

パイロクロア型酸化物 $Y_2Nb_2O_7$ の非磁性絶縁体状態 Magnetic Ground State of the Pyrochlore Oxide $Y_2Nb_2O_7$

深澤英人^{1,*}, 前野悦輝^{1,2}

¹ 京都大学大学院理学研究科, ² 京都大学国際融合創造センター

H. Fukazawa¹, Y. Maeno^{1,2}

¹ Graduate School of Science, Kyoto University,

² International Innovation Center, Kyoto University

1. はじめに

近年「幾何学的フラストレーション」を内在する格子を含む物質の研究が、さかんに行われている。このLTMセンター誌の前身である極低温研究室月報においても、*m-Alky*/PYNN-X [1], YMn_2 [2]などの物質について研究成果が報告されていることから、この研究分野が注目されていることがわかる。今回、我々が報告する $Y_2Nb_2O_7$ は、パイロクロア構造をもつ酸化物で、Y, Nbそれぞれの原子が図1に示すようなパイロクロア格子と呼ばれる格子上に存在し、それぞれの格子が入り組んで成り立っている物質である(図2)。

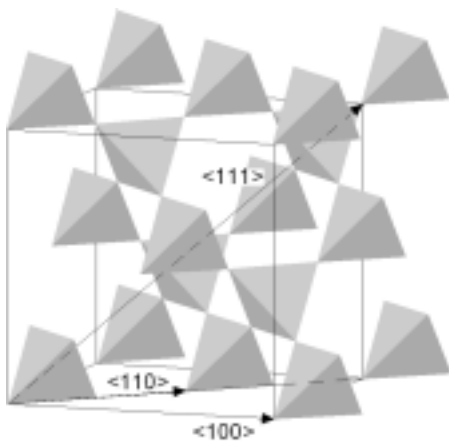


図1：パイロクロア格子。

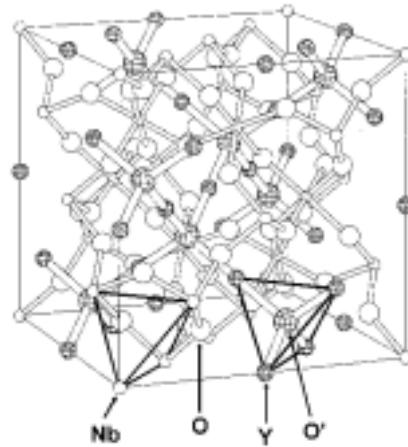


図2：パイロクロア酸化物 $Y_2Nb_2O_7 = Y_2O'Nb_2O_6$ 。
(図は、文献[3]より引用した。)

三角格子やカゴメ格子の格子上に反強磁性量子ハイゼンベルグスピが存在した場合、量子スピン液体 (Quantum spin liquid, QSL) と呼ばれる巨視的な量子状態が実現することが理論的に予測されている[4]。この状態においては、三角格子やカゴメ格子のもつ幾何学的フラストレーションのため、系はスピナー重項の対の組み合わせで記述され、さらにその状態は巨視的に縮退している。そのため、低温において、従来の反強磁性長距離秩序状態とは異なる、磁気無秩序状態が実現する。

話をパイロクロア格子に戻すと、パイロクロア格子は、図1の通り頂点を共有した正四面体が3次元的に連なった格子であり、同じく頂点を共有した正三角形の連なった2次元格子であるカゴメ格子の3次元版とも言いえるものである(実際に、パイロクロア格子を $\langle 111 \rangle$ 方向に垂直に切っていくと、カゴメ格子と三角格子が交互に現れる)。そして、このパイロクロア格子も幾何学的フラストレーションをもち、実際反強磁性量子ハイゼンベルグスピンが格子上に存在した場合、三角格子やカゴメ格子で理論的に予測されているような QSL 状態が同様に予測されている [5]。

我々が今回 $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Y^{3+} は非磁性イオン) という物質を研究したのは、まさにこの QSL 状態が現実の物質でも存在するかということを検証するためである。現実の物質における QSL 状態の探索はこれまでもなされているが、遍歴電子系であったり、スピングラス的な磁気転移を伴うため、完全にスピン系(モット絶縁体)と見なしうる物質における実現は確認されていないと考えられる。この物質においては、Nb は4価であること($4d^1, S=1/2$)が期待され、この Nb に由来する $4d$ 電子が電子相関の効果により各サイトに局在し、さらにそれらの電子のもつ $S=1/2$ スピン間に反強磁性相関が働けば、上記の理論的予測を検証するのに最適である[6]。さらに、この物質についての研究は、これまでほとんどなく[7]、この点も新規物性を開拓する上で、我々の興味を引くものであった。

我々は今回、この物質とさらに Nb を Ti で置換した $\text{Y}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ を浮遊帯域 (Floating zone, FZ) 法を用いて合成した。FZ 法を用いて試料を合成したが、得られた試料は単結晶ではなく、ほぼ単相に近い多結晶であった。また、合成した試料はすべて絶縁体であった。

2. $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の磁氣的基底状態

図3に、 $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の磁化率の温度変化を示す。磁化率は、約 250 K 以上でやや増加するものの、それ以外は低温でキュリー・ワイス成分を示すのみで、磁気相転移の兆候は 0.35 K と 800 K の間では観測されなかった。

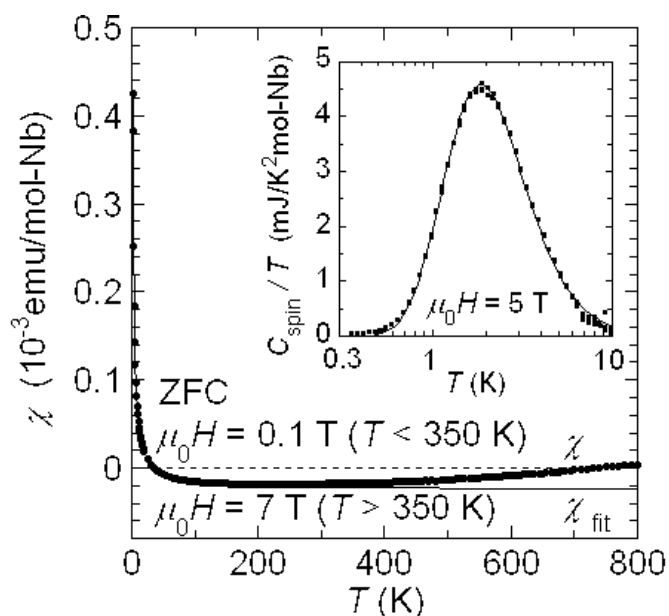


図3： $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の磁化率の温度変化。データは零磁場冷却 (ZFC) 後に測定したものを示した。挿入図に、磁場中における磁気比熱を示した。

さらに、低温におけるキュリー・ワイス成分は、この物質における Nb の価数がほぼ 4 ($4d^1, S = 1/2$) であると考えられるにもかかわらず、 $S = 1/2$ スピンが各 Nb サイトあたりに約 0.3%しか存在しない程度であった。低温におけるキュリー・ワイス成分を差し引くと、 $Y_2Nb_2O_7$ の磁化率は全温度域で、ほぼ負の値であり、反磁性を示す。これは主に各イオン芯に由来する反磁性磁化率からのものであると考えられる。高温の昇温過程での磁化率の増加は、測定温度よりも高い温度における磁気励起状態(第3節で考察する)へのクロスオーバーであると考えられる。このような磁化率の増加は、同じく反磁性を示し、大きなバンドギャップ(約3万ケルビンの磁気励起状態)をもつバンド絶縁体 $Y_2Ti_2O_7$ ($3d^0, S = 0$) では全く観測されなかった。

$Y_2Nb_2O_7$ の低温における微量の $S = 1/2$ スピンの観測は、その他の物理量(低温における飽和磁化および磁場中における磁気比熱)でも確認された。例として、図3の挿入図に、 $Y_2Nb_2O_7$ の磁場中における磁気比熱 (C_{spin}/T) を示した。この磁気比熱は、二準位系のショットキー比熱を用いて解析することができ、その特徴的な温度スケール (~ 3.0 K) は、測定磁場強度である 5 T における $S = 1/2$ スピンのゼーマンエネルギー (~ 3.4 K) とほぼ一致した。さらに、この磁気比熱の大きさも、全 Nb サイトに対して、約 0.3%の量でしかないとわかった。すなわち、 $Y_2Nb_2O_7$ における $S = 1/2$ スピンは、よく定義されたものではあるが、その量はほとんど無視できるほどでしかないと明らかになった。

$Y_2Nb_2O_7$ におけるこの非磁性絶縁体状態の起源を探るため、我々はさらに、 $Y_2Nb_{2-x}Ti_xO_7$ を合成した。非磁性不純物である Ti^{4+} ($3d^0$) イオンが、Nb-Nb 間の結合を切ることを期待したためである。 $Y_2Nb_{2-x}Ti_xO_7$ の物性は定性的に $Y_2Nb_2O_7$ と同様であった。図4に、1.8 K での磁化曲線から求めた B (Nb と Ti の位置するサイト) サイトあたりでの飽和磁化と磁気比熱から求めた B サイトあたりの $S = 1/2$ スピンの分率を Ti 置換量 (x) に対して示した。明らかに、これらふたつの結果はほとんど一致している。ここでは示していないが、キュリー定数から求めた同様の分率もこれらの結果にほぼ一致した。 x が増加すると、観測される $S = 1/2$ スピンも増加する。にもかかわらず、その量は、 $x = 0.5$ でも最大で B サイトあたり 4.7(1)%しかなかった。

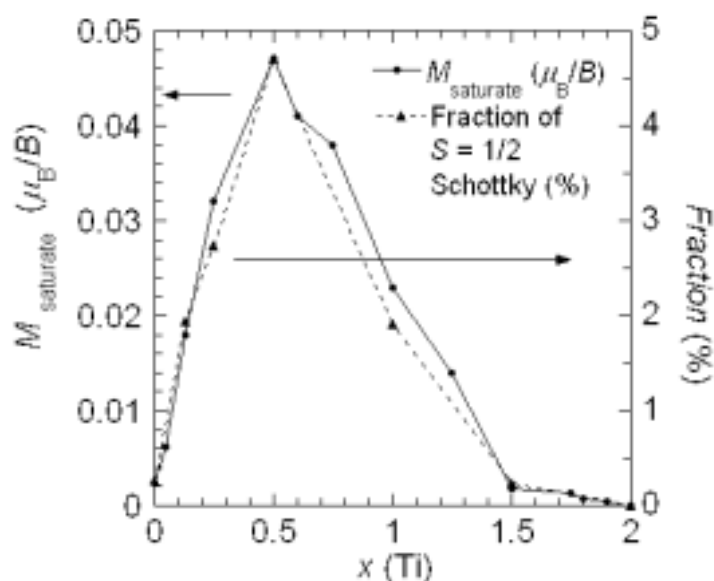


図4： $Y_2Nb_{2-x}Ti_xO_7$ の 1.8 K における飽和磁化とショットキー比熱の B (Nb と Ti の位置するサイト) サイトあたりの分率の Ti 量依存性。

3. 議論とまとめ

以上の結果から、パイロクロア酸化物 $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ では、どうもはじめから各 Nb サイトに $S = 1/2$ スピンが存在していないと考えられそうである。実験的に観測された $S = 1/2$ スピンは、格子欠陥周辺もしくは粒塊境界からの孤立した Nb イオンからのものであると考えられる。ここでは示していないが、熱天秤を用いた Nb の平均価数の見積もりでは、Nb の価数は 4.3 であった。これは少なくとも、4d 電子が Nb あたり 0.7 は存在することを示している。したがって、非磁性絶縁体状態である状況を説明する必要がある。

ひとつの考察は、Nb が酸素を介して分子軌道的な結合をつくり、非磁性絶縁体の状況を作っているというものである。簡単のために各サイトあたり 4d 電子がひとつ存在した場合の概念図を図 5 に示した。バンドを考える場合、4 個の Nb からなる正四面体を考える必要があるので、(主に) 4 個の t_{2g} 軌道を混成させる必要がある。 t_{2g} 軌道は、結晶場により一重の a_{1g} 軌道と二重に縮退した e_g 軌道に分裂するが、各サイトあたり 1 個の 4d 電子がある場合は、電子間のクーロン斥力をさらに考えると、二重に縮退した e_g 軌道のほうがエネルギー的に低くなる。ここで、これらの軌道を分子軌道法で混成させると、対称性から基底状態は、二重に縮退した軌道となる。スピンの向きも考慮に入れて上下スピン 2 個ずつの電子をこの軌道に詰めることにより、非磁性の絶縁体状態が実現する。

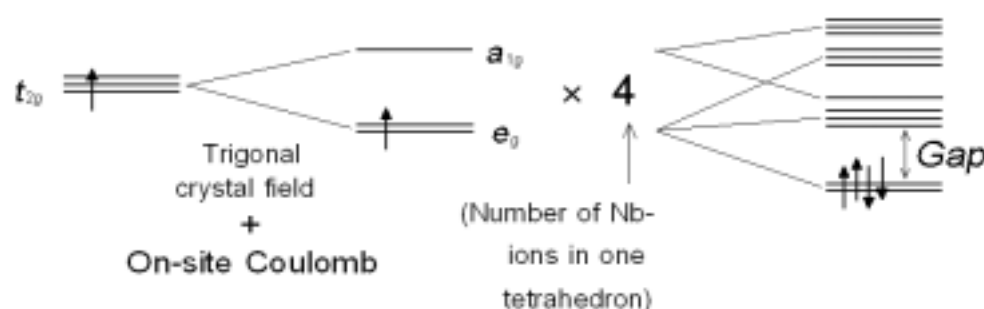


図 5：4 個の 4d 電子を含むひとつの Nb 正四面体を単位とした $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ のバンド描像。

もうひとつの考察は、 $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の参照物質であると考えられる NbO_2 ($4d^1$, $S = 1/2$) の物性を考えることである。この物質は、約 1080 K でパイエルス転移を起こし、低温側での物性は、 $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ のものと酷似している [8]。低温で Nb 原子は最近接の Nb 原子と対形成をし、これにより非磁性の絶縁体状態が形成されている [9]。 $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ においても類似の対形成が局所的に起こっている可能性があるが、X 線回折による構造解析ではこれに対応する実験結果は得られていない。そのために、より詳細に局所的な構造を調べるため、中性子回折実験を共同実験により現在進行しているところである。

ただし、以上のどちらの考察でも、非磁性不純物 Ti による置換効果を十分に説明できない。なぜなら、電子数が変化したとたん、系は金属になるはずであるし、誘起される $S = 1/2$ スピンの量も今回観測された量よりは多いはずであるからである。これらの矛盾点を解消するための、さらなる理論的アプローチが今後必要であると考えている。

今回、我々が最近研究しているパイロクロア酸化物 $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ について報告させていただいた。幾何学的フラストレーションと量子スピンを含む磁性体として、期待して研究を始めたわけであるが、思いもかけずスピン系ではない可能性の高い非磁性絶縁体であることが明らかになった。その起源が何であるのかは、現時点では完全にはわかっていないが、本研究で新奇物性の開拓の難しさを改めて痛

感させられた．現在は，Y を希土類元素に変えたときにどのような磁性が現れるのかに注目して研究を行っている（この場合も，希土類元素はパイロクロア格子上に存在するため，フラストレートした磁性体が発見できる可能性がある！）．とりとめのない報告になってしまったが，フラストレート磁性体研究の面白さが読者の方々に少しでも伝われば幸いである．

謝 辞

本研究は，東中隆二氏，坂井修氏，社本真一助教授，石田憲二助教授，菊川直樹博士，柳島大輝氏によるご助力，ご助言のおかげで遂行することができたものです．ここに深く感謝いたします．

また，藤本聡博士，播磨尚朝助教授，山田耕作教授，常次宏一教授，矢口宏助手，出口和彦氏には大変有意義な議論をしていただき，理解をすすめることができました．深澤は，日本学術振興会特別研究員として研究奨励費による支援を受けました．本研究は，文部科学省・特定領域研究「遷移金属酸化物における新しい量子現象」の科学研究費による支援を受けて遂行されたものです．

参 考 文 献

* 現千葉大学大学院自然科学研究科

- [1] 藤井裕, 京都大学極低温研究室月報 **78** (2001) 1.
- [2] 志賀正幸, 京都大学極低温研究室月報 **79** (2002) 1.
- [3] 津田惟雄, 那須奎一郎, 藤森淳, 白鳥紀一, 「電気伝導性酸化物, 改定版」(裳華房, 1993 年) 57.
- [4] P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. **8** (1973) 153.
- [5] 例えば, B. Canals and C. Lacroix, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 2933.
- [6] H. Fukazawa and Y. Maeno, Phys. Rev. B **67** (2003) 054410.
- [7] G. V. Buzuev and G. P. Shveikin, Russ. J. Inorg. Chem. **18** (1973) 1021.
- [8] K. Sakata, J. Phys. Soc. Jpn. **26** (1969) 867.
- [9] V. Eyert, Europhys. Lett. **58** (2002) 851.