

R1454

## 層状オキシプニクタイト (LaO)MnSb の価電子帯に関する研究

## Valence band structure of the layered oxypnictide (LaO)MnSb

高瀬 浩一<sup>a</sup>, 内藤 彰人<sup>a</sup>, 菅野 聖人<sup>a</sup>, 東谷 篤志<sup>b</sup>, 山中 恵介<sup>c</sup>, 門野 利治<sup>d</sup>, 今田 真<sup>d</sup>,  
藤岡 大毅<sup>e</sup>, 小島 一男<sup>e</sup>Kouichi Takase<sup>a</sup>, Akito Nito<sup>a</sup>, Kiyoto Kan-no<sup>a</sup>, Atsushi Higashiya<sup>b</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>c</sup>, Toshiharu Kadono<sup>d</sup>,  
Shin Imada<sup>d</sup>, Daiki Fujioka<sup>e</sup>, Kazuo Kojima<sup>e</sup><sup>a</sup> 日本大学理工学部, <sup>b</sup> 摂南大学理工学部, <sup>c</sup> 立命館大学 SR センター, <sup>d</sup> 立命館大学理工学部,  
<sup>e</sup> 立命館大学生命科学部<sup>a</sup>College of Science and Technology, Nihon University, <sup>b</sup> Faculty of Science and Engineering, Setsunan University,  
<sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University, <sup>d</sup>College of Science and Technology, Ritsumeikan University,  
<sup>e</sup>College of Life Sciences, Ritsumeikan University,

室温反強磁性絶縁体(LaO)MnSb は、Mn の 3d 状態に非占有状態をもちながら絶縁体となっているため、Mott 絶縁体であると考えられる。Mn 原子間に働くクーロン力を酸素欠損による電子ドーピングで弱めた結果、(LaO<sub>0.7</sub>)MnSb は、室温から低温にわたる広い温度領域で金属的な振る舞いを示した。そこで、今回、電気伝導の起源を探るために、共鳴光電子分光測定を行った結果、フェルミエネルギー近傍で Mn3d 電子に起因する状態密度が観測された。すなわち、電子ドーピングによりクーロン力が弱くなり Mn3d 電子が遍歴的になったことから、本物質は Mott 絶縁体と考えられる。

A room temperature antiferromagnetic insulator (LaO)MnSb is though of as a Mott insulator based on strong Coulomb interaction due to the unoccupied Mn 3d state. Actually, the sample of (LaO<sub>0.7</sub>)MnSb whose Coulomb interaction is weakened by electron doping shows a metallic behavior in the entire temperature range. In this study, we have measured the Mn L-edge XAS and the Mn2p-3d resonant PES to investigate the conduction origin. In consequence, a finite density of state of Mn3d electrons has been found around Fermi energy. Namely, it is concluded that (LaO)MnSb is a Mott insulator .

**Keywords:** oxypnictide, (LaO)MnSb, Mn L-edge XAS, Mn2p-3d resonant PES

**背景と研究目的:** 層状オキシプニクタイト (LaO)MnSb は、鉄系超伝導体(LaO)FeAs と同一の結晶構造を有する反強磁性絶縁体で、この絶縁性の起源は、Mn 3d 電子間に働く強いクーロン相互作用であると考えられている。そこで、ブロッキング層のLaO層に欠陥を導入することでMnSb層へキャリア注入を行い、相対的にクーロン相互作用（電子相関）を弱めることで試料が金属化するかどうか調査を行なったところ、欠損試料は、室温から4 Kにわたる温度領域で金属的な性質を示した。

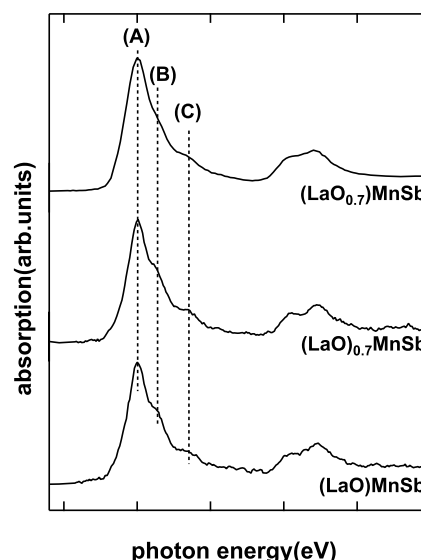
本研究目的は、本物質系がモット絶縁体であるかどうかを明らかにするために、価電子帯に対して直接的な電子状態の測定を行うことである。

**実験:** 測定に用いた試料は、固相反応法により作製した多結晶体である。今回、酸素を欠損させた電子ドーピング試料とランタンと酸素を同量ずつ同時に欠損させたホールドーピング試料を準備した。

試料評価としてX線回折測定を行い、電気的特性評価として電気抵抗の温度依存を室温から4.2 Kまでの温度範囲で測定した。

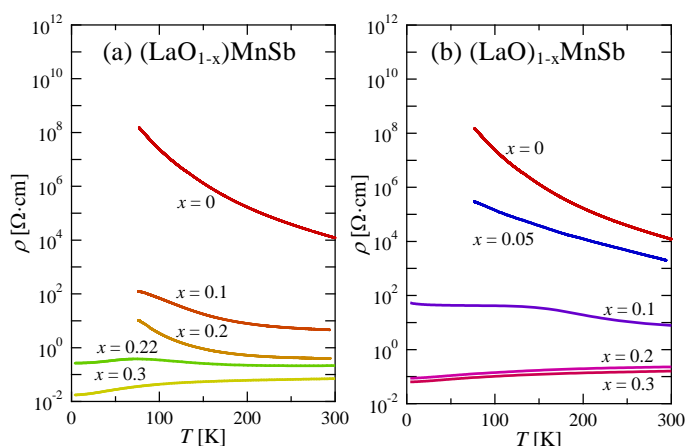
また電子状態測定においては、立命館大学SRセンター BL-2において、電子ドーピング系試料 (LaO<sub>0.7</sub>)MnSb に対しMn L-edge 吸収測定 (XAS) と Mn 2p-3d 共鳴光電子分光測 (R-PES) を行なった。XASの測定モードは試料電流による全電子収量 (TEY) を採用した。R-PESの全分解能は約2 eVである。試料は、測定の直前に超高真空中で破断し、室温で測定を行った。

**結果、および、考察：** Fig. 1(a)に電子ドーブ系、(b)にホールドーブ系の電気抵抗の温度依存性の結果を示す。母体試料は、半導体的振る舞いを示しているが、どちらの系でも、欠損量が多くなると次第に抵抗の絶対値は減少し、欠損量が 30 % では、全温度領域で金属的性質を示した。電子ドーブ試料では、Mn 原子間に働くクーロン相互作用が弱められるため、伝導を担うのは Mn 3d 電子であり、この場合、Mn は 2 価的であると推測される。一方、ホールドーブ試料では、ブロッキング層から導入したホールが MnSb 層に入るため、この場合 3 価的な Mn3d 電子が伝導を担うことになるかと推察される。我々は、電子ドーブ試料(x=0.3)についてフェルミ準位近傍の電子状態と Mn の価数を明らかにするために Mn L-edge XAS と価電子帯の Mn 2p-3d 共鳴光電子分光測定を行った。



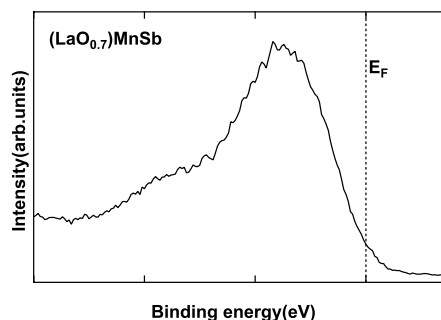
**Fig. 2.** Mn L-edge XAS spectra of (LaO)MnSb, (LaO)<sub>0.7</sub>MnSb and (LaO<sub>0.7</sub>)MnSb.

る。また、(B)と(C)構造は電子ドーブ試料の (LaO<sub>0.7</sub>)MnSb に比べて母物質である (LaO)MnSb とホールドーブ試料の (LaO)<sub>0.7</sub>MnSb ではっきりとし、さらにスペクトル強度が大きいように見える。そこで、(B)と(C)構造の強度変化が他の Mn 価数(3 価や 4 価)の存在によるものかどうか調べるために数値計算と XAS スペクトルの比較を行った。現在、数値計算から Mn の価数を見積もっている途中である。



**Fig. 1.** Temperature dependences of electrical resistivity of electron doping samples (LaO<sub>1-x</sub>)MnSb and hole doping samples (LaO)<sub>1-x</sub>MnSb.

Fig. 2 に (LaO)MnSb、(LaO)<sub>0.7</sub>MnSb と (LaO<sub>0.7</sub>)MnSb の Mn L-edge XAS スペクトルの結果を示している。Fig.2 では、各組成で 640.01 eV(A)にメインピーク、641.25 eV(B)と 643.59 eV(C)に小さな構造、そして 650 eV と 653 eV の高エネルギー側に構造が現れている。得られた XAS スペクトルを他のマンガン系酸化物 MnO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub> の XAS スペクトルと比較することにより、各組成における Mn の価数を推察する[1]。MnO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MnO<sub>2</sub> では、それぞれ Mn は 2 価(Mn<sup>2+</sup>)、3 価(Mn<sup>3+</sup>)、4 価(Mn<sup>4+</sup>)の状態である。3 つの他のマンガン系物質の XAS のスペクトル形状との比較から、我々の 3 つの測定試料は 2 価の状態をもつ MnO の XAS スペクトルと全体的に良く一致した。それゆえ、3 つの組成の Mn 価数は 2 価(3d<sup>5</sup>)に非常に近いと考えられ



**Fig. 3.** Mn 2p-3d resonant PES spectrum obtained with the photon energy of 640.01 eV.

Fig.3 に XAS スペクトルのメインピーク位置(A)の励起光で測定を行った Mn 2p-3d 共鳴光電子分光測定による (LaO<sub>0.7</sub>)MnSb の価電子帯スペクトルを示している。R-PES スペクトルでは 4eV にピーク構造、9 eV に小さな構造が見られる。この領域の価電子帯は共鳴特性から主に Mn 3d 状態であると考えられる。さらにフェルミ準位上にも無視できないスペクトル強度があり、Mn 3d の状態密度が存在していることが分かる。このことから (LaO<sub>0.7</sub>)MnSb はモット系絶縁体である可能性が高いと考えられる。

(LaO<sub>0.7</sub>)MnSb が電荷移動型絶縁体であれば Sb 5*p* 状態がフェルミ準位上に存在する。今後としては、この試料がモット絶縁体であることを確実なものとするために、Sb 4*d*-5*p* 共鳴光電子分光測定を行い、フェルミ準位上の Sb 5*p* 状態の存在の有無を確認する予定である。また、他の組成についても電子状態を詳細に調べる予定である。

#### 文 献

[1] Li Zeng, A. Huegel, E. Helgren, F. Hellman, C. Piamonteze, and E. Arenholz, Appl. Phys. Lett. 92, 142503 (2008).