

層状オキシプニクタイト (LaO)<sub>1-x</sub>ZnP のホールドープ効果Hole-doping effect of layered oxypnictid (LaO)<sub>1-x</sub>ZnP

○曾根希萌<sup>1</sup>, 下村大河<sup>1</sup>, 小山翔太<sup>1</sup>, 前田穂<sup>2</sup> 渡辺忠孝<sup>2</sup>, 高野良紀<sup>2</sup>, 高瀬浩一<sup>2</sup>  
K.Sone<sup>1</sup>, T.Simomura<sup>1</sup>, S.Koyama<sup>1</sup>, M.Maeda<sup>2</sup>, T.Watanabe<sup>2</sup>, Y.Takano<sup>2</sup>, K.Takase<sup>2</sup>

Abstract: We have investigated hole doping effect of (LaO)ZnP from the LaO layer. Magnetization of doped samples consists of diamagnetic and small ferromagnetic components.

## ・はじめに

希土類層状オキシプニクタイト(LaO)TPn (T: 遷移金属元素, Pn: プニコゲン元素) は, Figure1 に示すように, 希土類酸化物の層と遷移金属プニクタイトの層が結晶の c 軸方向に交互積層した層状物質で, 遷移金属元素は 4 つのプニコゲン元素で四面体的に囲まれた構造をもつ. この物質系の性質は, 遷移金属元素の種類に強く依存し, 例えば(LaO)FeAs<sup>[1]</sup> は近年発見された超伝導物質で, 20 K を超える高い転移温度をもつことが知られており, 他にも, (LaO)CoAs<sup>[2]</sup> は強磁性金属, (LaO)MnAs<sup>[3]</sup> は反強磁性絶縁体であることが報告されている.

この物質群の 1 つである(LaO)ZnP は絶縁体で, Zn は 2 価で, 電子配置は 3d<sup>10</sup> となり, 3d 軌道は全て占有されているため非磁性物質である. この物質の価電子帯は, 主にリンの 3p 軌道と亜鉛の 3d 軌道の混成軌道で構成されており, ランタンや酸素からの寄与は, これらより深いエネルギーにある. すなわち, この物質は, LaO 層と ZnP 層からなる自然超格子とみなすことができる.

以前, 我々の研究室では, この物質の Zn を欠損させることによるホールドープによって起こる物性の変化を調査し, 室温の磁化カーブにおいて, 強磁性を意味するヒステリシスが観測された.

今回は, LaO を欠損させて, LaO 層からホールドープを試みる. LaO 層にホールが導入されると, エネルギーの高い ZnP 層から電子が LaO 層に落ち込み, その結果, ホールが ZnP 層に注入されることになる. すなわち, Zn を欠損させた効果と同じ効果を期待できる

はずである.

そこで本研究では, La と O を同量ずつ欠損させた (LaO)<sub>1-x</sub>ZnP を作成し, その物性を調査することを目的とする.

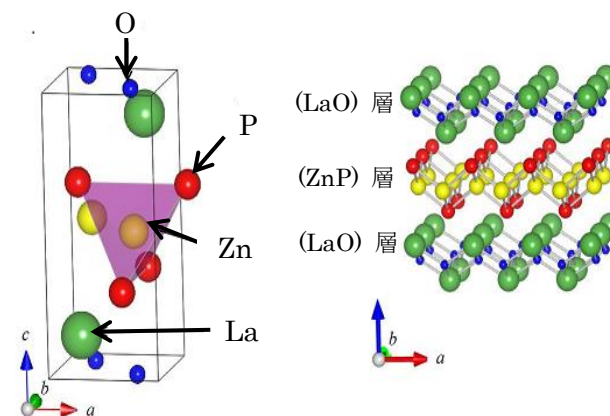


Figure1. Crystal structure of (LaO)ZnP

## ・実験方法

試料作成には固相反応法を用いた. 原材料は純度 99.9% の La, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 99.99% の Zn, 及び 99,999% の P を用いた. Zn, は大気中, La, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P は Ar ガス雰囲気中で計量を行った. その後, Ar ガス雰囲気中で 40 分間の混合を行った後, 6 t の圧力で 20 分間圧粉することで試料を短冊状に成形した. その後, 試料を Ta 管に入れ, 石英管内に真空封入し, 電気炉で 950 °C, 48 時間の焼成を行った. 得られた試料の構造評価には, CuKα 線 (λ=1.5418 Å) による粉末 X 線回折法を用いた. 磁化測定には SQUID を使い, 300 K の温度で -5 T から 5 T の磁場領域で測定を行った.

・実験結果

各試料の粉末 X 線回折結果とシミュレーションを

Figure 2 に示す.

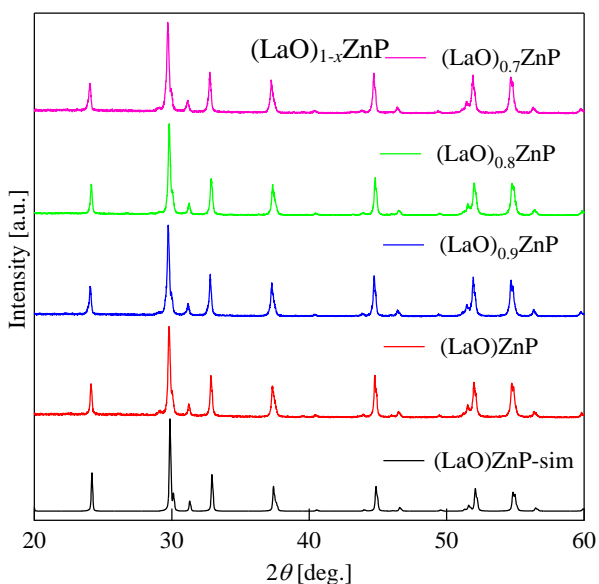


Figure 2. Powder XRD Patterns of  $(\text{LaO})_{1-x}\text{ZnP}$  and simulation

どの回折プロファイルも、シミュレーション結果とよく一致しており、ほぼ単相な試料が得られた。また、30 度の主ピークに注目すると、その位置には大きな変化は見られず、欠損を導入したにも関わらず、格子定数には、変化がほぼ見られないことを示している。

次に、磁化の磁場依存性を Figure 3 に示す。

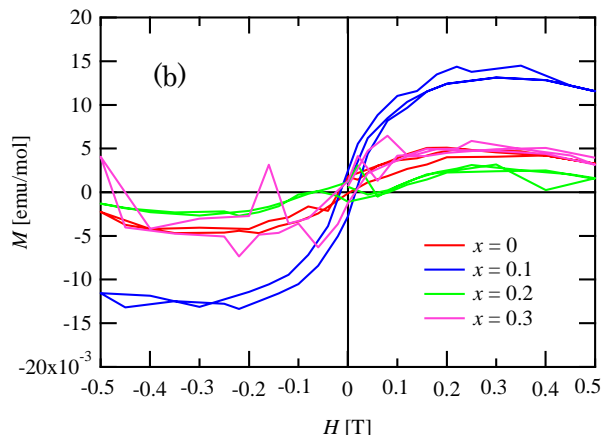
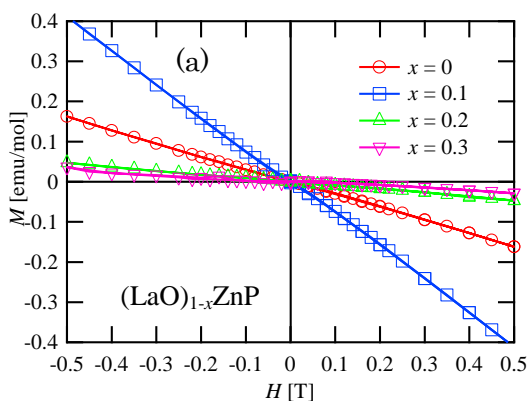


Figure 3. Magnetic field dependence of magnetization (a) Total magnetization (b) ferromagnetic component

まず、赤で示す母体物質に注目すると、不対電子をもつ元素がないため、核の反磁性だけが観測されている。磁化の絶対値は、欠損率  $x=0.1$  を除き、欠損率の増加とともに小さくなっており、ホールドープに伴って常磁性成分が多くなっていることを意味している。すなわち、これは、LaO 層から導入したホールが ZnP 層へ移動し、Zn 3d 軌道に非占有状態ができたためと考えられる。観測された反磁性成分を差し引いた結果を Figure 3(b) に示す。いずれの試料でもヒステリシスが観測され強磁性成分が観測された。

・まとめ

非磁性絶縁体である  $(\text{LaO})\text{ZnP}$  に LaO 層からホールドープを試みた。粉末 X 線回折測定の結果、欠損率に関わらず格子定数はあまり変わらないことがわかった。また、磁化の磁場依存性を室温にて測定した結果、反磁性成分と弱い強磁性成分が観測された。

・参考文献

- [1] Yoichi Kamihara, *et. al* J. AM. CHEM. SOC. 130, 3296-3297(2008)
- [2] Hiroshi Yanagi, *et. al* PHYSICAL REVIEW B 77, 224431 (2008)
- [3] Nicolas Emery, *et. al*. Chem. Commun., 2010, 46, 6777-6779