道秩序が COO モデルで予測されているより実軌道的であるか、局在している軌道磁気モーメントがより強く打ち消しあう配置の複素軌道整列であることを示している。

参考文献

- [1] E.J.W. Verwey, *Nature (London)* **144**, 327 (1939).
- [2] J. Schlappa, C. Schüßler-Langeheine, C.F. Chang, H. Ott, A. Tanaka, Z. Hu, M.W. Haverkort, E. Schierle, E. Weschke, G. Kaindl, and L.H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 026406 (2008).
- [3] J.E. Lorenzo, C. Mazzoli, N. Jaouen, C. Detlefs, D. Mannix, S. Grenier, Y. Joly, and C. Marin, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 226401 (2008).
- [4] I. Leonov, A.N. Yaresko, V.N. Antonov, M.A. Korotin, and V.I. Anisimov, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 146404 (2004).
- [5] H.T. Jeng, G.Y. Guo, and D.J. Huang, *Phys. Rev. B* **74**, 195115 (2006).
- [6] H. Uzu and A. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074711 (2008).
- [7] M. Furuse, M. Okano, S. Fuchino, A. Uchida, J. Fujihira, and S. Fujihira, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23**, 4100704 (2013).
- [8] E.J. Goering, M. Lafkioti, S. Gold, and G. Schüetz, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 249 (2007).
- [9] E. Goering, S. Gold, M. Lafkioti, and G. Schüetz, *Europhys. Lett.* **73**, 97 (2006).
- [10] B. Lorenz and D. Ihle, *Phys. Stat. Sol. (b)* **69**, 451 (1975).
- [11] D. Ihle, *Phys. Stat. Sol. (b)* **121**, 217 (1984).
- [12] J. Chen, D.J. Huang, A. Tanaka, C.F. Chang, S.C. Chung, W.B. Wu, and C.T. Chen, *Phys. Rev. B* **69**, 85107 (2004).
- [13] A.E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **46**, 3771 (1992).

成果

1. 日本物理学会 領域 5 第 1 回国際光年記念ポスター賞
2. Best Poster Award: The 17-th Korea-Taiwan-Japan Workshop on Strongly Correlated Electron Systems

* nonaka@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp