

C-1

層状化合物 LiMnAs の結晶成長

Crystal growth of layered compound LiMnAs

平根大地¹, 曾根希萌², 渡辺忠孝³ 高野良紀³, 高瀬浩一³
 D. Hirane¹, K. Sone², T. Watanabe³, Y. Takano³, K. Takase³

Abstract: We have made the layered compound of LiMnAs with the same crystal structure of the layered oxypnictide (LaO)MnAs to compare electronic structure between them.

1. はじめに

層状オキシプニクタイトの一つである(LaO)TPn(T = 遷移金属元素, Pn = プニコゲン元素)は,酸化物層である LaO 層と物性を決める伝導層の TPn 層が結晶の c 軸方向に交互積層した物質で, 遷移金属の種類によって様々な物性を示すことが知られている. この中の遷移金属元素がマンガンである(LaO)MnPn は, 3d 軌道に非占有状態をもつにも関わらず, 絶縁性を示す物質で強い電子相関が絶縁性の起源とされている.

これまでの報告によると, (LaO)MnPn はプニコゲン元素の種類に依らず室温で反強磁性絶縁体であり, 磁性を担うマンガンの磁気モーメントは, $3.4 \mu_B/\text{Mn}$ である. この物質中で期待されるマンガンの価数は 2 価であり, このときマンガンの d 状態は $3d^5$ となるため, 期待される磁気モーメントは $5 \mu_B/\text{Mn}$ となるはずである. この単純な予見と実験結果の乖離は, マンガンの電子状態が $3d^5$ でないことを示唆している.

近年, 我々のグループでは, 放射光 X 線を用いた粉末 X 線回折測定を行い, 精密構造解析を実施し, これらの解析結果を元にこの物質系の電荷密度分布を求めた. さらに, その電子密度から構成元素の電子数を調査したところ, ランタンは 53.4 個, 酸素は 10.9 個, マンガンは 25.6 個, ひ素は 33.2 個であることがわかった. マンガン原子に注目すると原子番号が 25 であることから, マンガンは 0.6 個の電子を余分にもつことが明らかになった. これから予想される状態は, $3d^6$ であり, このときの磁気モーメントは $4 \mu_B/\text{Mn}$ になるので, 報告されている磁気モーメントに近い値となる. これまでのところこのような状態は報告されておらず, 新奇な電子状態であると思われる.

そこで, 本研究では, 類似構造をもつマンガン化合物でも今回発見した電子状態が見られるかどうかを調査するために, (LaO)MnAs と同じ空間群に属する層状化合物 LiMnAs を作成することを目的とする.

ここで LiMnAs の結晶構造を **Figure1** に示す[1]. 空間群は $P4/nmm$ で正方晶である.

2. 実験方法

試料作成には固相反応法を用いた. 原材料は Li(99.2%)Mn(99.98%)

As(99.999%) である. まず Li を Ar ガスで満たしたグローブボックス内で計量した後, Mn, As を大気中で計量する. 計量した試料を Ta 管に入れ石英管内に真空封入し, 電気炉で 700°C , 30 時間の焼成を行った. その後, 焼成した試料を Ar ガスで満たしたグローブボックス内で今度は粉碎しそれを 20 分間混合. 6 t の圧力を 20 分間かけ長方形に成形した後, 再び Ta 管に詰めて石英管内に真空封入する. 焼成は一度目と同じ条件で行った.

作成した試料の構造評価には, CuK α 線($\lambda = 1.541811 \text{ \AA}$)による粉末 X 線回折法を用いた. また, SQUID を用いた磁化測定を 2 種類行い, 温度を 300 K に固定し磁場依存性を 10 K ~ 300 K 間隔に設定し温度依存性を調査した.

3. 実験結果

粉末 X 線回折結果とシミュレーションを **Figure2** に示す. $x = 0$ の段階で不純物である MnAs が発生し, 欠損率を大きくしていくにつれて不純物のピークが大きくなっている.

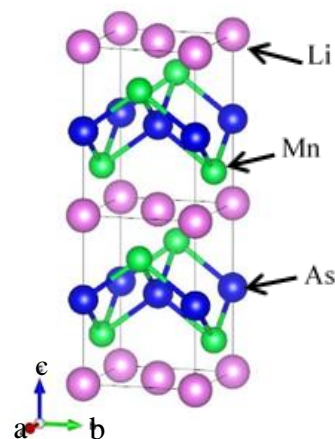


Figure2. Crystal structure of LiMnAs

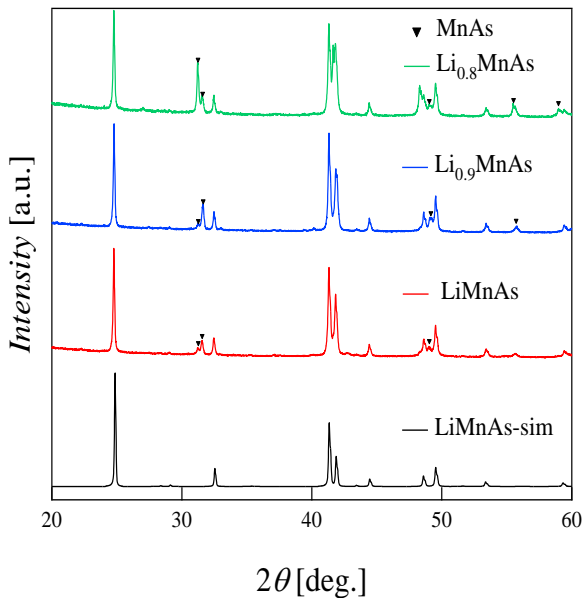


Figure2. Powder XRD patterns and simulation

室温 300 K で測定した磁化の磁場依存性を Figure3 に示す. どの試料の磁化にもヒステリシスが観測されており強磁性不純物 MnAs の影響が見られる.

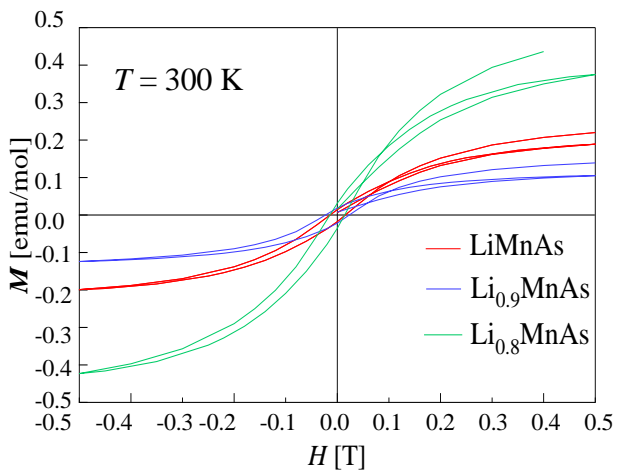


Figure3. Magnetic field dependence of magnetization

次に, 10 K ~ 300 K で測定した磁化の温度依存性を Figure4 に示す. いずれの磁化も温度の低下とともに緩やかに増大し, 100 K 以下の低温ではほぼ一定となっている.

これは不純物である MnAs の強磁性のためであると考えられる.

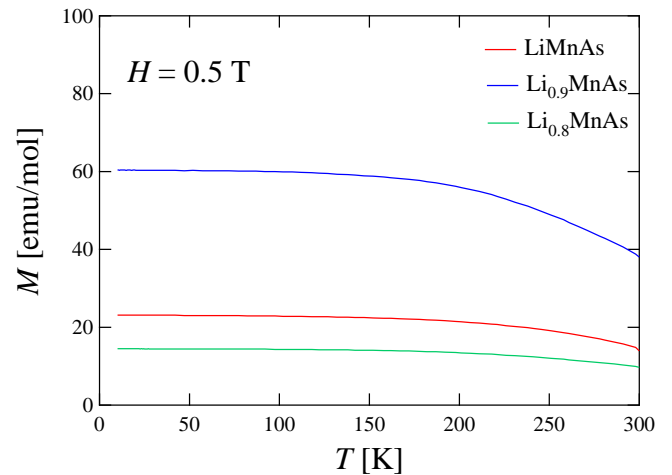


Figure4. Temperature dependence of magnetization

4. まとめ.

今回, X 線回折測定の結果より, 多く発生した強磁性不純物を確認した. その影響力は多大であり, 磁場依存性, 温度依存性共に規則性の無さが浮き彫りになるという試料の信頼性に綻びが生じた結果となった. どうすれば強磁性不純物の発生を抑え試料の信頼性が十分に得られるのか, 今後調査をし, 考察を重ねていく必要がある.

5. 参考文献

- [1] 石川響 2017 年度 修士論文