

## 巨大な異常ホール効果を生み出す磁気八極子秩序の軟 X 線磁気円二色性

木俣基<sup>1</sup>, 雀部矩正<sup>2</sup>, 栗田謙亮<sup>3</sup>, 山崎裕一<sup>4</sup>, 田端千紘<sup>5</sup>, 横山優一<sup>2</sup>, 小谷佳範<sup>2</sup>, MUHAMMAD Ikhlas<sup>6</sup>, 富田崇弘<sup>6</sup>, 雨宮健太<sup>7</sup>, 野尻浩之<sup>1</sup>, 中辻知<sup>8</sup>, 是常隆<sup>3</sup>, 中尾裕則<sup>7</sup>, 有馬孝尚<sup>9</sup>, 中村哲也<sup>10</sup>

<sup>1</sup> 東北大学金属材料研究所, <sup>2</sup> 高輝度光科学研究センター (JASRI), <sup>3</sup> 東北大学理学研究科, <sup>4</sup> 物質・材料研究機構,

<sup>5</sup> 京都大学複合原子力科学研究所, <sup>6</sup> 東京大学物性研究所, <sup>7</sup> 高エネルギー科学研究機構構造科学研究所,

<sup>8</sup> 東京大学理学研究科, <sup>9</sup> 東京大学新領域創成科学研究科, <sup>10</sup> 東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター

### Soft X-ray magnetic circular dichroism of magnetic octupole order producing large anomalous Hall effect

Motoi KIMATA<sup>1</sup>, Norimasa SASABE<sup>2</sup>, Kensuke KURITA<sup>3</sup>, Yuichi YAMASAKI<sup>4</sup>,  
Chihiro TABATA<sup>5</sup>, Yuichi YOKOYAMA<sup>2</sup>, Yoshinori KOTANI<sup>2</sup>, Ikhlas MUHAMMAD<sup>6</sup>,  
Takahiro TOMITA<sup>6</sup>, Kenta AMEMIYA<sup>7</sup>, Hiroyuki NOJIRI<sup>1</sup>, Satoru NAKATSUJI<sup>8</sup>,  
Takashi KORETSUNE<sup>3</sup>, Hironori NAKAO<sup>7</sup>, Taka-hisa ARIMA<sup>9</sup>, Tetsuya NAKAMURA<sup>10</sup>

<sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, <sup>2</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI),

<sup>3</sup>Department of Physics, Tohoku University, <sup>4</sup>National Institute for Materials Science (NIMS),

<sup>5</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, <sup>6</sup>Institute for Solid State Physics, University of Tokyo,

<sup>7</sup>Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,

<sup>8</sup>Department of Physics, University of Tokyo, <sup>9</sup>Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo,

<sup>10</sup>International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University

#### Abstract

反強磁性体  $Mn_3Sn$  は自発磁化が強磁性体に比べて極めて小さいにもかかわらず大きな異常ホール効果を示すことから近年大きな注目を集めている。その起源として、各副格子磁化をクラスターとして考えた時に出現する拡張磁気八極子の秩序が理論的に提案されているが、局所的な電子状態との相関は明らかになっていなかった。今回我々は、 $Mn_3Sn$  に微視的な磁気状態のプロープである X 線磁気円二色性を適用し、以前から XMCD の起源の一つとして知られていた  $T_2$  項と呼ばれる原子多極子の一種を反映した信号が、拡張磁気八極子秩序と対応することを実証した。

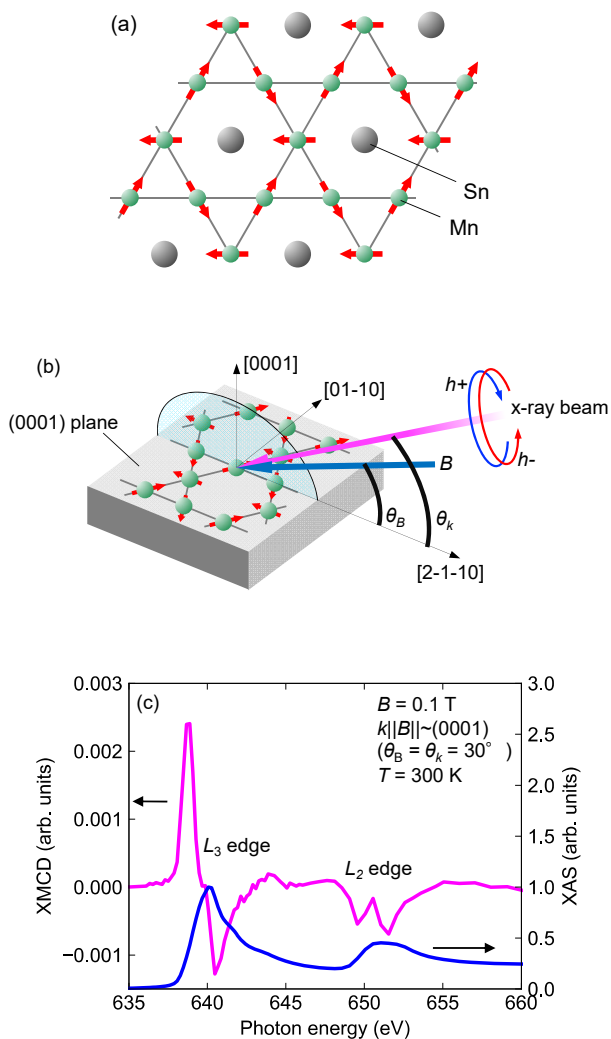
#### 1. はじめに

近年、物質中のスピンの由来して電子の進行方向が曲がる異常ホール効果や、磁気熱電効果の一種である異常ネルンスト効果が、次世代のスピン트로ニクス、エネルギーハーヴェスティング、センサ技術等の要素として大きな注目を集めている。これまでこのような効果はスピンの一方向に揃った強磁性体で大きくなると考えられており、盛んに研究が行われてきた。一方で、スピンの打ち消し合うように配列した反強磁性体では磁化が小さいため、直感的には大きな効果の発現は期待されず、物質開発は進んでいなかった。このような背景の中、一種の反強磁性体である  $Mn_3X$  ( $X = Sn, Ge, Ga$ ) において、強磁性体に匹敵する異常ホール効果や異常ネルンスト効果が近年観測され、その起源に注目が集まっている [1-5]。なぜならば、 $Mn_3Sn$  の自発磁化は強磁性体に比べて桁違いに小さいためである。

$Mn_3Sn$  は Fig. 1(a) に示すような二次元カゴメ格子に Mn スピンが互いに  $120^\circ$  の角度をなして配列した反強磁性体であり、物質や磁気構造は以前から知られているも

のである [6-8]。Mn の副格子磁化は  $\sim 3 \mu_B$  程度であるが、トータルの磁化は先述のように小さく、磁場がカゴメ面 (0001) に平行な配置で約  $0.002 \mu_B/Mn$  程度である。従って、 $Mn_3Sn$  の巨大な異常ホール効果や異常ネルンスト効果は、強磁性体のように磁化を起源とするものではないことが示唆される。

この新たな起源として、拡張磁気八極子と呼ばれる自由度が理論的に提案されている [9]。拡張磁気八極子は従来から知られる原子の多極子とは異なり、 $Mn_3Sn$  の  $120^\circ$  磁気構造を複数の副格子磁化から成るクラスターと考えた時に出現する自由度であり、正味の磁化がなくても時間反転対称性を破る。しかしこのような拡張磁気八極子秩序と局所的な電子状態の相関は未解明であった。今回我々は、 $Mn_3Sn$  に X 線磁気円二色性 (XMCD) を適用することで、磁気構造のマクロな考察から生じる磁気八極子秩序と Mn の局所的電子状態がどういった関係性にあるのか、解明を試みたのでその結果について紹介する [10]。



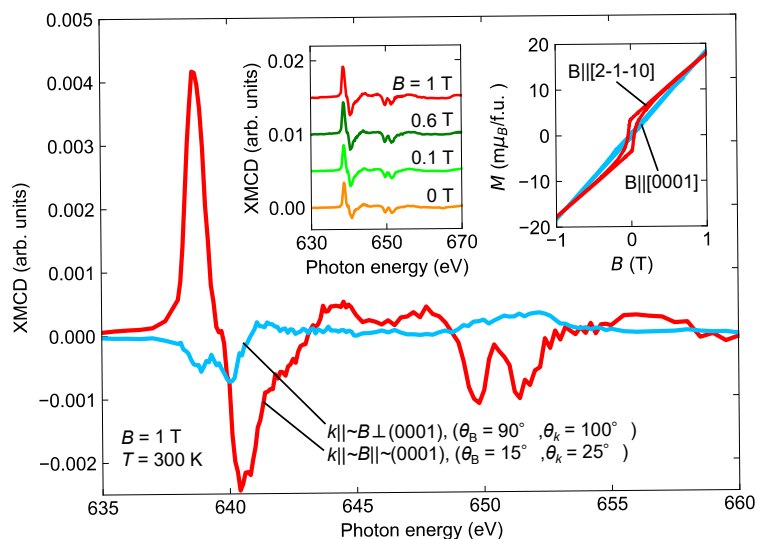
**Figure 1** (a) Magnetic structure of  $Mn_3Sn$ . (b) Experimental configuration of XMCD measurements. (c) Typical XMCD and XAS spectra of  $Mn_3Sn$ . Data are taken from Ref. [10].

## 2. 実験

実験は PF の BL-16A と SPring-8 の BL25SU において行った。使用した X 線の波長領域は Mn の  $L_{2,3}$  吸収端に対応する 630-680 eV 程度の領域である。試料は結晶の (0001) 面を高真空中で劈開し、清浄な表面を得た。磁場と X 線の入射ベクトル ( $k$ ) が (0001) 面 (= カゴメ面) となす角をそれぞれ  $\theta_B, \theta_k$  とした。磁場と X 線の入射方向は平行になるように固定されているが、一部のデータは  $10^\circ$  の角度をなした状態 (即ち  $\theta_B - \theta_k = 10^\circ$ ) で取得されている。また Fig. 1(b) のように試料を回転することで結晶面に対する磁場と X 線入射方向を変化させた。

## 3. 結果と考察

Fig. 1(c) は  $Mn_3Sn$  における室温、 $B = 0.1$  T の X 線吸収スペクトル (XAS) ならびに磁気円二色性 (XMCD) スペクトルである。磁場と X 線入射ベクトル  $k$  の方向は平行で、カゴメ面から  $30^\circ$  傾いているが、主にカゴメ面内の信号を検出すると考えられる。このような配置を以下  $k \parallel B \parallel (0001)$  と記述する。XAS では Mn- $L_3$  と  $L_2$  端で特に構造のないブロードな吸収が観測されており、Mn の遍歴バンドを反映したものと考えられる。一方、XMCD については XAS 強度 0.2-0.4% 程度と大きな信号ではないものの、明確な信号が観測された。観測された信号は  $L_3$  端で上向き、 $L_2$  端で下向きの符号を持つことがわかる。実は、この XMCD の符号は、通常の強磁性体で観測される磁場に誘起された磁化によるものとは反対であり、この符号反転は今回観測された  $Mn_3Sn$  の XMCD 信号の特徴の一つである。次に、X 線入射方向に対する XMCD の異方性を Fig. 2 に示す。以下に示すデータでは磁場と X 線は完全に平行ではなく、 $\theta_B - \theta_k = 10^\circ$  の関係にある。Fig. 2 の水色のデータは磁場がカゴメ面に垂直な時の XMCD スペクトルである。このような配置を以下  $k \parallel B \perp (0001)$  と記述する。



**Figure 2** Main panel: Field orientation dependence of XMCD of  $Mn_3Sn$ . Left inset: Field strength dependence of XMCD spectra. Right inset: Magnetization process of  $Mn_3Sn$  with different field orientations. Data are taken from Ref. [10].

この配置では主にカゴメ面直方向の XMCD 信号を検出すると考えられる。Fig. 2 から分かるように、 $k_{\parallel} \sim B_{\perp}(0001)$  では  $k_{\parallel} \sim B_{\parallel}(0001)$  とはスペクトル形状が大きく異なり、強度も極めて小さいものとなっている。 $k_{\parallel} \sim B_{\parallel}(0001)$  の配置では X 線と磁場の入射方向が  $10^{\circ}$  の角度をなしている。さらにスペクトルの符号は  $L_3$  端で下向き、 $L_2$  端で上向きとなっているため、磁場によってわずかに誘起された磁化によるものと考えられる。実際、XMCD 総和則を用いた解析では、静磁化率の値とよく一致する(後述)。また左の内挿図に示すように、 $k_{\parallel} \sim B_{\parallel}(0001)$  ではスペクトルに顕著な磁場依存性は見られず、 $B > 0.1$  T 以上で線形な増加を示す静磁化率の磁場依存性(Right inset)とは整合しない。このように XMCD スペクトルが大きな異方性を示すこと、さらには  $k_{\parallel} \sim B_{\parallel}(0001)$  の XMCD がほとんど磁場に依存しない点は今回の XMCD 信号の第二、第三の特徴である。

こういった特徴は、XMCD ピーク強度の磁場依存性にも顕著に現れる。Fig. 3(a) は X 線のエネルギーを  $L_3$  端のピーク位置に固定して、その磁場依存性を測定したものである。Fig. 3(a) からわかるように、 $k_{\parallel} \sim B_{\parallel}(0001)$  の配置ではゼロ磁場付近で大きな飛びを持つ強的なヒステリシスループが観測されるのに対し、 $k_{\parallel} \sim B_{\perp}(0001)$  ではわずかに負の傾きを持つ微小信号が観測されるのみである。これらの磁場依存性のデータを Fig. 2 の右内挿図に示す磁化過程と比較する。まず  $k_{\parallel} \sim B_{\perp}(0001)$  の XMCD は磁化過程の  $B_{\parallel}[0001]$  に対応し、線形に増加する磁化に対応する XMCD 信号がわずかな負の傾きとして観測されている。一方  $k_{\parallel} \sim B_{\parallel}(0001)$  の XMCD は  $B_{\parallel}[2-1-10]$  の磁化過程に対応するはずであるが、磁化が  $0.1$  T 以上でも線形に大きく増加するにもかかわらず、XMCD は高磁場で飽和しており、磁化過程との対応が見られない。

次に、磁気モーメントを定量的に求めるために、XMCD 総和則を用いた解析を行なった。Fig. 3(b) にその結果を示す。一般に、 $L_3$ 、 $L_2$  吸収端における XMCD 総和則から得られる磁気モーメントは、XMCD と XAS のエネルギー積分を用いて、以下のように表される [11, 12]。

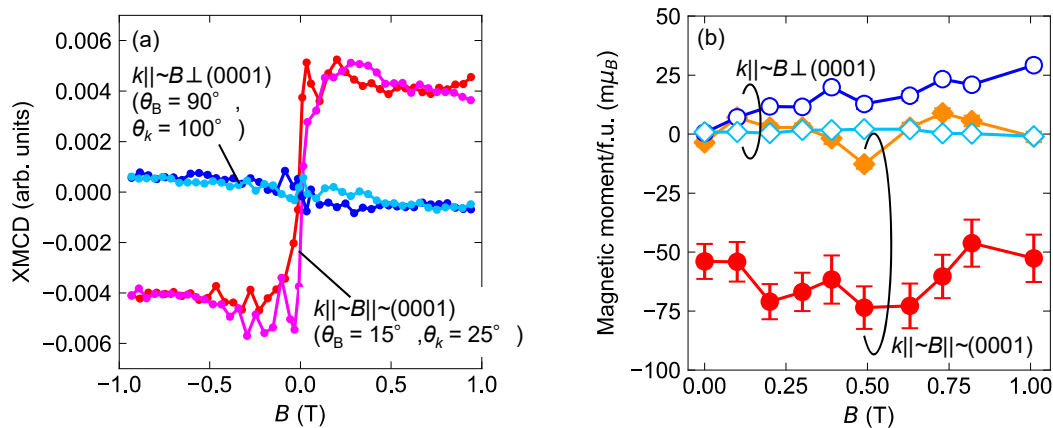
$$\frac{m_L}{n_h} = -\frac{4q}{3r}$$

$$\frac{m_{S_{\text{eff}}}}{n_h} = -\frac{(6p - 4q)C}{r}$$

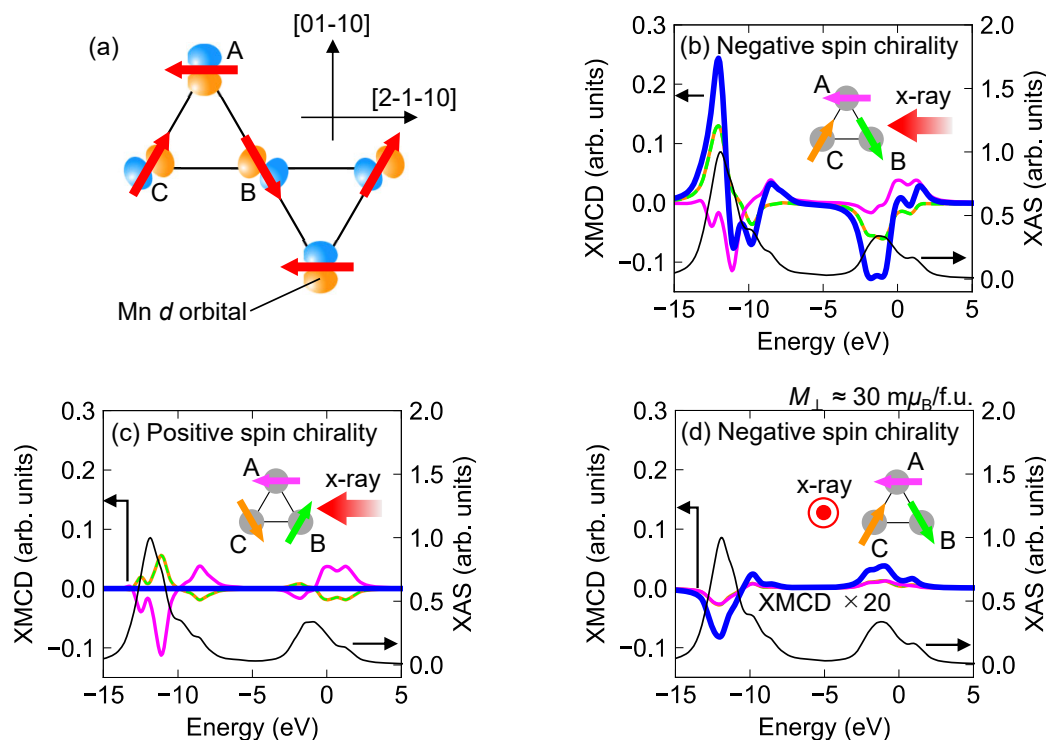
ここで、 $n_h$  は一原子あたりの 3d 軌道における hole 数(今の場合は  $\sim 4$ )、 $p$ 、 $q$  は XMCD スペクトルの  $L_3$  端、および全エネルギー領域における積分値、 $r$  は XAS の全エネルギー領域での積分値である。 $C$  は  $jj$  結合による修正係数で Mn の場合は 1.5 程度であることが知られている [13, 14]。また  $m_L$  は軌道モーメントである。 $m_{S_{\text{eff}}}$  は  $-(2\langle S_z \rangle + 7\langle T_z \rangle)\mu_B$  と表され、スピンと磁気双極子に起因する項を含む。 $S_z$  と  $T_z$  はそれぞれスピンと磁気双極子演算子 ( $\mathbf{T} = \mathbf{S} - 3\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{S})$ ) に対する期待値である。まず  $k_{\parallel} \sim B_{\perp}(0001)$  では磁場に対してほぼ線形に増加する  $m_{S_{\text{eff}}}$  が観測され、その値は 1 T で  $30 m\mu_B/\text{f.u.}$  程度である。この値は静磁化率の値よりも少し大きい、X 線の入射方向が磁場と  $10^{\circ}$  の角度をなしていることを考慮すると  $10 m\mu_B/\text{f.u.}$  程度過剰にモーメントを評価しており、それを考慮すると静帯磁率測定の結果と定量的に一致する。このことは今回の XMCD スペクトルが確かに  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  のバルクの磁気モーメントを検出していることを示している。

一方  $k_{\parallel} \sim B_{\parallel}(0001)$  の配置では、XMCD 総和則から得られた磁気モーメントは静磁化測定の結果とは完全に異なる振る舞いを示す。XMCD 総和則から得られる磁気モーメントは符号が負であり、定性的にも一致しない。またエラーバーの範囲内で磁場依存性がほとんどない。ここまでに議論した XMCD 信号の特徴は、その起源が従来型の磁化とは異なるものであることを示している。ちなみに  $m_L$  は両方の磁場配置で極めて小さく、軌道モーメントがほぼ消失していることを示しており、第一原理計算の結果とも整合している。

次に非従来型の XMCD の起源について考察したい。一般に、XMCD の起源は、上述の総和則解析の項でも示したように、電子のスピン、軌道に加え  $T_z$  項と呼ばれる磁気双極子項が含まれることが知られている。この項はスピ



**Figure 3** (a) Magnetic Field dependence of XMCD peak intensity at the  $L_3$  edge with different field orientations. (b) Magnetic Field dependence of magnetic moments obtained from the sum rule analysis. Data are taken from Ref. [10].



**Figure 4** (a) 3d orbital configuration of Mn<sub>3</sub>Sn for minority spins. (b), (c) Calculated XMCD spectra for (b) negative and (c) positive spin chiralities. (d) Calculated XMCD spectra for perpendicular field configuration for  $B_{\perp} \approx 1.6$  T. For (b), (c) and (d), the individual XMCD contributions from sublattice A, B, and C are indicated by magenta, light green, and orange lines, respectively. The total XMCD signal is shown by thick blue line. Data are taken from Ref. [10].

ンと四極子の結合演算子として書かれることが知られており、多極子の一種を反映したものであることが知られていたが [15, 16]、今回着目する拡張磁気八極子との対応は明らかになっていなかった。また通常の XMCD において、 $T_2$  項はスピンの寄与に比べて桁違いに小さいことが多く、無視しても差し支えない場合も多い。しかし、今回の Mn<sub>3</sub>Sn ではスピンモーメントが打ち消しており、相対的に  $T_2$  の寄与が大きくなることを期待される。そこで、Mn<sub>3</sub>Sn の実際の磁気構造と結晶の対称性を踏まえ、モデル計算を行った。Mn<sub>3</sub>Sn の磁気構造は、Fig. 4(a) に示す通りであり、その特徴は各原子サイトを時計回りに ABC と移動した時に、スピンの方向が反時計回り（即ち  $-120^\circ$  ずつ）に回転する点である。 $-120^\circ$  ずつスピンの方向が回転することから、このスピン構造は「負のスピンカイラリティ」を持つと定義されている。一方、各サイトでの Mn の  $d$  軌道の向きは結晶の対称性を反映し、時計回りに  $120^\circ$  ずつ回転した配置を持つ (Fig. 4(a))。これらのことは、Mn の  $d$  軌道とスピンの相対的な配置が、各副格子において異なることを示している。スペクトルのモデル計算における  $d$  軌道とスピン状態は、第一原理計算から得られた Mn 原子の  $d$  軌道の配置とスピン状態に近いものを選定して行なった。Fig. 4(b) に負のスピンカイラリティの場合のスペクトル計算の結果を示す。各サイトからの寄与を細い線で示しており、太い線で示したスペクトルが、それらの和を示している。各サイトで  $d$  軌道の向きとスピンの相対配置が異なることを反映

し、スペクトルの形状もサイトごとに異なることがわかる。従って、これらの和であるトータルの XMCD スペクトルも有限に残る。各サイトからの XMCD スペクトルにはスピンと  $T_2$  の寄与が両方含まれるが、トータルのスペクトルではスピンの寄与は相殺しており、観測されるのは  $T_2$  の寄与である。実際 Mn<sub>3</sub>Sn の対称性に基づいた最近の理論的考察 [17, 18] でも、負のスピンカイラリティの場合は  $T_2$  の寄与が相殺せずに残ることが示されている。一方で、スピンカイラリティが正の場合は、スピンも軌道と同様に  $+120^\circ$  ずつ回転するため、各サイトでの軌道とスピンの配置が同じになる。この場合は各サイトからの XMCD 信号は（符号は異なるが）同じ形状となり、全て足し合わせると  $T_2$  項も含めてゼロとなる (Fig. 4(c))。

モデル計算と実験結果を比べると、Fig. 4(b) の計算結果は  $L_3$  端で上、 $L_2$  端で下であり、XMCD の符号は実験をよく再現していることがわかる。さらに  $T_2$  項による XMCD を考えると今回観測された XMCD の大きな異方性、磁場に依存しない特性を理解することができる。前述のように、Mn<sub>3</sub>Sn の磁気構造はカゴメ面内で  $120^\circ$  の角度をなす負のスピンカイラリティを持つ。スピンと  $T_2$  モーメントはともにカゴメ面内で回転するため、 $T_2$  モーメントも面内で大きな成分を持つ。磁場が面直の場合はわずかにスピンの傾くことで磁化が生じ、その XMCD が観測されるが、その大きさは面内の  $T_2$  項の寄与に比べてずっと小さいことも示された (Fig. 4(d))。さらに、面内磁場の効果について

も、測定した 1T 程度の磁場では磁気構造にほとんど変化がないため、負のスピカイラリティの帰結として生じる  $T_z$  の XMCD はほとんど影響を受けない。ただし、スピが傾くことによる変化は存在し、これは磁場依存データのわずかな負の傾きとして観測されている。Fig. 3(a) での高磁場での負の傾きは  $k_{\parallel} \sim B_{\parallel}(0001)$  と  $k_{\parallel} \sim B_{\perp}(0001)$  でほぼ一致しており、これは磁化過程が高磁場でほぼ同じ傾きを持つことと整合している。これらの結果から、 $k_{\parallel} \sim B_{\parallel}(0001)$  の XMCD 信号はほぼ全てが  $T_z$  の寄与と考えることで説明できることがわかった。

#### 4. まとめ

今回、巨大異常ホール効果を示す反強磁性体  $Mn_3Sn$  において、拡張磁気八極子秩序に由来する  $T_z$  項の XMCD 信号を観測した。この結果は、高次多極子秩序の放射光 X 線による新たな検出法を提案するものである。また拡張多極子秩序は、スピントロニクスなどに有用なさまざまな交差相関応答の起源として近年注目されている。従って共鳴 X 線散乱など他の X 線磁気分光法との組み合わせや、様々な磁気構造を持つ物質へ適用するなど新たな展開が期待される。

#### 謝辞

本研究の一部は日本学術振興会科研費 (19K03736, 15H05882, 15H05883, 15H05885 等) などの援助を受けて行われました。また放射光実験は、KEK-PF の課題番号 2018S2-006, 2018PF-31, SPring-8 の課題番号 2018A1525, 2018B1533, 2019A1589 で行われました。

#### 引用文献

- [1] S. Nakatsuji, N. Kiyohara, and T. Higo, *Nature* **527**, 212 (2015).
- [2] N. Kiyohara, T. Tomita, and S. Nakatsuji, *Phys. Rev. Appl.* **5**, 064009 (2016).
- [3] A. K. Nayak, J. E. Fischer, Y. Sun, B. Yan, J. Karel, A. C. Komarek, C. Shekhar, N. Kumar, W. Schnelle, J. Kübler, C. Felser, S. S. P. Parkin, *Science Advances* **2**, e1501870 (2016).
- [4] H. Guo, Z. Feng, H. Yan, J. Liu, J. Zhang, X. Zhou, P. Qin, J. Cai, Z. Zeng, X. Zhang, X. Wang, H. Chen, H. Wu, C. Jiang, Z. Liu, *Adv. Mater.* **32**, 2002300 (2020).
- [5] M. Ikhlas, T. Tomita, T. Koretsune, M-T. Suzuki, D. Nishio-Hamane, R. Arita, Y. Otani, and S. Nakatsuji, *Nature Phys* **13**, 1085 (2017).
- [6] S. Tomiyoshi, and Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 2478 (1982).
- [7] S. Tomiyoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 803 (1982).
- [8] S. Tomiyoshi, Y. Yamaguchi, and T. Nagamiya, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **31-34**, 629 (1983).
- [9] M-T. Suzuki, T. Koretsune, M. Ochi, and R. Arita, *Phys. Rev. B* **95**, 094406 (2017).

- [10] M. Kimata, N. Sasabe, K. Kurita, Y. Yamasaki, C. Tabata, Y. Yokoyama, Y. Kotani, M. Ikhlas, T. Tomita, K. Amemiya, H. Nojiri, S. Nakatsuji, T. Koretsune, H. Nakao, T.-H. Arima and T. Nakamura, *Nature Communications* **12**, 5582 (2021)
- [11] G. van der Laan, and A.I. Figueroa, *Coordination Chemistry Reviews*, **277**, 95 (2014).
- [12] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).
- [13] K. Nagai, H. Fujiwara, H. Aratani, S. Fujioka, H. Yomosa, Y. Nakatani, T. Kiss, A. Sekiyama, F. Kuroda, H. Fujii, T. Oguchi, A. Tanaka, J. Miyawaki, Y. Harada, Y. Takeda, Y. Saitoh, S. Suga, and R. Y. Umetsu, *Phys. Rev. B* **97**, 035143 (2018).
- [14] H. A. Dürr, G. van der Laan, D. Spanke, F. U. Hillebrecht, and N. B. Brookes, *Phys. Rev. B* **56**, 8156 (1997).
- [15] T. Oguchi, and T. Shishidou, *Phys. Rev. B* **70**, 024412 (2004).
- [16] H. Kusunose, R. Oiwa, S. Hayami, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 104704 (2020).
- [17] Y. Yamasaki, H. Nakao, T.-H. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 083703 (2020).
- [18] N. Sasabe, M. Kimata, T. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 157402 (2021).

(原稿受付日：2022 年 3 月 21 日)

#### 著者紹介

木俣基 KIMATA Motoi

東北大学金属材料研究所 准教授

〒 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

e-mail : motoi.kimata.b4@tohoku.ac.jp

略歴：2007 年神戸大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了，2007 年物質・材料研究機構 PD，2010 年東京大学物性研究所助教，2017 年から現職。理学博士。

最近の研究：三次元ベクトル強磁場を用いた対称性の破れた電子状態の研究。

趣味：アウトドア活動