

角度分解 X M C D による異方的磁気モーメントの研究

小出常晴 (物構研 P F)

内殻吸収における軟 X 線磁気円二色性 (X M C D) の角度分解モード測定[1,2]は、磁気モーメントの異方性を研究する強力な実験手法になりつつある。この実験手法はこれまでに、格子の擬 2 次元的異方性が著しい磁性人工格子・超薄膜・ナノクラスターなどに適用されているが[2,3,4]、3 次元バルク磁性体にはまだ応用されていない。Ruddlesden-Popper 型 Mn 酸化物系列の $n=2$ メンバーである $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ は、擬 2 次元層状構造のために電気伝導や磁性など多くの物性が強い異方性を示す[5]。一軸性結晶場は部分占有マジョリティスピン Mn e_g 準位の $3d_{x^2-y^2}$ と $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道の縮退を解き、C M R 効果、T M R 効果、圧力誘起面間 T M R 増大効果、巨大磁気弾性効果等を引き起こすと考えられている[5]。この物質は、 $0.3 < x < 0.45$ の正孔濃度領域で長距離相関強磁性を示すが、特に興味深いことは $x \sim 0.30$ で垂直磁気異方性、 $x \sim 0.40$ で面内磁気異方性と、正孔濃度(x)によって磁気異方性がドラスティックに変化することである[5]。磁気異方性は軌道磁気モーメント (m_{orb}) の異方性と、ひいては Mn e_g 準位の 2 つの $3d$ 軌道の占有率と密接に関係しているはずである。

$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.32, 0.40$) における縮退の解けた $3d_{x^2-y^2}$ と $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道のエネルギー上下関係・占有比率と m_{orb} の異方性、及び非縮退単一 d 軌道の四葉クローバー性の発現の問題を実証するために、我々は L(ongitudinal) 配置 ($B \parallel h$: h : 光子ヘリシティ) における角度依存 O K 内殻 XMCD、及び T(ransverse) 配置 ($B \perp h$) における入射角 = 45° での Mn $L_{2,3}$ 内殻 XMCD の測定により研究した。この実験のポイントは、(1) 擬二次元系では外部摂動がなくても軌道角運動量の量子化 z 軸が層面垂直方向に一意的に定まること、(2) L 配置の角度分解 O K 内殻 XMCD でプローブできる O $2p$ 準位の $m_{\text{orb}}(O)$ は Mn e_g 準位との軌道混成による $m_{\text{orb}}(\text{Mn})$ の異方性を直接反映することにある。さらに (3) 高磁場の T 配置ではスピン磁気モーメント m_{spin} は容易に磁場 B と平行に向くため m_{spin} は h と直交して XMCD には寄与しない (即ち m_{spin} の寄与は“殺される”) こと、及び (4) T 配置における入射角 = 45° での XMCD は、格子の異方性と強く結合して h 方向成分を持ち得る軌道磁気モーメント m_{orb} の異方性 ($m_{\text{orb}} = m_{\text{orb}}^z - m_{\text{orb}}^x$) 及び磁気双極子モーメント m_T^z ($- \langle T_z \rangle = \sum_i \langle Q_z^i \rangle \langle S_i \rangle$) を直接プローブできることにある。

ここに、 $\langle Q_z^i \rangle$ は d 軌道の異方的四重極電子密度分布の z 成分である。

実験では、単結晶試料を超高真空中で劈開し、超伝導マグネットを用いて高磁場を印加した。光電子全収量法にて低温 ($T = 20 \text{ K}$) で XAS と XMCD を検出した。L 配置の角度分解 O K 内殻 XMCD 測定は、面法線方向と光入射のなす角 () を 0° 、 55° 、 70° と変えて測定した。 $x = 0.32$ 試料では、Mn $3d$ -O $2p$ 混成に起因する O K 内殻 XAS の第 1 ピークにおいて、 $\theta = 0^\circ$ で大きな XMCD が観測され、 θ が 55° 、 70° と増加するにつれて XMCD は急激に減少した。これに対して、 $x = 0.40$ 試料における O K 吸収端の第

1 ピークの XMCD は $= 0^\circ$ 55° 70° の順に急激に増大し、 $x = 0.32$ 試料と全く逆の依存性を示した。この結果は、 $x = 0.32$ 試料で $m_{\text{orb}}^z(\text{O}) > m_{\text{orb}}^x(\text{O})$ であること、 $x = 0.40$ 試料では $m_{\text{orb}}^z(\text{O}) < m_{\text{orb}}^x(\text{O})$ を明瞭に示す。O $2p$ 準位の $m_{\text{orb}}(\text{O})$ は、Mn e_g 準位との軌道混成を通じて $m_{\text{orb}}(\text{Mn})$ が直接に Mn サイトから O サイトへトランスファされたことを考慮すると、 $x = 0.32$ 試料で $m_{\text{orb}}^z(\text{Mn}) > m_{\text{orb}}^x(\text{Mn})$ であり、 $x = 0.40$ 試料では $m_{\text{orb}}^z(\text{Mn}) < m_{\text{orb}}^x(\text{Mn})$ であることが結論される。

$= 45^\circ$ での T 配置 Mn $L_{2,3}$ 内殻 XMCD も小さいながら明瞭に観測された。この XMCD は (ここには述べないスピンの効果が支配的な) L 配置 Mn $L_{2,3}$ 内殻 XMCD の $\sim 1/10$ のオーダーである。まず注目すべき点は、 L_3 と L_2 内殻 XAS のメインピークにではなく、その低エネルギー側の弱い“肩”構造に明瞭な XMCD が観測されたことである。さらに驚くべきことに、この XMCD は $x=0.32$ 試料と $x=0.40$ 試料で符号が逆転し、XMCD のエネルギー積分の符号も逆である。Mn $L_{2,3}$ 内殻 XAS における“肩”構造は Mn の $2p_{3/2,1/2}$ 内殻準位から部分占有 Mn e_g 準位への遷移に起因するから、XMCD は Mn e_g 準位の軌道特性をそのまま反映している。まず $x=0.32$ 試料と $x=0.40$ 試料における XMCD の符号の反転と XMCD 軌道総和則より、 $x=0.32$ 試料で $m_{\text{orb}}(\text{Mn}) = m_{\text{orb}}^z(\text{Mn}) - m_{\text{orb}}^x(\text{Mn}) > 0$ であり、 $x=0.40$ 試料で $m_{\text{orb}}(\text{Mn}) = m_{\text{orb}}^z(\text{Mn}) - m_{\text{orb}}^x(\text{Mn}) < 0$ が結論される。この結果は O K 内殻 XMCD からの結論と一致する。さらに T 配置のスピンの総和則より、磁気双極子モーメント m_T はゼロではなく、 $x=0.32$ と 0.40 試料でその符号が逆転することも解る。

Mn $3d$ 準位のスピン・軌道(SO)相互作用は、非占有 $e_g:3d_{x^2-y^2}$ 軌道と占有 $t_{2g}:3d_{xy,yz,zx}$ 軌道の混成で非占有 $e_g:3d_{x^2-y^2}$ 軌道に面垂直 $m_{\text{orb}}^z(\text{Mn})$ を誘起する。同様に SO 相互作用による非占有 $e_g:3d_{3z^2-r^2}$ 軌道と占有 $t_{2g}:3d_{yz,zx}$ 軌道の混成は、非占有 $e_g:3d_{3z^2-r^2}$ 軌道に面内 $m_{\text{orb}}^x(\text{Mn})$ を誘起する。この考察と XMCD の結果から、2つの x に対して $3d_{x^2-y^2}$ と $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道エネルギーの上下関係が逆転し、 $x=0.32$ 試料では $3d_{x^2-y^2}$ 軌道が主非占有 ($3d_{3z^2-r^2}$ 軌道が主占有) であり、 $x=0.40$ 試料では $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道が主非占有 ($3d_{x^2-y^2}$ が主占有) であると結論される。 m_T がゼロでないことは、Mn e_g 準位の $3d_{x^2-y^2}$ 軌道と $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道の占有確率が異なるため、 $3d$ 軌道の異方的四重極電子密度分布 $\langle Q_z^i \rangle$ がうち消さず、単一 $3d$ 軌道の $\langle Q_z \rangle$ が部分的に出現していることを示す。 m_T の符号の反転も上記の $3d$ 軌道の上下関係の逆転と一致する。

4 通りの XMCD 測定の結果はセルフコンシステントであり、この物質の磁気異方性を自然に説明できる。

本研究は、関根武俊、真中浩貴、宮内洋司、戸叶洋之、設楽哲夫、藤森淳、木村剛、十倉好紀の諸氏との共同研究である。

- [1] J. Stohr and H. König, Phys. Rev. Lett. **75**, 3748 (1995).
- [2] H. A. Durr *et al.*, Science **277**, 213 (1997).
- [3] D. Weller *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3752 (1995).
- [4] T. Koide *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 257201 (2001).
- [5] T. Kimura and Y. Tokura, Ann. Rev. Mater. Sci. **30**, 451 (2000).