

放射光を用いた単結晶構造解析による低温での電荷秩序転移の観測

澤 博

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

Study of Charge-ordering Transition at Low-temperature by Synchrotron Radiation

Hiroshi SAWA

Photon Factory, Institute of Materials Structure Science

1. はじめに

固体物性の分野で近年精力的に研究が進められている強相関電子系の物質群が、実は大変古くから知られている物質であるということは珍しくない。最近話題になっている殆どの遷移金属酸化物は発見された当初その系のもっとも興味深い物性が見過ごされていたと言っても過言ではなからう。これには様々な要因が挙げられるが、現在のように化学と物性物理の掛け橋があまりうまくいっておらず、物質の合成・同定と同時に肝心の物性測定がなされていないケースも多い。話題の超伝導体 MgB_2 [1]の例はあまりにも有名である。一方で、最近では測定技術が格段に向上し、物性測定が様々な複合条件下で可能になってきて、興味深い物性の発現機構が短期間のうちに明らかになることはもはや常識となりつつある。ここで問題なのは、物性の最も基本的な情報である結晶構造解析については、実は世の中の動向に十分対応していないということである。構造相転移を結晶構造の観点から精密に議論できるような報告がなされているのは、誘電体分野を除くと極めて数が少ない。我々は極限条件下での相転移に伴う構造変化について、放射光を用いて比較的簡便に解析できるような装置開発を行っている。ここでは、電荷とスピンの自由度を持つ系の極低温での相転移を構造の観点から解き明かした結果について述べる。

2. 特異な転移を示す NaV_2O_5 の物性

本稿で取り上げる系も 1972 年には物性の報告はなされたが[2]、最も重要と思われる性質は磯部・上田らによって良質の試料作成と帯磁率の測定により 1996 年に発見された[3]。帯磁率は室温から 34K までは 1 次元ハイゼンベルグ型でよく説明され、34K 以下では指数関数的に急激に減少する(Fig.

1)。その後の単結晶による精密な測定によって、この物質が温度によらず絶縁体であり[4]、方位によらず磁化率の消失が見られることから、スピンパイエルズ転移であると位置づけられた。室温の結晶構造は斜方晶系で $a=11.3$, $b=3.61$, $c=4.80\text{\AA}$ である。

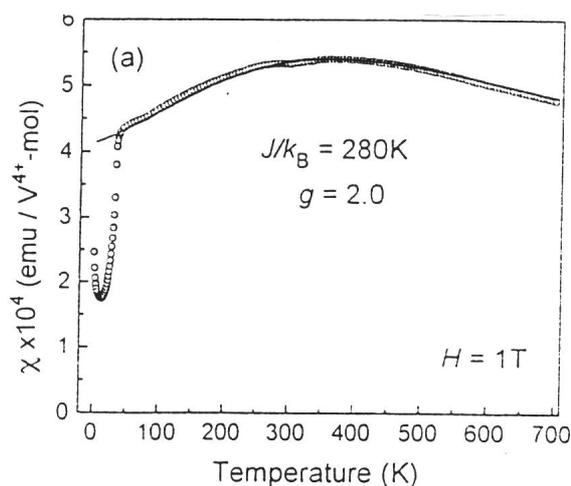


Figure 1. Temperature dependence of magnetic susceptibility for NaV_2O_5 powder.

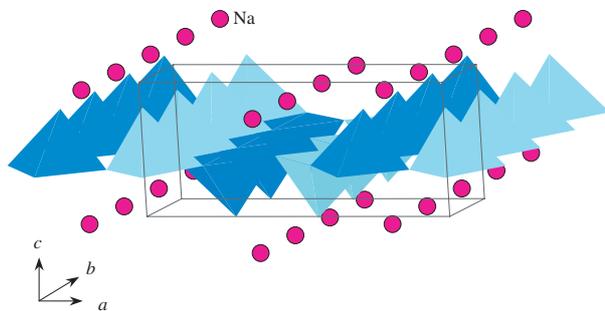


Figure 2. Crystal structure at room temperature (modified by ref.2). Dark gray and light gray pyramids show V^{4+}O_5 and V^{5+}O_5 , receptivity. V^{4+} ions are arrayed for one-dimensional column along b -axis.

VO₅ ピラミッドを単位として、V₂O₅ 面による層状構造として捉えることが出来る(Fig. 2)。V₂O₅ 面は二本の梯子格子を形成し、梯子格子間は層面でフラストレートした結合を持っている。磯部らの報告があった当時は室温相の空間群は P2₁mn で V は二つ独立に V⁴⁺(3d¹)と V⁵⁺(3d⁰)のイオンとしてペアとなって一次元鎖を形成すると考えられており、理想的な一次元スピン系として過不足なく説明されると考えられた。実際、低温相では粉末による中性子の磁気散乱でスピンギャップが観測され、単結晶の X 線回折では室温にたいして 2×2×4 の超格子構造が現れたため[5]、二量化を伴うスピン-重項対を形成すると考えることも何ら不思議はなかった。

我々は、CuGeO₃ に続く第二の無機系スピンパイエルス物質の二量化を含む低温構造を決めるべく、すぐに研究に取り掛かった。最初の報告で低温相の超格子強度が主反射の 3 桁落ち程度に観測されたので、超格子の origin が V のシフトであることは容易に推論できたためすぐに解けるものと考えたが、構造解析は難航を極めた。この理由は、相転移の次数が 2 次であることと、室温の空間群 P2₁mn から超構造の空間群を Subgroup から探すと、前出の 2×2×4 の超格子を説明できないためであった。

3 . 間違っていた室温構造と特異な転移

室温の空間群は、消滅則から P2₁mn, Pmmn のどちらかとなるが、化学量論的な観点から V site が独立に二つある対称心のない P2₁mn が最初に採用された(後述)。しかしながら、その後いくつかの重要な報告から室温相では絶縁体であるにもかかわらず、V site はひとつだけで、V^{4.5+}となっていると考えなければ辻褄が合わなくなった。大濱らにより、V の NMR は高温側ではひとつの site からなる 7 本の信号が転移温度以下で 14 本に分裂し、V^{4.5+} V⁴⁺, V⁵⁺ の電荷秩序転移が明快に示された(Fig. 3) [6]。構造の観点から見ると、室温相では対称心のある Pmmn の空間群が正しく、梯子格子内での V site は鏡面操作で繋がれていることになる(Fig. 4)[7]。対称心の有無を回折データだけから決定することは、極めてデリケートな問題であり難しい。この場合には、系が絶縁体であることと V の形式価数が +4.5 価という半端な数になることが相容れないという前提から、P2₁mn という一見してもっともなモデルが提唱されていた。その後、室温相での対称心の存在は収束電子線回折によって確認されている。室温構造の再認識から、この系の転移は一次元スピン系

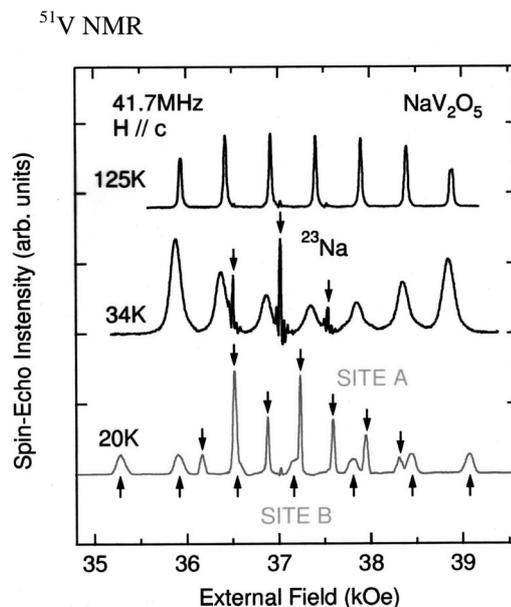


Figure 3. ⁵¹V NMR of NaV₂O₅.

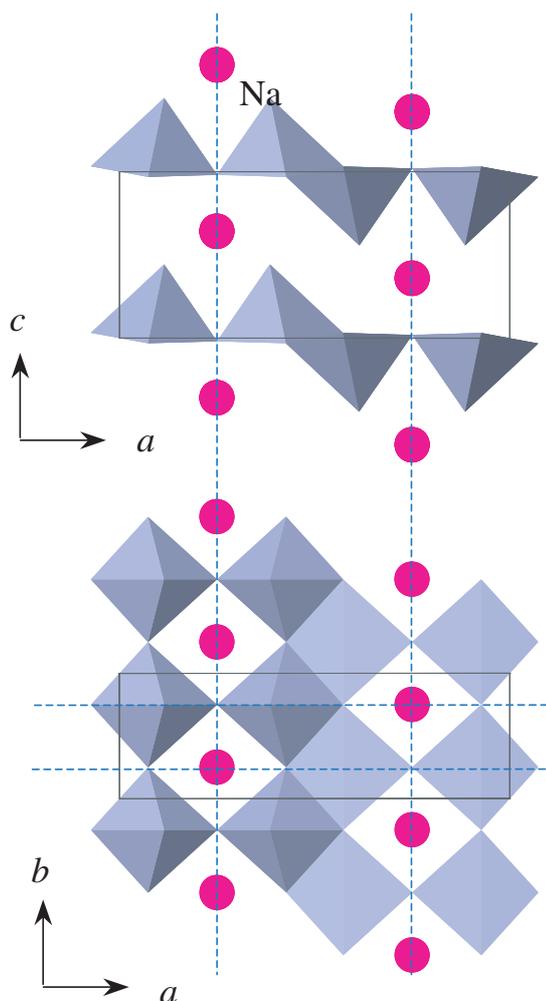


Figure 4. Projected crystal structure at room temperature. All VO₅ pyramids are equivalent by mirror symmetry (broken line).

のスピンプイエルズ転移ではなく、格子歪みとともに電荷秩序とスピン自由度の消失を同時に生じる、極めて特異なものであることが明らかになった。従って、低温構造の解析は単なる V site の二量化ではなく Vsite の電荷秩序パターンを明らかにするという問題に置き換わった。この発見により、古典的な量子スピンの問題以上に世界中の注目を集めることとなった。

4 . 間違った低温構造の報告

回折実験によると低温相では超格子反射が観測されるが晶系は斜方晶を保存しているように見え、これを含む消滅則は F 格子を支持するのみであった。結晶学の通常の手続きに従うと、室温構造の制約により低温構造の空間群は Fmm2 が唯一許される。この空間群に基づいた低温構造の報告が二つのグループにより相次いでなされたが[9-11]、この結果は、本質的には同じことを述べていることを示している(Fig. 5)。すなわち、低温相では V^{4+} , V^{5+} に加えて、 $V^{4.5+}$ が残っているというモデルである。これらの結果は、前出の NMR の結果に明らかに矛盾しているにもかかわらず、この解析結果を受けたスピン-重項発現の理論の報告が数多くなされている。

5 . Twin を含んだ低温構造の解析

最初に述べたようにこの系の結晶構造はフラストレーションを内包しており、電荷秩序の出現は通常の転移で生じるドメイン構造をとることが容易に想像できる。我々は以下の二つの点について留意して放射光を用いた低温相の精密な実験を行った。

ひとつは晶系の問題である。室温相の逆格子は mmm の点群の対称性を持ち斜方晶系であるが、低温相はいままで記述した内容だけでは自明ではない。我々は極めて良質な単結晶について BL-4C の HUBER6 軸回折計を用いて転移点前後のピークプロファイルの測定を行った(Fig. 6)。この結果、明らかに転移に伴うピークの分裂が見られ、しかも再現性を持つことが確認された。このことは低温相が斜方晶以下の対称性であることと twin 構造を持つことを示しており、この時点で空間群 Fmm2 に基づくモデルは否定された。低温相の正しい晶系は様々な可能性について検討した結果、室温相の格子を $((a-b)/2, b, c)$ と取り直した unit cell を持つ空間群 A112 の単斜晶系であると結論した。

もうひとつの問題は、超格子反射の強度である。前出したように超格子の強度は決して弱くはない

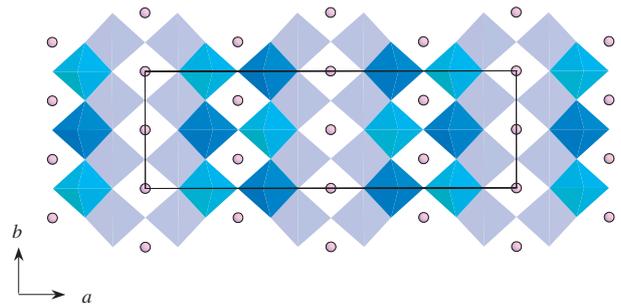


Figure 5. Crystal structure model at low-temperature by ref. 9-11. This structure has the $2 \times 2 \times 4$ unit cell. This model includes $V^{4.5+}$ site below transition temperature.

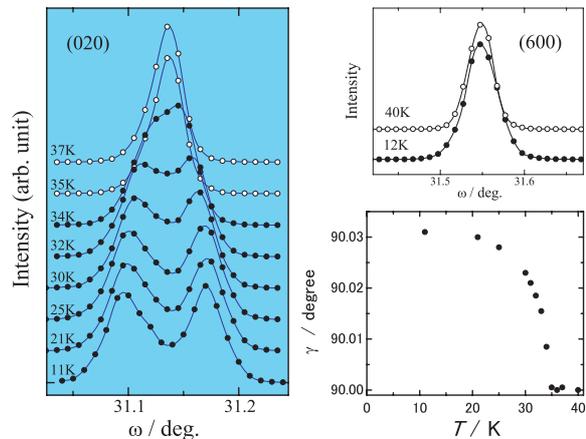


Figure 6. Temperature dependence of the peak profiles obtained by scan. (a) $(h\ 2\ 0)$ reflection along the a^* axis at $h \sim 0$. (b) $(6\ k\ 0)$ reflection along the b^* axis at $k \sim 0$. (c) Temperature dependence of the interaxial angle.

が、実は $l=4n+2$ の強度が極めて弱く、主反射に比べて約 7 桁落ちであった。このような系統的な反射強度の欠落は間違った結果に導くことが多い。我々は BL-1B のイメージングプレート(IP)を用いた二次元カウンターを有する MPD system[11]を用いて、8 桁のダイナミックレンジに渡る、広範囲の逆格子点を 10K で測定して構造の精密化に用いた。IP のダイナミックレンジは強度の読み取り側の光学系で決まるが、高々 5 桁程度である。本実験では、アッテネータを併用することによってこの問題を解決した。しかしながら、IP の位置分解はシンチレーションカウンターのように slit で絞ることにより高めることが出来ないため、晶系の低下によるピークの割れは観測できなかった。このことが、twin を考慮していない間違った低温構造の報告に結びついているのであるが、正しい空間群のモデルを既

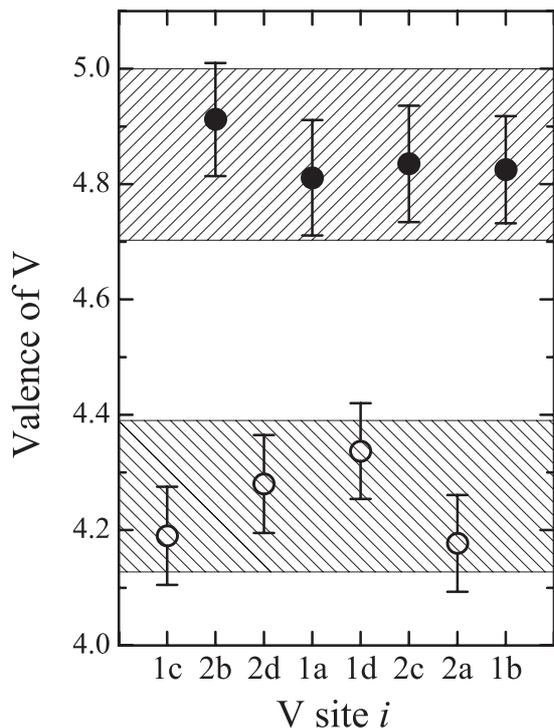


Figure 7. Valences of eight V sites estimated by the BVS method.

に手にした我々は、ドメインを仮定することにより解析的に精密化することが出来た[12]。

測定結果は、画像処理ソフトである Denzo を用いた。用いた波長は 0.69\AA で、 $2 < 123^\circ$ 、 $I > 3$ の独立な強度反射を 2072 点得ることが出来た。構造の精密化は *shelx97* の最小自乗法を用いて、*r-factor*=0.039 を得た。

精密化した結果から各 VO_5 pyramid の V-O 間距離による BVS を計算すると Fig. 7 のようになる。独立な 8 つの V site は V^{4+} 、 V^{5+} の二つに大きく分かれている。4+と 5+からの絶対値のずれは低温での BVS 法の適用限界など、本質的なものかどうかはこの結果だけでは不明である。しかしながら、この図は誤差範囲内で V サイトが 2 種類存在しその比率が 1:1 であることを示しており、V-NMR の結果とまったく一致している。

この結果を踏まえて描いたのが Fig. 8 である。一本の ladder を基本として考えると V^{4+} 、 V^{5+} は *b* 軸方向に交互に並ぶ zigzag pattern となる。この結果は妹尾・福山による長距離クーロン相互作用を取り入れた理論計算による予想と一致する[13]。一本の ladder の中での秩序状態には、隣り合う ladder 間の *b* 軸方向の位相に関する格子の自由度の縮退が残っているが、二本の ladder 間の位相がひとたび決まれば面内は 2 回軸によって全 pattern が決定される。

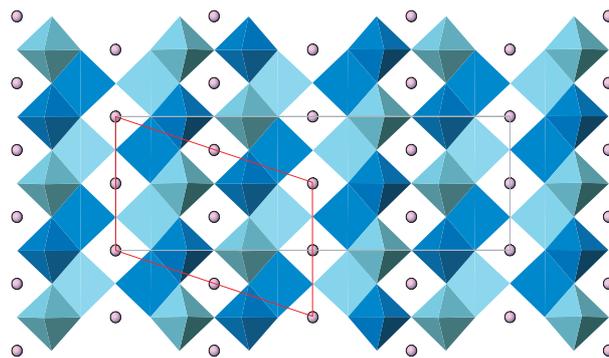


Figure 8. Projections of the low-temperature structure in *ab* plane. The unit cell of A_2 symmetry is shown. Each ladder consists of a zigzag pattern of V^{4+} and V^{5+} ordering alternately along the *b* axis as 4+ 5+ 4+ 5+.

この位相については同じエネルギーで存在できるために $((a-b)/2, b, c)$ と $((a+b)/2, b, c)$ の二つの domain が電荷秩序転移の際に発生する。これが、解析時に domain を考慮した理由である。domain の組み合わせは唯一の解ではないが、どちらにしても散乱実験は直接 domain 構造そのものを決定することは出来ない。ここで決定されたのはひとつの domain 内の結晶構造である。こうして、この転移の電荷秩序、ならびに原子配置は全て決定された。スピン-重項の起源は最初に予想した V の二量化によるものでなく、この zigzag 構造の中に含まれていることが明らかとなった。

おわりに

室温の結晶構造は絶縁体であるという物性測定結果に惑わされたために対称心のない空間群を選び結局は間違った報告がなされていた。一方、低温相の構造解析は室温相で $\text{V}^{4.5+}$ の状態が見つかったために、逆に間違った結論に導かれた論文が発表されたと考えられる。構造解析が全体の全解析であるのに対して、例えば NMR や放射光による共鳴散乱などは局所構造に敏感な手法である。マイクロなプローブの手法が発展し、極低温での実験はもはや一般的になっているが、実は 10K 程度での構造解析を行なうことの出来る装置は極めて数が少ない。この系の高圧下での相転移がいわゆる“悪魔の花”の様相を呈することが放射光の超格子反射周期の測定により報告されており[14-15]、極低温、高圧などの極限条件下での構造決定はますます必要になってくる。いわゆる確立された手法を当てはめるだけでは、もはや正解にたどり着けないような難しい問題になっていくであろう。我々はこのような要求に応

えていくため、様々な物性測定の手法と相補的な形での構造解析を含んだ放射光利用を今後も進めていく所存である。

なお、本研究は仁宮 恵美、大濱 哲夫(千葉大自然)、中尾 裕則、村上 洋一(東北大理)、大和田 謙二(SPring-8)、野田 幸男(東北大多元研)、藤井 保彦、磯部 正彦、上田 寛(東大物性研)との共同研究である。

引用文献

- [1] J. Nagamatsu *et al.*, Nature (London) **410**, (2001) 63.
- [2] A. Carpy, *et al.*, J. Solid State Chem. **5** (1972) 229.
- [3] M. Isobe and Y. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1178.
- [4] P. A. Carpy and J. Galy: Acta Crystallogr. Sect. B **31** (1975) 1481.
- [5] Y. Fujii *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 326.
- [6] T. Ohama *et al.*: Phys. Rev. B **59** (1999) 3299.
- [7] A. Meetsma *et al.*: Acta Crystallogr. Sect. C **54** (1998) 1558.
- [8] J. Lüdecke *et al.*: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 3633.
- [9] S. van Smaalen and J. Lüdecke: Europhys. Lett. **49** (2000) 250.
- [10] J. L. de Boer *et al.*: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3962.
- [11] A. Fujiwara *et al.*: J. Appl. Crystallogr. **33** (2000) 1241.
- [12] H. Sawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 385.
- [13] H. Seo and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 2602.
- [14] K. Ohwada *et al.*: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 086402.
- [15] 大和田謙二 他 : PF ニュース Vol.19 No.4 (2002) 50.

著者紹介



澤 博 Hiroshi Sawa
物質構造科学研究所 助教授
〒305-0801
茨城県つくば市大穂 1-1
TEL : 0298-64-5589
FAX : 0298-64-3202
e-mail : hiroshi.sawa@kek.jp