物性研究　92－5・6（2009－8・9）

修士論文（2008 年度）

イオン交換法による層状ペロブスカイトの合成、構造、二次元量子磁性

京都大学大学院 理学研究科 化学専攻 金相学分科

北田敦*

目次

第一章　序論 494
第二章　実験の概要 502
第三章　全率固溶系$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$の合成と相同定 503
第四章　$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$の測定結果及び考察 508
第五章　二次元スピン系$(MCl)LaNb_2O_7$ (M = Mn, Co, Cr)の合成及び物性評価 519
第六章　総論 528
参考文献 531
謝辞 530

第一章　序論

1-1　層状ペロブスカイト構造

ペロブスカイトとは元来 $CaTiO_3$（灰チタン石）のことを指し、発見者であるロシア人の科学者 L. A. Perovsky にちなんで名付けられた。一般にペロブスカイト型酸化物は、組成式 ABO_3 の形で記述でき、B サイトは O^{2-} イオンと BO_6 八面体配位をなし、隣の BO_6 八面体と点共有をとる。また A サイトは、これらの八面体ネットワークの間隙に位置する。A イオンと B イオンの組がペロブスカイト構造をとるかどうかは、次式で定義されるトレランスファクター t の値が指針となっている。

$$t = (r_A + r_O)/\sqrt{2}(r_B + r_O) \qquad \text{(式 1-1)}$$

ここで、r_A, r_B 及び r_O はそれぞれ A サイトイオン、B サイトイオン及び O^{2-} イオンのイオン半径である。理想的なトレランスファクターの値は $t = 1$ であるが、実際にはおよそ $0.75 \leq t \leq 1$ の範囲に収まればよいといわれる。大部分のペロブスカイト型化合物は、$CaTiO_3$ も含め、室温では、理想的な立方晶構造(空間群 $Pm3\text{-}m$, $a_p = b_p = c_p \sim 4$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$)から僅かにひずんだ構造をとる。ひずみは、$BO_6$ 八面体の回転と構成イオンの変位のずれか、あるいは両方の結果であると理解できる。Glazer は、隣接する八面体

*E-mail: kitada@kuchem.kyoto-u.ac.jp

の回転モードの組み合わせを分類し、そこから導かれる数多くの異なった空間群とそれにあてはまる化合物を文献 [1]にあげている。そのうち大部分のものが八面体回転構造 $a^+a^+c^-$で表される $GdFeO_3$型、八面体回転構造 $a^-a^-a^-$で表される $LaAlO_3$型で記述できる。ここで、[100]軸、[010]軸、及び[001]軸の各軸の方向に八面体の位相が揃っている場合は+を、揃っていない場合は–を用いている。ただし全く回転がない場合には 0 を用いる。また、a や c などは各軸のまわりの八面体の回転角度を表している。またペロブスカイト型化合物には Glazer により分類されたもの以外にも、重心位置からの変位による電気分極をともなう $BaTiO_3$型などが存在する。

点共有の八面体ブロックを基調とするペロブスカイトには、様々な派生物が存在する。一般に層状ペロブスカイトと呼ばれる化合物は、カチオンの作る平面が八面体ブロックを二次元的に分断していることが特徴である。以下ではブロックの積層方向を c 軸[0 0 1]と定義する。層状ペロブスカイトの中で、その組成が $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ の形で表現される化合物を Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイトという。Dion-Jacobson 型の例として、図 1-1 に $n=2$ に相当する $RbLaNb_2O_7$ [2]の構造を示す。ここで、A'はペロブスカイトブロックの層間に入る 1 価のカチオンであり、Cs^+や Rb^+のようなイオン半径の大きい 1 価のアルカリ金属、A には Na^+, Ca^{2+}, La^{3+}などアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属イオン、B には Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}などの遷移金属が入る。n はペロブスカイトブロックの積層する数を意味し(n = 1, 2, 3...)、n が増えるにつれて A'層間の距離は大きくなる。例として、n = 2 には $RbLaNb_2O_7$ [2]、n = 3 には $RbCa_2Nb_3O_{10}$ [3]、また n = 4 には $RbCa_2NaNb_4O_{13}$ [4]がある。このように、n の値により A, B サイトを占めるカチオンの価数は異なるが、一般に B サイトには Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}などの d 電子を持たない d^0 の非磁性遷移金属が入る。

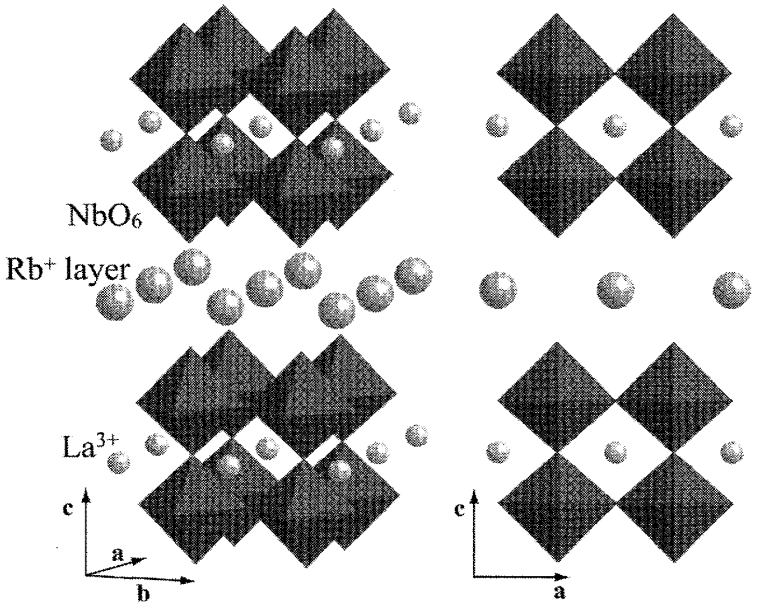

図 1-1 Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイト(n = 2 $RbLaNb_2O_7$)の結晶構造。左図は斜めから見た図であり、右図は[010]方向の投影図である。大きな丸は Rb^+イオン、小さな丸は La^{3+}イオン、そして八面体は NbO_6 八面体を表しており、Rb^+イオンがペロブスカイト層間に平面的に入った層状構造をなす。

1-2　イオン交換反応による磁性体開発

本論文で取り上げるイオン交換反応は低温合成法の一つに含まれるが、この手法を用いる利点は、室温で安定であり、かつ高温固相反応法では得られない（平衡状態図にない）準安定相を得ることが出来る点である。従って、この手法を用いることにより、優れた物理的あるいは化学的性質を持つ物質を得ることが期待される。特に，反応前後で結晶の基本骨格を変えないものは「トポタクティック」な反応と呼ばれている。従来，層状ペロブスカイトの層間のカチオンは優れたイオン交換能をもつとして注目されており、非磁性の単イオンや単分子イオン同士の交換による、高イオン伝導性、光触媒活性、蛍光特性などの物性がターゲットとした研究が盛んであった [5]。例えば Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイトを用いたイオン交換反応は、以下の(式 1-2 ~ 1-4)に示すように $RbLaNb_2O_7$ の Rb^+ と小さいアルカリ金属である Na^+ や、プロトン(H^+)、NH_4^+ のようなイオンの間で行われてきた。

$$RbLaNb_2O_7 + Na^+ \rightarrow NaLaNb_2O_7 + Rb^+ \qquad (式\ 1\text{-}2)$$

$$RbLaNb_2O_7 + H^+ \rightarrow HLaNb_2O_7 + Rb^+ \qquad (式\ 1\text{-}3)$$

$$RbLaNb_2O_7 + NH_4^+ \rightarrow NH_4LaNb_2O_7 + Rb^+ \qquad (式\ 1\text{-}4)$$

ところが、1999 年に J. B. Wiley らは、$RbLaNb_2O_7$ の層間の Rb^+ を $[CuCl]^+$ に交換した $(CuCl)LaNb_2O_7$(図 1-2)を得ることに成功した [6]。$(CuCl)LaNb_2O_7$ は準安定相であり、高温固相反応では直接得ることが出来ない。このイオン交換反応は、次式で与えられる。

$$RbLaNb_2O_7 + CuCl_2 \rightarrow (CuCl)LaNb_2O_7 + RbCl \qquad (式\ 1\text{-}5)$$

この反応で特筆すべきことは、*A*'サイトに従来の単イオンや単分子イオンではなく「遷移金属-アニオン」格子が導入される点である。層状ペロブスカイトを用いたイオン交換反応は、先述のように従来イオン伝導物質、あるいは光触媒としての研究対象に留まるものであり、母体、娘体ともに非磁性であった。しかしながら本反応では、$S = 1/2$ を担う Cu^{2+} イオンが、図 1-3 に示すように二次元正方格子を形成し、Cl^- イオンは次近接 Cu サイトの中点に位置する。$CuCl_4O_2$ 八面体は隣り合う $CuCl_4O_2$ 八面体とは稜共有、上下の NbO_6 八面体とは頂点共有により繋がっている。即ち、本系では[CuCl]磁性層は非磁性の $LaNb_2O_7$ ペロブスカイトブロックによって隔てられており、良い二次元磁性体であると期待される。詳細は次節以降に譲るが、これらの事実から、本系は図 1-3 のように J_1-J_2 モデルの良い候補物質と考えられ、これまで多くの研究が行われている。

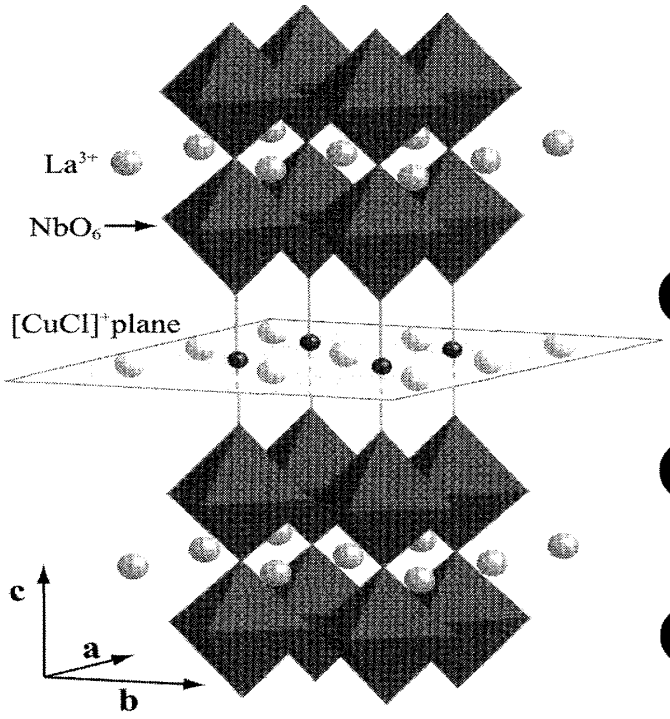

図 1-2 $(CuCl)LaNb_2O_7$ の結晶構造。$RbLaNb_2O_7$ の層間の Rb^+が$[CuCl]^+$に交換されている。黒丸は Cu^{2+}、面上の白丸は Cl^-を表しており、[CuCl]磁性層が非磁性の $LaNb_2O_7$ ペロブスカイトブロックによって隔てられている。

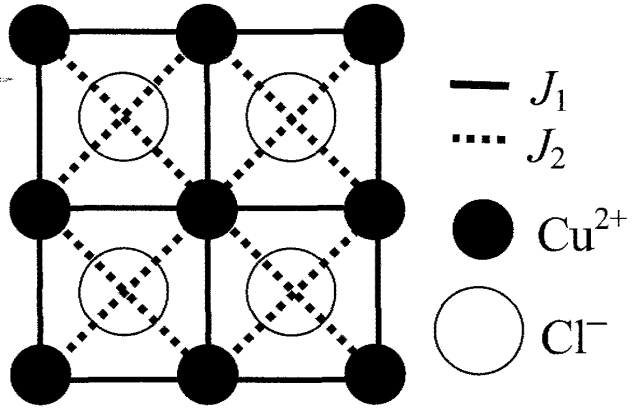

図 1-3 [CuCl]格子。S = 1/2 を担う Cu^{2+} イオン（黒丸）が、図のように二次元正方格子を形成する。Cl^-（白丸）は次近接 Cu サイトの中点に位置し、最近接相互作用 J_1 及び次近接相互作用 J_2 の存在が考えられる。

1-3 J_1-J_2 モデル

図 1-3 のように J_1-J_2 モデルは二次元正方格子において最近接相互作用 J_1 と次近接相互作用 J_2 を考えたモデルである。これに基づく J_1-J_2 相図は図 1-4 のようになり [7]、J_1 が大きい極限(J_1>>J_2)ではフラストレーションが存在しないため(π, π)型の Néel 型反強磁性秩序(以下 NAF と表記)が安定化する。一方 J_2 が大きい極限(J_2>>J_1)では二つの独立した正方格子とみなせるために(π, 0)型の Collinear 型反強磁性秩序（以下 CAF と表記）が現れる。量子スピン系(S = 1/2)の場合にはフラストレーション効果の最も大きい CAF と NAF の境界領域においてスピン液体相が [8, 9]、また CAF と FM の境界領域においてはスピンネマティック相と呼ばれる相が予言されている [10]。これらのことを動機として、次節で述べるように$(CuCl)LaNb_2O_7$やその関連物質の物性が調べられることとなった。

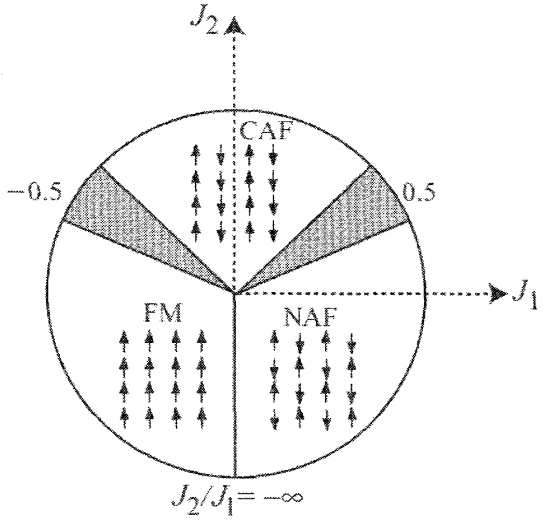

図 1-4 S = 1/2 J_1-J_2 モデルの一般的な相図[7]。NAF は(π, π)型の Néel 型反強磁性秩序、CAF は(π, 0)型の Collinear 型反強磁性秩序、FM は(0, 0)型の強磁性秩序を表す。灰色で示した領域では、CAF と NAF の境界領域においてスピン液体相が [7, 8, 9]、また CAF と FM の境界領域においてはスピンネマティック相が[10]それぞれ予言されている。

1-4 (CuX)LaNb$_2$O$_7$ (X = Cl, Br), (FeCl)LaNb$_2$O$_7$ の構造と物性

本研究の基礎となる(CuCl)LaNb$_2$O$_7$ と(CuBr)LaNb$_2$O$_7$ の構造と磁性について説明する[11]。RbLaNb$_2$O$_7$, (CuCl)LaNb$_2$O$_7$ 及び(CuBr)LaNb$_2$O$_7$ の室温における粉末 X 線回折(図 1-5)は、全て正方晶としてミラー指数を与えることができ、RbLaNb$_2$O$_7$ が a = 3.884(6) Å, c = 10.95(4) Å, (CuCl)LaNb$_2$O$_7$ が a = 3.879 Å, c = 11.728 Å, (CuBr)LaNb$_2$O$_7$ が a = 3.9025 Å, c = 11.7168 Å である。c 軸長が反応前後で 0.8 Å 程度増大しているのは Rb$^+$に換わって[CuCl]$^+$または[CuBr]$^+$格子が導入されたためである。低温合成法により合成した物質は、結晶性の悪さと不定比性が問題になることが少なくないが、反応後の物質は鋭いピークを持つことから結晶性は非常によい。ゆえに、低温合成法における結晶性の問題は本論文で扱う物質においては見受けられない。

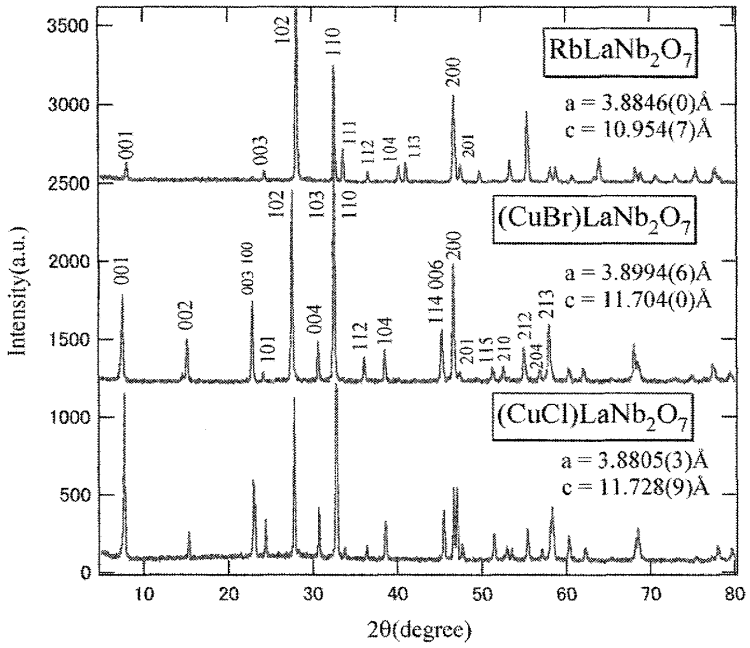

図 1-5
RbLaNb$_2$O$_7$, (CuX)LaNb$_2$O$_7$, (X = Cl, Br)の X 線回折パターン。図より反応前後で(hk0)のピーク位置は殆ど変化しないが、対して(00l)が低角側にシフトしている。このような c 軸長の反応前後での増大 (0.8 Å 程度) は Rb$^+$が[CuX]$^+$格子に交換されためである。

図 1-6 に示す(CuCl)$LaNb_2O_7$ の帯磁率は $T = 16$ K 付近において低次元磁性体特有のブロードな極大を示し、その後 $T \rightarrow 0$ で急激にゼロへと減少する。これは本物質が基底スピン一重項状態にあることを示しており、実際非弾性中性子散乱測定により $\Delta = 2.3$ meV のギャップをもつことが報告されている [12]。このことは前節で述べた J_1-J_2 モデルにおけるスピン液体相またはスピンネマティック相と大いに関連があると考えられ、興味深いものである。また強磁場磁化過程においては臨界磁場 H_c =10.3 T で磁化の立ち上がりを示し, そこではマグノンがボーズアインシュタイン凝縮 (BEC : Bose-Einstein Condensation) を起こすと考えられる [13]。興味深いことに、この臨界磁場の大きさはおよそ 1.3 meV に対応して、非弾性中性子散乱測定から見積もられたギャップの値よりずっと小さい。また、磁場中比熱測定においても $H \sim 10$ T 付近で磁場誘起相転移を起こすことが確認されており、従来にない BEC の機構をもつ可能性が提案されている [14]。

一方、(CuBr)$LaNb_2O_7$ の帯磁率は $T = 36$ K でブロードな極大を示した後、$T = 32$ K にて反強磁性転移に対応した折れ曲がりを示す。中性子回折測定から、(CuBr)$LaNb_2O_7$ が CAF 磁気秩序を持つことが示され(図 1-7)、J_1-J_2 モデルにおける CAF 相に対応すると考えられている [15]。またごく最近になって両者の全率固溶系$(CuCl_{1-y}Br_y)LaNb_2O_7$ も合成されており、驚くべきことにわずか 5%の Br 置換($y = 0.05$)ですでに CAF 状態に転移する [16]。

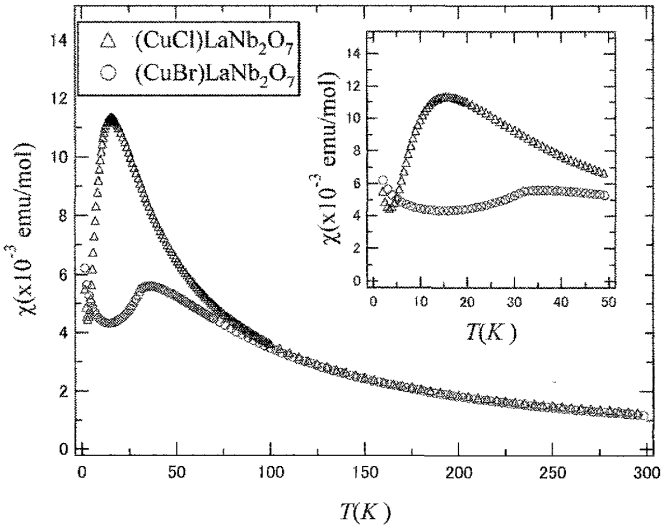

図 1-6　(CuX)$LaNb_2O_7$ (X = Cl, Br)の帯磁率。三角は X = Cl について、四角は X = Br についてのものを表す。両者とも高温でキュリーワイス則に従うが、低温で X = Cl は T = 16 K 付近において低次元磁性体特有のブロードな極大を示し、その後 $T \rightarrow 0$ で急激にゼロへ減少する。これは本物質が基底スピン一重項状態にあることを示している。対して X = Br は T = 36 K 付近でブロードな極大を示した後、T = 32 K で反強磁性転移に対応した折れ曲がりを示す。

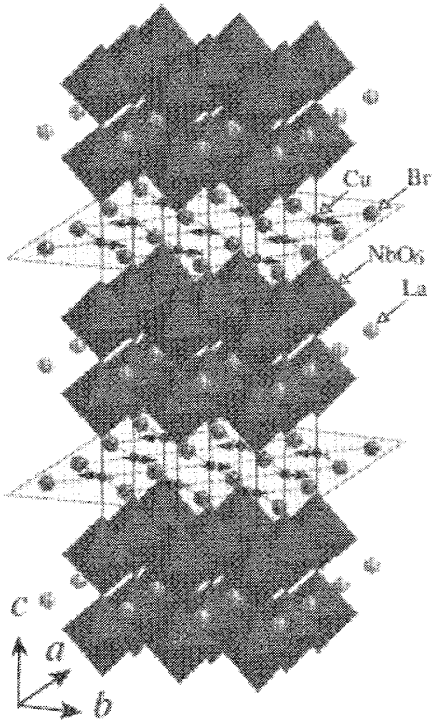

図 1-7　(CuBr)$LaNb_2O_7$ における CAF 磁気構造。矢印で表したスピンが(π, 0)型の秩序状態を持ち、かつ面内に配向していることを示している [文献 15 Fig. 1(a)より転載]。

また、イオン交換反応による磁性格子の導入は、詳細は第五章に譲るが、銅イオンのみに留まらず、他の 3*d* 遷移金属においても可能であることが、Wiley グループによって示されている [17]。これらは $S = 1/2$ 量子スピン系(CuCl)$LaNb_2O_7$ からスピン量子数 S を変えた系と見なせるため、物性に興味がもたれる。例えば $S = 2$ の系である(FeCl)$LaNb_2O_7$ はネール温度 $T_N = 78$ K の反強磁性体であることが報告されている [18]。また、中性子回折により磁気構造も調べられており、(CuBr)$LaNb_2O_7$ と同様 CAF であることがわかっており [19]、古典的な J_1-J_2 モデルとの関連から興味深い。またペロブスカイトブロックの積層する数を $n = 3$ に拡張した(CuBr)$Sr_2Nb_3O_{10}$ などにおいては磁化過程において飽和磁化の 1/3 のところに量子化された磁化プラトーが現れることなども報告されており [20, 21]、イオン交換反応により得られた物質群が多彩な磁性を有していることがうかがえる。

1-5 本研究の目的

上述のように低温イオン交換反応を用いて合成された$(MX)A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ (M = Cu, Fe; X = Cl, Br; A = La, Sr, ...; B = Nb, Ta; n = 2, 3)においていくつかの新しい相が得られている。しかし、(CuCl)$LaNb_2O_7$ のスピンギャップ形成の機構などこれらの興味深い磁性の起源についてはまだよく解っていない。また、M, A, B, n などのパラメーターが磁性に及ぼす影響も調べられていないものが多い。よってこれらに対する知見を得るために以下の化合物を合成し、構造及び物性評価を行った。

1-5-1 全率固溶系$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$

1-4 節にてスピン一重項物質$(CuCl)LaNb_2O_7$と CAF である$(CuBr)LaNb_2O_7$の全率固溶系$(CuCl_{1-y}Br_y)LaNb_2O_7$がわずか 5%の Br 置換で CAF に転移していることを述べた。これは、$(CuCl)LaNb_2O_7$における基底スピン一重項状態が堅牢なものではなく、系が量子臨界点の近傍に位置していることを示すものである。しかしながら、$(CuCl_{1-y}Br_y)LaNb_2O_7$では磁性を担う$[CuCl]^+$層が直接 Br 置換により乱されており、磁性に与えるランダムネスの影響が無視できないのも事実である。そこで本研究ではハロゲンサイトではなく、非磁性のNb^{5+}をTa^{5+}で置換した全率固溶系$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$を合成し、その物性評価を行った。本系では先の Cl-Br 系とは異なり、$[CuCl]^+$層に変化が加えられておらず保存されている。また、Nb^{5+}及びTa^{5+}のイオン半径はともに 0.64 Å で等しく[22]、ランダムネスの影響も Cl-Br 系に比べて少ないと考えられる。これらの点で、本系は$(CuCl)LaNb_2O_7$に対する置換効果を調べる上で好適である。

1-5-2 二次元スピン系$(M\mathrm{Cl})LaNb_2O_7$ (M = Mn, Co, Cr)

1-4 節で、イオン交換反応が Cu の他にも広く 3*d* 遷移金属イオンについて有効であることに触れた。しかしながらそれら$(M\mathrm{Cl})LaNb_2O_7$の磁性については、M = Fe 以外には M = Mn の合成及び帯磁率測定 [23]があるのみで殆ど調べられていないのが現状である。本研究では M = Mn, Co, Cr の系についてその物性評価を行った。なおこれら M イオンの価数はすべて 2 価であり、*d* 電子数はそれぞれ $d^5(Mn^{2+})$, $d^7(Co^{2+})$, $d^4(Cr^{2+})$となっている。これらは S = 1/2 量子スピン系$(CuCl)LaNb_2O_7$からスピン量子数 S を変えた系と見なせるため、量子スピン系と古典スピン系の比較という点で物性に興味がもたれる。

1-6 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。第一章では、導入として層状ペロブスカイトの構造、それを舞台としたイオン交換反応、そしてそれにより得られた物質群の構造及び磁性が正方格子上の J_1-J_2 モデルと関連するというこれまでの報告について述べた。また、それらの結果を受けての本論文の目的を詳記した。第二章で本研究に際して行った測定及び分析方法を説明した後、第三章で新規層状ペロブスカイト$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$の合成と相同定について述べ、次いで第四章でその磁性について詳述する。第五章は二次元スピン系$(M\mathrm{Cl})LaNb_2O_7$ (M = Mn, Co, Cr)の合成及び物性評価を行い、磁気構造等について明らかにする。最後に第六章では、本論文のまとめと今後の展望について述べる。

第二章　実験の概要

2-1 合成

本論文で論じる物質(CuCl)La$(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$及び(MCl)$LaNb_2O_7$ (M = Mn, Co, Cr)はすべて大気圧下での高温固相反応に加え、真空中でのイオン交換反応という二段階の反応を経て合成した。まず、イオン交換反応の母体となる $RbLa(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ をモル比にして 25%過剰の Rb_2CO_3 及び化学量論比の La_2O_3, Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 を混合し 850℃、12 時間で仮焼きを行い、粉砕・混合ののち 1050℃、24 時間にて本焼きを行った。焼成後、取り出した粉末試料に対し吸引濾過を行うことにより副次生成物を除去後、これを乾燥し母体化合物を得た。次に目的化合物は、Ar 雰囲気下のグローブボックスにて母体化合物と $CuCl_2$ などの遷移金属ハライド粉末を混合、これをパイレックス管に真空封入して 320℃ ~390℃程度で約一週間反応させた。その後、副次生成物除去のため吸引濾過を行い、これを乾燥させ目的物を得た。詳細は第三章及び第五章に譲る。

2-2 相同定

粉末 X 線回折装置は Bruker 社製 MXP21 system を用いた。試料のナノスケールでの組成分析には、東京大学物性研究所（物質設計評価施設）において日本電子株式会社(JEOL)製の JEM2010F 透過型電子顕微鏡 TEM(transmission electron microscope)に付属した EDS(energy-dispersive X-ray spectroscopy)装置による組成分析(TEM-EDS 測定)を行った。加速電圧は 200 kV とし、試料はメタノールを滴下し乳鉢でよく混合し粒径を細かくした後、銅製のメッシュ上に分散させ観察用試料とした。

2-3 物性測定

帯磁率測定には Quantum Design 社製の SQUID 磁束計 MPMS を用いた。温度範囲は T = 2 − 300 K で、磁場 H = 0.1 ~ 2 T で行った。強磁場磁化測定は東京大学物性研究所においてパルスマグネットを用いて T = 1.3 K で行った。(CuCl)La$(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ の弾性及び非弾性中性子散乱測定のために、日本原子力研究開発機構原子力科学研究所の改造 3 号炉(JRR-3)内に設置された東京大学物性研究所の三軸分光器 5G(PONTA)を用いた。測定には(CuCl)La$(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ (x = 0.3, 0.6, 0.8, 1.0)の粉末試料をそれぞれ約 20 g 用いた。試料と入射ビームの間に PG(pyrolytic graphite)フィルターを設置し、horizontal collimator は open-40'-sample-80'-80'とした。また(MCl)$LaNb_2O_7$ (M = Mn, Co, Cr)の粉末中性子回折測定には、東北大学金属材料研究所の粉末中性子回折装置 HERMES を使用した。測定に用いた試料は約 5 g ずつであり、また中性子線の波長は M = Mn, Co の試料については λ = 1.82646Å、M = Cr の試料については λ = 1.8204 Å であった。(MCl)$LaNb_2O_7$ (M = Mn,

Co, Cr)の粉末中性子回折データについて、RIETAN-2000 プログラム [24]によるシミュレーションを行い、磁気モーメントの大きさ及びスピンの配向について見積もりを行った。比熱測定は東京大学物性研究所にて Quantum Design 社製 PPMS を用いて行った。測定には粉末試料をペレットで圧し固めた後、2×2×0.5 mm^3 に成型したものを用いた。アルミナ製の試料台との熱接触を良くするため、少量の Apiezon N グリースで両者を良く接着させた。測定は熱緩和法を用いて行った。ミュオンスピン緩和(μSR)測定はカナダのバンクーバーにあるブリティッシュコロンビア大学のメソンファクトリー TRIUMF にて行った。

第三章　全率固溶系$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$の合成と相同定

3-1 合成

3-1-1 $RbLa(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$

$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$の合成には通常の固相反応法とイオン交換法の二段階の過程が必要である。合成のフローチャートを図 3-1 に示した。第一段階として、$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$の母体となる全率固溶系 $RbLa(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ の合成を行った。組成 x は $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, \cdots, 0.9, 1.0$ について合成を試みた。$RbLa(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ は、原料試料である Rb_2CO_3, La_2O_3, Nb_2O_5, 及び Ta_2O_5 を用いた高温固相反応法によって合成される。第一段階の合成は、以下の手順に従って行った。

まず、Ar 雰囲気下(H_2O 濃度 1.0ppm 以下、O_2 濃度 1.0ppm 以下)のグローブボックス(UNIlab2000, MBRAUN)中にて、Rb_2CO_3(99.9%, レアメタリック), La_2O_3(99.99%, レアメタリック), Nb_2O_5(99.999%, レアメタリック), 及び Ta_2O_5(99.999%, レアメタリック)をそれぞれ物質量比にして $Rb_2CO_3 : La_2O_3 : Nb_2O_5 : Ta_2O_5 = 1.25 : 1 : 2(1-x) : 2x$ の割合で秤量を行った。Rb_2CO_3 は揮発性が強い性質を持つため、焼成時に一部が飛散して反応に必要な定比分を下回る可能性があるので、定比組成にして 25%分過剰に加えた。その後、それらを混合した粉末試料をアルミナるつぼに入れ、空気中で焼成させた。詳細な温度条件は以下の通りである。まず、1 時間に 200℃の割合で 850℃まで昇温し、さらに 850℃のまま 12 時間保持した後、室温まで 1 時間に 200℃の割合で降温した。その後、サンプルを再度よく混合した後、1 時間に 200℃の割合で 1050℃まで昇温し、1050℃を 24 時間保持、その後 1 時間に 200℃の割合で室温まで降温した。次に、目的物質である $RbLa(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ が水に不溶であり、かつ Rb_2CO_3 が水に可溶であるという性質を利用して、得られた粉末試料に対し 20℃程度のイオン交換水による吸引濾過を行い、未反応の Rb_2CO_3 を取り除いた。その後 120℃の乾燥機にて試料を乾燥させた。これを再度よく混合した後、1 時間に 200℃の割合で 1050℃まで昇温し、1050℃を 24

時間保持、その後1時間に200℃の割合で室温まで降温し、母体である$RbLa(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$を得た。

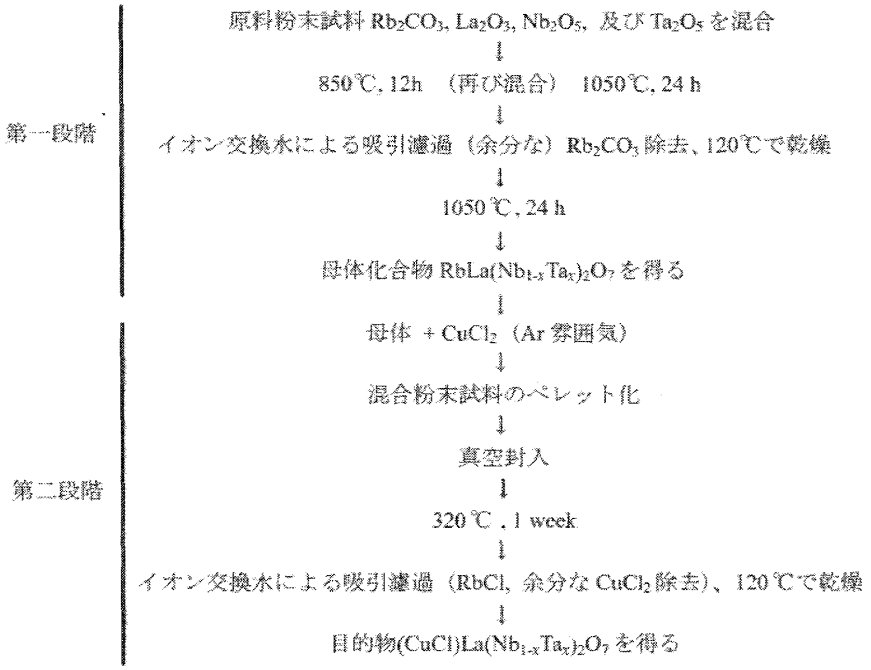

図3-1 $(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$の合成手順フローチャート。第一段階は従来の固相反応法による母体化合物の合成、第二段階はイオン交換法による目的化合物の合成方法である。

3-1-2 $(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$

後に述べるように、母体化合物の構造及び結晶性を十分に吟味した上で目的化合物の合成を行った。合成の第二段階として、3-1-1節で得られた$RbLa(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$を母体として用いて、全率固溶系$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$の合成を行った。$(CuCl)LaNb_2O_7$の合成の反応式(式1-5)を参考にして、次式の低温イオン交換反応を行った。

$$RbLa(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7 + CuCl_2 \rightarrow (CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7 + RbCl \qquad (式3\text{-}1)$$

この反応では、合成に用いる原料$CuCl_2$が空気中で容易に吸湿される性質を持つため、混合は大気に触れぬようAr雰囲気下(H_2O濃度1.0ppm以下、O_2濃度1.0ppm以下)のグローブボックス中にて行った。まず、合成した$RbLa(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$と$CuCl_2$(99.999%, Aldrich)をモル比にして$RbLa(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7 : CuCl_2 = 1 : 3$の比で混合した。その後、混合試料を円筒状のペレットに成型し、これをグローブボックス内でパイレックス管に入れ、コック付きのガラス器具に装着した。さらに大気に触れないようコックを閉じた状態で真空ラインにこのガラス器具を取り付け、次いでロータリーポンプ、油拡散ポンプで真空に引いた上、ガスバーナーで封じた。封じたパイレックス管を管状炉に入れて320℃に加熱し、1週間反応させた。焼成後、取り出した試料を再び粉砕・混合し、$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$が水、空気中で安定に存在するのに対し、RbCl及び$CuCl_2$は水に

可溶である性質を利用して、イオン交換水を用いて洗浄、吸引濾過を行い、副生成物の RbCl 及び $CuCl_2$ を取り除いた。その後 120℃で試料を乾燥させ、目的物質である $(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ を得た。

3-2 相同定

3-2-1 粉末 X 線回折

$RbLa(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ 及び $(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ の試料評価について述べる。3-1 節で得られた各粉末試料について、室温における粉末 X 線回折測定の結果を示す(図 3-2, 3-3)。まず $RbLaNb_2O_7$, $(CuCl)LaNb_2O_7$ ($x = 0$)、そして $RbLaTa_2O_7$, $(CuCl)LaTa_2O_7$ ($x = 1$)の回折パターンを見ると、全て過去に J. B. Wiley によって報告された回折パターンと一致し, 正方晶でミラー指数が与えられた [3, 6, 25]。中間組成は $x = 0, 1$ の回折パターン同士が類似していることを反映し、やはり類似した回折パターンとなっている。反応前後で (00*l*)のピーク位置が比較的低角側へシフトしているのに対し、(*hk*0)のピーク位置は殆ど変化しないことが見られる。例として、$RbLaNb_2O_7$ から $(CuCl)LaNb_2O_7$ へのイオン交換反応の X 線回折パターンを比べると, (003)のピークが $2\theta = 24.46°$ から $2\theta = 22.78°$ へシフトしている一方、(110)のピークは $2\theta = 32.60°$ から $2\theta = 32.62°$ と殆ど変化していない。このように c 軸長が反応前後で増大しているのは Rb^+ に換わって $[CuCl]^+$ 格子が導入されたためである。

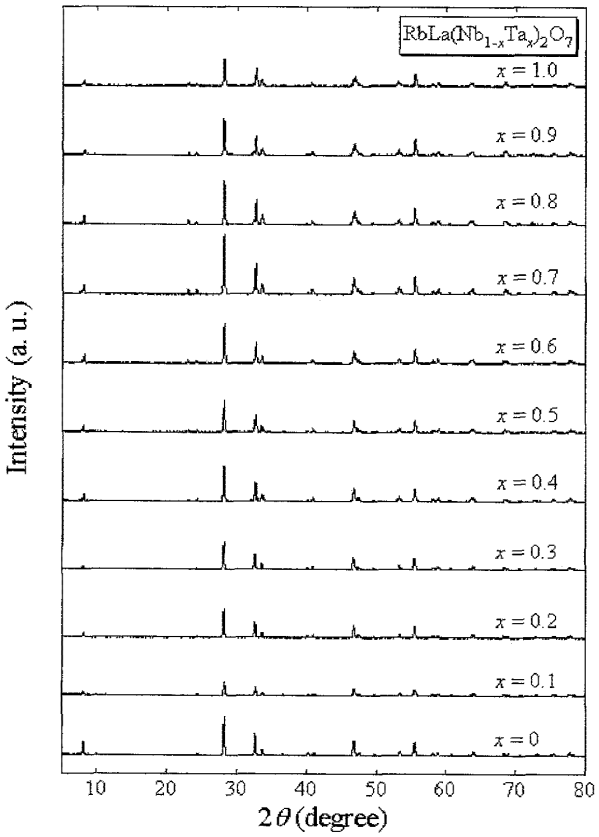

図 3-2 $RbLa(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ の粉末 X 線回折パターン。$x = 0, 1$ の回折パターンは報告と一致し、正方晶でミラー指数が与えられた [3, 6, 25]。中間組成は $x = 0, 1$ の回折パターン同士が類似していることから、同様の回折パターンとなり、正方晶でミラー指数が与えられた。

図 3-3 より(CuCl)La($Nb_{1-x}Ta_x$)$_2O_7$ の中間組成（$0 < x < 1$）の試料についても同様に回折ピークが非常にシャープであることから、中間組成でも非常によい結晶性を持つことが示された。反応前後で(00*l*)のピーク位置が比較的底角側へシフトしている反面、(*hk*0)のピーク位置は殆ど変化しないという特徴も共通する。図 3-2, 3-3 に示すように合成された母体及び目的化合物のピークは全て正方晶として指数付けができ、不純物とおもわれるピークは認められなかった。

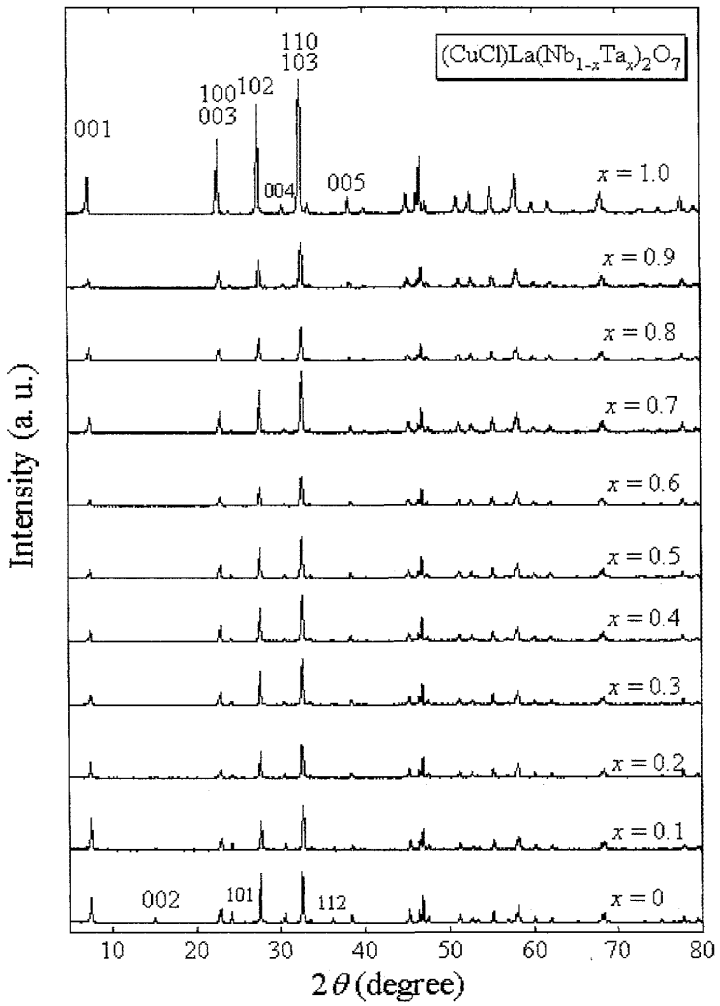

図 3-3
(CuCl)La($Nb_{1-x}Ta_x$)$_2O_7$ の粉末 X 線回折パターン。$x = 0, 1$ の回折パターンは報告と一致し、正方晶でミラー指数が与えられた [6, 25]。中間組成は x = 0, 1 の回折パターン同士が類似していることから、やはり類似した回折パターンとなっている。

次に、(CuCl)La($Nb_{1-x}Ta_x$)$_2O_7$ (x = 0, 0.1, 0.2, ..., 0.9, 1.0)についていくつかのピークを選んで最小二乗法による格子定数の精密化を行い単位格子あたりの体積を計算した。結果を一覧にして示す(表 3-1)。さらに図 3-4 に(CuCl)La($Nb_{1-x}Ta_x$)$_2O_7$ の格子定数の組成依存性を示した。結果として、格子定数は組成により殆ど変化しないということがわかった。これは、固溶させる Nb^{5+} 及び Ta^{5+} のイオン半径が同じ(0.64 Å [22])であるためと考えられる。これとは対照的に図に示した全率固溶系($CuCl_{1-y}Br_y$)$LaNb_2O_7$ においては Cl^- と Br^- のイオン半径が異なるために格子定数が系統的な変化を見せている [16]。

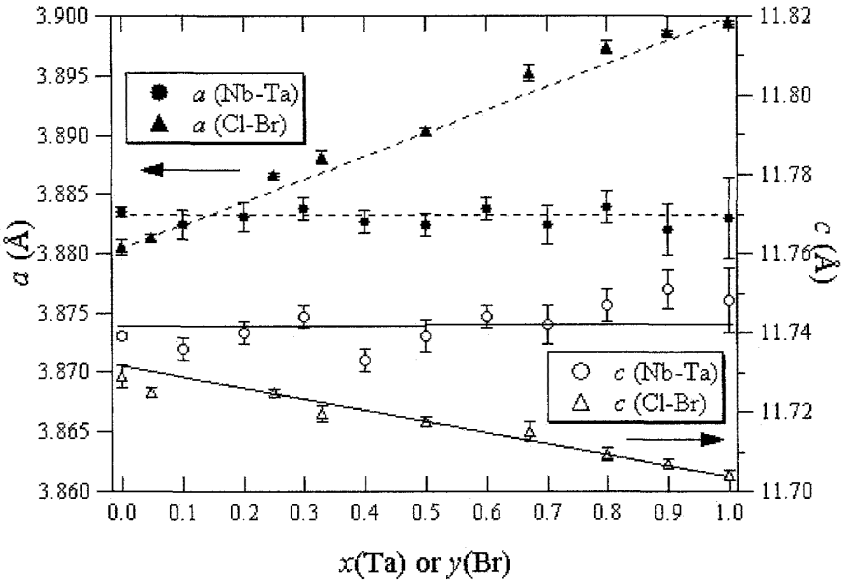

図 3-4　$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$(図中では Nb-Ta と表記)及び$(CuCl_{1-y}Br_y)LaNb_2O_7$(図中では Cl-Br と表記)の格子定数の組成依存性。黒丸及び黒三角はそれぞれの a 軸長を、白丸及び白三角はそれぞれの c 軸長を表す。矢印で示すように a 軸長については左軸に、c 軸長については右軸に数値を付記した。破線は a 軸長に関する補助線を、実線は c 軸長に関する補助線を表す。図のように$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ の格子定数が組成により殆ど変化しないのに対し、$(CuCl_{1-y}Br_y)LaNb_2O_7$ は系統的に変化する。

x	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)
0	3.8835(4)	11.739(1)	177.04(4)
0.1	3.8824(12)	11.736(3)	176.91(12)
0.2	3.8831(12)	11.740(3)	177.03(11)
0.3	3.8838(9)	11.744(3)	177.14(9)
0.4	3.8827(9)	11.733(3)	176.88(9)
0.5	3.8824(10)	11.739(4)	176.94(13)
0.6	3.8838(9)	11.744(3)	177.15(9)
0.7	3.8825(17)	11.742(5)	177.00(18)
0.8	3.8839(14)	11.747(4)	177.20(14)
0.9	3.8821(22)	11.751(5)	177.10(22)
1	3.8830(34)	11.748(8)	177.12(33)

表 3-1 $(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ の格子定数及び体積。組成により殆ど変化しない。

3-2-2 TEM-EDS

$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ において固溶している Nb^{5+} イオンと Ta^{5+} イオンは、同じ周期表の第Ⅴ族に属しており、加えて同じ価数(5+)及び同じイオン半径(0.64 Å [22])をとっている。このことから、本系において両イオンは非常によく固溶することが期待出来る。実際、そのことを確かめるために $x = 0.2, 0.5, 0.8$ の試料について TEM-EDS による試料観察を行ったところ、試料の写像領域と、Nb（または Ta）由来の特性 X 線が観測された領域即ち Nb（または Ta）が存在する領域とが非常に良く一致した。例として $x = 0.8$ の場合について文献 [26]に示した。よって、これらの試料では確かに、Nb, Ta 原子がそれぞれ B_2O_7(B = Nb, Ta)ブロック中に均一に分布している、つまり純良な固溶系が得られていることがわかった。

第四章　$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ の測定結果及び考察

4-1 $(CuCl)LaTa_2O_7$

4-1-1 帯磁率測定

本章ではまず $x = 1$ である $(CuCl)LaTa_2O_7$ の物性を $x = 0$ の $(CuCl)LaNb_2O_7$ と比較し、次いで固溶系における物性を追究する。

図 4-1 に $x = 1$ 及び 0 の $H = 2$ T での帯磁率測定の結果を示す。$x = 1$ の逆帯磁率は $x = 0$ 同様高温($T > 50$ K)にて(式 4-1)の Curie-Weiss 則に従う。

$$\chi = C/(T - \theta) \qquad \text{(式 4-1)}$$

ここで C はキュリー定数、θ はワイス温度である。フィッティングによりキュリー定数 $C = 0.410$ emu・K/mol 及びワイス温度 $\theta = -1.2$ K を得た。理想的に $g = 2$ としたときの Cu^{2+} イオン 1 モルでのキュリー定数の値が 0.375 emu・K/mol であることから、母体中に含まれていたほぼ全ての Rb^+ イオンが $[CuCl]^+$ へと交換されていると考えてよい。実験値が理論値 0.375 よりも大きくなるのは Cu^{2+} が d^9 であり more than half であるからである。ワイス温度 $\theta = -1.2$ K は $(CuCl)LaNb_2O_7$ のそれ（$\theta = -9.6$ K）に比べ、たかだか 1/8 になっている。一方，帯磁率がブロードな極大をとる温度 $T^{\chi}_{max} = 11.5$ K は $x = 0$ のそれ（16.5 K）の 7 割程度である。磁化率のブロードな極大は低次元磁性体に特有な性質である。低温での挙動であるが、$x = 0$ の帯磁率はスピン一重項状態を反映して $T \rightarrow 0$ に向かって急激に減少しゼロに向かうのに対し、$x = 1$ の低温での帯磁率の減少は小さいため、基底状態は磁気秩序状態ではないかと期待される。

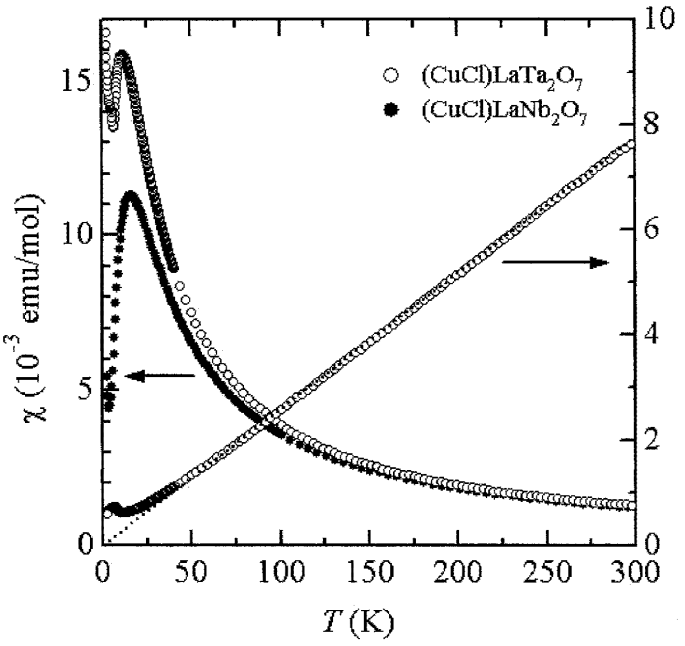

図 4-1 $x = 0, x = 1$ の帯磁率及び $x = 1$ の逆帯磁率。破線は Curie-Weiss フィッティングの結果であり、$x = 1$ のワイス温度は $\theta = -1.2$ K と見積もられた。低温において、基底スピン一重項状態にある $x = 0$ の帯磁率は絶対零度に向かって急激に減少しゼロに向かうのに対し、$x = 1$ では低温での帯磁率の減少は小さく、磁気秩序状態であると期待される。

4-1-2 強磁場磁化測定

前節で $x = 1$ の基底状態がスピン一重項状態ではなく磁気秩序状態であろうということに言及したが、図 4-2 に示した $T = 1.3$ K の強磁場磁化測定の結果はこれを支持している。即ち、$x = 0$ の強磁場磁化過程が低磁場ではスピン一重項状態を反映して 10 T 付近まで磁化の値が零であるのに対し、$x = 1$ ではゼロ磁場から磁化が立ち上がる。また、磁化曲線は 22 T 付近で飽和に達するまで総じて下に凸である。このような下に凸になる振る舞いは $(CuBr)LaNb_2O_7$ においても見られており、低次元量子スピン系に特徴的なスピン短縮効果を反映するものである [15]。従って、本系では強い量子効果が存在していることが示唆される。

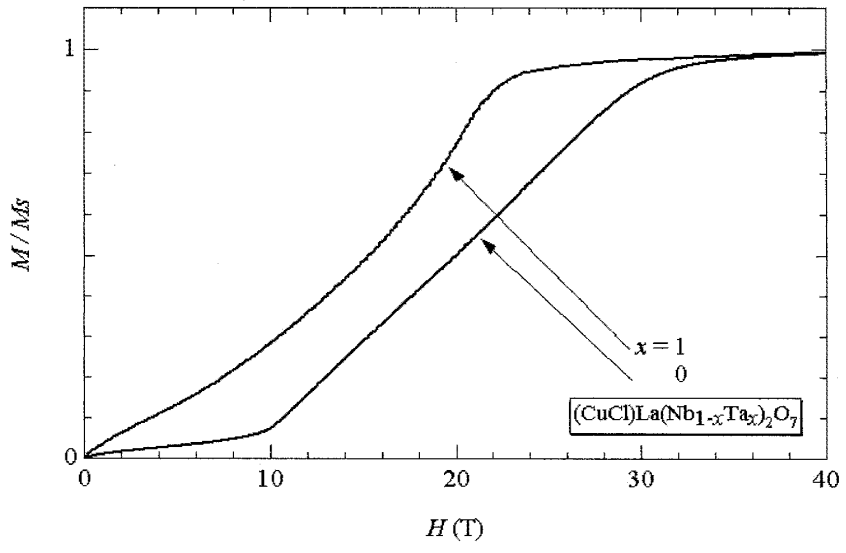

図 4-2　$T = 1.3$ K で得られた $x = 0$ 及び $x = 1$ の強磁場磁化過程。$x = 0$ の強磁場磁化過程が低磁場ではスピン一重項状態を反映して 10 T 付近まで磁化の値がほぼ零であるのに対し、$x = 1$ ではゼロ磁場から磁化が立ち上がっており、磁気秩序状態にあると考えられる。

4-1-3 中性子回折測定

帯磁率及び強磁場磁化曲線により示唆された磁気秩序状態の詳細を明らかにするために粉末中性子回折を行った。図 4-3(a)に示したように、17 K では観測されなかった反射が 1.7 K で観測された。これは磁気ピークであると考えられ、 (1/2 0 1/2)に対応することがわかった。ゆえに本系は$(CuBr)LaNb_2O_7$と同じく CAF であると考えられる。また磁気モーメントの大きさは 0.69 ± 0.1 μ_B と見積もられ、これは$(CuBr)LaNb_2O_7$の 0.60 ± 0.11 μ_B と同程度の大きさであった。また図 4-3(b) に(1/2 0 1/2)の磁気ピークの温度依存性を示した。図より反強磁性転移温度は T_N = 7 K 付近であり、これは$(CuBr)LaNb_2O_7$のそれ(32 K)に比べて約 1/5 倍と小さい。また飽和磁場 H_s (~ 22 T)や帯磁率が極大となる温度 T^{χ}_{max} (= 11.5 K)も$(CuBr)LaNb_2O_7$のそれ(H_s > 65 T, T^{χ}_{max} = 36.0 K)よりも、およそ 1/3 倍と小さい。故に x = 1 の相互作用の大きさは$(CuBr)LaNb_2O_7$のそれよりも小さいと考えられる。

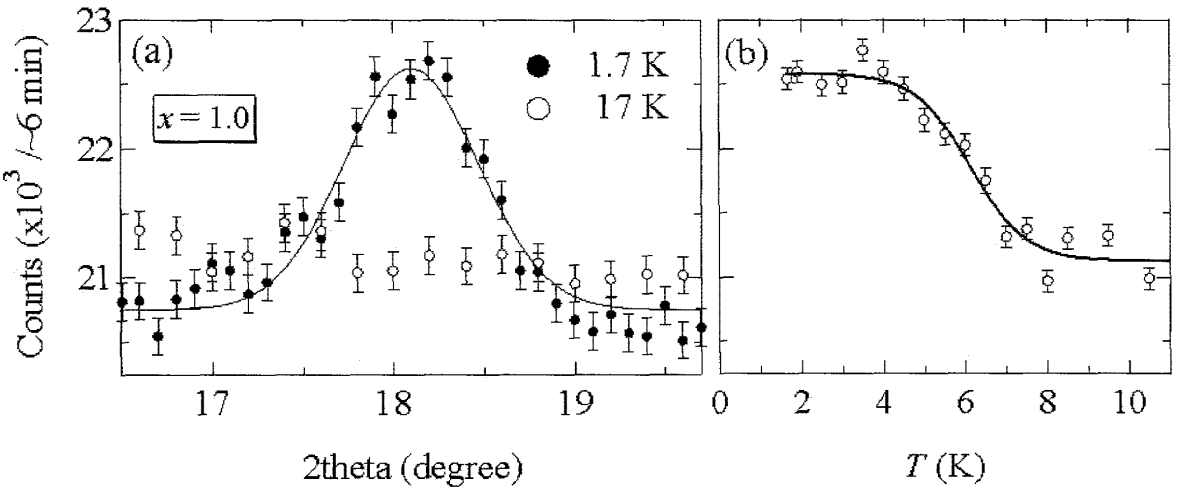

図 4-3 (a) x = 1 の粉末中性子回折測定の結果。白丸は 17 K のとき、黒丸は 1.7 K のときの測定結果であり、(1/2 0 1/2)に対応する磁気ピークを観測した。実線は guide to the eye である。(b) (1/2 0 1/2)磁気ピークの温度依存性。図より転移温度は 7 K 付近と見積もられた。実線は guide to the eye である。

4-1-4 比熱測定

図 4-4 に示したのは縦軸に比熱を温度で割った C/T、横軸に温度をとりプロットしたものである。図からわかるように 6 ~ 7 K 付近にピークを持つ。この温度は中性子回折から見積もった磁気秩序の温度とよく一致している。なおピークが丸みを帯びているのは粉末試料を用いたために粉末粒子間で熱伝導が少し完全ではなかったためや、異方性のためなどと考えられる。

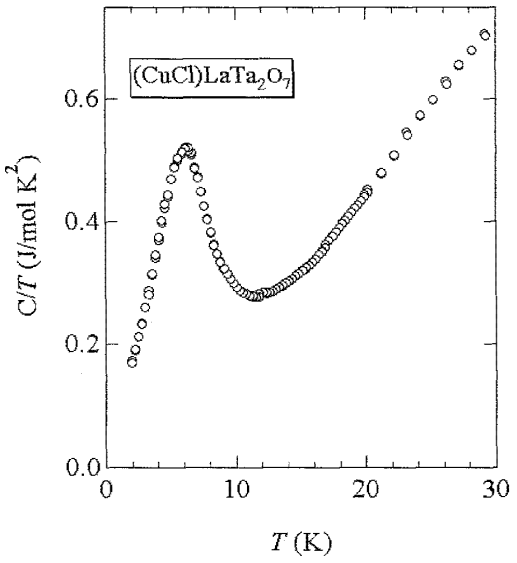

図 4-4　$x = 1$ の比熱測定の結果。6 ~ 7 K 付近にピークが観測され、中性子回折から見積もられた転移温度とよく一致していた。

4-1-5 考察

$(CuCl)LaTa_2O_7$ は $T_N \sim 7$ K の CAF であり、基底スピン一重項物質 $(CuCl)LaNb_2O_7$ とは対照的である。これは面内相互作用の競合が変化したことを示唆するが、第三章で述べたように両者の格子定数はほぼ同じであり、磁性層 $[CuCl]^+$ における Cl^- を介した超交換相互作用の大きさ及びその比は殆ど変化せず保存されている。ゆえに、LaB_2O_7(B = Nb, Ta)ペロブスカイト層は単に $[CuCl]^+$ 磁性層を隔てるスペーサーの役割を果たすだけではないと考えられる。即ち、Cu-BO_6-BO_6-Cu のという BO_6 八面体を介した超交換相互作用のパスが存在し、Cu-Cl-Cu のパスと同様に重要であることを示唆している。実際、最近の $(CuCl)LaNb_2O_7$ についての NMR の結果はこれを支持している [27]。即ち、Nb 核に有限の超微細磁場が存在しており、これは Cu^{2+} の $d(3z^2 - r^2)$ 軌道を通した超微細相互作用がある(図 4-5)ためと解釈されている。このように Cu^{2+} の $d(3z^2 - r^2)$ 軌道が最低エネルギーをとる例はきわめて珍しく、筆者の知る限り $S = 1/2$ ハニカム格子 $InCu_{2/3}V_{1/3}O_3$ のみが知られている [28]。

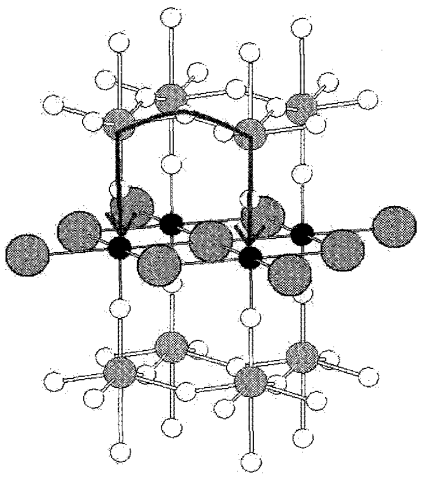

図 4-5　$(CuCl)LaNb_2O_7$ における BO_6 八面体を介した超交換相互作用（矢印）。黒丸は Cu イオン、大きい灰色丸は Cl イオン、小さい灰色丸が Nb イオン、そして白丸が酸素イオンである。

4-2 $(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$

4-2-1 帯磁率測定

前節までで$(CuCl)LaNb_2O_7$がスピン一重項状態をもつのに対し、同構造の$(CuCl)LaTa_2O_7$が反強磁性秩序をもつことが明らかとなった。ゆえに、全率固溶系$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$の合成により$x = 0$におけるスピン一重項状態の置換効果に対する安定性を調べるのに加え、スピン一重項と反強磁性状態の境界を探ることが出来る。

図4-6に示した$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$の$H = 2$ Tでの帯磁率は系統的な変化を見せており、極大値をとる温度T^{χ}_{max}もxが増加するとともに系統的に減少している（$x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$に対し順に$T^{\chi}_{max} = 16.5$ K, 15.4 K, 14.2 K, 13.2 K, 11.5 K)。また高温側でのCurie-Weiss フィッティングの結果、ワイス温度θも$\theta = -9.6$ K, −5.6 K, −3.8 K, −3.1 K, −2.5 K, −1.2 Kとxの増加に対し系統的に減少する。

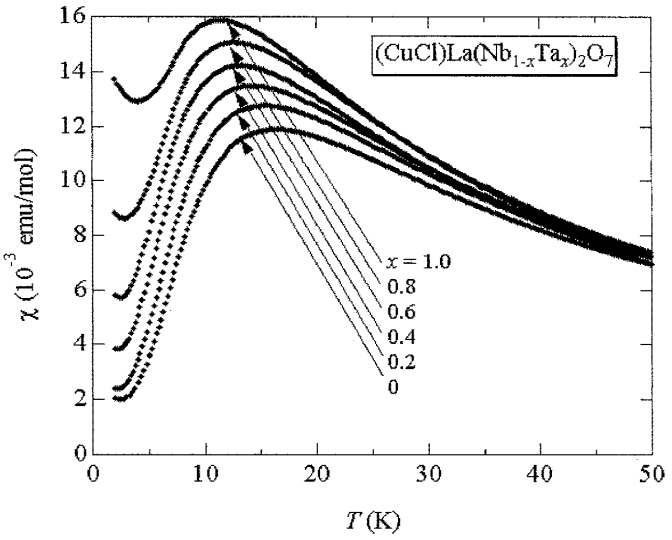

図 4-6　$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$の$H = 2$ Tでの帯磁率。帯磁率は系統的な変化を見せており、極大値をとる温度T^{χ}_{max}もxの増加とともに系統的に減少している。

4-2-2 強磁場磁化測定

強磁場磁化過程も置換に伴い系統的な変化を見せる(図4-7)。$x = 0.2$及び0.4の磁化曲線は、$x = 0$同様、基底スピン一重項状態を示している。具体的に言うと、磁化の値は臨界磁場以下ではほぼ零であり，臨界磁場H_{c1}で急激に立ち上がったのち、磁場に比例して増加し飽和に至る。$(CuBr)Sr_2Nb_3O_{10}$で観測された1/3 プラトーは観測されなかった．また挿入図に示したように臨界磁場H_{c1}は10.3 T ($x = 0$), 9.1 T ($x = 0.2$), 8.0 T ($x = 0.4$)と若干ではあるが系統的に減少する。一方$x = 0.6$ 以降はゼロ磁場から磁化が立ち上がっており、基底状態が磁気的なものであることが期待される。このようにTa置換では40%の置換までスピン一重項状態が生き残っており、わずか5%のBr置換で既に反強磁性状態となっている$(CuCl_{1-x}Br_x)LaNb_2O_7$とは対照的である。

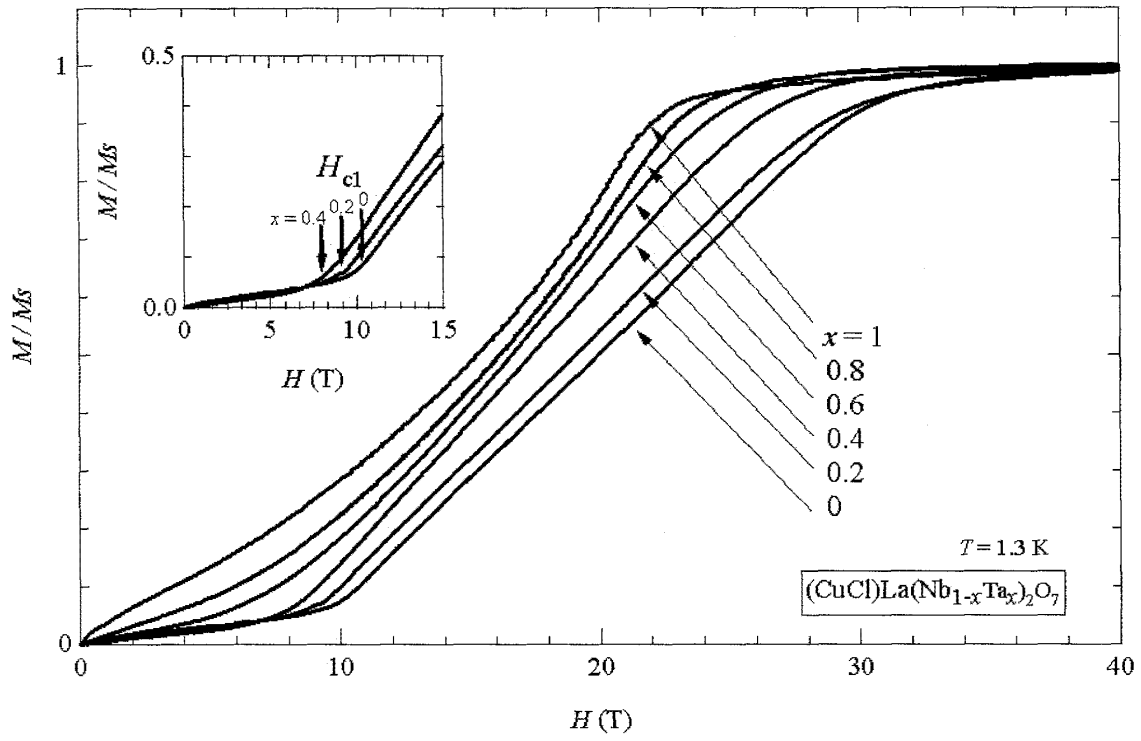

図 4-7 $(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ の強磁場磁化過程。$x = 0.2$ 及び 0.4 の磁化曲線は $x = 0$ 同様、基底スピン一重項状態を示している。挿入図は x = 0, 0.2, 0.4 の低磁場付近の拡大図であり、臨界磁場 H_{c1} は 10.3 T ($x = 0$), 9.1 T ($x = 0.2$), 8.0 T ($x = 0.4$)と若干ではあるが系統的に減少する。一方 $x = 0.6$ 以降は $x = 1$ 同様、基底状態が磁気秩序をもつと期待される。

4-2-3 非弾性中性子散乱測定

$x = 0.4$ 以下における基底スピン一重項状態を直接観測するために、$x = 0.3$ の試料について非弾性中性子散乱測定を行った。図 4-8 (a)に示した $Q = 0.8$ Å^{-1} における E スキャンの結果、$\Delta = 2.0$ meV の大きさのエネルギーギャップを確認した。よって、$x = 0.3$ では基底スピン一重項状態をもつことが確かめられた。また、$x = 0$ における $\Delta = 2.3$ meV からの減少幅は少しであり、強磁場磁化過程において臨界磁場 H_{c1} の減少幅が少しであることと矛盾しない。また図 4-8(b)に示したようにピーク強度を散乱ベクトル Q に対してプロットした結果、$x = 0$ 同様の振動が観測された [12]。孤立ダイマーモデルによるフィッティング [12]を行ったところ、ダイマー間の距離 R は 9.5 Å と最近接(3.883 Å)及び次近接(5.491 Å)よりもずっと大きく、$x = 0$ ($R = 8.8$ Å [12])と同様に Q 空間で周期が短い振動であることが分かった。これは本系が単純な孤立ダイマーモデルでは説明できないということを示している。このように、基底一重項から励起三重項へ

の遷移の振る舞いは$x=0$と$x=0.3$において同じであり、$x=0.4$以下でのスピン一重項形成の機構が同様であることが示唆される。

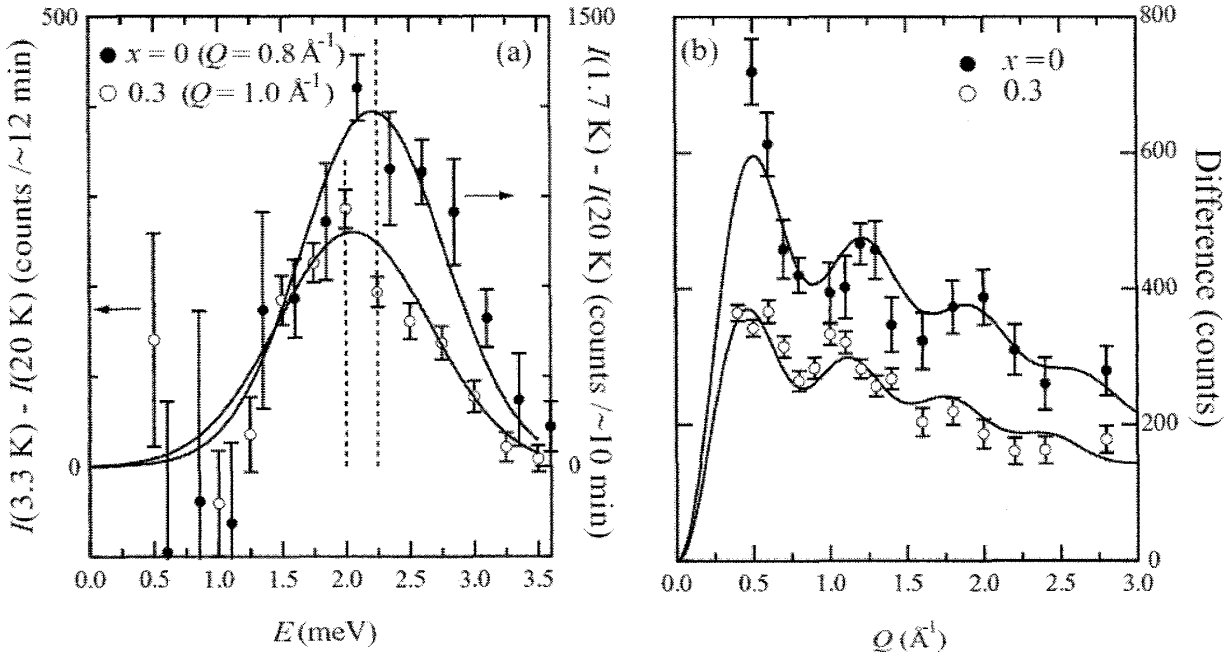

図 4-8 $x=0$（黒丸）及び0.3（白丸）における非弾性中性子散乱測定の結果。
(a) E スキャンの結果。$x=0$については$T=1.7$ K と $T=20$ K で測定したものの強度差を、$x=0.3$については$T=3.3$ K と $T=20$ K で測定したものの差をとっている。実線はガウス関数によるフィッティングの結果である。
(b) 基底一重項状態から、一重項-三重項励起状態への遷移のピーク強度を Q についてプロットしたもの。 $x=0$については$E=2.1$ meV においての、$x=0.3$については$E=2.0$ meV においての結果を表している。曲線は文献 [8]にある式を用いたフィッティングの結果である。

4-2-4 中性子回折測定

$x>0.4$ 以降における基底状態を調べるために、$x=0.6$ 及び 0.8 の試料についても粉末中性子回折測定を行った。結果として、$x=1.0$ のデータと同様に(1/2 0 1/2)に対応する磁気ピークを観測した(図 4-9)。ゆえに、$x=1$ 同様 CAF のスピン構造を持つと考えられる。また転移温度は $T_N=6\sim7$ K で不変であるのに対し(図 4-9 (e), (f))、1.7 K での磁気モーメントはxの減少とともに $0.50\pm0.1\ \mu_B$ ($x=0.8$), $0.27\pm0.1\ \mu_B$ ($x=0.6$)と減少した。

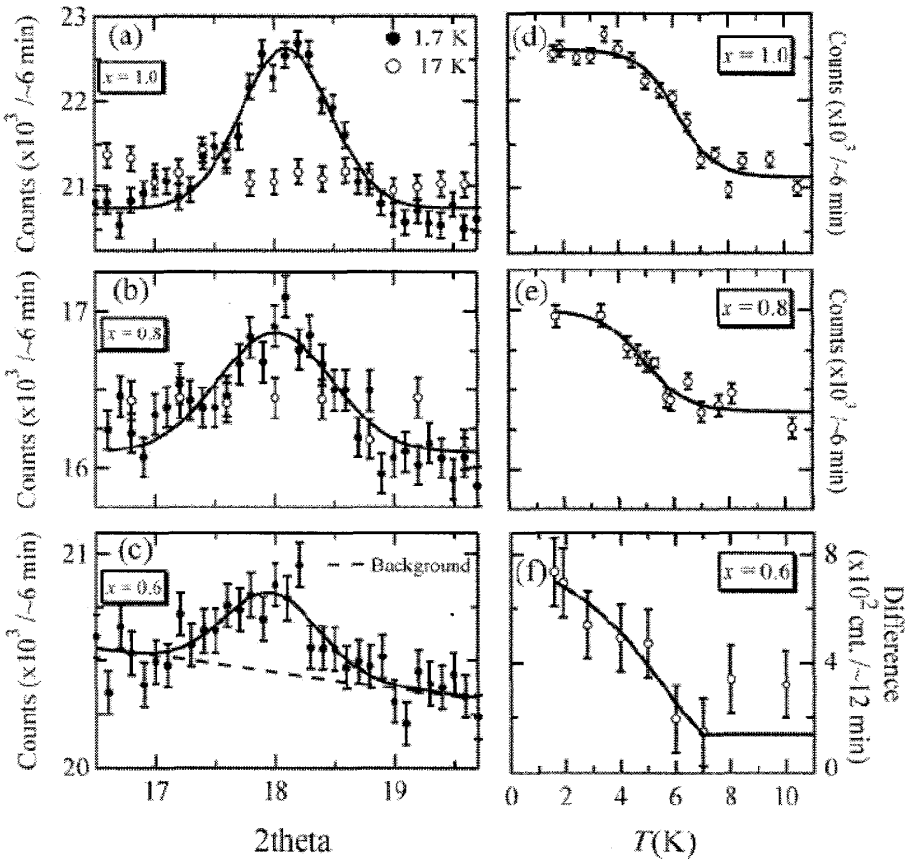

図 4-9 粉末中性子回折測定の結果。(a) ~ (c)は T = 1.7 K 及び 17 K における中性子回折プロファイルであり、2θ = 18° 付近に(1/2 0 1/2)に対応する磁気ピークが観測された。(c)の破線はバックグラウンドを表す。(d), (e)は(1/2 0 1/2)磁気ピークの、(f)は磁気ピークとバックグラウンドの差の温度依存性を示す。

4-2-5 ミュオンスピン緩和測定

x = 0, 0.3, 0.4, ... , 0.8, 0.9 について行ったミュオンスピン緩和測定（μSR 測定）の結果を述べる。図 4-10 に本系を零磁場で測定（ZF-μSR 測定）した際に見られた典型的な 3 種類のスペクトルを示す。x = 0 について 2 K 及び 15 mK で得られたスペクトルはともに遅い緩和を示しており、x = 0 が 15 mK まで磁気秩序がないことが明白である。対して x = 0.9 のスペクトルは t = 0 から速い緩和を見せており、基底状態が磁気秩序状態であることが明白である。そして、x = 0.6 のスペクトルでは、0.2 μsec 程度までの速い緩和と、それ以降の遅い緩和の二種類の成分が存在している。また x = 0.3, 0.5, 0.6,0.7, 0.9 について T = 2 K で測定したスペクトルを並べたのが図 4-11 であり、緩和の速い成分の割合が x の増加とともに系統的に増加していることがわかる。ゆえに、中間組成では二種類の成分即ちスピン一重項状態と CAF の磁気相分離状態にあるということがわかった [29]。また図 4-12 に示した弱横磁場ミュオンスピン緩和測定(WTF-μSR)の結果、

$x > 0.4$ で転移温度はほぼ 7 K で一定であり、前節で述べた粉末中性子回折から見積もられた転移温度とも一致した。そして図のように体積分率のみが系統的に変化するということがわかった [29]。

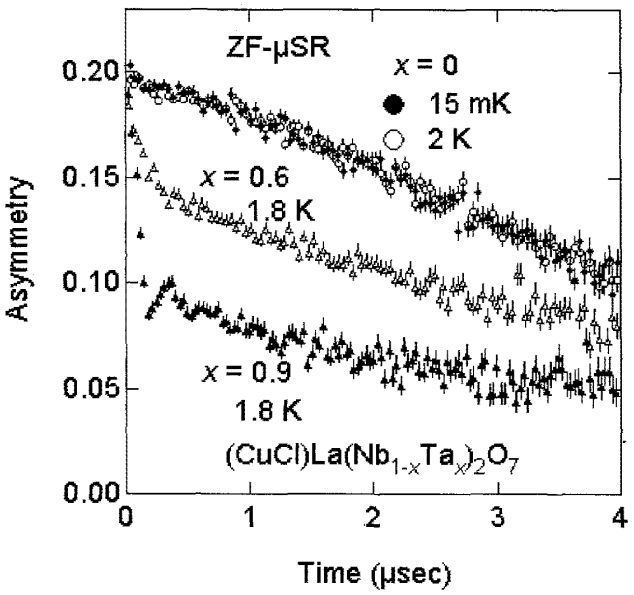

図 4-10 $x = 0, 0.6, 0.9$ の ZF-μSR 測定の結果。$x = 0$ について 2 K 及び 15 mK でのスペクトルは基底スピン一重項状態を反映しともに遅い緩和を示した。対して $x = 0.9$ では $t = 0$ から速い緩和を示し、基底状態は磁気秩序状態である。これらに対して $x = 0.6$ では、0.2 μsec 程度までの速い緩和と、それ以降の遅い緩和の二種類の成分が観測された。

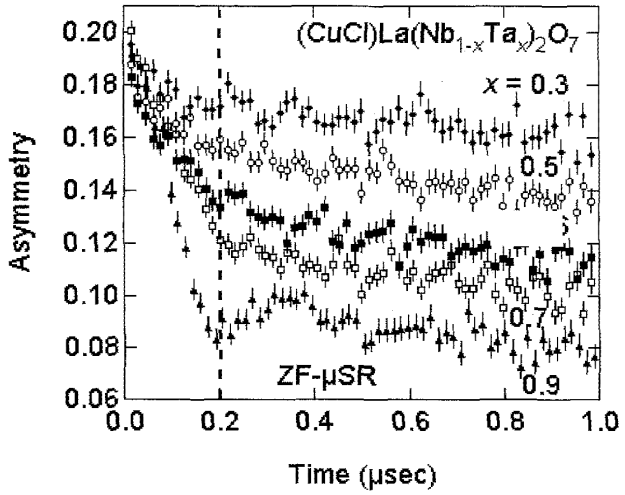

図 4-11 ZF-μSR 測定の結果。緩和の速い成分の割合が系統的に変化する。

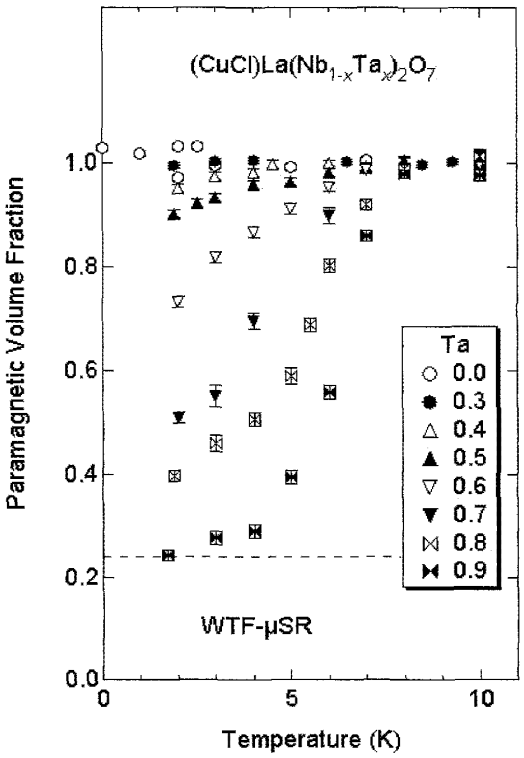

図 4-12 WTF-μSR 測定により得られた常磁性成分の体積分率。矢印のように転移温度はほぼ 7 K で一定であり、体積分率のみが系統的に変化する。

4-2-6 磁気相分離状態

前節で述べたμSR 測定の結果、$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ が $x > 0.4$ 以降でスピン一重項状態と CAF の磁気相分離状態にあることがわかった。本節ではこのシナリオに基づき、強磁場磁化過程及び粉末中性子回折の結果を検証する。磁気相分離のシナリオによれば、$x = 0.6$ 及び 0.8 の強磁場磁化曲線は、(式 4-2)のようにスピン一重項相の磁化曲線($x = 0.4$)と CAF 相の磁化曲線($x = 1$)の線形結合で再現されるはずである。

$$M(x) = (1-\alpha)M(0.4) + \alpha M(1.0)\ (\alpha:\ \text{反強磁性相の体積分率}) \qquad (式\ 4\text{-}2)$$

ここで、強磁場磁化曲線から基底スピン一重項状態の端の組成が $x = 0.4$ であると仮定した。また$x = 1.0$ の組成について $\alpha = 1$ を仮定した。結果として$x = 0.6$ について $\alpha = 0.35$、$x = 0.8$ について $\alpha = 0.78$ の値で図 4-13 のように実測値と非常に良く一致する結果を得た。またこれらの値は μSR 測定で得られた値($x = 0.6$ について $\alpha = 0.37$、$x = 0.8$ について $\alpha = 0.80$)とも良く一致した [29]。また粉末中性子回折の結果についても CAF 相の体積分率が系統的に減少していると解釈することが出来る。即ち、CAF 相において磁気モーメントの大きさが一定（$x = 1$ と同じである）と仮定して $x = 0.6$ と 0.8 の体積分率 α を見積もるとそれぞれ $\alpha = 0.39 \pm 0.14$ 及び 0.72 ± 0.15 となり、これもまたμSR 測定の結果と良く一致した [29]。よって、μSR 測定の結果から示唆された $x > 0.4$ 以降での磁気相分離状態は、強磁場磁化測定及び粉末中性子回折測定の結果からも確かめられた。

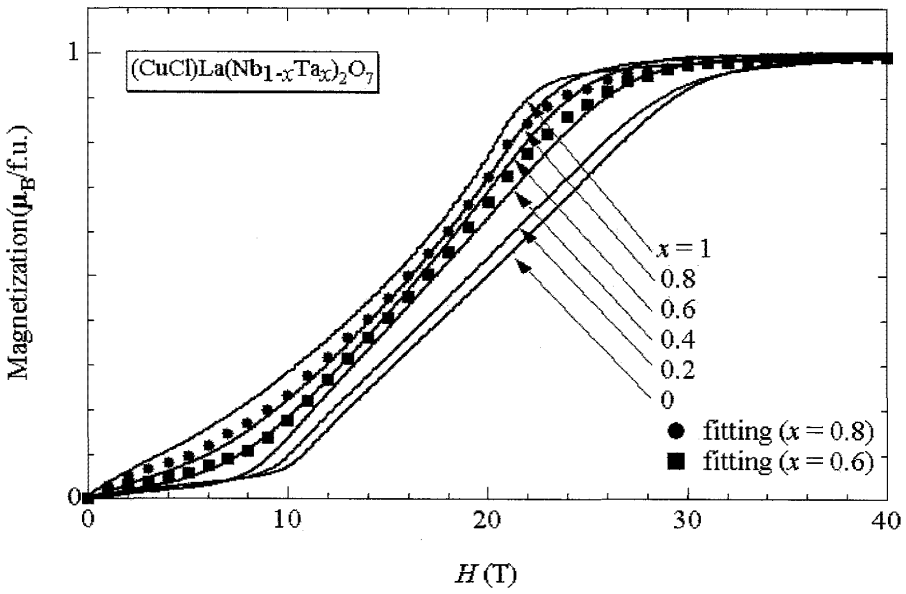

図 4-13 強磁場磁化過程におけ磁気相分離状態の検証の結果。$x = 0.6$ 及び 0.8 についてのフィッティングの結果をそれぞれ丸印及び四角印で、各組成での実測値を実線で示した。フィッティングは $x = 0.4$ の磁化曲線と $x = 1$ のそれの線形結合により行った。

図 4-14(b)に磁気相図を示した。上で見たように$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$における基底スピン一重項状態は Ta 置換に対して堅牢で、少ししかギャップの大きさを減少させず$x = 0.4$まで存在している。また$0.4 < x < 1.0$の中間組成では転移温度がほぼ一定で、スピン一重項状態と反強磁性状態の磁気相分離状態にあると考えられる。また反強磁性相の体積分率は図 4-14(a)のように x の増加に対して系統的に増加している。対照的に$(CuCl_{1-y}Br_y)LaNb_2O_7$では$y = 0.05$で既に反強磁性状態となっており、転移温度は 7 K($y = 0.05$)から 32 K($y = 1.0$)まで系統的に変化する。この要因は、置換するサイトの違いと、系が量子臨界点の近傍にいることとが密接に関わり合った結果であろう。即ち、$[CuCl]^+$層を直接ではあるがわずか 5%だけ Br 置換した際の反強磁性相の突然の出現も、$[CuCl]^+$層を保存しつつ Ta 置換した際の磁気相分離状態も、本系が量子臨界点の近傍に位置するからこそ現れた新奇な状態なのだと思われる。今後実験・理論双方からの検証即ち実験的には NMR 測定やラマン散乱測定等を用いた磁気相分離状態の詳細な検証が、また理論的にはなぜ相分離状態が現れるのかの説明等が待たれるところである。

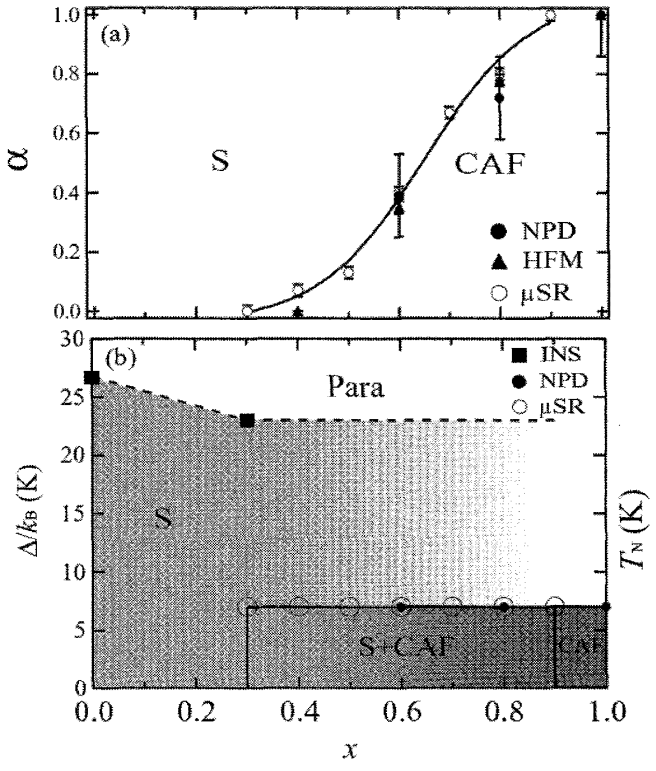

図 4-14 (a) 粉末中性子回折測定（黒丸）、強磁場磁化測定（三角）、μSR 測定（白丸）から得られた$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$における反強磁性相の体積分率。実線は guide to the eye である。(b) 磁気相図。四角は非弾性中性子散乱から得られたギャップの大きさ（左軸）に対応し、黒丸及び白丸は転移温度（右軸）に対応する。S はスピン一重項相、Para は常磁性相を表す。

第五章　二次元スピン系(MCl)$LaNb_2O_7$ (M = Mn, Co, Cr)の合成と物性評価

5-1 合成及び相同定

5-1-1 合成

合成にあたってはWileyグループの報告を参考に [17]、第三章で述べた$RbLaNb_2O_7$を出発原料とし、以下の2段階のイオン交換反応を経由して目的物質を得た。

$$RbLaNb_2O_7 + LiNO_3 \rightarrow LiLaNb_2O_7 + RbNO_3 \quad \text{(式 5-1)}$$

$$LiLaNb_2O_7 + MCl_2 \rightarrow (MCl)LaNb_2O_7 + LiCl \quad \text{(式 5-2)}$$

報告では、$RbLaNb_2O_7$に$LiNO_3$を作用させることで中間体の$LiLaNb_2O_7$を作り、それを用いてMCl_2とのイオン交換反応を行うことで目的物質である(MCl)$LaNb_2O_7$を得る。合成法は以下の通りである。まず第三章で述べた通りに$RbLaNb_2O_7$を合成し、それにモル比にして10倍の$LiNO_3$(99.9%, Aldrich)を秤量、混合した。この混合試料を、300℃で24時間反応させ、その後過剰の$LiNO_3$及び副次生成物である$RbNO_3$を除去するためイオン交換水を用いて洗浄後、試料を120℃で乾燥させ、$LiLaNb_2O_7$を得た。次に合成した$LiLaNb_2O_7$とMCl_2(99.99%, Aldrich)をモル比にして$LiLaNb_2O_7 : MCl_2 = 1 : 2$の比で、Ar雰囲気下のグローブボックス中にて混合し、混合試料を(CuCl)$La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$のときと同様に、ペレットに成型後パイレックス管に真空封入して400℃で1週間反応させた。反応後、取り出した試料をイオン交換水で洗浄し、副生成物のLiCl及び過剰のMCl_2を取り除いた。その後120℃にて試料を一晩乾燥させ、目的物質である(MCl)$LaNb_2O_7$を得た。

5-1-2 相同定

5-1-1節にて、中間体$LiLaNb_2O_7$、及びそれから得られる目的化合物(MCl)$LaNb_2O_7$の合成を記したが、本節では粉末X線回折測定の結果から相同定を行い、さらに反応前後での構造の変化を議論する。

$LiLaNb_2O_7$及び(MCl)$LaNb_2O_7$における試料評価について述べる。5-2-1節で得られた各粉末試料の室温における粉末X線回折測定の結果 (図 5-1)、各回折パターンは全て過去にWileyグループによって報告された回折パターンと一致し、正方晶としてミラー指数が与えられた [3, 17, 30]。(CuCl)$LaNb_2O_7$のとき同様、$RbLaNb_2O_7$との比較により反応前後で(00l)のピーク位置が低角側へシフトしているが、これはRb^+に換わって$[MCl]^+$格子が導入されたためである。図5-1より回折ピークがシャープであることから良い結晶性を持つと考えられる。また不純物と思われるピークは認められなかった。

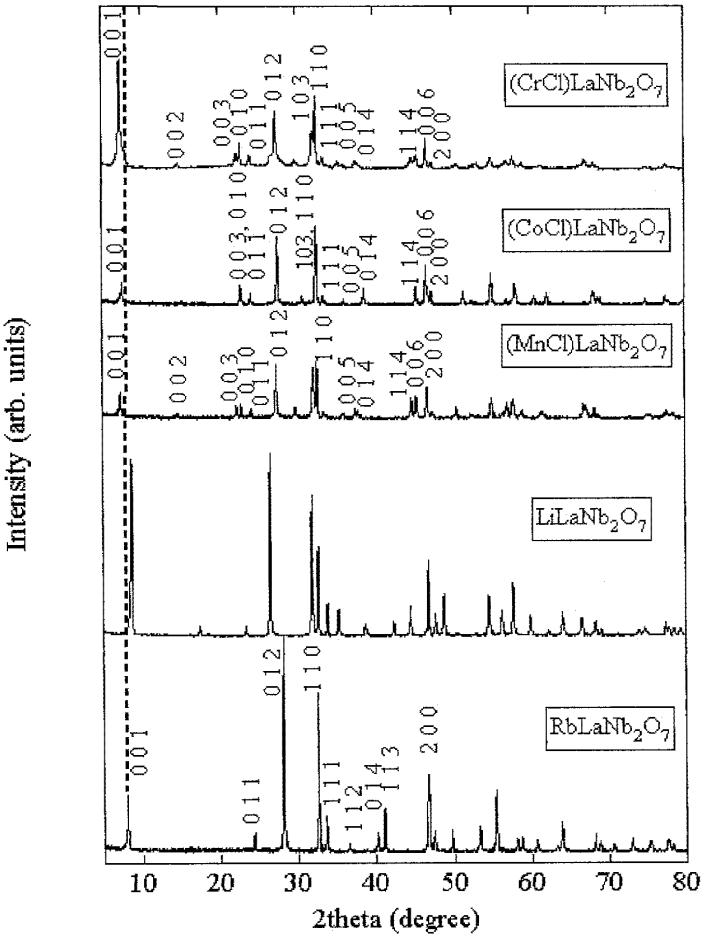

図 5-1
$RbLaNb_2O_7$, $LiLaNb_2O_7$ 及び $(M\mathrm{Cl})LaNb_2O_7$ (M = Mn, Cr, Co)の粉末 X 線回折パターン。破線で示したように $(CuCl)LaNb_2O_7$ のときと同様、$RbLaNb_2O_7$ との比較により反応前後で(00*l*)のピーク位置が低角側へシフトしている。

次に各粉末試料についていくつかのピークを選んで最小二乗法による格子定数の精密化を行った。結果を一覧にして示す(表 5-1)。これらの値は報告とよく一致していた。

	a(Å)	*c*(Å)
$RbLaNb_2O_7$	3.884	10.96
$LiLaNb_2O_7$	3.881	20.36*
$(MnCl)LaNb_2O_7$	3.899	12.04
$(CoCl)LaNb_2O_7$	3.908	11.63
$(CrCl)LaNb_2O_7$	3.899	11.97

表 5-1　$RbLaNb_2O_7$、$LiLaNb_2O_7$ 及び $(M\mathrm{Cl})LaNb_2O_7$ の格子定数。*$LiLaNb_2O_7$ は Ruddlesden-Popper 型構造のため *c* 軸長が Dion-Jacobson 型構造のおよそ二倍になる。

5-2 帯磁率測定

5-2 節で得られた(MCl)$LaNb_2O_7$について、帯磁率測定の結果を図 5-2 ~ 5-4 に示す。まず M = Mn の系について述べる。図 5-2(a)の挿入図に示した(MnCl)$LaNb_2O_7$ の帯磁率の生データは、60 K 付近で低次元系特有のブロードな極大を作ったのち、低温で Mn^{2+} の孤立スピンに由来すると思われるキュリー的な振舞いが見られた。これを(式 4-1)の Curie-Weiss の式を用いて見積もったところ、Mn^{2+}の不純物量はおよそ 4.6%となった。また，ワイス温度は $\theta = 1.07 \pm 0.08$ K と非常に小さかった。このキュリーワイス項を補正した後の帯磁率を図 5-2(a)に示した。補正後の本質的な帯磁率は、低次元系特有のブロードな極大を、生データのそれとほぼ同じ温度である $T^{\chi}_{max} = 68$ K で示した。補正データの逆帯磁率をとったものが図 5-2(b)であり、120 K 以上で Curie-Weiss フィッティングを行ったところ、$C = 4.038$ emu･K/mol 及び $\theta = -126.6$ K と見積もられた。$g = 2$ を仮定したときの Mn^{2+}1 モルあたりのキュリー定数は高スピン状態(S = 5/2)のときに 4.375 emu・K/mol となるので良く一致しており、本系が高スピン状態にあることがわかる。

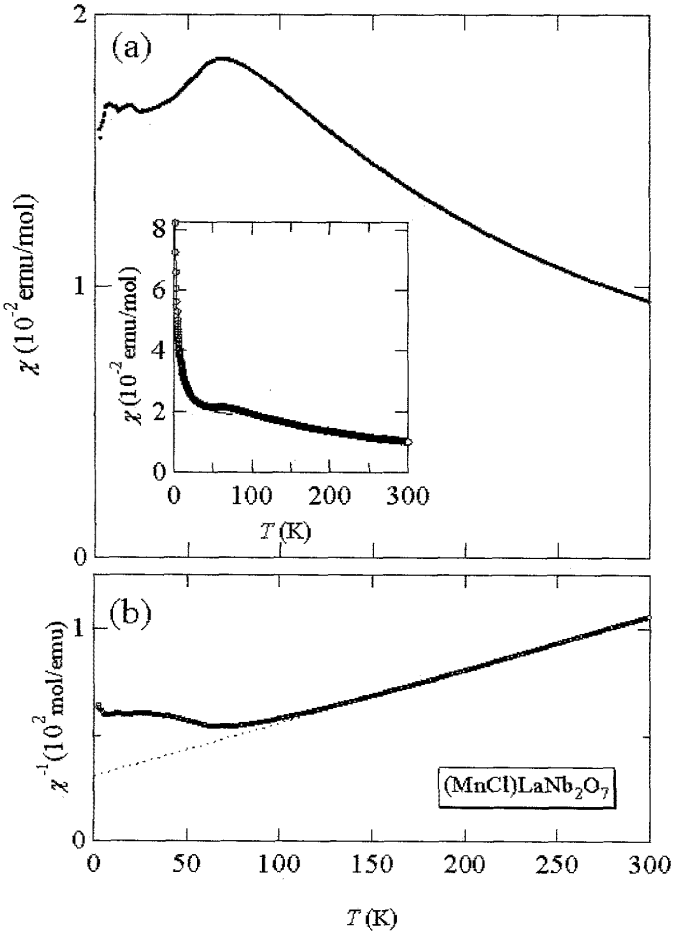

図 5-2 (a) (MnCl)$LaNb_2O_7$ のキュリー項補正後の帯磁率及び(b)逆帯磁率の結果。破線は Curie-Weiss 則による解析の結果を表す。挿入図は生データである。

次に M = Co の系についてであるが、$H = 0.1$ T での帯磁率は図 5-3(a)のようになった。まず帯磁率は $T^{\chi}_{max} = 67$ K でブロードな極大を示しており、低次元系であることを反映

している。次に 55 K 付近に肩が見られるが、この理由は今のところ不明である。低温に向かって帯磁率が非常に大きくなるが、5 K 付近で零磁場冷却(Zero-field Cooling, ZFC)と磁場中冷却(Field Cooling, FC)の曲線に履歴が生じ(図 5-3 挿入図)、FC の帯磁率が最低温で未だ増大し続けるように見える。類似する振る舞いは M = Fe の系 [18]や低磁場での(CuCl)La($Nb_{1-x}Ta_x$)$_2O_7$ [29]で見られているが、その理由はいまのところよく分かっていない。また逆帯磁率は図 5-3(b)のように高温側で Curie-Weiss 則に従い直線となり、100 K 以上でのフィッティングによりキュリー定数及びワイス温度は C = 2.85 emu･K/mol 及び θ = −77.9 K と見積もられた。まずキュリー定数についてであるが、系がハイゼンベルク系であるとき Co^{2+} の高スピン状態において g = 2 を仮定したときのキュリー定数の値は C = 1.875 emu・K/mol であり、約 1.5 倍程度異なっている。このようなハイゼンベルクモデルからのずれは、系にイジング性があるためではないかと思われる。

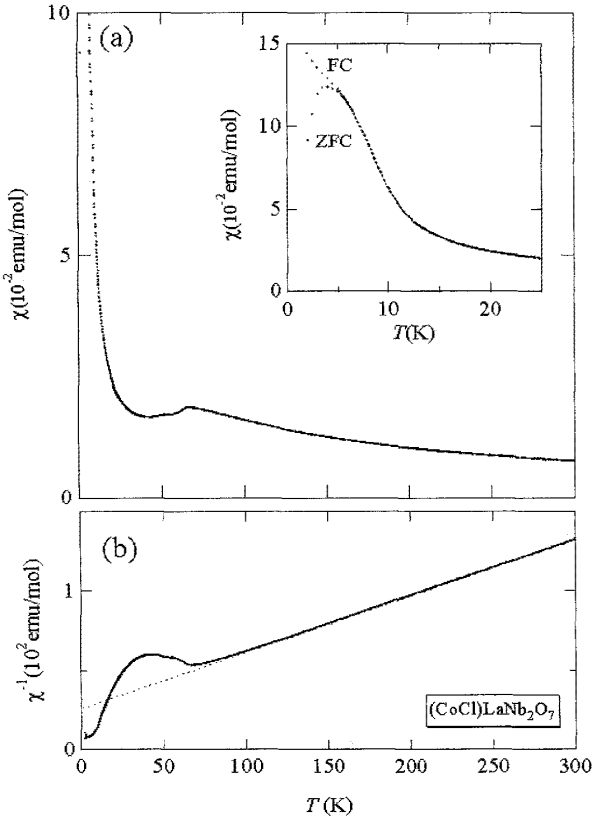

図 5-3 (a)(CoCl)$LaNb_2O_7$ の帯磁率及び(b)逆帯磁率の結果。破線は Curie-Weiss 則による解析結果である。挿入図は低温部の拡大図であり、磁化履歴が見られた。

最後に M = Cr の系の帯磁率について述べる。図 5-4(a)に示すように帯磁率はブロードな極大を 55 K で作ったのち、低温に向かって上昇するが、挿入図のように 3 K 付近でまたブロードな極大を作り若干減少した。3 K の異常の詳細は今のところ不明である。高温(100 K 以上)での Curie-Weiss フィッティングによりキュリー定数及びワイス温度は C = 3.44 emu･K/mol 及び θ = −70.4 K と見積もられた。キュリー定数は g = 2 を仮定したときの Cr^{2+} 1 モルあたりの高スピン状態(S = 2)での値である 3.0 emu･K/mol と良く

一致しており、イオン交換反応がほぼ完全に行われていることを示している。

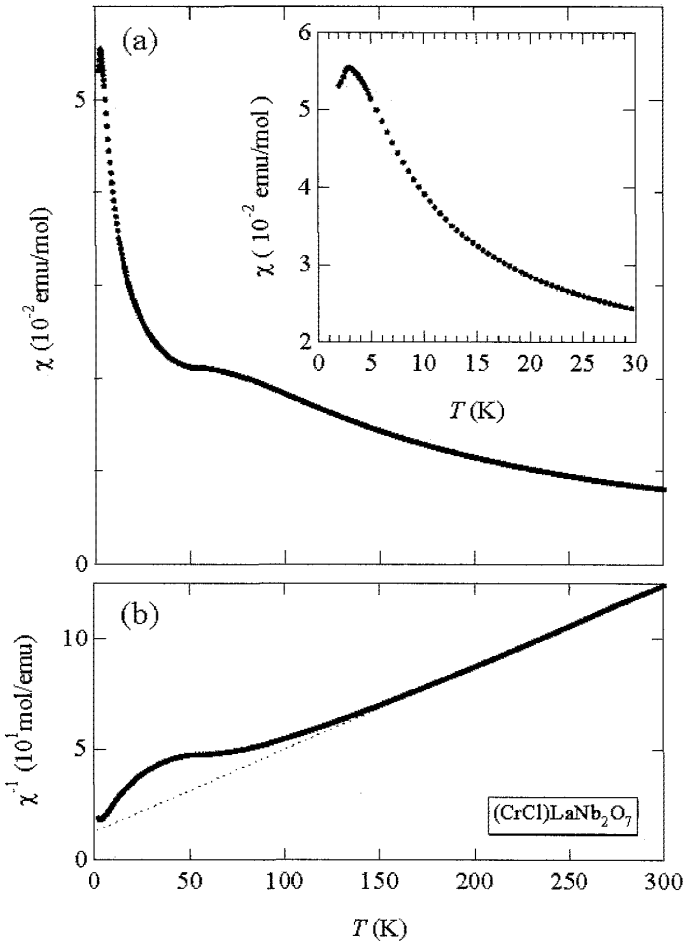

図 5-4 (a) $(CrCl)LaNb_2O_7$ の帯磁率及び(b)逆帯磁率の結果。破線は Curie-Weiss 則による解析結果を表す。挿入図は 55 K 付近の拡大図であり、3 K 付近に異常が見られる。

5-3 中性子回折測定

図 5-5 に高温（磁化率の極大となる温度 T^{χ}_{max} より上の温度）と、最低温とで測定した粉末中性子回折の結果を示す。まず(a)～(c)の T^{χ}_{max} より高温側でのデータについてであるが、いずれも粉末 X 線回折測定と同様に正方晶で指数付けされた。次に低温側のデータであるが構造相転移は無く、正方晶で指数付けされたが、いずれも磁気ピークが観測された。即ち、(a), (b)に示した M＝Mn 及び Co については、(1/2 0 1/2), (1/2 0 3/2) 及び(1/2 1 1/2)の磁気ピークが観測された。ゆえに、これらは$(CuBr)LaNb_2O_7$ や $(CuCl)LaTa_2O_7$同様CAF であることが強く示唆された(図 5-67(a))。これに対し図5-5 (c) に示した M＝Cr では、(1/2 1/2 1/2), (1/2 1/2 3/2)及び(1/2 1/2 5/2)の磁気ピークが観測され、先ほどの M = Mn, Co 系とは異なり NAF の磁気構造をもつことが強く示唆された(図 5-7 (b))。また、図 5-6 に示した(1/2 0 1/2)の磁気ピークの温度変化から M＝Mn、Co 及び Cr について転移温度 T_N はそれぞれ 52 K, 65 K 及び 60 K 程度と見積もられた。

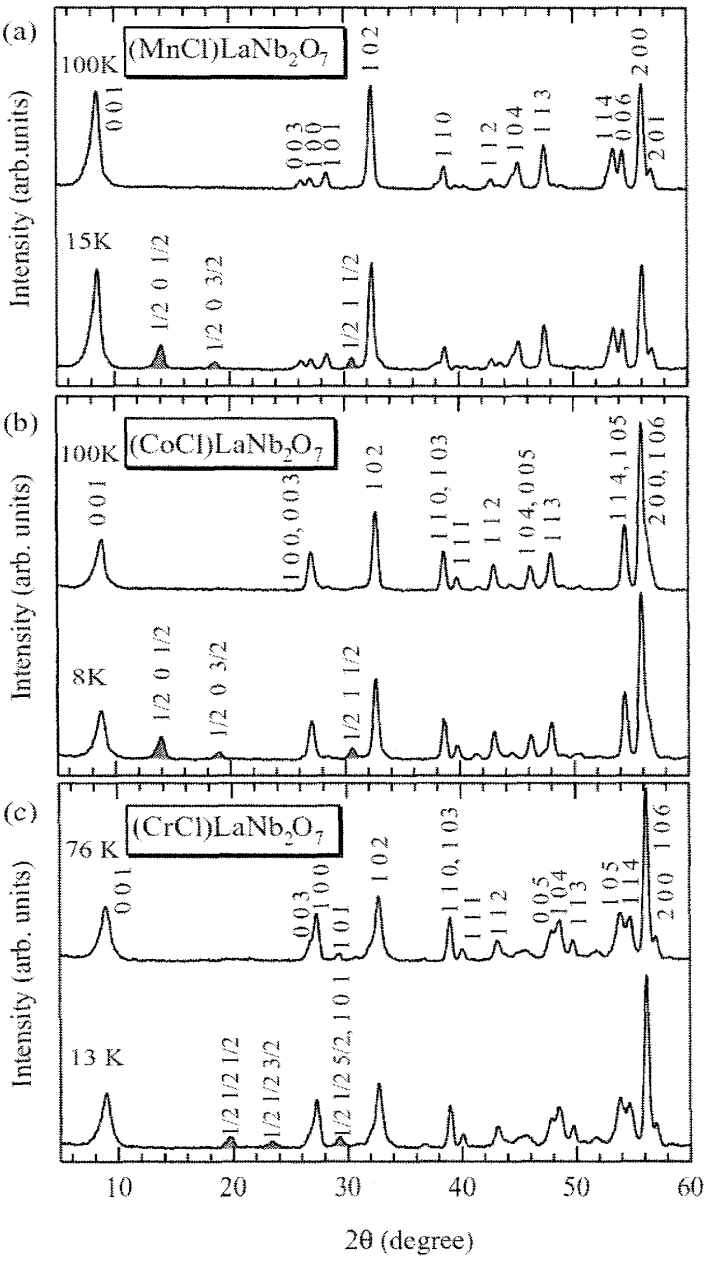

図 5-5 (a) M = Mn, (b) M = Co 及び(c) M = Cr の高温(T^{α}_{max} より上)並びに最低温での粉末中性子回折の結果。低温側において、灰色で示すように、(a), (b)では(1/2 0 1/2)などの CAF に対応する磁気ピークが、(c)では(1/2 1/2 1/2)などの NAF に対応する磁気ピークが観測された。

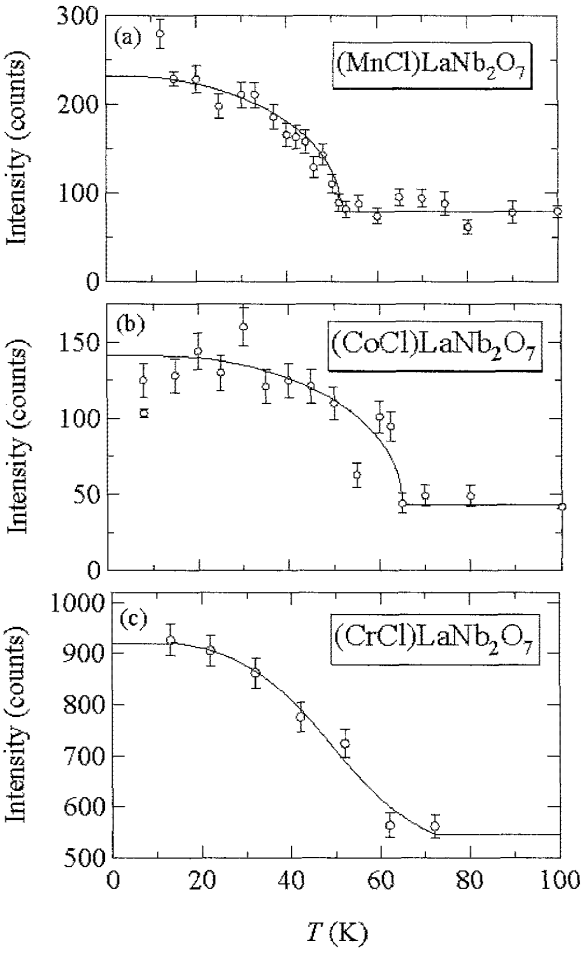

図 5-6 (MCl)$LaNb_2O_7$ の磁気ピークの温度依存性。実線は guide to the eye である。(a), (b)についてはそれぞれ M = Mn 及び Co の(1/2 0 1/2)磁気ピークの温度依存性を、(c)については M = Cr の(1/2 1/2 1/2)磁気ピークのものを示した。

これまで調べられてきた擬二次元磁性体$(MX)A_{n-1}B_nO_{3n+1}$のうち、磁気秩序をする物質は全て CAF であった。この NAF の秩序構造は本物質群中の M = Cr の系において初めて発見されたものであり、すぐ後の 5-5 節にて考察するように異なる基底状態（基底スピン一重項状態、CAF、NAF）の発現機構を解明する観点から画期的な結果である。

図 5-5 で得られた最低温での粉末中性子回折データについて、RIETAN-2000 プログラム [24]によるシミュレーションを行い、磁気モーメントの大きさ及びスピンの配向について見積もりを行った。結果磁気モーメントは M = Mn, Co, Cr の順に 4.2 μ_B, 3.0 μ_B, 4.0 μ_B と見積もられた。またスピン配向について面内（a 軸）及び面間（c 軸）配向を仮定して回折パターンのシミュレーションを行ったところ、Mn 及び Co については面間配向モデルが実測値と非常によく一致したので、本系においては反強磁性秩序したスピンは面間配向していると考えられる。この Mn 及び Co における面間配向は $(CuBr)LaNb_2O_7$ で考えられている面内配向とは対照的である。この理由としては、スピン量子数の大きな(S = 5/2)の M = Mn については磁気双極子相互作用による効果が考えられる。また、いま M = Co は d 電子数が 7 の Jahn-Teller イオンであり、結晶場の影響を強く受ける。MCl_4O_2 八面体においては面内に Cl^- イオンが、c 軸方向には O^{2-} イオンが位置するため c 軸方向に結晶場異方性が存在する。このため、スピンが面間配向になったのではないかと考えられる。

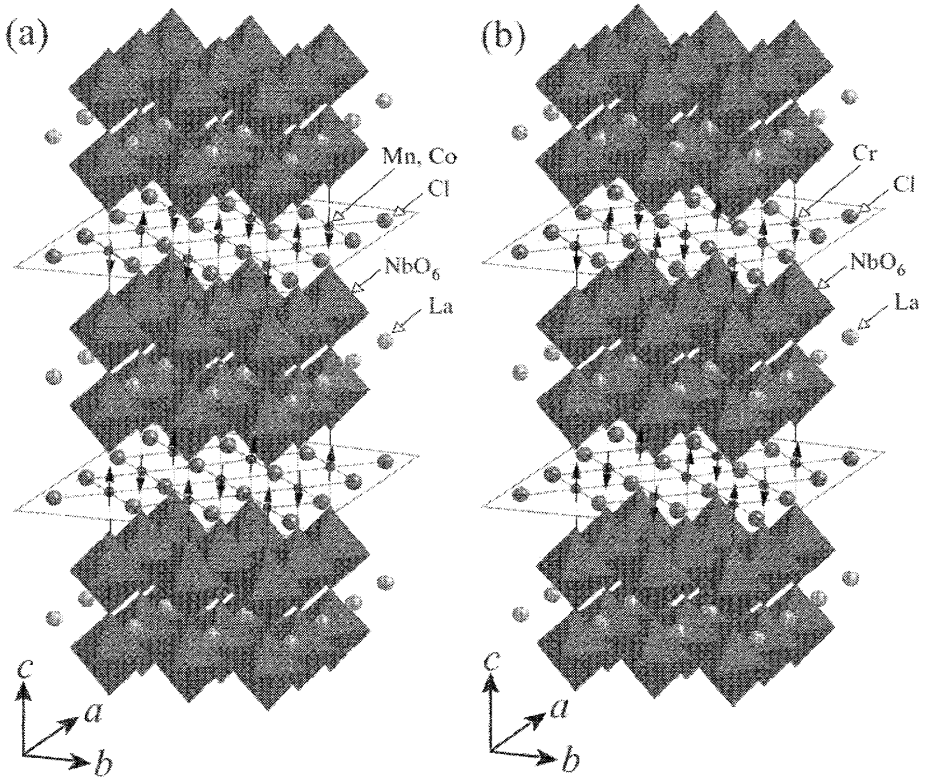

図 5-7
(a) M = Mn, Co における CAF 磁気構造。
(b) M = Cr における NAF 磁気構造。

5-4 比熱測定

図 5-8 ~ 5-10 に示したのは $(MCl)LaNb_2O_7$ について行った比熱測定の結果である。図からわかるように M = Mn, Co, Cr についてそれぞれ T_N = 52, 61, 53 K に異常が見られ、中性子回折測定の結果とよく一致している。なおピークがシャープでないのは粉末試料を用いたために粉末粒子間の熱伝導が少し完全ではなかったためや、異方性のため

と考えられる。いま転移温度は格子比熱がデバイの T^3 則に従うような低温領域になくそれよりずっと大きい。また格子比熱が T^3 則に従う低温領域ではスピン波近似で記述される T^3 の項が無視できない。このため正味の格子比熱を見積もることは容易ではなく、エントロピーの見積もりが困難である。非磁性の参照物質を用いた格子比熱の測定が必要であるが、現在該当する物質は報告されておらず、物質探索が待たれるところである。

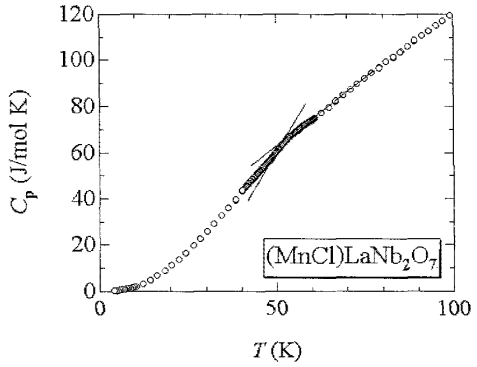

図 5-8
(MnCl)$LaNb_2O_7$ の比熱-温度曲線。実線で示した 52 K 付近に異常が見られる。

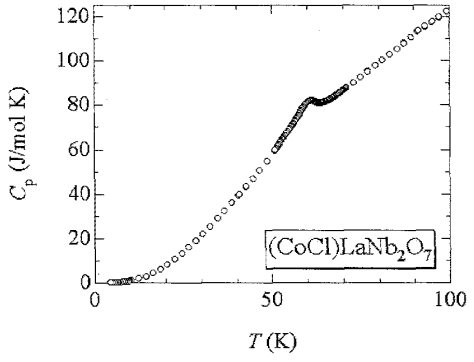

図 5-9
(CoCl)$LaNb_2O_7$ の比熱-温度曲線。T = 61 K 付近に異常が見られる。

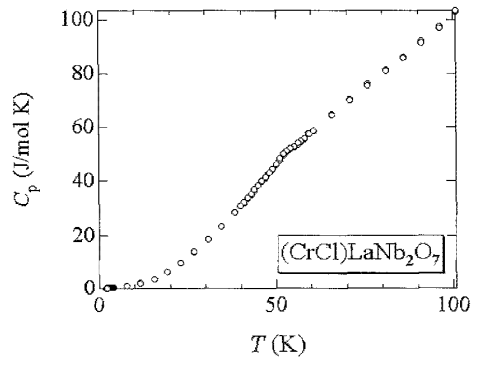

図 5-10
(CrCl)$LaNb_2O_7$ の比熱-温度曲線。T = 53 K 付近に異常が観測された。

5-5 考察　～　J_1-J_2 モデルによる解析

粉末中性子回折測定及び比熱測定から(MnCl)$LaNb_2O_7$ (S = 5/2)は T_N = 52 K の CAF、(CoCl)$LaNb_2O_7$ (S = 3/2)は T_N = 55 K の CAF、そして(CrCl)$LaNb_2O_7$ (S = 2)は T_N = 53 K の NAF であることが明らかになった。また秩序状態でのスピン配向は面間配向と考えら

れ、これは量子スピン系で CAF を示す(CuBr)$LaNb_2O_7$において示唆されている面内配向とは対照的である。これまで $S = 1/2$ の(CuX)$LaNb_2O_7$(X = Cl, Br)においては[CuX]面が二次元正方格子を組んでいるとして最近接及び次近接相互作用を考えた J_1-J_2 モデルが用いられてきたが、最近の TEM 及び NMR の結果から Cl イオンサイトにが理想位置からのずれがあることが指摘されており [27]、単純な J_1-J_2 モデルでは説明できないということが明らかになった。また、M = Fe, Mn についても、粉末 X 線回折データに対するリートベルト解析の結果から MイオンまたはClイオンの理想位置からのずれが存在する可能性が指摘されている [18, 23]。ゆえに、(MCl)$LaNb_2O_7$についても単純な J_1-J_2 モデルは成立しない可能性が大きい。しかしながら、少なくとも現象論的に J_1-J_2 モデルをつかって解析することには意味があると思われるので、これを用いて解析を行うことにする。

古典的な J_1-J_2 モデルにおいては（図 5-11(b)）、図 1-4 と同様に J_1 が大きい極限($J_1 \gg J_2$)では NAF が、J_2 が大きい極限($J_2 \gg J_1$)では CAF が安定化するが、一方で明確な違いが存在し、量子スピン系($S = 1/2$)の場合に見られた NAF と CAF の境界におけるスピン液体相及び CAF と FM の境界におけるスピンネマティック相がないことである [31]。

いま古典的なベクトルスピンを仮定すると分子場理論によって、CAF 及び NAF のワイス温度 θ 及び帯磁率が極大となる温度 T^{χ}_{max} は J_1 及び J_2 を用いて

$$\theta = -4(J_1 + J_2)S(S+1)/3k_B \qquad \text{(式 5-4)}$$

$$T^{\chi}_{max} = 4J_2S(S+1)/3k_B \quad \text{(CAF)} \qquad \text{(式 5-5)}$$

$$T^{\chi}_{max} = 4(J_1 - J_2)S(S+1)/3k_B \quad \text{(NAF)} \qquad \text{(式 5-6)}$$

と表される [31]。これより M = Mn, Fe, Co, Cr の系についてそれぞれ見積もられる J_1, J_2 の値及び J_2/J_1 は(J_1, J_2, J_2/J_1) = (5.1 K, 5.8 K, 1.1), (2.2 K, 13.4 K, 6.1), (7.9 K, 11 K, 1.4), (7.8 K, 0.9 K, 0.12)となった。なお M = Fe においては $S = 2$, T^{χ}_{max} = 87 K, θ = −151.5 K を用いた [18]。これらを古典的な J_1-J_2 モデルの相図にマップしたものを図 5-11(b)に示した。現象論的には量子スピン系即ち M = Cu の系ではスピン一重項状態が実現しているのに対しこれら M = Mn, Fe, Co, Cr の古典スピン系では磁気秩序状態が実現していることからスピン量子数依存性が顕著に現れたと考えられるが、それに加えて格子定数や d 電子数の違い、また微妙な結晶構造の違い（Mイオンや Cl イオンの原子座標の違い）の結果、相互作用の競合が変化し古典系同士の間でも異なる基底状態が実現したのではないかと考えられる。

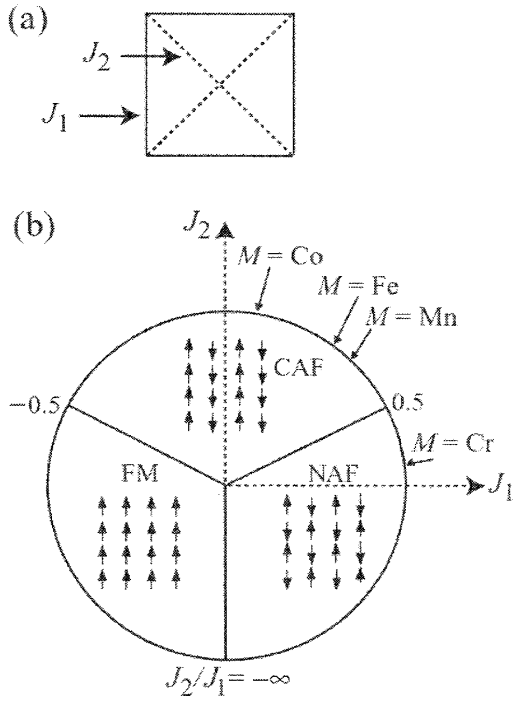

図 5-11 (a) 正方格子における J_1-J_2 モデル。(b) 古典的 J_1-J_2 相図。解析の結果、M = Mn, Fe, Co, Cr はそれぞれ矢印で示された場所に位置することがわかった。FM は(0, 0)型強磁性相を表す。

第六章　総論

本研究において述べた物質群についてまとめ、今後の課題について展望したい。

～全率固溶系(CuCl)La($Nb_{1-x}Ta_x$)$_2O_7$～

[(CuCl)$LaTa_2O_7$ における CAF]

基底スピン一重項物質である(CuCl)$LaNb_2O_7$ の置換系のひとつである(CuCl)$LaTa_2O_7$ が、磁性層である$[CuCl]^+$層に手を加えていないにもかかわらず、(CuCl)$LaNb_2O_7$ とは対照的に T_N = 7 K の CAF であることを明らかにした。これは LaB_2O_7(B = Nb, Ta)ペロブスカイト層が単に$[CuCl]^+$磁性層を隔てるスペーサーの役割を果たすだけではなく、Cu-BO_6-BO_6-Cu のという BO_6 八面体を介した超交換相互作用のパスが存在することを示唆している。

[全率固溶系(CuCl)La($Nb_{1-x}Ta_x$)$_2O_7$ におけるスピン一重項状態と磁気相分離状態]

全率固溶系(CuCl)La($Nb_{1-x}Ta_x$)$_2O_7$ の合成に初めて成功した。これは磁性層である$[CuCl]^+$層に手を加えていないために格子定数の変化及び化学的ランダムネスの影響が小さく、スピン一重項と反強磁性状態の境界を探る上で好適である。全率固溶系(CuCl)La($Nb_{1-x}Ta_x$)$_2O_7$ における基底スピン一重項状態は x = 0.4 まで存在しており、Ta 置換によってそのギャップの大きさを若干ながら減少させている。この領域でのスピン一重項形成の機構は同様であることが示唆された。またミュオンスピン緩和測定、強磁場磁化測定、及び粉末中性子回折測定の結果から、$0.4 < x < 1.0$ の中間組成においては転移温度が 7 K でほぼ一定で反強磁性相の体積分率のみが系統的に変化しており、

スピン一重項相と CAF 相の磁気相分離状態にあると考えられる。これに対して $(CuCl_{1-y}Br_y)LaNb_2O_7$ は $y = 0.05$ で既に反強磁性状態となっており、その転移温度が 7 K($y = 0.05$)から 32 K($y = 1.0$)まで系統的に変化する。この対照的な違いは、置換するサイトの違いと、系が量子臨界点の近傍にいることとが密接に関わり合った結果であると考えられる。即ち、$[CuCl]^+$層を直接ではあるがわずか 5%だけ Br 置換した際の反強磁性相の突然の出現も、$[CuCl]^+$層を保存しつつ Ta 置換した際の磁気相分離状態も、系が量子臨界点の近傍に位置しているからこそ現れた新奇な状態なのだと思われる。今後は NMR 測定やラマン散乱測定等の測定を用いた相分離状態の詳細な検証や、理論家による説明が待たれるところである。

[ボーズグラス相との関連]

最近 $(Tl_{1-x}K_x)CuCl_3$ や IPA-$Cu(Cl_{1-x}Br_x)_3$ などにおいてボンドランダムネス効果によるスピン一重項とスピン三重項のミクロな相分離状態の出現（ボーズグラス相）が注目されている。例えば、IPA-$Cu(Cl_{0.95}Br_{0.05})_3$ では 0.5 K という極低温領域での測定において、ゼロ磁場（から臨界磁場 H_{c1} まで）で基底スピン一重項状態であるものが磁場誘起相転移によってマグノン BEC の挙動を見せたのちに飽和磁場の手前で再度磁場誘起相転移と考えられる磁化の折れ曲がりが見られ、次いでステップ状の構造をもつことが観測されており、これがボーズグラス相に相当するという報告がある [32]。興味深いのは、$(Tl_{1-x}K_x)CuCl_3$ ではゼロ磁場から臨界磁場 H_{c1} まで($0 < H < H_{c1}$)においてもすでにボーズグラス相が現れているのに対し [33]、この IPA-$Cu(Cl_{0.95}Br_{0.05})_3$ では $0 < H < H_{c1}$ で基底スピン一重項状態が存在しつつ、磁場誘起によって飽和磁場付近でボーズグラス相が現れる点である。これに関連して、$(CuCl)La(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_7$ においてスピン一重項状態であると考えている $0 < x < 0.4$ の領域においてもボンドランダムネスが存在する可能性があるため、本物質の極低温における強磁場磁化過程の振る舞い、例えば飽和磁場付近で IPA-$Cu(Cl_{0.95}Br_{0.05})_3$ と同様に磁化の折れ曲がりが観測されるかどうか等は現在筆者が興味をもつところである。目下、測定を準備中である。

～二次元スピン系$(MCl)LaNb_2O_7$ (M = Mn, Co, Cr)～

粉末中性子回折測定及び比熱測定の結果、$(MnCl)LaNb_2O_7$ ($S = 5/2$)は $T_N = 52$ K の CAF、$(CoCl)LaNb_2O_7$ ($S = 3/2$)は $T_N = 55$ K の CAF、そして$(CrCl)LaNb_2O_7$ ($S = 2$)は $T_N = 53$ K の NAF であることが明らかになった。これまで調べられてきた擬二次元磁性体 $(MX)A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ のうち、磁気秩序をもつ物質はすべて CAF 磁気構造を持つものであった。この NAF 磁気構造を持つ物質は本物質群中の M = Cr の系において初めて発見されたものであり、異なる基底状態（基底スピン一重項状態、CAF、NAF）の発現機構を解明する観点から画期的な結果である。

それぞれの系について大まかな近似としてJ_1-J_2モデルにより見積もられるJ_1, J_2の値及びJ_2/J_1は(J_1, J_2, J_2/J_1) = (5.1 K, 5.8 K, 1.1), (2.2 K, 13.4 K, 6.1), (7.8 K, 0.9 K, 0.12)となり、これらを古典的な J_1-J_2 モデルの相図にマップすると図 5-11(b)のようになり、J_1 と J_2 が拮抗していると思われるM = Mnの系、J_2が支配的であるように見えるM = Coの系、及びJ_1が支配的であるように見える M = Cr の系と三者三様の結果となった。今後の課題は、これらの物性の違いが何に起因するのかを明らかにすることであろう。例えばd電子数の違いによるものなのか、格子定数の違いによるものなのか、MイオンやClイオンの位置などの詳細な結晶構造の違いによるものなのかなどである。単結晶試料を用いた更に詳細な構造解析による正確な磁気モデルの構築、及び物性測定が待たれるところである。

以上、基底スピン一重項物質(CuCl)$LaNb_2O_7$に関連する物質として(1)B サイト置換、及び(2)M サイト置換した系を扱ってきた。その結果、磁気相分離を伴う量子相転移や二次元古典スピン系における CAF 及び NAF に対応する磁気構造など、実に多くの現象を観測することが出来た。このように低温イオン交換反応によって得られた$(MX)A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ は新奇かつ多彩な磁性あるいは構造化学を我々に提供する非常に興味深い系であり、そのパラメーター（構成元素）の多さから物質探索は、磁性や構造化学のみならず、他の観点（例えば誘電性や光特性など）からも未開拓の現象が期待される。

しかし一方で未解決の課題は多い。例えば本研究の先駆けである基底スピン一重項状態を持つ(CuCl)$LaNb_2O_7$におけるシングレット形成の機構は未だよく分かっていないのが現状である。本研究で扱った物質群の興味深い磁性の起源の解明には理論家の奮起もさながらであるが、加えて詳細な構造解析が必要不可欠である。本研究では基礎物性について現象論的な取り扱いをしてきたが、より踏み込んだ物性研究を行うために単結晶試料等を用いた解析が重要であり、今後それに邁進する所存である。

謝辞

本研究及び本論文は、非常にたくさんのご指導、ご協力を得て行いました。吉村一良教授には、筆者に無機固体化学という大変興味深く魅力ある研究分野を紹介していただくと同時に自由な研究の場を与えていただき、また多くのご指導を頂いたことに感謝いたします。網代芳民博士（元九州大学教授、理研研究員）には、データの解析法や物性評価に関する有益なコメント、ならびにゼミでの浅学な筆者へのご指導を賜りました。ここに感謝いたします。共同研究者の方々にも感謝申し上げます。TEM-EDS 測定では東京大学物性研究所の市原正樹氏及び上田寛教授に、中性子測定

では東京大学物性研究所の西正和助教及び大阪大学の松浦直人助教に、強磁場磁化測定では東北大学金属材料研究所の鳴海康雄助教並びに東京大学物性研究所の金道浩一教授に、ミュオンスピン緩和測定では特にコロンビア大学の植村泰朋教授に、それぞれ大変お世話になりました。京都大学基礎物理学研究所の植田浩明氏及び戸塚圭介准教授には理論的サポートを頂きました。ここに感謝いたします。また研究室の皆様にも色々とお世話になりました。ありがとうございました。そして、直接の指導教官である陰山洋准教授に深く感謝の意をお伝えいたします。筆者にチャレンジングなテーマを与えてくださると同時に、自由に実験をさせていただきました。筆者が研究において行き詰まりを感じていたときには、常に的確な助言をしていただきました。ここに感謝いたします。最後に、これまで私を支えていただいた友人や家族、そして何よりも生まれてからこれまで育ててくれた両親に感謝して本論文を締めくくりたいと思います。

参考文献

[1] A. M. Glazer: Acta Crystallogr.: **B28**, 3384 (1972).

[2] J. Gopalakrishnan, V. Bhat and B. Raveau: Mater. Res. Bull., **22** (1987) 413.

[3] M. Dion, M. Ganne and M. Tournoux: Mater. Res. Bull., **16** (1981) 1429.

[4] M. Sato, Y. Kono and T. Jin: J. Ceram. Soc. Jpn. **101** (1993) 980

[5] R. E. Shaak and T. E. Mallouk: Chem. Mater. **14** (2002) 1455.

[6] T. A. Kodenkandath, J. Lalena, W. L. Zhou, E. E. Carpenter, C. Sangregorio, A. U. Falster, W. B. Simmons, Jr., C. J. O'Connor, and J. B. Wiley: J. Am. Chem. Soc. **121** (1999) 10743.

[7] N. Shannon, B. Schmidt, K. Penc, and P. Thalmeier: Eur. Phys. J. B. **38** (2004) 599.

[8] N. Read and S. Sachdev: Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 1694.

[9] F. Becca and F. Mila: Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 037204.

[10] N. Shannon, T. Momoi, and P. Sindzingre: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 027213.

[11] 陰山洋・北野太郎・大場紀章・網代芳民・吉村一良・西正和・廣田和馬・鳴海康雄・金道浩一・萩原政幸：*固体物理* **41** (2006) 129

[12] H. Kageyama, T. Kitano, N. Oba, M. Nishi, S. Nagai, K. Hirota, L. Viciu, J. B. Wiley, J. Yasuda, Y. Baba, Y. Ajiro and K. Yoshimura: J. Phys. Soc. Jpn **74** (2005) 1702.

[13] H. Kageyama, J. Yasuda, T. Kitano, K. Totsuka, Y. Narumi, M. Hagiwara, K. Kindo, Y. Baba, N. Oba, Y. Ajiro, and K. Yoshimura: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 3155.

[14] A. Kitada, Z. Hiroi, Y. Tsujimoto, T. Kitano, H. Kageyama, Y. Ajiro, and K. Yoshimura: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 093706.

[15] N. Oba, H. Kageyama, T. Kitano, J. Yasuda, Y. Baba, M. Nishi, K. Hirota, Y. Narumi,

M. Hagiwara, K. Kindo, T. Saito, Y. Ajiro, and K. Yoshimura: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 113601.

[16] Y. Tsujimoto, A. Kitada, H. Kageyama, M. Nishi, Y. Narumi, K. Kindo, Y. Kiuchi, Y. Ueda, J. P. Carlo, T. Goko, Y. J. Uemura Y. Ajiro, and K. Yoshimura: in preparation.

[17] L. Viciu, G. Caruntu, N. Royant, K. Koenig, W. L. Zhou, T. A. Kodenkandath and J. B. Wiley: Inorg, Chem. **41** (2002) 3385.

[18] L. Viciu, J. Koenig, L. Spinu, W. L. Zhou, and J. B. Wiley: Chem. Mater. **15** (2003) 1480

[19] L. Viciu, J. G. Bos, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, and J. B. Wiley: submitted to J. Solid State Chem.

[20] Y. Tsujimoto, Y. Baba, N. Oba, H. Kageyama, T. Fukui, Y. Narumi, K. Kindo, T. Saito, M. Takano, Y. Ajiro and K. Yoshimura: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 063711.

[21] Y. Tsujimoto, H. Kageyama, Y. Baba, A. Kitada, T. Yamamoto, Y. Narumi, K. Kindo, M. Nishi, J. P. Carlo, A. A. Aczel, T. J. Williams, T. Goko, G. M. Luke, Y. J. Uemura, Y. Ueda, Y. Ajiro, and K. Yoshimura: Phys. Rev. B **78** (2008) 214410.

[22] R. D. Shannon: Acta. Crystallogr. Sect. A **32** (1976) 751.

[23] L. Viciu, V. O. Golub, and J. B. Wiley: J. Solid State Chem. **175** (2003) 88.

[24] F. Izumi and T. Ikeda: Mater. Sci. Forum. **321-324** (2000) 198.

[25] T. A. Kodenkandath, A. S. Kumbhar, W. L. Zhou, and J. B. Wiley: Inorg. Chem. **40** (2001) 710.

[26] A. Kitada, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, Y. Ajiro, M. Nishi, Y. Narumi, K. Kindo, M. Ichihara, Y. Ueda, J. P. Carlo, Y. J. Uemura, and K. Yoshimura: submitted.

[27] M. Yoshida, N. Ogata, M. Takigawa, J. Yamaura, M. Ichihara, T. Kitano, H. Kageyama, Y. Ajiro, and K. Yoshimura: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 104703.

[28] V. Kataev, A. Möller, U. Löw, W. Jung, N. Schittner, M. Kriener, and A. Freimuth: J. Mag. Mag. Mater. **290-291** (2005) 310.

[29] Y. J. Uemura, A. A. Aczel, Y. Ajiro, J. P. Carlo, T. Goko, D. A. Goldfeld, A. Kitada, G. M. Luke, G. J. MacDougall, I. G. Mihailescu, J. A. Rodriguez, P. L. Russo, Y. Tsujimoto, C. R. Wiebe, T. J. Williams, K. Yoshimura, and H. Kageyama: arXiv:0806.2021v1.

[30] M. Sato, J. Abo, T. Jin and M. Ohta: Journal of Alloys Compd. **192** (1993) 81.

[31] H. T. Ueda: private communication.

[32] H. Manaka, A. V. Kolomiets, and T. Goto: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 077204.

[33] A. Oosawa and H. Tanaka: Phys. Rev. B. **65** (2002) 184437.