



Title	Nanoscale Structural Analyses in Transition Metal Oxides with a Pyrochlore Lattice
Author(s)	鳥越, 秀平
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61507
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (鳥越 秀平)

論文題名

Nanoscale Structural Analyses in Transition Metal Oxides with a Pyrochlore Lattice
(パイロクロア格子を有する遷移金属酸化物におけるナノスケール構造解析)

論文内容の要旨

固体物理学において、幾何学的フラストレーションは興味深いテーマの一つである。氷は、ポーリングによって指摘された最初のフラストレーション系である。酸素が二つの共有結合と2つの水素結合に配位されている氷は、アイスルールによって水素原子は局所的なtwo-in two-out配置を形成している(Fig.1 (a))。アイスルールは氷の長距離構造において無秩序状態を形成し、熱力学第三法則を破ることが指摘されている。

近年、氷の水素位置をスピン方向のtwo-in two-out配置に拡張したスピナイス状態が実験的に発見された(Fig.1(b))。このスピナイスを示唆する酸化物は局在性の強い f 電子を有する希土類元素によって形成されているが、 f 電子より空間的に広がりを持つ d 電子を有する遷移金属元素に置き換えることで、氷の水素位置の更なる拡張が期待できる。ここで、一つより多くの d 電子を保有するパイロクロア格子（例えば、 CuIr_2S_4 や AlV_2O_4 ）では、スピン、格子、電荷の相互作用によって多量体を形成する傾向が示唆されてきた。また、1つの d 電子、つまり量子スピンを保有するパイロクロア格子において、磁性の性質は調べられてきた。この論文において、 $S=1/2$ の量子スピン系として見なせる $d^{0.5}$ や d^1 電子系のパイロクロア格子において、ナノスケール構造解析を用いることで格子の構造揺らぎを精査した。1つの d 電子を有した遷移金属イオンは隣接する遷移金属イオン間で独立したイオン対を形成する傾向にあるため、two-in two-out型の“原子変位アイス状態”を実現できるかもしれない(Fig.1(c))。

$d^{0.5}$ 電子系について、パイロクロア型ニオブ酸化物 $\text{A}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($\text{A}=\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$)において、Nb変位状態を研究した。先行研究において、Nb原子の[111]方向の変位が観測され、two-in two-out型の変位構造が実現されている可能性が指摘され、Nb原子によって誘発される散漫散乱も示唆されていた。そこで、パイロクロア型ニオブ酸化物を作成し、800K付近にて電気抵抗率の上昇を観測した。この上昇の温度は散漫散乱が消失する温度と一致しているので、電子的な寄与によって散漫散乱は引き起こされることを示唆しており、何らかの秩序状態を形成していることが推測された。さらに、x線回折や二対相関関数を精査することで、局所的にall-in型のNb変位という新たな変位状態であることを明らかにした。そして、散漫散乱がNb原子によって引き起こされることを共鳴x線散乱でも確認した。

d^1 電子系において、スピネル型酸化物 MgTi_2O_4 に着目した。先行研究において、 $T_c=260\text{K}$ でcubic相からtetragonal相への構造相転移が示唆された。構造相転移温度以下で、 c 軸方向にTiイオンの長いボンドと短いボンドは交互に配置したヘリカル構造が観測された。ここで、tetragonal相でのTi変位はtwo-in two-out配置を持っており、ice ruleに従う。しかしながら、 MgTi_2O_4 では T_c 以下でヘリカルな長距離秩序を形成するため、原子変位アイス状態ではない。そこで、tetragonal相構造の相関長を抑制するため、TiサイトへMg置換によって原子変位アイスのような状態が形成されることを期待した。実際、Tiサイトへごく少量のMgを置換する事によって、tetragonal相は崩壊し、cubic相が復活することを発見した。そして、x線散乱や二対相関関数を用いることでTi変位の構造的な相関長を評価した。

粉末 x 線散乱、単結晶 x 線散乱、x 線吸収分光、パルス中性子全散乱を使用し、放射光や原子核反応を用いたパルス中性子源での様々なビームラインで実験を行った。この様にマルチプローブを駆使したことは本研究の特徴であり、これらの実験手法を組み合わせることの有力性を示した。

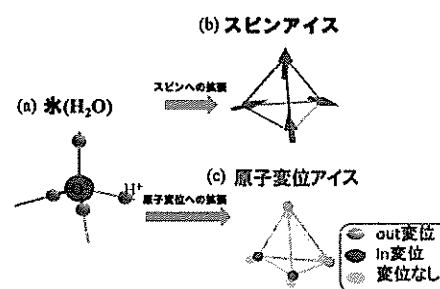


Fig.1 (a) H_2O 結晶 (b)スピナイス: 赤矢印スピン (c)原子変位アイスの模式図

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (鳥 越 秀 平)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	花咲 徳亮
	副 査	教授	田島 節子
	副 査	教授	川村 光
	副 査	教授	小林 研介
	副 査	准教授	酒井 英明

論文審査の結果の要旨

物性物理学において、フラストレーション効果は重要な研究テーマの一つである。これまでスピン系における研究が盛んに行われてきた。スピン系は格子系と結合する場合も多く、格子の観点からフラストレーション効果を研究する事も重要である。鳥越秀平君は、カゴメ格子が3次元的に連なったパイロクロア格子系に着目して、その局所的な格子構造を研究した。実験的には、中性子を用いた PDF 解析や X 線を用いた EXAFS から 2 対相関を求めて、解析を行った。具体的な研究対象は、(1) パイロクロア型ニオブ酸化物 (2) スピネル型チタン酸化物である。

(1) のパイロクロア型ニオブ酸化物では、電子が存在するにも関わらず、非磁性状態になっている事が指摘され、長年その原因が分かっていなかった。そこで、鳥越君は、Nb イオンの格子構造を、中性子 PDF 解析と EXAFS を用いて調べ、Nb イオンが局所的に All-in 型に変位している事を見出した。これは、結合性軌道を再構成して、その新たな軌道に電子が充填されることでニオブイオンの“分子”(多量体)が形成されている事を意味する。上記の非磁性状態の原因を明らかにした。

(2) のスピネル型チタン酸化物は、低温で立方晶から正方晶へ構造相転移を起こす。この正方晶では、Ti イオンが 2 量体化を起こし、これがヘリカル状に並んでいる事が報告されていた。このヘリカル構造では、Ti イオンが two-in two-out 型で変位しており、原子変位がアイスルールを満たしている。しかし、残念ながら長距離秩序しているためアイス状態ではなかった。そこで、鳥越君は、チタン酸化物に元素置換を施し構造相転移を抑制する事で正方晶の構造的相関長を短くする事を試みた。一部の元素を置換した試料を作製したが、極めて少量の元素置換によって正方晶は抑制され、立方晶の状態に戻る事を見出した。不思議な事に、立方晶になったにも関わらず、正方晶に特有な非磁性状態は残ったままであった。これは、立方晶ではあるが、正方晶の対称性を有する局所的な状態が存在する事が示唆している。そこで、鳥越君は中性子 PDF と EXAFS を測定し解析を行って、正方晶的な局所構造の存在を実験的に明らかにした。この状態は、酸化物固体における原子変調型のアイス状態(two-in two-out 型の原子変位)であり、Resonating Valence Bond 状態である可能性も高い。本論文は、従来着目されてこなかった格子というユニークな観点から、フラストレーション効果の本質を明らかにしようとするものであり、今後、この分野の発展に大きな貢献をすると期待される。よって、本論文は、博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認める。