

高分解能粉末 X 線回折による相転移に伴う微少な格子歪みの観測

○石橋広記, 安見智紀 (大阪府立大学大学院 理学系研究科)

物性物理学において物性を理解する上で、正確な結晶構造は最も基本的な情報である。最近では、解析法や計算機の発展から、粉末回折法による結晶構造解析が非常に強力な方法となっている。また、構造相転移により低い対称へ構造変化する場合、双晶による回折点の分裂により構造解析を困難にすることがないことも粉末回折法の利点である。さらに、放射光平行ビーム光学系を用いて角度分解能を向上させることにより、実験室系では困難な構造相転移に伴う非常に小さな格子歪みも正確に知ることができる。今回、このような利点を生かした実験結果を、スピネル型構造をもつ酸化物 NiCr_2O_4 を例に挙げて紹介する。正スピネル型構造をもつ NiCr_2O_4 は、約 70 K 以下でフェリ磁性を示すことが知られているが、最近フェリ磁性相において特異な磁気構造をもつことが報告された。この磁気構造の起源を明らかにするために、低温における詳細な結晶構造を調べた。

実験はビームライン BL-3A の高分解能回折装置を用い、回折ピークの温度変化と 15 K, 100 K における whole pattern の測定を行った。なお、角度分解能をさらに向上させるために、回折ビーム側に Si(111)単結晶アナライザを用いた。

図 1(a)にBL-3Aで得られた NiCr_2O_4 の 400 反射の回折プロファイルを示す。100 Kにおいて、400 反射が 2 本に分裂していること、および 004 と 400 反射の強度比から、 c 軸が伸びた正方晶であることがわかる。これは、四面体配位位置を占める Ni^{2+} のJahn-Teller効果によるものである。ところが、約 50 K 辺りから 400 反射に明らかな半値幅の増加が見られ、測定最低温の 12 K において明らかに 2 本に分裂していることから、正方晶よりも対称性が低下していることがわかる。15 K の whole pattern よりリートベルト解析を行ったところ、空間群が $Fddd$ である斜方晶の結晶構造であることが明らかとなった (表 1)。この斜方晶の相における格子定数 a と b の比は、 $1-b/a = 0.15\%$ と非常に小さく、高分解能放射光粉末回折の分解能の高さが伺える。なお、参考のために、図 1(b)に実験室系で得られた回折プロファイルを示すが、この結果から斜方晶への歪みは観測するのはほとんど不可能であることがわかる。また、400 反射の半値幅の解析から、フェリ磁性へと転移すると同時に斜方晶へと格子が歪むことがわかった。これは、 NiCr_2O_4 の特異な磁気構造は、磁気と格子が強い相関をもつことによるものを示唆する結果である。

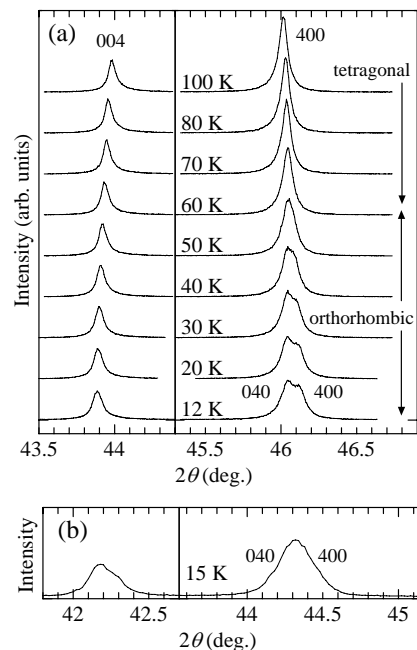


図 1. (a) BL-3A で得られた NiCr_2O_4 の 400 反射粉末回折プロファイルの温度変化 ($\lambda = 1.60 \text{ \AA}$)
(b) 実験室系で得られた 15 K の回折プロファイル ($\text{CuK}\alpha$ 線)

表 1. 15 K における NiCr_2O_4 の構造解析の結果 ($\lambda = 0.90 \text{ \AA}$, 2θ 範囲 $10\text{-}76^\circ$ のデータを使用)

空間群 $Fddd$ (Origin choice 2)						
$a = 8.17105(6) \text{ \AA}$, $b = 8.18338(6) \text{ \AA}$, $c = 8.56229(5) \text{ \AA}$						
$R_{\text{wp}} = 9.83\%$, $R_{\text{B}} = 2.58\%$, $S = 1.21$						
atom	site	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$	
Ni	$8a$	1/8	1/8	1/8	0.017	
Cr	$16d$	1/2	1/2	1/2	0.055	
O	$32e$	0.2578(5)	0.2556(5)	0.2669(3)	0.015	