

ルチル型二酸化マンガンにおける水素の局所電子状態 II

Local electronic states of hydrogen in the rutile-type MnO_2 II

KEK 物構研¹, 総研大², TRIUMF³, 佐賀大院工⁴, 中大理工⁵

○岡部 博孝¹, 門野 良典^{1,2}, 平石 雅俊¹, 幸田 章宏^{1,2}, 竹下 聡史^{1,2},

小嶋 健児³, 山内一宏⁴, 佐藤 博彦⁵

KEK-IMSS¹, SOKENDAI², TRIUMF³, Saga Univ.⁴, Chuo Univ.⁵

○H. Okabe¹, R. Kadono^{1,2}, M. Hiraishi¹, A. Koda^{1,2}, S. Takeshtia^{1,2},

K. M. Kojima³, I. Yamauchi⁴, and H. Sato⁵

E-mail: hirotaka.okabe@kek.jp

ルチル型酸化物は MO_2 の組成で表される半導体であり, TiO_2 (光触媒), SnO_2 (透明導電材料, 水素ガスセンサ), VO_2 (Mott FET) など利用, もしくは利用が期待されている物質群である. ルチル構造はトンネル状で水素を取り込みやすく, プロトン (H^+), 中性水素原子 (H^0), ヒドリド (H^-) と様々な電子状態 (価数) を示すことから, 水素が電気伝導特性等の物性に影響を及ぼすことが予想されている. 我々はルチル型酸化物の一つ, 二酸化マンガン ($\beta\text{-MnO}_2$) を対象として, ルチル構造中の水素の局所電子状態と, 物性 (磁性) の変化について研究を行った. $\beta\text{-MnO}_2$ は数ある MnO_2 多形体の中で最もシンプルな構造であり, 低温 ($< 100 \text{ K}$) で Mn スピンによる長距離磁気秩序を示す[1,2]. したがって水素の軽い同位体とみなせるミュオンによる高感度磁気測定法 (ミュオンスピン回転緩和法, μSR) を用いることで, $\beta\text{-MnO}_2$ 中の位置や電子状態を原子レベルで調べることが可能である.

Fig. 1 は, (a) $\beta\text{-MnO}_2$ の結晶構造と予想水素位置, (b) μSR で測定した局所磁場分布 (横磁場 6 T 印加時), および(c)~(e) 各位置での局所磁場分布の計算値を示している. 120 K 以上で実験結果を最も良く再現する水素位置は, (c)トンネル内, 続いて(d)マンガン欠陥位置であり, 水素はプロトンの状態をとっていると予想される. 一方, (e)酸素欠陥位置で期待される非対称的な分布は観測されなかったことから, $\beta\text{-MnO}_2$ 中にヒドリド的な水素は確認できない.

発表では転移温度以下の測定結果についても紹介し, 水素の電子状態と, 水素から見た $\beta\text{-MnO}_2$ の磁性について議論する.

[1] H. Sato *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 70, 37 (2001).

[2] M. Reguluski *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 3444 (2004).

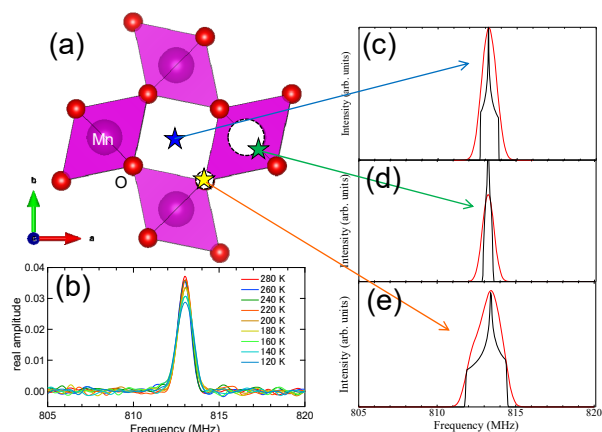


Fig. 1. (a) possible hydrogen positions in $\beta\text{-MnO}_2$. (b) local field distribution (experimental). (c)~(e) local field distribution (calculation).