ペロブスカイト酸窒化物 $MnTaO_2N$ の Mn 間磁性結合における N アニオンの寄与に関する理論計算

Theoretical Investigation of the contribution of N anions for magnetic interaction between Mn in $MnTaO_2N$

東大院理　°毛 司辰，倉内 裕史，神坂 英幸，長谷川 哲也
Univ. of Tokyo, °Shishin Mo, Yuji Kurauchi, Hideyuki Kamisaka, Tetsuya Hasegawa
E-mail: mo@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【背景と目的】　近年、新規機能性材料の候補としてペロブスカイト型酸窒化物が注目されており、合成報告が相次いでいる[1]。酸窒化物では金属カチオンを架橋するアニオンに窒素が加わり、これと物性との相関を詳細に理解する事が物質設計の観点から重要である。最近になって磁性元素 Mn^{2+}を *A* サイトに含む酸窒化物 $MnTaO_2N$ が合成され、酸窒化物において *A* サイト 3*d* イオンが長距離磁気秩序を発現する希少な例として報告された[2]。しかしながら磁気秩序に対する N アニオンの詳細な寄与は解明されていない。そこで本研究では、Mn^{2+}イオン間の磁気カップリングと架橋アニオン種との関係を密度汎関数法(DFT)に基づく第一原理バンド計算により調べた。

【計算方法】　実際の $MnTaO_2N$ の O/N 配置はランダムであるため、本研究では $Ta(O/N)_6$ 八面体において N が *trans* 配置を取る構造をモデルとして使用した。この構造は 3 種の最近接 Mn(*NN*-Mn)対 J_{O1}, J_{O2}, J_N を有する(Fig. 1)。J_{O1} と J_{O2} は酸素、J_N は窒素によりそれぞれ架橋されている。これら *NN*-Mn 対の磁気相互作用を Heisenberg モデル $H = \Sigma J_{ij} S_i S_j$ (S = 5/2)における交換パラメータ J として求めた。DFT バンド計算は GGA+*U* 法を用いて行った。

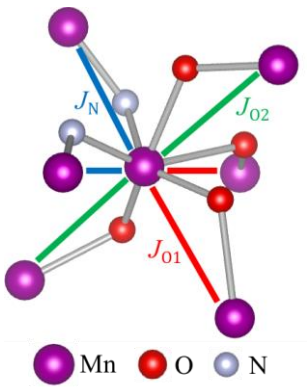

Figure 1. The local structure around one Mn atom. Three types of *NN*-Mn pairs are denoted as J_{O1}, J_{O2}, and J_N.

【結果と考察】　3 種の *NN*-Mn 対の原子間距離、交換パラメータの値を Table 1 に示す。交換パラメータはいずれも正の値であり、Mn 同士が反強磁性的に結合している事を示している。交換パラメータの絶対値は原子間距離と相関しており、最も原子間距離が短い J_N において最大の値となった。この結果は、O^{2-}より負電荷の大きな N^{3-}が Mn^{2+}を引き付け、より短い Mn 間距離を形成したものと解釈できる。当日は O/N 配置による磁気秩序の制御可能性、*NN*-Mn 間反強磁性結合における Mn-3*d*、O/N-2*p* 軌道間相互作用の詳細な寄与についても議論する。

Table 1. The Mn–Mn distance (d) and exchange parameters (J_{ex}) for the three *NN*-Mn pairs.

NN-Mn	d (Å)	J_{ex} (meV)
J_N	3.74	0.53(2)
J_{O1}	4.02	0.03(2)
J_{O2}	3.99	0.24(3)

【謝辞】　本研究は JSPS 科研費 16H06441 の助成と JST-CREST、東北大学金属材料研究所計算材料学センターの支援の下実施された。

【参考文献】　[1] S. G. Ebbinghaus *et al.*, Prog. Solid State Chem. **37**, 173 (2009). [2] C. Tassel *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 516 (2015).

© 2017年 応用物理学会