

S22026

X線吸収分光を用いた遷移金属トリカルコゲナイドの電子状態研究

Electronic structure of transition metal trichalcogenide studied by X-ray absorption spectroscopy

山神 光平

Kohei Yamagami

高輝度光科学研究センター

Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

e-mail: kohei.yamagami@spring8.or.jp

反強磁性ファンデルワールス絶縁体である遷移金属トリカルコゲナイド MAX_3 (M: 3d 遷移金属、A: IV および V 族元素、X: カルコゲン)の遷移金属イオンに対する配位子場を明らかにするため、P と S の K 端 XAS 測定を行った。その結果、M イオンの電子数の増加に伴い、XAS スペクトルの white line 位置がより低エネルギー側であることが判明した。これは、M イオンと配位子の軌道混成の増加と関連している。そして、スピントロニクスデバイスの候補物質であるファンデルワールス磁性体の磁性発現機構に対する配位子場の役割に関する知見獲得に繋がる。

In order to understand the ligand field of the antiferromagnetic van der Waals insulator transition metal trichalcogenide MAX_3 (M: 3d transition metal, A: group IV and V elements, X: chalcogen), K-edge XAS measurements of P and S were performed. It was found that the white line positions in the XAS spectra are on the lower energy side as the number of electrons in the M ions increases. This is associated with an increase in orbital hybridization of M ions and ligands in MAX_3 . This leads to knowledge of the role of the ligand field on the mechanism of magnetism in van der Waals magnets, which are candidates for spintronics devices.

Keywords: Van der Waals insulator, P and S K-edge XAS measurements, Ligand field

背景と研究目的

遷移金属トリカルコゲナイド MAX_3 (M: 3d 遷移金属、A: IV および V 族元素、X: カルコゲン)は辺共有された MX_6 クラスタが形成する平面六角形を含む MAX_3 層がファンデルワールス力によって積層した二次元結晶構造を持つ[1]。M-A-X の組み合わせによって、低温で強磁性、反強磁性など多様な磁気秩序を示す。中でも、 MPS_3 (M = Mn, Fe, Co, Ni; A = P; X = S)は秩序構造に M 依存性が見られる反強磁性絶縁体である。ごく最近、強磁性絶縁体 CrGeTe_3 に現れる垂直磁気異方性の起源に Cr 3d-Te 5p 間の配位子場が関係することが報告されたため[2]、 MPS_3 のスピン配向も M 3d-S 2p 間の配位子場の理解が重要であると予測される。研究責任者はこれまで光電子分光を用いて、遷移金属の 3d 電子状態を 2p 内殻スペクトルと価電子帯スペクトルの両方から観測に成功している(Fig. 1)。観測されたスペクトルを解釈するため、電子相関を取り入れた第一原理計算(LDA+DMFT)とアンダーソンモデルに基づく内殻スペクトル計算を行った結果、遷移金属の 3d 軌道はリンと硫黄がダイマー化した $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ クラスタが形成する p 分子軌道と混成をしていること示唆している。これは CrGeTe_3 の Cr 3d-Te 5p 混成とは異なる配位子場が M イオンに加わっている可能性がある。これを実験的に明らかにするためには $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ クラスタに由来する電子状態の元素別観測が重要となる。そこで本研究課題は P と S の K 端 XAS を行うことで、p 軌道の非占有電子状態を観測し、LDA+DMFT 計算の正確性の検証、並びに M イオンに与える配位子場を理解することを目的とする。

実験

単結晶試料は化学気相輸送法を用いて作成した。結晶の大きさは最大 4 mm^2 であり、X線のスポット

トサイズ程度である。P、S K-edge XASの室温測定はSR Center BL13で行った。Arガスで満たされたグローブボックス内で試料をキャリア上に貼られたカーボンテープ上に貼り、スコッチテープによる劈開によって清浄表面を獲得した。そして、大気非暴露な環境下で試料を測定槽へと運搬した。試料は絶縁体であるため、電子収量法ではチャージング効果によって、スペクトルの質が低下する懸念を考慮して、SDDを用いた部分蛍光収量法でXASスペクトルを獲得した。

結果、および、考察：

Fig. 1 に P と S の K-edge XAS スペクトルを示す。スペクトルの形状は、ともに遷移金属イオン依存性を示していることが明らかになった。これは遷移金属イオンが $[P_2S_6]^{4-}$ クラスターが形成している p 分子軌道と配位していることを示している。さらに、conduction band minimum (CBM)に対応する吸収の立ち上がり(white line)を明確化するために、スペクトルの2回微分を取ったスペクトルも Fig. 1 に示している。M イオンの $3d$ で電子数の増加に応じて、white line の位置が低エネルギー側へシフトしていることがわかった。これは $3d$ 電子数の増加によって、 $3d$ 準位が $[P_2S_6]^{4-}$ クラスターの p 準位とより重なり、軌道混成の増大を示唆している。価電子帯光電子スペクトルでも Mn から Ni にかけて Valence band top の状態は配位子の p キャラクターが増えていることを LDA + DMFT を用いた理論計算の支持とともに示している(Fig. 2)。今後、LDA + DMFT を用いた理論計算をより詳細に行い、実験スペクトルを再現することで、配位子場に関する知見を獲得し、反強磁性秩序構造との関連性を明らかにする。

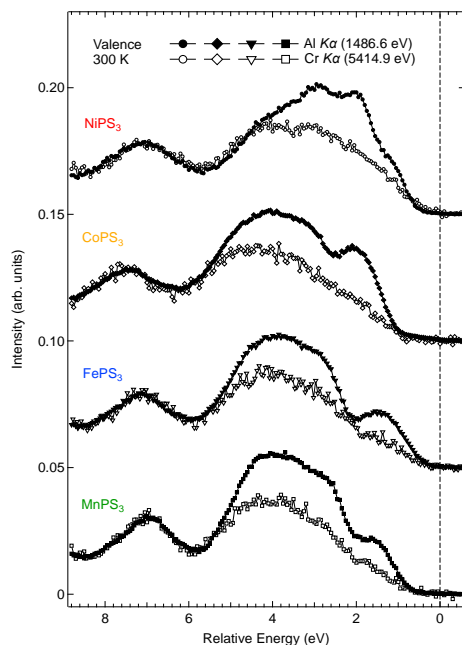


Fig. 1. X-ray photoemission spectroscopy of MPS_3 . The Al and Cr $K\alpha$ photon sources were used, and the measurement temperature was 300 K.

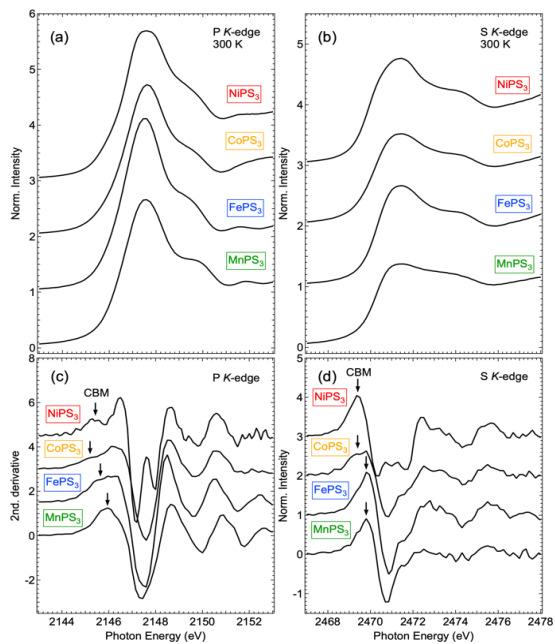


Fig. 2. P and S K-edge XAS spectra in PFY mode measured at 300 K. The second differential spectra are also shown.

参考文献

- [1] X. Jiang et al., Appl. Phys. Rev. **8**, 031305 (2021).
 [2] M. Suzuki et al., Phys. Rev. Research **4**, 013139 (2022).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は放射光学会、日本物理学会にて成果公開予定である。また、アメリカ物理学会誌に論文投稿に向けて準備中である。
- ・本研究は角度分解光電子分光を用いた、電子ドーピングされた MPS_3 の電子状態研究へと展開している。