

マルチフェロイック酸窒化物 MnTaO_2N の磁性の理論計算

Theoretical Investigation of Magnetism of Multiferroic Oxynitride MnTaO_2N

東大院理 ^o毛 司辰, 片山 司, 倉内 裕史, 廣瀬 靖, 長谷川 哲也

Univ. of Tokyo, ^oShishin Mo, Tsukasa Katayama, Yuji Kurauchi, Yasushi Hirose, Tetsuya Hasegawa

E-mail: mo@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【背景と目的】 磁気秩序と強誘電秩序を併せ持つマルチフェロイック材料は、外部電場(磁場)による磁気(誘電)特性の制御が可能のため注目を集めている。従来、マルチフェロイック材料は遷移金属酸化物に限られていたが、最近高压高温の条件下で合成された酸窒化物 MnTaO_2N でマルチフェロイック特性が見出された[1]。 MnTaO_2N は強誘電性秩序 LiNbO_3 型構造を持ち、25 K 以下で Mn^{2+} イオン間にヘリカルスピン秩序が発現する。酸窒化物ではこれまで、金属-窒素-金属結合と強誘電性[2]や電子輸送特性[3]との相関について主に調べられてきた。しかし、磁性への窒素イオン役割については不明の点も多い。そこで本研究では、 MnTaO_2N の磁気構造を密度汎関数法(DFT)に基づく第一原理バンド計算により調べた。特に、同じ構造を持つ MnTiO_3 と比較することで、磁性への窒素イオンの役割について考察したので報告する。

【実験手法】 $\text{Mn}_4\text{Ta}_4\text{O}_8\text{N}_4$ (4倍セル)において、147種のアニオン配置を仮定し、それぞれについて構造最適化を行った。そのうち、最も安定な8構造について磁気構造計算を行った。最近接及び二次近接 Mn 間の磁気相互作用を Heisenberg モデル $H = \sum J_{ij} S_i S_j$ ($S=5/2$)を用いて求め、これより交換パラメータ J を見積もった。

【結果と考察】 $\text{Mn}_4\text{Ta}_4\text{O}_8\text{N}_4$ は $\text{TaO}_{6-x}\text{N}_x$ 八面体と $\text{MnO}_{6-y}\text{N}_y$ 八面体4つずつからなる(図1(a),(b))。窒素数(x,y)を含む構造の中で最も安定なものとして二番目に安定のものエネルギーの平均を図1(c)に示す。最も安定構造は *cis*- TaO_4N_2 と *cis*- MnO_4N_2 のみを持つ ($x=y=2$ -*cis*) が、 $x=1$, 2-*cis*, 3の構造はいずれもエネルギー差が小さく、1000 K 以上での高温合成ではこれらが混在すると予想される。実際、実験でも窒素はランダムに分布していることが報告されており、実験結果と矛盾しない。図2に最近接 Mn 間の交換パラメータ(J_1)を示す。ここで、 J_N 、 J_O はそれぞれ窒素、酸素を架橋した Mn 間の J_1 である。興味深いことに J_N は J_O に比べ大きい傾向を示した。これは、共有結合性の強い窒素イオンがその周囲で広い電子雲を持ち、Mn-N-Mn の磁氣的結合が強まったためと解釈できる。二次近接 Mn 間の交換パラメータ(J_2)についても計算したところ、 J_2 も Mn 間のアニオン種により大きく値を変えることが分かった。本講演では、 MnTaO_2N と同構造を有する反強磁性体 MnTiO_3 と比較しつつ、窒素イオンの磁気構造への役割についても詳細に議論する。

【参考文献】 [1] C. Tassel *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 516 (2015). [2] D. Oka *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 4987 (2014). [3] H. Kim *et al.*, *Sci. Rep.* **3**, 1459 (2013).

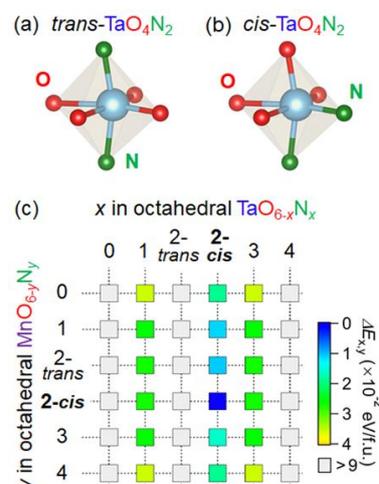


図1. (a)*trans*-及び(b)*cis*- TaO_4N_2 八面体の構造。(c)各 $\text{TaO}_{6-x}\text{N}_x$ と $\text{MnO}_{6-y}\text{N}_y$ の組合せの全エネルギー。

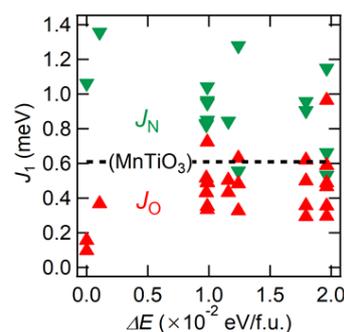


図2. 最も安定な8構造の J_1 。