層状 Mn 酸化硫化物 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の物性Properties of Novel Layered Manganese Oxysulfide $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$

神原陽一・的場正憲・京免徹*・伊藤満*

慶應義塾大学理工学部物理情報工学科, 横浜市港北区日吉 3-14-1 (〒223-8522)

*東京工業大学応用セラミックス研究所, 横浜市緑区長津田町 4259 (〒226-8503)

Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen*, and M. Itoh*

Department of Applied Physics and Physico-Informatics, Faculty of Science and Technology, Keio University,
3-14-1 Hiyoshi, Yokohama. 223-8522, Japan*Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, 226-8503, Japan

We synthesized and investigated the magnetic and electronic nature of layered manganese oxysulfide $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$, which crystallizes in an unusual intergrowth structure with Cu_2S_2 and pyramidal MnO_5 layers separated by Sr ions. The Cu 2p XPS spectrum for $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ indicates that Cu ions are in the monovalent state, or "Cu⁺". The features of the Mn 2p XPS spectrum for $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ are similar to these of the parent compound $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ of CMR materials. MnO_5 cluster model analysis suggests that the electronic nature of the pyramidal MnO_5 layers belongs to a strongly correlated electron system, and that the system is a so-called Mott insulator as a result of its strongly correlated electron nature. The magnetic susceptibility (χ) exhibits low-dimensional antiferromagnetic ordering of Mn^{3+} in the pyramidal MnO_5 layers. Fitting the χ data to the Curie-Weiss law gives evidence of the strong second-neighbor Mn-Mn interaction.

Key words: magnetic material, spin electronics, manganese oxide, perovskite structure, oxysulfide.

1. はじめに

層状遷移金属酸化物または、硫化物は高温超伝導や巨大磁気抵抗効果などの非常に興味深い物性を示すために、現在盛んに研究が行われている。そのなかでも LaMnO_3 などを母結晶としたペロブスカイト Mn 酸化物は磁気メモリ等の次世代スピン工学材料¹⁾⁻⁴⁾として非常に大きな期待がされ、その研究成果も膨大な量が既に発表されている。しかし、層状の遷移金属酸化物と硫化物が互いに積層した構造のいわば遷移金属ハイブリット構造を持った酸化硫化物についての研究報告はまだ少ない。そこで我々のグループは巨大磁気抵抗(CMR)材料の創製を主眼として、新規な層状 Mn 酸化硫化物の作成と物性評価を行った。この研究は酸化物層と硫化物層の積層による異なる層同士の相互作用により発現する新規な量子機能の開拓、そして機能性材料の発見につながると考えられる。この論文では Fig. 1 に示す Cu_2S_2 層とピラミッド上の MnO_5 層が Sr イオンを介して積層した結晶構造を有する層状酸化硫化物 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ ⁵⁾ の合成、磁性と電子構造の評価を報告する。

2. 実験方法

$\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の多結晶試料は SrS , SrCuO_2 , MnO を化学量論

Fig. 1 Crystal structure of $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$.

The outline shows the crystallographic unit cell.

比に秤量磨砕した後、Ar 雰囲気(1 atm)中で 1153 K にて 12 時間 1 次熱処理し、ペレット状に成型加工した後、同様の 2 次熱処理を行い得られた。多結晶サンプルの純度と結晶構造の同定は Cu-K α 線を用いた粉末 X 線回折(XRD)及び、Rietan2000⁶⁾を用いたリートベルト解析により行った。電気抵抗特性は直流 4 端子法を用いて 150~350 K にて測定して求めた。磁化特性は磁化率の温度依存性を、10~300 K を直流 SQUID 磁束計を用いて 0.3 kOe 中にてゼロ磁場冷却過程、磁場中冷却過程にて、300~1000 K を磁気天秤を用いて昇温にてそれぞれ測定した。X 線光電子分光を Mg 光源を用いて多結晶サンプルをダイヤモンドヤスリで削った面に対して行い、物質中の Cu, Mn イオンの価数の決定、および他の酸化物との電子状態の対比を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 試料作成および構造解析

作成した試料の XRD パターンとリートベルト解析結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から観測値に理論値が非常に良くフィッティングされたことがわかる。agreement factor はそれぞれ $R_p=8.85\%$, $R_{wp}=12.25\%$, $S=1.3515$, $R_F=5.09\%$ である。 SrSO_4 が不純物として極微量($\sim 0.5\%$)認められるが、非磁性絶縁体であるため、磁性、導電性に対する寄与は無視できると考えられる。

Fig. 2 Observed and calculated XRD patterns for $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$.

Fig. 3 Electrical resistivity as a function of temperature for $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$.

Fig. 4 Normalized electrical resistivity as a function of $T^{-1/3}$. The inset shows a $T^{-1/4}$ -plot for $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$.

Fig. 5 Cu 2p XPS spectra of $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ in comparison with those of reference compounds^{9), 10)}.

Fig. 6 Mn 2p XPS spectra of $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ in comparison with that of LaMnO_3 ⁷⁾.

Fig. 7 Valence band XPS spectra of $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ in comparison with Mn metal.

Fig. 8 Magnetic susceptibility as a function of temperature in $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$.

3.2 電気抵抗率測定

電気抵抗率の温度依存性を Fig. 3 に示す。Fig. 3 から多結晶の $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ は半導体的な電気抵抗温度依存性を示し、Fig. 4 に示したように $\rho - T^{-1/3}$, $T^{-1/4}$ プロットで直線的になることからホッピング伝導が支配的であると考えられる。また結晶構造が疑 2 次元的なことからその伝導機構がキャリアがフェルミ準位に局在化した 2 次元ホッピング伝導¹¹⁾が支配的であると予想する事ができる。

3.3 X 線光電子分光測定

$\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ 及び比較対象物質である $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$, CuO , Cu_2O , $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_2\text{S}_2$ の Cu $2p_{3/2}$ XPS スペクトルを Fig. 5 に

示す。 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の Cu $2p_{3/2}$ スペクトルは d^{10} 閉殻構造である Cu^{1+} を含む Cu_2O に非常によく似ており、 Cu^{2+} を含む $\text{CuO}^{89)}$ のようにメインピークの高エネルギー側に電荷移動サテライトピークが見られないため $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ 中の Cu の価数は +1 価的であると推測できる。 またこのことより Mn の価数は +3 価的であると考えられ、このサンプル中でスピンによる磁性を持ちうるイオンは Mn^{3+} のみであると考えられる。 Fig. 6 に LaMnO_3 と $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の Mn $2p$ XPS スペクトルを示す。 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の Mn $2p$ XPS スペクトルはメインピークとその高エネルギー側の電荷移動サテライトピークがあり、巨大磁気抵抗材料の母結晶として知られる $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ のスペクトルと非常に良く似た形状をしている。 MnO_5 クラスタモデル⁷⁾による Mn $2p$ XPS スペクトルの解析を行ったところ $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ 中の O $2p$ -Mn $3d$ 軌道の電荷移動エネルギーは $\Delta = 4\text{eV}$, On-site の d-d 電子間クーロン反発力は $U = 5\text{eV}$ と見積もられ、基底状態の波動関数は

$$\Psi_g = \sqrt{0.50} |d^4\rangle + \sqrt{0.42} |d^3\bar{L}\rangle + \sqrt{0.08} |d^6\bar{L}^2\rangle$$

と表される。ここで $\bar{L}$ は O $2p$ -Mn $3d$ 軌道間の電荷移動¹⁰⁾により生じた配位子の正孔を表している。このクラスタモデルから MnO_5 ピラミッド層は共有結合性が強い強相関電子層として存在していることが明らかになった。このことは電気抵抗測定の結果と矛盾せず、 MnO_5 層が強相関電子効果によるモット絶縁体層であると考えられる。また、Fig. 7 に示すように valence 付近の状態密度は Mn 金属とは異なりフェルミ面付近でなだらかな減少を示しており絶縁体的である。現在、この強相関電子層の物性制御要因をより詳しい理解を得るために、 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の Sr, Mn サイトに異価数不純物をドーピングする事を試みている。

3.4 磁化測定

10-1000 K での Mn イオン 1 mol 当りの $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の磁化温度依存性と逆磁化率温度依存性を Fig. 8 に示す。 Fig. 8 より $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ は 120 K 近傍に χ の極大値をもつことから MnO_5 層が二次元反強磁性的挙動を示していると考えられる。ネール温度は約 120 K であるが 200-1000 K のキュリーワイスフィッティングから求まるワイス温度は $\theta = -327\text{ K}$ となり実際のネール温度に比べ約 3 倍の値を示している、また同様にキュリー則からもとまる有効ボーア磁子数は $3.82 \mu_B$ となり、ハイスピン Mn^{3+} の自由イオンの値である $4.9 \mu_B$ に比べて小さい値を示している。ワイス温度がネール温度に比べ大きい原因としては結晶構造の低次元性により、その反強磁性的挙動がキュリーワイス則に合致しないことや、Mn-Mn 間の第 2 近接交換相互作用による影響によるキュリーワイス則とのずれが考えられる。また有効ボーア磁子の減少の原因として O $2p$ -Mn $3d$ 軌道混成や d 準位におけるロースピンの部分的混合などが考えられる。

3.5 電子状態に対する考察及び今後の展望

$\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ における Mn^{3+} フント則により $t_{2g}^3 e_g^1$ の電子配置をとる 3 つの t_{2g} 電子はバンド間の分裂が狭いために局在スピン $S=3/2$ のように振る舞うのに対し、 σ 結合を担う 1 つの e_g 電子は O $2p$ 軌道と強く混成し強相関効果によって局在化していると考えられる。そのため $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ にホールをドーピングする事で、 $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$ と $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3 e_g^0)$ の混合価数状態を作り出し、 e_g 電子のホッピングによって強磁性相と巨大磁気抵抗効果が発現する可能性がある。以上のことを指針として新規な巨大磁気抵抗材料の発展と発見のため

に Mn 酸化硫化物ハイブリット構造をもつ物質の更なる研究を進めて行く予定である。

4. まとめ

本研究は新規な層状酸化硫化物 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の遷移金属ハイブリット構造に着目しその電氣的、磁氣的性質を調べた。XPS による内殻電子スペクトルから $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の Cu イオンが 1 価的 (Cu^+) であることが明らかになった、また $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の Mn 2p の XPS スペクトルは巨大磁気抵抗材料の母結晶として代表的な $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ の Mn 2p スペクトルと非常に近く、電子状態が非常に似ていると考える事ができる。 MnO_5 クラスターモデルによる考察からピラミッド型 MnO_5 層は強相関電子層であり共有結合性が強いと考えられる、そのため、この系は電子の強相関効果に起因するいわゆるモット絶縁体といえる。 $\text{Sr}_2\text{CuMnO}_3\text{S}$ の磁化率は約 120 K に極大値をもち、 Mn^{3+} が低次元性の反強磁性的挙動であると考えられる、磁化温度依存性をキュリーワイス則でフィッティングした結果、Mn-Mn 間の第 2 近接交換相互作用が強いことがわかった。

謝 辞 本研究は、文部省科研費基盤研究(C)課題番号 11640212 および、東京工業大学応用セラミック研究所共同研究プロジェクト(一般 C, 課題番号 12)を受けました。こ

こに、深く感謝いたします。

文 献

- 1) R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer: *Phys. Rev. Lett*, **71**, 2331 (1993).
- 2) K. Chahara, T. Ohono, M. Kasai, and Y. Kosono: *Appl. Phys. Lett*, **63** 1990(1993).
- 3) A. P. Ramirez: *J. Phys. Condens. Matter*, **9**, 8171 (1997).
- 4) M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura: *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- 5) W. J. Zhu, P. H. Hor: *J. Solid. State. Chem*, **153**, 26 (2000).
- 6) F. Izumi, T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum*, **198**, 321 (2000).
- 7) A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, H. Namatame: *Phys. Rev*, **B46**, 3771 (1999).
- 8) S. Huffner: *Photoelectron spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1995) p.226.
- 9) Y. Kamihara, S. Okada, and M. Matoba: *J. Magn. Soc. Jpn.* **25**, 739 (2001).
- 10) M. Matoba, and Y. Kamihara, to be submitted.
- 11) N. F. Mott, E. A. Davis: *Electronic Process in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979) 2nd ed., p.113.

2001 年 10 月 05 日受理, 2002 年 1 月 17 日採録