

Nb 系酸化物の非磁性の謎にせまる

Investigation of non magnetic state in pyrochlore niobates

花咲 徳亮¹⁾ 野上 由夫¹⁾ 米田 安宏²⁾ 吉井 賢資²⁾ 松村 大樹²⁾

Noriaki HANASAKI Yoshio NOGAMI Yasuhiro YONEDA Kenji YOSHII Daijyu MATSUMURA

¹⁾岡山大学 ²⁾原子力機構

(概要)

近年、フラストレーションに起因した魅力的な物性が見出されている。電荷フラストレーションに関しては層状酸化物 LuFe_2O_4 の電子強誘電性の研究が知られているが、申請者は 3 次元系における電荷フラストレーション効果を探索している。パイロクロア型酸化物ではスピンアイス状態等の興味深い現象が見出されているが、もし遷移金属の価数が半整数である場合には、スピン状態を電荷状態に対応させた“電荷アイス状態”も期待される。また、局所的電荷秩序と格子の結合により特異な誘電性も期待される。申請者は、遷移金属の価数が半整数であるパイロクロア型ニオブ酸化物を合成し、“非磁性的な状態”が存在することが明らかにしており、特異な電荷状態の存在が期待される。本課題は、放射光を用いてニオブ近傍の局所構造および価数状態を精査することにより、電子状態を解明するものである。

キーワード : パイロクロア格子、電荷アイス状態、非磁性状態、ニオブの価数、EXAFS

1. 目的

本課題では、放射光 X 線を用いてニオブの K 吸収端近傍における X 線吸収スペクトルの測定および、EXAFS 領域のスペクトルの測定を行ない、パイロクロア型ニオブ酸化物におけるニオブ近傍の局所構造および価数状態を明らかにする。そして、得られた知見を基に特異な誘電性や非磁性状態の微視的機構にせまる事を目的としている。

2. 方法

Spring-8 (BL14B1)において、18keV 近傍の X 線を試料に照射した。試料を透過する前の X 線強度と、透過した後の X 線強度をイオンチャンバーによって検出し、吸収率を求めた (図 1)。測定に用いた試料は、パイロクロア型酸化物 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ である。試料は一旦粉碎した後、ディスク状に加圧整形したものを用いた。また、ディスクの厚さを確保するため、適宜 BN を混合した。モノクロメータ結晶を調節することにより、18.3keV~20.2keV の範囲で X 線エネルギーを変化させて、吸収率のエネルギー依存性を測定した。さらにクライオスタットおよび電気炉を用いて、温度を 15K~450K の範囲で調節して、X 線吸収スペクトルの温度依存性を精査した。Nb の K 吸収端近傍の X 線吸収スペクトルを測定し、K 吸収端のエネルギー値から、Nb の価数の評価を行ったが、その際の標準試料として、4 価の $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と NbO_2 , 5 価の $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と Nb_2O_5 を用いた。全試料とも熱天秤測定によって酸素量をあらかじめ確認している。また、得られた EXAFS 領域の X 線吸収スペクトルをフーリエ変換する事により、Nb 周囲の動径構造関数を導出した。本研究においては、実験および解析において、松村大樹博士の全面的な協力を得て進められた。

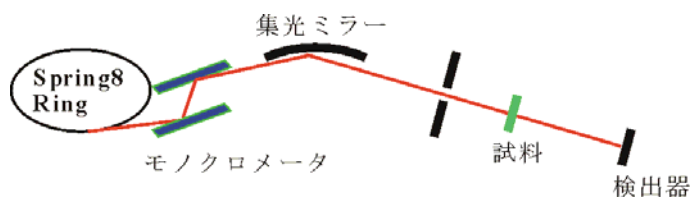


図 1. 実験配置の概念図

3. 研究成果

Nb の K 吸収端近傍における X 線吸収スペクトル (図 2) を測定する事により、Nb の価数を精査した。その結果、 $\text{NdCaNb}_2\text{O}_7$ と YCaNb_2O_7 の価数は +4.5 付近である事が分かり、試料作成時の仕込み比どおりの Nb 価数になっている事が確かめられた。さらに、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ では、Ga (Nd) の比率を増やすことで、Nb の価数が単調に増加 (減少) することも明らかになり、仕込み比による価数制御の有効性が分かった。

次に 19.1keV~20.2keV の領域で EXAFS 領域のスペクトルを測定し、フーリエ変換からの EXAFS の動径構造関数 (図 3) を求めた。動径構造関数において Nb サイトから見た最近接の酸素原子のピーク、そして次近接の Nb 原子および Nd, Ca 原子の成分を見出した。酸素原子のピークに関しては、標準的な物質である $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ に比べて、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ では、ピーク強度が半減している事が明らかになった。本来、パイロクロア型酸化物では、Nb 原子から見た周囲の酸素原子の相対的位置は等価あるが、上記の結果は酸素原子が等価ではなくなっていることを示唆している。さらに、ニオブ原子からみて次近接の原子にあたるニオブ原子や希土類原子・カルシウム原子を反映したピークの急激な減少も、ニオブ原子の対称中心からずれを示唆している。この結果は、プリンストン大の研究グループの中性子回折の結果とも整合するものである [1]。

デバイワラー因子のニオブ価数依存性に関しては、デバイワラー因子が +4 および +5 に比べて、+4.5 付近において大きくなっている事が分かった。また、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ と YCaNb_2O_7 の間ではデバイワラー因子に大きな違いは見られなかった。8 配位下の Nd と Ca のイオン半径は 0.01 Å しか違わないが、Y と Ca では、0.1 Å と大きな違いがある。この事実を考慮すると、Nb 原子の対称中心からのずれは、単に Nd, Ca, Y のイオン半径の違いによる乱れによるものではない事が分かる。ニオブの原子変位の原因として電子的機構も考慮していく必要がある。

また温度変化に関しては、最近接の酸素原子について、 $\text{NdCaNb}_2\text{O}_7$ と YCaNb_2O_7 とともに温度上昇によってデバイワラー因子の単調な増加が見られたが、特に顕著に変化した温度領域はなかった。

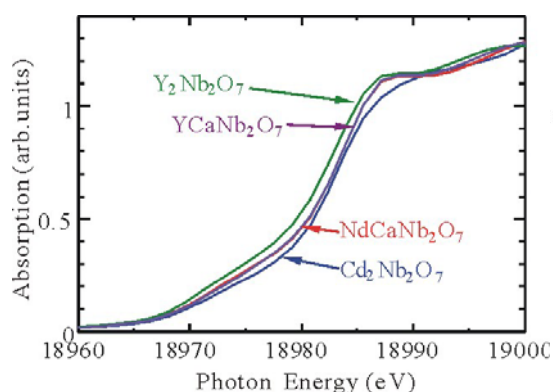


図 2. $R_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の X 線吸収スペクトル

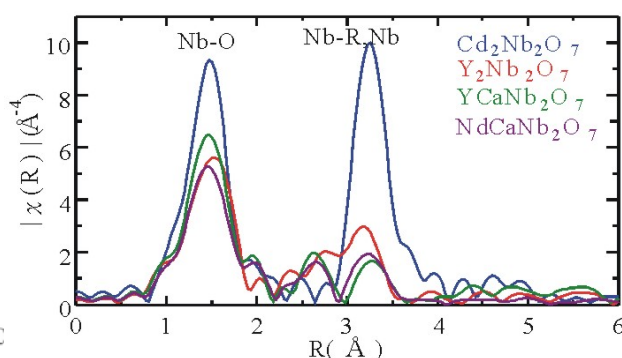


図 3. EXAFS の動径構造関数

4. 結論・考察

本実験によって、パイロクロア型ニオブ酸化物の電子状態に関する重要な結果が得られた。まず吸収端の近傍の測定から、ニオブの価数は当初の目論見どおりである事が確認された。さらに EXAFS の動径構造関数から、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ と $\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ においてニオブの原子位置が、酸素 6 配位の中心からずれている事を分かった。これらの一連の物質において強誘電性が観測されるが、この強誘電性がニオブの原子変位に起因するものである可能性が高い。ニオブの原子変位の駆動機構が何であるか、電子状態 (電荷状態、非磁性状態) とどのように相関するのかは重要であり、今後ぜひ中性子回折等の実験により、ニオブの局所的電荷状態 (秩序) を明らかにしていきたい。

5. 引用 (参照) 文献等

- [1] T. M. McQueen, D. V. West, B. West, B. Muegge, Q. Huang, K. Noble, H. W. Zandbergen, and R. J. Cava, J. Phys. Condens. Matter, **20**, 235210 (2008).