

## ホランダイト型マンガン酸化物の電子状態 Electronic state of hollandite-type manganese oxides

横谷尚睦、村岡祐治、田嶋光俊、岡崎宏之、吉田力矢

Takayoshi Yokoya, Yuji Muraoka, Mitsutoshi Tajima,

Hiroyuki Okazaki, Rikiya Yoshida

岡山大学大学院自然科学研究科

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

ホランダイト型マンガン酸化物  $(\text{NH}_4)_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  の電子状態を、大型放射光施設 SPring-8 の BL-27SU に設置された光電子分光装置を用いて調べた。その結果、価電子帯を構成している主な軌道がマンガンの  $3d$  軌道と酸素の  $2p$  軌道であることを明らかにした。また、マンガンイオンの  $3s$  内殻準位スペクトルの解析より、試料中のマンガンイオンの価数が +3.8 であることを示した。さらに、 $\text{Mn}3s$  スペクトルの温度変化により 180 K 以下ではマンガンイオンが価数分離を起こしている事を示唆する結果を得た。

Electronic structure of the hollandite-type manganese oxides  $(\text{NH}_4)_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  was investigated by means of photoemission spectroscopy measurements at BL-27SU in SPring-8. It is found that the valence band of the material is composed of Mn  $3d$  and O  $2p$  orbital, and that the average oxidation state of Mn ion is estimated to be +3.8 from spectrum analysis of Mn  $3s$  core level. It is also found from the temperature dependence of Mn  $3s$  spectrum that a charge separation of Mn ion occurs below 180 K.

キーワード：ホランダイト型マンガン酸化物、光電子分光測定、価電子帯

背景と研究目的： ホランダイト型マンガン酸化物  $\text{A}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  ( $\text{A}=\text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ ) は、 $\text{MnO}_6$  八面体が稜を共有して  $c$  軸方向にジグザグチェーンをなして伸びており、それらの 4 つが頂点を共有して  $c$  軸方向にナノサイズの一次的なトンネルを形成した結晶構造を持つ (図 1)。A イオンはトンネル内に入り、結晶

構造を安定化している。この物質群では、一次元ナノサイズのトンネルを活用した機能性の発現に期待がもたれており、ガス吸着による伝導性の変化を利用したガスセンサーへの応用が検討されている。一方で、結晶構造の低次元性に起因すると考えられる伝導特性および磁気特性の異常が報告されている<sup>1,2)</sup>。特に、トンネル方向への一次的な電気伝導性や磁氣的フラストレーションの存在に関する報告は物性物理の観点から興味深い。このような新奇な物性の発現にはマンガンイオンの混合価数状態が大きく関与しており、特性の起源を理解するためにはこの物質群の基底状態における電子状態を知ることが必要不可欠である。しかしながら、これまでにホランダイト型マンガン酸化物の電子状態に関する研究はほとんどなされていなかった。そこで本研究課題では、 $(\text{NH}_4)_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  に着目し、その電子構造およびマンガンイオンの電子状態を明らかにすることを目的とした。

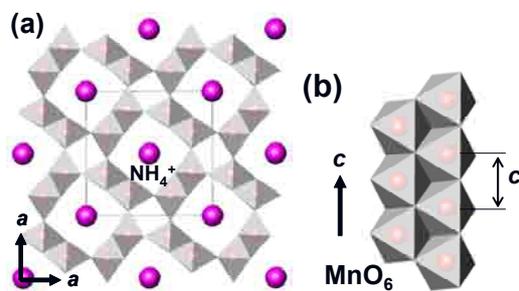


Fig. 1. (a) The crystal structure of  $(\text{NH}_4)_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  with tetragonal unit cell of  $a = 9.85 \text{ \AA}$  and  $c = 2.85 \text{ \AA}$ . (b) The linkage of the double chains viewed perpendicular to the  $c$ -axis.

実験： 実験は BL27 に設置されている光電子分光装置を用いて行った。測定に用いた光のエネルギーは 2000 eV、装置のエネルギー分解能は 270mV である。

結果と考察： 図 2 に室温における試料の価電子帯スペクトルを示す。このスペクトルは、ペロブスカイト型マンガン酸化物のそれによく似ており、価電子帯がマンガン 3d 軌道由来の  $t_{2g}$  と  $e_g$  軌道、および酸素の 2p 軌道から構成されていることが分かった。また、フェルミ準位に状態密度が観測されることから

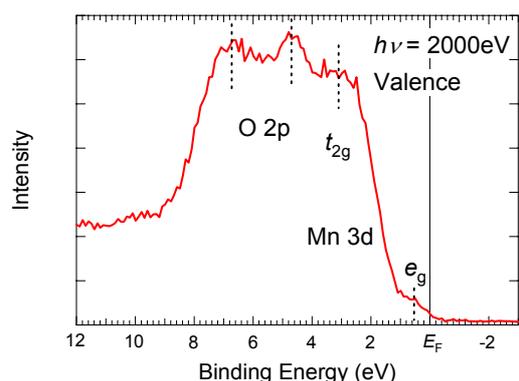


Fig. 2. Valence-band spectrum of  $(\text{NH}_4)_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ . The valence band is composed of Mn3d and O2p orbital.

この物質は伝導を示すことが予想される。一方、マンガン 3s 内殻準位のスペクトル測定を行うと、3s-3d 交換分裂に由来する 2 本のスペクトルが観測された。このスペクトル間隔からマンガンイオンの価数を推測することができ、本試料の場合、マンガンイオンはおおよそ +3.8 価であることが分かった。この値は、熱重量分析より求めた試料の化学組成 ( $x=1$ ) 中のマンガン価数の値とよく一致している。マンガン 3s スペクトルの温度変化を図 3 に示す。温度の低下により交換分裂由来のスペクトルに変化が見られた。特筆すべきは 180K 以下で新たなスペクトルが少なくとも 2 つ現れることである (図中破線)。この温度以下ではマンガンの電子状態に少なくとも 2 種類あることを意味している。言い換えると、それまで平均的に +3.8 であったマンガンイオンの価数が、180K 以下では 2 種類以上の価数に分離していることを示している。マンガンイオンの価数分離が光電子分光測定でこれほど明瞭に観測出来た例は、マンガン酸化物では初めての例であり大変興味深い。

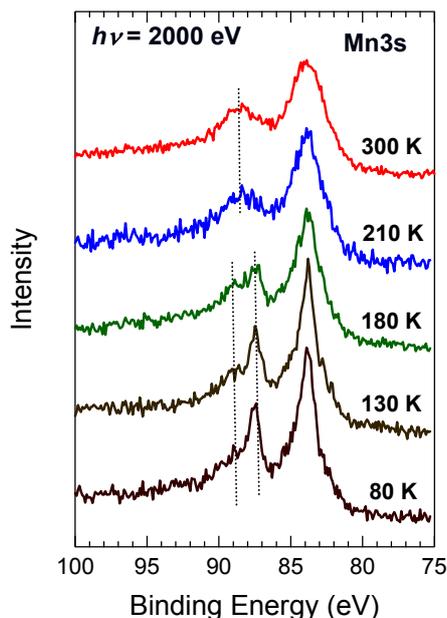


Fig. 3. Mn 3s photoemission spectra at various temperatures.

まとめと今後の課題： ホランダイト型マンガン酸化物  $(\text{NH}_4)_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  の電子状態を光電子分光測定により調べた。筆者の知る限り、ホランダイト型マンガン酸化物に関して電子状態を観測した初めての例である。また、マンガンの価数分離を観測した結果は、この物質の物理的理解を大きく進めるであろう。今後解析を進めることにより、電子状態の立場からこの物質の物性を理解できれば、物性の制御および新機能の発現に対して指針を示すことが出来るだろう。適当なイオン種、イオン量のインターカレーションより格子の大きさやキャリア数を調整すれば、ペロブスカイト型マンガン酸化物で見られたような、マンガン混合価数に起因する興味深い特性や機能、例えば、巨大磁気抵抗効果などが現れるかもしれない。本研究結果は、ホランダイト型マンガン酸化物を対象にナノサイズトンネル空間を利用した機能性材料の探索および開発研究に先鞭をつける役割を担ったと位置づけられる。

#### 参考文献

- 1) H. Sato, T. Enoki, J. Yamaura, N. Yamamoto, Phys. Rev. B **59**, (1999) 12836.
- 2) S. Ishiwata, J. W. G. Bos, Q. Huang and R. J. Cava, J. Phys.: Condens. Matter **18**, (2006) 3745.