

パイロクロア型ニオブ酸化物における共鳴軟 X 線回折 Resonant Soft X-ray Diffraction in Pyrochlore Niobates

鳥越 秀平¹, 花咲 徳亮^{2*}, 野上 由夫¹, 村川 寛², 山崎 裕一³, 中尾 裕則³, 村上 洋一³

¹岡山大学大学院自然科学研究科, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1

²大阪大学大学院理学研究科, 〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1

³放射光科学研究施設/物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Shuhei Torigoe¹, Noriaki Hanasaki^{2*}, Yoshio Nogami¹, Hiroshi Murakawa², Yuichi Yamasaki³,
Hironori Nakao³ and Yoichi Murakami³

¹Dep. of Phys., Okayama Univ., 3-1-1 Tsushimanaka, Kita, Okayama, 700-8530, Japan

²Dep. of Phys., Osaka Univ., 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, 560-0043, Japan

¹Photon Factory/Condensed Matter Research Center, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

パイロクロア型酸化物では、スピナイスなど幾何学的フラストレーションに起因した興味深い現象が観測される。スピナイス状態では、遷移金属の四面体頂点にあるスピンの two-in-two-out のように配列している。このスピン自由度を電荷の自由度や原子変位で置き換える事ができれば、新しい電子状態も期待される。ニオブ原子の平均価数が半整数である YCaNb_2O_7 では、粉末中性子回折から two-in-two-out のような Nb 原子の変位の可能性が示唆されている[1]。本研究では $\text{NdCaNb}_2\text{O}_7$ を研究対象とするが、大きな誘電率とデバイ的な緩和が観測されているとともに、EXAFS 実験から Nb の原子変位も示唆されている。

2 実験

BL-11B において $\text{NdCaNb}_2\text{O}_7$ の Nb L 吸収端近傍の軟 X 線を用いた吸収測定および共鳴回折の実験を行った。また高温下の回折測定は、BL-4C と物構研内のオフラインの設備で行った。単結晶試料はフローティング・ゾーン法で作成した物を用いた。

3 結果および考察

図 1(a)にパイロクロア型ニオブ酸化物における Nb L 吸収端近傍の吸収スペクトルを示す。 $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の Nb 価数がそれぞれ 4 価と 5 価である事から、 $\text{NdCaNb}_2\text{O}_7$ の価数がおよそ 4.5 価付近であることが分かった。(200)から(310)へ掃引した際に観測した回折強度を図 1(b)の inset に示す。Nb L 吸収端から X 線エネルギーが離れている場合は、強度は小さい値に留まっているが、共鳴エネルギーに近づくと、 $K=0.6$ 付近で強度が増大している事が分かる。共鳴エネルギー近傍で現れた散漫散乱は広い波数領域に広がっており、Nb に起因する局所的秩序の形成が示唆される。また、(200)の周囲で散漫散乱が観測されるのは、Nb 四面体内の Nb が非等価にな

っている事を示しており、EXAFS 実験から明らかになった Nb 原子の変位とも一致している。

図 1(b)に(2.6 0.6 0)における共鳴 X 線回折のエネルギースペクトルを示す。2375eV 近傍の成分は、Background 領域で観測される蛍光由来のスペクトルでは説明がつかず、Nb 由来の共鳴成分が存在することが分かる。この共鳴スペクトルは、図 1(a)の

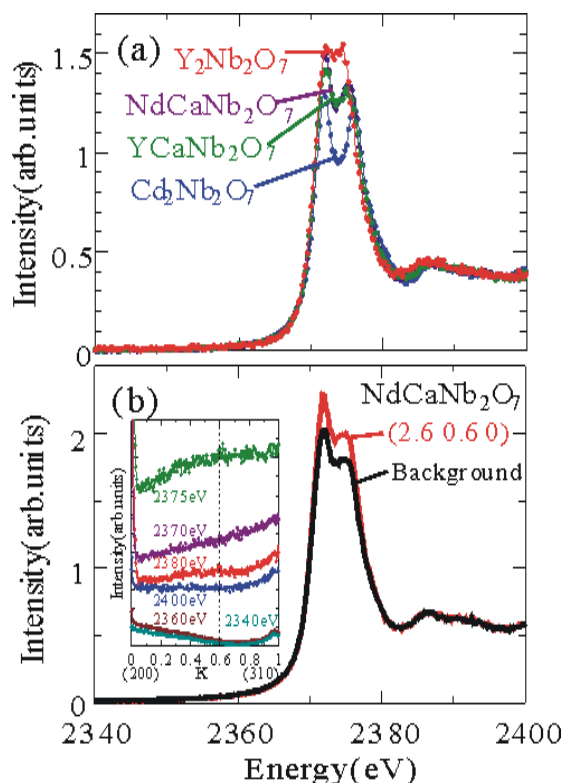


図 1:パイロクロア型ニオブ酸化物における Nb L 端の吸収スペクトル(a)、(200)周囲の X 線回折強度(b) (2.6 0.6 0)における共鳴 X 線回折のスペクトル(c)

Nb 価数の違いに由来する差スペクトルだけでは説明ができず、Nb 原子の変位などの効果も考慮する必要がある。

BL-4C およびオフラインで行った単結晶 X 線回折では、(600)の周囲でも散漫散乱が観測された。この散漫散乱も Nb 四面体の非等価性によると考えられるが、昇温とともに散漫散乱の強度は弱くなり 500°C 以上で散漫散乱が観測されなくなった。高温では Nb の局所秩序が消失している。

4 まとめ

パイロクロア型ニオブ酸化物 $\text{NdCaNb}_2\text{O}_7$ における共鳴軟 X 線回折によって、Nb の局所秩序に由来する信号を見出した。これは Nb 四面体頂点の Nb の非等価性に由来するものだが、Nb の価数差だけでは説明できず、Nb 原子の変位の効果も考慮する必要がある。また高温で局所秩序は消失する。

参考文献

- [1] T. M. McQueen *et al.*, *J.Phys.Condens.Matter* 20, 235210 (2008).
- [1] S. Torigoe *et al.*, *J.Phys.Conference Series* 320, 012078 (2011).
- [2] 鳥越秀平他, 日本物理学会 2012 年度年会 29aXY-11 (2013 年 3 月).

* hanasaki@phys.sci.osaka-u.ac.jp