

遷移金属—テルル複合酸化物の磁気構造

Magnetic structure of transition-metal tellurium oxides

土井 貴弘¹⁾、鈴木 遼¹⁾、日夏 幸雄¹⁾、樹神 克明²⁾、井川 直樹²⁾

Yoshihiro DOI, Ryo SUZUKI, Yukio HINATSU, Katsuaki KODAMA, and Naoki KODAMA

¹⁾北海道大学大学院理学研究院

²⁾日本原子力研究開発機構

(概要)

特異な構造的特徴を持つ2つの遷移金属—テルル複合酸化物の磁気的性質を明らかにするために、その磁気構造決定のための実験を行った。対象とする化合物 Mn_3TeO_6 は Mn^{2+} イオンの三角形から成る3次元ネットワークを持つ化合物で、低温で反強磁性的な磁気異常を示す。中性子回折実験の結果、その結晶構造をより精密に決定することに成功し、磁気転移温度以下で、幾何学的な磁気フラストレーションによると考えられる複雑な磁気構造を示差する結果が得られた。一方、 Ni^{2+} イオンが一次元的に配列した六方晶酸化物 $\text{PbMn}_2\text{Ni}_6\text{Te}_3\text{O}_{18}$ に対する実験からは、磁気転移温度以下で、鎖内での反強磁性的なNiスピン配列に加えて、鎖を取り囲む位置にある Mn^{2+} イオンも協同的に反強磁性磁気秩序を引き起こしていることが明らかとなった。

キーワード：複合酸化物、磁気構造、反強磁性、低次元系、磁気フラストレーション

1. 目的

遷移金属とテルルを含む複合酸化物は、その組成や金属イオンの酸化状態によって多様な構造をとり、Mイオンが二次元正方格子の配列をとる低次元磁性体 MTeMoO_6 [1]や三次元的なCuリング構造をとるフラストレート系の Cu_3TeO_6 [2]など、その特異な構造を反映した異常な物性を示すことから注目を集めている。

本課題では、2つの遷移金属—テルル複合酸化物 Mn_3TeO_6 と $\text{PbMn}_2\text{Ni}_6\text{Te}_3\text{O}_{18}$ の磁気構造決定を目的とした実験を行った。それらの結晶構造をそれぞれ図1、2に示す。前者はMnイオンが三角形配列を含んだ3次元ネットワーク[3]を形成するため磁気フラストレーション系として、後者はNiが一次元ジグザグ鎖として配列する[4]という特徴的な構造を持ち低次元磁性系としての異常な磁気物性を示すことが期待されるが、これらの化合物の物性は全く知られていなかった。最近、我々はこれらの化合物の磁気測定を行い、それぞれが低温で磁気転移を起こすことを明らかにした[5]。これらの磁気転移は磁性イオン配列の特徴を強く反映していると考えられ、磁気構造の決定により、その磁性を理解するための重要な知見を得ることが期待される。

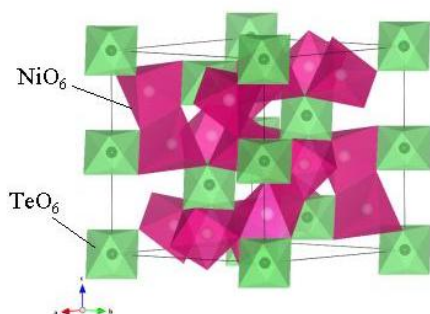


図1 Mn_3TeO_6 の結晶構造

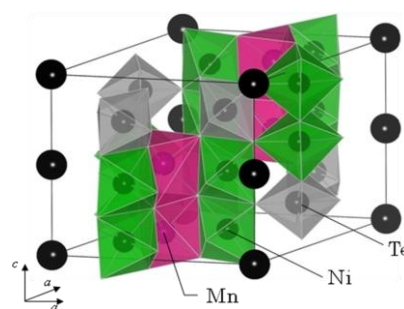


図2 $\text{PbMn}_2\text{Ni}_6\text{Te}_3\text{O}_{18}$ の結晶構造

2. 方法

固相反応法によって合成した多結晶試料（約 10 g）を用いて、日本原子力研究開発機構 JRR-3M に設置されている高分解能粉末中性子回折装置 HRPD により測定を行った。用いた中性子の波長は 1.82371 Å、測定温度は室温に加え、クライオスタットを用いて 10–150 K で測定を行った。得られた測定データは、RIETAN-FP[6]を用いて Rietveld 法による結晶・磁気構造解析を行った。

3. 研究成果

2つの遷移金属-テルル複合酸化物について、室温とそれぞれの磁気転移温度の前後での中性子回折測定を行い、目的のプロファイルを得ることができた。例として 50 K における Mn_3TeO_6 のプロファイルを図 3 に示す。10 K で測定した Mn_3TeO_6 のデータを除き、すべてのデータの解析に成功し、結晶構造・磁気構造に関する知見を得た。

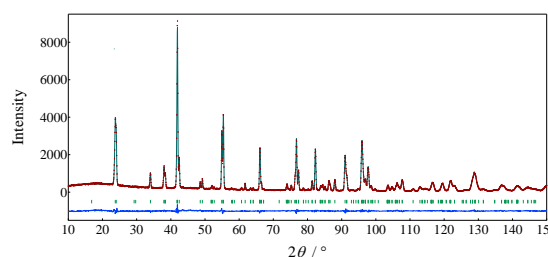


図 3 Mn_3TeO_6 の中性子回折プロファイル (50 K)

4. 結論・考察

Mn_3TeO_6 の結晶構造は菱面体構造（空間群 $R\bar{3}$ ）のモデルによって解析することができ、室温から 10 K まで構造相転移を起こさず、その構造を維持していることがわかった。この構造において Mn イオンは単一の結晶学的サイト（18f）を占有し、結晶構造の対称性を反映して Mn の三角形から成る配列を有する。この化合物では磁化率・比熱の異常が 23.5 K で観測され、 Mn^{2+} イオンの反強磁性磁気秩序を起こしていると考えられる。10 K での中性子回折データからも、長距離磁気秩序に由来する磁気反射が多数観測され、その結果を裏付けている。しかし、Mn イオンが単一のサイトを占有しているにもかかわらずその反射は非常に複雑で、単純な伝搬ベクトルでは説明できず、インコメンシュレートな磁気構造の可能性がある。この複雑さは構造に由来する磁気フラストレーションの関与によると考えられる。

一方、 $\text{PbMn}_2\text{Ni}_6\text{Te}_3\text{O}_{18}$ に対しては、その結晶構造と磁気構造の決定に成功した。この化合物の結晶構造は空間群 $P6_3/m$ の六方晶構造で、 NiO_6 と TeO_6 八面体の稜共有から成る梯子状の配列を有し、その中で磁性を持つ Ni^{2+} イオンがジグザグな一次元鎖を形成する。もう一つの磁性イオンである Mn^{2+} は三角プリズムサイトを占有し、二つの MnO_6 面共有によるダイマーを形成する。また、このダイマーは 3 つの Ni 一次元鎖に囲まれて配置している。10 K における中性子回折測定の結果、Ni、Mn 両イオンの磁気秩序による磁気反射が観測され、伝搬ベクトル $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ で指数づけできた。解析の結果、その磁気構造がジグザグ鎖内の隣り合う Ni イオンのスピンの反平行（秩序化モーメント $1.9 \mu_B$ ）、Mn ダイマー内の Mn スピンも反強磁性的に配列した（ $4.7 \mu_B$ ）ものであることが明らかとなった。これは比熱測定等の結果と合わせて考えると、強い Ni-Ni、Mn-Mn 間相互作用に加えて、Ni-Mn 相互作用により両者が協同的に磁気秩序を引き起こしたものとして理解できる。

5. 引用(参照)文献等

- [1] Y. Doi, R. Suzuki, Y. Hinatsu, and K. Ohoyama, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** 046006-1-6 (2009); Y. Doi, R. Suzuki, Y. Hinatsu, and K. Ohoyama, *J. Solid State Chem.*, **182**, 3232-3237 (2009).
- [2] M. Herak, H. Berger, M. Prester, M. Miljak, I. Zivkovic, O. Milat, D. Drobac, S. Popovic, and O. Zaharko, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 7667-7679 (2005).
- [3] M. Weil, *Acta Cryst.*, **E62** i244-i245 (2006).
- [4] B. Wedel, K. Sugiyama, K. Hiraga, and K. Igaki, *Mater. Res. Bull.*, **34**, 2193-2199 (1999).
- [5] 鈴木遼、土井貴弘、日夏幸雄、第 48 回セラミックス基礎科学討論会（2010 年 1 月 沖縄）
- [6] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007).