

辻本 吉廣

京都大学大学院 理学研究科 博士課程 3 回生

課題番号：2007B1656

BL: BL02B2

量子化された磁化プラトーンをもつフラストレート系
(CuBr) $A_2B_3O_{10}$ の精密構造解析

背景：スピントラストレーションの研究は数十年以上も前から行なわれてきたが、研究対象となる物質の大半が三角格子、カゴメ格子、パイロクロア格子といった、三角形を基調とした系に限られていた。その理由としては、フラストレーションの起源を考える上で、最近接の磁氣的相互作用しか考える必要が無い点が多い。逆に、次近接以上の相互作用が絡んだフラストレーション系の研究例は非常に少ない。二十年前に、二次元正方格子の CuO_2 面をもつ銅酸化物における高温超伝導機構の新しい提案の中で P. W. Anderson は RVB 状態の重要性を説きことから $S = 1/2$ フラストレート正方格子モデルが非常に注目されたが、その候補物質はわずか数例しか報告されていない。物性物理研究に用いられる無機物質の殆ど全ては高温固相反応法によって合成されているが、この手法では自分が望む構造を持つ物質を設計するのは難しく発展性が乏しい。

申請者の研究室グループでは低温合成法を低次元磁性体の物質開発に世界で初めて採用し画期的な成果を挙げている。例えば、 $n = 2$ 型非磁性層状ペロフスカイト $RbLaNb_2O_7$ を母体とした $CuCl_2$ とのイオン交換法により得た $S = 1/2$ 正方格子物質 $(CuCl)LaNb_2O_7$ では絶対零度でも磁気秩序をもたないこと、 $CuBr_2$ より得た $(CuBr)LaNb_2O_7$ では幾何学的フラストレーションの影響でストライプ型磁気秩序をとることを明らかにした。さらには、 $FeCl_2$ より得られた $(FeCl)LaNb_2O_7$ において放射光 X 線回折(BL02B2)により $2a \times 2a \times c$ の超格子構造を観測した。

申請者は、従来の $n=2$ 型の研究をさらに発展させるため、新たに $n = 3$ の一

連の反応を試みた。ここで特筆すべきことは $n = 3$ 型では磁性層間の距離が約 16\AA と $n=2$ 型と比べ 2 次元性が遙かに良いことである。様々な母体を用いることによって一連の $(\text{CuBr})A_2B_3O_{10}$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}; B = \text{Nb, Ta}$) の合成に成功し、さらに $(A, B) = (\text{Sr, Nb}), (\text{Pb, Nb}), (\text{Ba, Ta})$ に対して低温磁化測定を行なったところ、飽和磁化の $1/3$ にプラトーを観測した。興味深いことに、プラトーの有無やプラトーの幅を A, B サイトを変えることによってコントロールできることもわかった。通常、 $1/3$ 磁化プラトーは三角格子系に現れる現象であるが、本系のような正方格子で現れるのは非常に面白い。 $n = 3$ 型における良い二次元性により高められた量子効果がこのような新奇現象をもたらしていると予想されるが、 $1/3$ プラトーの起源は未だに不明である。

目的：本研究の目的は、 $1/3$ 磁化プラトーを示す $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $(\text{CuBr})\text{Pb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $(\text{CuBr})\text{Ba}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$, $1/3$ 磁化プラトーを示さない $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ において粉末 X 線回折測定を行ない、構造と上述した新奇な物性との関係を明らかにするところにある。

実験：4 種類の粉末試料、 $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $(\text{CuBr})\text{Pb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $(\text{CuBr})\text{Ba}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$, $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ を内径 0.1mm のガラスキャピラリーに封入し、BL02B2 に設置されたデバイシェラーを用いて回折パターンを得た。

結果及び考察： $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $(\text{CuBr})\text{Pb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $(\text{CuBr})\text{Ba}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$, $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ 4 つ全ての回折パターンは既知物質である $(\text{CuCl})\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($P4/mmm$) のそれと非常によく似ていたことから、 $(\text{CuCl})\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の構造を初期構造として Rietveld 解析を行ない、構造パラメータの精密化を行なった。一方、 $(\text{CuBr})\text{Ba}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ に関しては、恐らく不純物由来であろうと考えられるピークが多数観測されたので構造解析に堪えうるデータを得ることができなかった。図 1 に Rietveld 解析パターンを示す。表 1 に各物質の結晶学的パラメータを示す。各物質の信頼度因子 (R_{wp} , S) の値は高く、 $P4/mmm$ でこれらの構造を

記述するのは適当ではないことがわかった。その原因としては2つ考えられる。まず一つめであるが、表1を見てみるとどの物質も共通してBrの等方性原子変位パラメータ U_{iso} の値が桁違いに大きいことに気付く。 $n = 2$ の $(CuCl)LaNb_2O_7$ の場合、TEM で $2a \times 2a \times c$ の長周期構造が観測されていて、NQRの結果も併せてClがランダムに動いているのではなくある秩序を持って変位していることが見出されている。磁化プラトーという現象は幾何構造と密接な関係があることから、本家院おBrもランダムに変位しているのではなく、秩序変位していることが予想される。そして二つめは、 $Nb(Ta)O_6$ 八面体の Tilting が挙げられる。申請者が扱っている Dion-Jacobson 型の層状化合物に関する構造研究において、 $Nb(Ta)O_6$ の tilting を考慮された例は殆どない。現在、 $CsCa_2Nb_3O_{10}$ という物質が $2a \times 2b \times 2c$ の斜方晶構造をとることが知られているが、本研究で得られた構造パターンとはそのまま対応しない。現在の粉末から得られた回折パターンだけでは tilting を考慮して構造を決定するのは難しい。

以上のBrの変位にしる、八面体の Tilting にしる、X線回折パターンに超格子ピークが観測されるはずである。実際に得られた回折パターンを観察してみると、強度がかなり小さいピークが複数見つかっている。特に $(CuBr)Ca_2Ta_3O_{10}$ には多数小さいピークが見られる。この物質は1/3磁化プラトーを示さないが、プラトーの有無に関わる情報を有している可能性が高い。超格子ピークをもつ類似の系として $(FeCl)LaNb_2O_7$ が見つかっているが、本系ではそれに直接対応するピークは観測されていない。ごく最近、 $(CuCl)Ca_2Nb_3O_{10}$ の単結晶を得ることに成功した。その単結晶構造解析から知見が得られれば、その構造を基に本系の構造をより精密化できると考えており、現在検討中である。

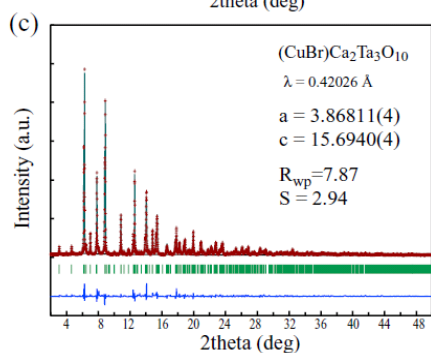
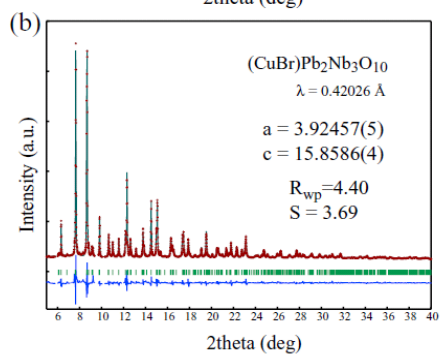
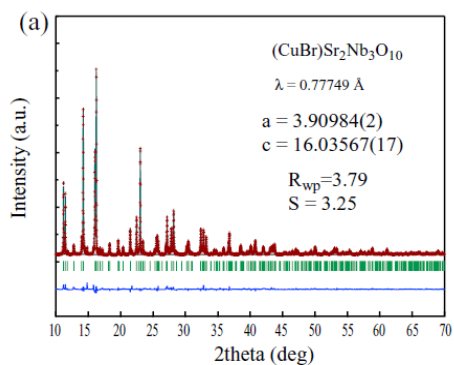


表1. (CuBr)A₂B₃O₁₀ (A = Ca, Sr, Pb; B = Nb, Ta)
 の結晶学的パラメータ

atom	site	x	y	z	100U _{iso} (Å ²)
Cu	1b	0	0	0.5	1.56(8)
Br	1d	0.5	0.5	0.5	6.44(13)
Sr	2h	0.5	0.5	0.13957(12)	1.110(4)
Nb1	1a	0	0	0	0.030(19)
Nb2	2g	0	0	0.27277(9)	0.030
O1	2f	0	0.5	0	1.4(1)
O2	2g	0	0	0.1168(5)	1.4
O3	4i	0	0.5	0.2444(3)	1.4
O4	2g	0	0	0.3726(6)	1.4
Cu	1b	0	0	0.5	1.24(18)
Br	1d	0.5	0.5	0.5	5.8(2)
Pb	2h	0.5	0.5	0.14114(12)	0.12(6)
Nb1	1a	0	0	0	0.7(6)
Nb2	2g	0	0	0.27415(19)	0.7
O1	2f	0	0.5	0	0.6(2)
O2	2g	0	0	0.1162(11)	0.6
O3	4i	0	0.5	0.2518(8)	0.6
O4	2g	0	0	0.3697(13)	0.6
Cu	1b	0	0	0.5	1.63(16)
Br	1d	0.5	0.5	0.5	10.4(4)
Ca	2h	0.5	0.5	0.1435(3)	0.096(11)
Ta1	1a	0	0	0	0.7(3)
Ta2	2g	0	0	0.27415(19)	0.48(2)
O1	2f	0	0.5	0	0.44(2)
O2	2g	0	0	0.1218(12)	0.44
O3	4i	0	0.5	0.2441(10)	0.44
O4	2g	0	0	0.3635(14)	0.44

Fig.1 (CuBr)A₂B₃O₁₀ (A=Ca,Sr,Pb; B=Nb,Ta)
 のシンクロトン粉末X線リートベルト解析
 パターン.