非整合な構造をもつスピネル化合物 CuV_2S_4 の結晶構造解析

大阪府立大学大学院理学系研究科 河口彰吾, 石橋広記, 久保田佳基

Shogo KAWAGUCHI, Hiroki ISHIBASHI and Yoshiki KUBOTA: Structural Analysis of Spinel Compound CuV_2S_4 with Incommensurate Modulation

We have investigated the incommensurate crystal structure of the spinel CuV_2S_4 , which exhibits incommensurate charge-density wave at 90 K, using the synchrotron powder diffraction technique. It is found that the crystal structure at 70 K has an orthorhombic unit cell with the superspace-group $Imm2(0\beta0)$ with a modulation vector $\mathbf{q} = 0.7391(5)\mathbf{b}^*$. By Rietveld analysis including the incommensurate modulation along the b -axis, large static atomic displacements were found at the positions of V atoms, suggesting that V atoms play an important role in a charge-density wave transition. We have found the formation of V clusters, and arrangements of the clusters form a gradation pattern along the b -axis.

1. はじめに

スピネル型構造をもつ遷移金属化合物 AB_2X_4 は電荷・軌道整列, マルチフェロイクス, 超伝導, 重い電子的な振る舞いなどの多彩で劇的な物性の変化を示すことが知られている.¹⁾⁻⁹⁾ スピネル型構造では, A と B に遷移金属イオンが占有し, X に酸素や硫黄などの陰イオンが占有する. A と B の遷移金属イオンはそれぞれ4個と6個の陰イオン X に囲まれた4面体配位 (A サイト), 8面体配位 (B サイト) を形成している. さらに B サイトのみを考慮すると, 4面体が頂点共有して数珠繋ぎになった三次元的な格子 (パイロクロア格子) を形成している. 一方で, B サイトにおける遷移金属イオンは8面体配位の結晶場の影響を受けて, 自由空間で5重に縮退していた d 軌道が, エネルギーの高い2重縮退の e_g 軌道とエネルギーの低い3重縮退の t_{2g} 軌道に分裂する. d 電子はこのような軌道状態にパウリの排他律とフント則に従い占有していくが, その個数が0, 3, 5, 8, 10個以外の場合には, 縮退した軌道のうちどの軌道を占有するかという自由度が生じる. この自由度のことを軌道自由度と呼ぶ. また, 電子が非整数個ある場合は, 電荷の自由度と呼ばれる自由度が存在し, この自由度をもつ多くの物質では混合原子価状態となる. このような状態を有する物質は, 温度変化などにより, 軌道や電荷の整列を伴う結晶構造や物性の劇的な変化をしばしば起こす. 例えば, スピネル硫化物 CuIr_2S_4 ($\text{Ir}^{3.5+}$, $d^{5.5}$) は 230 K で電荷・軌道整列に伴って格子が立方晶系から三斜晶系に歪み, 電気伝導率が3桁以上も変化する金属-絶縁体転移が生じる.³⁾ さらに AlV_2O_4 ($\text{V}^{2.5+}$, $d^{2.5}$) という物質では 700 K という高温で軌道・電荷整列が起こり, B サイトに占有したバナジウムが立方晶系における原子位置

から大きく変位し, 七量体と呼ばれる分子のような構造の形成に伴い六方晶系に格子が歪むことが報告されている.⁴⁾ 一方で, LiV_2O_4 ($\text{V}^{3.5+}$, $d^{1.5}$) においては極低温下まで電荷や軌道が整列せず f 電子系で観測されているような電子の有効質量が増大する現象⁵⁾ や, 低温下で超伝導を示す物質 (LiTi_2O_4 : $\text{Ti}^{3.5+}$, $d^{0.5}$) なども報告されている.⁶⁾

このように軌道や電荷が整列する場合には, 電子が局在化し, 電荷や軌道などの自由度がマクロな物性に大きく影響を与える. 一方で, それらの自由度が極低温下まで秩序化しない場合には, 電子は遍歴電子のように振る舞うが, 通常の金属的な振る舞いとは異なった異常な金属的性質を示すことが多い. 以上のように, スピネル型構造の B サイトに混合原子価をもつ物質において, 近年多くの実験的理論的研究がなされており, これまでに見出されなかった新奇な物性やその物理学的な機構に関して多くの関心が集まっている.¹⁾⁻⁹⁾ 私たちは B サイトに $\text{V}^{3.5+}$ が占有した混合原子価状態の物質 CuV_2S_4 に関して, 最近, 低温下で非整合周期をもった結晶構造を明らかにすることができたので, 本稿ではその非整合構造に関する詳細と低温下での異常な物性とを絡ませながら紹介したいと思う.

2. 電荷密度波転移を示すスピネル化合物 CuV_2S_4

本研究で扱う CuV_2S_4 を紹介する前に, 電荷密度波 (Charge-density wave: CDW) と呼ばれる物理現象について簡単に述べる. CDW とは, 結晶の伝導電子が電子-格子相互作用を受けて, 特定のイオンが元の整列した周期とは異なった周期で整列し, 結晶全体で電荷密度の濃淡が形成する現象を指す. CDW にはその周期が元の格子の有理数倍である整合構造だけでなく, 無理数倍の非整合構造も現れる. CDW 転移が出現すると伝導電子が減少し, 物質

が金属的から絶縁体的に変化し、磁化率などのほかの物性も異常を示すことが多い。このような CDW は一般的に、 MX_2 , MX_3 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) や TTF-TCNQ などの低次元電気伝導体に発現する現象である。¹⁰⁾ 低次元伝導体において CDW 転移が多く発現する理由は、伝導電子の運動方向が制限され電子-格子相互作用などの量子力学的な効果が顕著に現れるためである。一方で、本研究で扱う CuV_2S_4 もまた 1981 年に CDW 形成の可能性が報告され多くの注目を集めた。¹¹⁾ この理由は、 CuV_2S_4 が三次元格子をもつスピネル化合物であり、三次元性をもつ物質において CDW 転移が観測される現象がきわめてまれなためである。このような背景の中、これまでに CuV_2S_4 が示す CDW 転移の起源を明らかにするために数多くの実験的・理論的研究がなされてきた。¹¹⁾⁻²³⁾

CuV_2S_4 は室温で正スピネル型構造を形成し、100 K までの低温領域では金属的な挙動を示す。さらに温度減少に伴い、 $T_{s1} \sim 90$ K と $T_{s2} \sim 50$ K において電気抵抗率と磁化の温度依存性に異常がみられ、これらの温度で特異な相転移を示すことが報告されている。^{11),12)} Fleming らの単結晶 X 線回折の結果によれば、 T_{s1} において波数ベクトル $\mathbf{q} = (1/4 - \delta)[110]$ をもつ非整合な超格子反射が観測され、さらに T_{s2} でその波数ベクトルが $\mathbf{q} = (1/3 - \delta)[110]$ へと変化することが報告された。¹¹⁾ このような事実から、 CuV_2S_4 が低温で示す多段の相転移は非整合な CDW の形成と大きく関係していると考えられている。さらに、過去に報告された光電子分光と第一原理計算の結果によると CuV_2S_4 の Cu イオンは Cu^{+} の状態であり、フェルミエネルギー (E_F) 近傍の状態密度は主に V イオンの 3d 軌道によって占められていることが明らかにされた。^{13),14)} この結果は CuV_2S_4 におけるスピネル型構造の B サイトを占有した V イオンが混合原子価状態であることを意味している。また、光電子分光の実験により 90 mV 程度のギャップをもつ擬ギャップのような振る舞いが観測されており、フェルミ面のネスティングが CuV_2S_4 における CDW の形成と関係しているのではないかと議論されている。^{14),15)}

このように CDW に着目して多くの研究がなされているにもかかわらず、CDW 相における結晶構造に関しては結晶系と超格子反射の存在しか報告されておらず、^{11),16)} いまだその CDW 相の起源は明らかにされていない。この理由としては、非常に弱い積分強度をもつ超格子反射を実験的に精度よく捉えることが困難であることや、CDW 相の構造は非整合周期をもち、通常の三次元構造解析では解析を行うことができず、非整合な変調を考慮した多次元構造解析²⁴⁾⁻²⁷⁾を行う必要がある、ということが挙げられる。さらに、もう 1 つの問題として CuV_2S_4 の試料依存性も挙げられる。^{16),17),28)} そこで、本研究では T_{s1} と T_{s2} で相転移を示す良質な多結晶試料を用いて、高輝度・高分解の放射光粉末回折実験を行い、非整合周期を考慮した結晶構造解析を

行うことにより、 CuV_2S_4 が示す T_{s1} と T_{s2} での物性異常の起源を明らかにすることを目的とした。

3. 実験方法

CuV_2S_4 の多結晶試料は固相反応法により作製した。高純度の Cu (4N), V (3N), S (6N) 粉末を化学量論比になるように秤量した後、石英管内に封管し、850 °C で 7 日間熱処理を行った。焼結した試料を粉碎し、ペレット状に成形した後、再び 1123 K で 5 日間熱処理を行い、正スピネル型構造の単相試料を得た。なお、合成中の酸素混入を防ぐために、合成にかかわるすべての工程を Ar ガス雰囲気中のグローブボックス内で行った。得られた多結晶試料を用いて大型放射光施設 SPring-8 の大型デバイセラーカメラが設置されている粉末結晶構造解析ビームライン BL02B2²⁹⁾ で放射光粉末回折実験を行った。測定に使用した波長は 0.49997 Å であり、温度制御には He/N₂ 吹き付け低温装置を使用した。粉末結晶構造解析には多次元構造解析に対応した JANA2006 を使用した。³⁰⁾ また、磁化の温度依存性は SQUID 磁束計を用いて 5 ~ 300 K の温度領域で磁場を 0.5 T 印加し測定した。

4. 実験結果

4.1 磁化の温度依存性

図 1 にゼロ磁場冷却 (zero-field-cooled : ZFC) と磁場中冷却 (field-cooled : FC) における磁化率の温度依存性を示す。 $T_{s1} \sim 90$ K において Okada らの文献¹⁶⁾と一致するような磁化率の急激な減少が観測された。また、 T_{s1} における相転移は温度ヒステリシスを示さないこと、過去の比熱の測定により T_{s1} でラムダ型のピークをもつことを考慮すると、²³⁾ T_{s1} における相転移は二次相転移であると考えられる。一方、温度減少に伴い $T_{s2} \sim 50$ K において磁化率が上昇する振る舞いが観測された。 T_{s2} の相転移は約 20 K

図 1 CuV_2S_4 における磁化率の温度依存性。(Temperature dependence of the magnetic susceptibilities on ZFC and FC condition for CuV_2S_4 .)

図2 (a) 150 Kと70 Kにおけるリートベルト解析の結果, 点と実線はそれぞれ観測強度と計算強度を示している. (b) 800 反射の温度依存性. ((a) Part of Rietveld fitting at 150 K and 70 K. (b) X-ray diffraction pattern around the 800 cubic Bragg peaks at 150 K and 70 K.)

の温度ヒステリシスをもつことと, 比熱のピークの形状が spike 状であることを考慮すれば, T_{s2} における相転移は一次相転移であると示唆される. このようにわれわれが作製した試料は T_{s1} と T_{s2} の両方において相転移を示す良質の試料であると言える. また, 15 K より低温下で磁化率がわずかに上昇しているのはわずかな常磁性不純物によるものであると考えられる.

4.2 放射光粉末回折パターン

図2aに, 放射光粉末回折実験で得られた粉末X線回折パターンを示す. 粉末回折パターンにより 150 K における CuV_2S_4 が正スピネル型構造をもつことを確認した. また, リートベルト解析により得られたその温度領域の格子定数は $a = 9.8203(1) \text{ \AA}$ である. その他の 150 K における CuV_2S_4 の構造パラメータは原著論文を参照されたい.^{31),32)} 図2bは立方晶系の 800 反射の回折プロファイルである. 70 K での 800 反射は 2 本に分裂しており, これは, CuV_2S_4 が 90 K で過去の報告¹⁶⁾ と同様に, 立方晶系から正方晶系または斜方晶系へと構造相転移を起こしていることを意味する. 70 K の格子定数は擬立方晶軸 a_c , b_c , c_c を用い

れば, $a_c = b_c \sim 9.82 \text{ \AA}$, $c_c \sim 9.80 \text{ \AA}$ 程度となる. このように CuV_2S_4 が示す 90 K における構造転移に起因する格子歪みが非常に小さいため (特に, a_c 軸と b_c 軸), 基本ブラッグ反射のピーク分裂の情報のみでは, CDW 相の結晶系が正方晶か斜方晶系かを判断することが難しいと考えられた.

4.3 非整合周期に対する結晶構造解析

われわれはさらに CDW 相である 70 K における粉末回折パターンにおいて, Fleming らの単結晶 X 線回折実験による報告¹¹⁾ と一致するような弱い超格子反射を観測した (図2a). ここで, 結晶構造が波数 (変調) ベクトル $\mathbf{q}$ で表される非整合な一次元の変調周期を有するとき, すべてのブラッグ反射は 4 つの整数 $hklm$ により指数を付けることが可能である.^{26),27)} その逆格子ベクトル $\mathbf{H}$ は, 基本単位格子における逆格子単位ベクトル $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ を用いて $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$ と表現される. また, $hkl0$ 反射は基本ブラッグ反射に対応し, $hklm$ ($m \neq 0$) 反射は m 次の超格子反射に対応する. 本研究においては, 擬立方晶軸の本逆格子ベクトル $\mathbf{a}_c^*$, $\mathbf{b}_c^*$, $\mathbf{c}_c^*$, と波数ベクトルの大きさが $q_c \sim \frac{3}{4} |\mathbf{a}_c^* + \mathbf{b}_c^*|$ をもつ逆格子ベクトル $\mathbf{H} = h\mathbf{a}_c^* + k\mathbf{b}_c^* + l\mathbf{c}_c^* + m\mathbf{q}_c$ を選ぶことにより, 観測された超格子反射に対して指数を付けることができた. 変調方向は立方晶の $[110]$ 方向であり, これは Fleming らによって報告された変調方向¹¹⁾ と一致している.

まずわれわれは, 70 K における CuV_2S_4 の非整合構造を考慮した結晶構造を決定するために初期構造モデルを構築した. T_{s1} 以下の結晶系は基本反射の分裂と超格子反射のピーク位置を考慮すれば, 正方晶系またはそれより低い対称性を有し, $[110]$ 方向に沿った非整合な長周期構造を形成していると考えられる. しかし, 正方晶系では c 軸に平行な 4 回回転軸が必ず存在するために $[110]$ 方向に変調構造をもてない. これは $[110]$ 方向に変調が存在すれば, 4 回回転の対称操作により $[\bar{1}10]$ 方向にも変調が存在しなくてはならないためであり, 変調方向の 1 軸性を保てないからである. したがって, T_{s1} 以下の結晶系は a 軸と b 軸が非常に近い値をもつ斜方晶系が妥当であると考えた. 次に, 非整合周期をもつような構造に対応した斜方晶系の超空間群を絞り込んだ. なお, 超空間群の概要に関してはほかの結晶学会誌記事にて詳しく解説されているのでそちらを参照していただきたい.²⁶⁾ T_{s1} の相転移は上記で述べたとおり二次相転移であることがわかっているため $Fd\bar{3}m$ の部分群である $Imma$, $I212121$, $Ima2$, $Imm2$ を候補として考えた. これらの空間群において変調方向を考慮して超空間群を導出し, それぞれの超空間群において Le Bail 解析を行った. その結果, $Imm2(0\beta0)$ の超空間群の場合のみ, 観測されたすべての超格子反射のピーク位置の指数付けを行うことができた. したがって, 70 K における初期

構造は超空間群 $Imm2(0\beta 0)$ をもつ斜方晶系であると結論付けた. 精密化された格子定数は $a = 6.9477(1) \text{ \AA}$, $b = 6.9416(1) \text{ \AA}$, $c = 9.8011(1) \text{ \AA}$, 変調ベクトルは $\mathbf{q} = 0.7391(5) \mathbf{b}^*$ であり, すべての超格子反射は $m = \pm 1$ の次元で指数を付けることができた. その斜方晶系における超格子反射に対する指数を図 2a に示す. なお, 格子の取り換えにより新しい斜方晶系の単位格子ベクトル $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ と変調ベクトル $\mathbf{q}$ は, 擬立方晶系における格子ベクトル $\mathbf{a}_c$, $\mathbf{b}_c$, $\mathbf{c}_c$ で表すと, $\mathbf{a} = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_c - \mathbf{b}_c)$, $\mathbf{b} = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_c + \mathbf{b}_c)$, $\mathbf{c} = \mathbf{c}_c$, $\mathbf{q} = q_c(\mathbf{a}_c^* + \mathbf{b}_c^*) = q\mathbf{b}^*(q_c, q \sim 3/4)$ となる.

平均 (基本) 構造からのそれぞれの原子位置の変位を決定するために原子の変位変調を考慮したリートベルト解析²⁴⁾⁻²⁷⁾を行った. この解析において, 変調は b 軸に沿った一次元の変調であるため, $(3+1)$ 次元の超空間において, 三次元空間における原子座標 $\bar{x}^\mu$, $\bar{y}^\mu$, $\bar{z}^\mu$ に加え, 四次元空間の原子座標 $\bar{x}_4$ を導入した. なお, 三次元空間の原子座標は平均構造における μ 番目の原子位置であり, $\bar{x}_4$ は

$$\bar{x}_4 = \mathbf{q} \cdot (\bar{x}^\mu \mathbf{a} + \bar{y}^\mu \mathbf{b} + \bar{z}^\mu \mathbf{c}) + t \quad (1)$$

のように定義される. ここで, t は変調関数の初期位相に相当する変数である.^{24),25)} なお, 変調方向は b 軸方向であるので, $\bar{x}_4$ は $\bar{x}_4 = q\bar{y}^\mu + t$ ($q \sim 3/4$) となる. 次に, μ 番目サイトの原子変位の大きさと方向を表す変調関数 $\mathbf{u}^\mu(\bar{x}_4)$ を導入した. この変調関数 $\mathbf{u}^\mu(\bar{x}_4)$ はそれぞれ a , b , c 軸方向の成分 $u_x^\mu(\bar{x}_4)$, $u_y^\mu(\bar{x}_4)$, $u_z^\mu(\bar{x}_4)$ をもち, 波数ベクトル $\mathbf{q}$ に対応した周期性を有する. つまり, $\mathbf{u}^\mu(\bar{x}_4)$ は $\bar{x}_4$ に関する周期関数であり,

$$\mathbf{u}^\mu(\bar{x}_4) = \sum_{n=1}^{\infty} [\mathbf{A}_n^\mu \sin(2\pi n \bar{x}_4) + \mathbf{B}_n^\mu \cos(2\pi n \bar{x}_4)] \quad (2)$$

のようにフーリエ級数として表すことができる. ここで, $\mathbf{A}_n^\mu$ と $\mathbf{B}_n^\mu$ はフーリエ級数の係数であり, 最小二乗法により精密化されるパラメータである. また, μ 番目サイトに対する実際の原子位置は

$$\mathbf{x}^\mu = (\bar{x}^\mu + u_x^\mu(\bar{x}_4))\mathbf{a} + (\bar{y}^\mu + u_y^\mu(\bar{x}_4))\mathbf{b} + (\bar{z}^\mu + u_z^\mu(\bar{x}_4))\mathbf{c} \quad (3)$$

で与えられる. ここで, 実際に最小二乗法で精密化するパラメータは式 (2) のフーリエ展開級数と波数ベクトルの大きさ q_c となる. また, 式 (2) における n は整数であり, 変調関数における平面波の数に対応する. n を大きくすれば構造パラメータが格段に増加するため, 解を収束させることが困難となることから, 解析を行う際には注意が必要である. CuV_2S_4 では Cu サイトに対しては $n = 1$, V と S サイトに対しては $n = 2$ までの平面波の足し合わせでフィッティングした. 図 2a に非整合構造を考慮したリートベルト解析の結果を示す. 基本反射および超格子反射の観測値と計算値が十分に一致しており, 信頼度因子 R_{wp} と R_1 も

それぞれ 4.52 %, 1.82 % と十分に低い値を示している. なお, 構造パラメータの詳細は原著論文を参照されたい.^{31),32)}

4.4 V 原子の平均構造からの原子変位

それぞれの原子サイトに対する平均構造からの原子変位を計算した結果, Cu の最大の変位は $0.16 \text{ \AA}$ 程度であるのに対し, V は $0.47 \text{ \AA}$ と 3 倍近く大きいことがわかった. この結果は, V 原子が T_{81} における相転移に大きく関与していることを示唆しており, 過去のバンド計算や光電子分光の実験結果と一致している.¹³⁾⁻¹⁵⁾ 図 3a に 70 K における CuV_2S_4 の平均構造を示す (Cu と S 原子は省いている). 空間群 $Imm2$ において, V 原子については結晶学的に非等価な 2 つのサイト $\text{V1}(4c)$ と $\text{V2}(4d)$ が存在する. 図 3b, c はその V1 , V2 サイトにおける V 原子の変調関数 u_x , u_y , u_z を横軸 t に対してプロットしたものである. V1 サイトの V 原子は変調に対して x , z 方向に大きく変位しており, $t = 0, 1/4, 1/2, 3/4$ の領域で最大値または最小値をもつことがわかる. 一方で y 方向に関してはほとんど変位していない. V2 サイトの V 原子は y , z 方向に大きな原子変位が見られるが, x 方向への変位は 0 である.

次に, 図 3b, c に示す $\mathbf{u}^\mu(t)$ のグラフから, 実際の結晶構造における V 原子の変位がどのようなになっているのかについて考える. 非整合構造をもつ場合, 有限の大きさの単位格子をとることができないため, すべての原子位置や原子間の結合距離を記述することはできないが, $\mathbf{u}^\mu(t)$ のグラフを拡張して $\bar{x}_4$ に対してそれらをプロットすることにより, 非整合構造内における原子変位を完全に記述することができる. 例として, ある単位格子 (図 3d の Cell #1) の $y = 0$ の位置における初期位相 t の値を 0 にとったときの, V1 サイトの a 軸に沿った変位 u_x^{V1} を考えてみる. なお, V1 サイトは結晶学的に等しい原子位置が単位格子内に 4 個 (図 3d の $\text{V1}(1)$, $\text{V1}(2)$, $\text{V1}(3)$, $\text{V1}(4)$) 存在するが, 図 3b に示した $u_x^{\text{V1}}(t)$ は $\text{V1}(1)$ 原子に対するものであることに注意する. このとき, 式 (1) より $\bar{x}_4$ は $\bar{x}_4 = q\bar{y}^{\text{V1}}$ と表すことができるため, 図 3b に示した $u_x^{\text{V1}}(t)$ のグラフを用いて, $u_x^{\text{V1}}(\bar{x}_4) = u_x^{\text{V1}}(q\bar{y}^{\text{V1}})$ のグラフを図 3e のように描くことができる. まず, この図を基に $\text{V1}(1)$ の変位を考える. Cell #1 の $\text{V1}(1)$ については, y 座標は $y = 0$ であるため, その変位は, $u_x^{\text{V1}}(0) \sim +0.02 \text{ \AA}$ であることがわかる. 次に, 1 つ隣の単位格子 (Cell #2) における $\text{V1}(1)$ の y 座標は Cell #1 を基準とすると $y = 1$ であるため, その変位は $u_x^{\text{V1}}(q) = u_x^{\text{V1}}(0.7391) \sim -0.03 \text{ \AA}$ となる. 同様に, Cell #3 の $\text{V1}(1)$ の変位は $u_x^{\text{V1}}(2q) = u_x^{\text{V1}}(1.4782) = u_x^{\text{V1}}(0.4782) \sim +0.035 \text{ \AA}$ となる. $\text{V1}(2)$ の変位については, a 軸に垂直な鏡映面が 0 , y , z と $1/2$, y , z に存在するため, $\text{V1}(1)$ の変位に対して逆位相となる. さらに, $\text{V1}(3)$ の変位については, 体心格子の並進対称性の要請から, $\text{V1}(2)$ の変位と同じであることに注意しなければならない. このように, 各サイトにおける原子変位の t 依存性から, 非整合構造内で

図3 (a) 70 KにおけるCuV₂S₄の平均構造, V原子のみ示す. (b, c) V1, V2サイトに対する変調関数 u_x , u_y , u_z の t 依存性. (d) ab 面内のCuV₂S₄の平均構造. V1サイトのみを示す. なお, V1 (1), V1 (2)の z 座標は1/4, V1 (3), V1 (4)の z 座標は3/4である. 矢印は a 軸方向への原子変位を示している. (e) $\bar{x}_4$ に対する変調関数 u_x^{V1} . ここで, $\bar{x}_4$ は $\bar{x}_4 = qy^{V1}$ であり, q は約3/4である($q = 0.7391(5)$). ((a) Unit cell of the average structure of CuV₂S₄ at 70 K. (b, c) Modulation function u_x , u_y , and u_z as a function of t . (d) Projection of the average crystal structure on ab -plane. (e) Modulation function u_x^{V1} plotted against $\bar{x}_4$.)

の原子変位がわかり, それを基に結合距離も計算することができる.

このようにして求めたCuV₂S₄の非整合構造内における特徴的な原子変位について述べる. 図3dのCell #1と#2において, V1(1)とV1(2)原子には大きな変位が見られるが, V1(3)とV1(4)原子にはほとんど変位が見られない. つまり, V1(1)とV1(2)原子は a 軸に沿った二量体鎖を形成しているが, V1(3)とV1(4)原子は二量体鎖を形成していないこと(非二量体鎖)がわかる. これらの原子変位は非整合周期にもかかわらず, 変調方向に対して不連続であるように思われる. しかし, u_x^{V1} が $\bar{x}_4 = 0, 1/4, 1/2, 3/4$ 近傍で最大または最小値を示し, $\bar{x}_4 = 1/8, 3/8, 5/8, 7/8$ 近傍で0になることを考慮すれば, この理由が理解できる. もし, 波数ベクトル q が3/4であり, 整合構造を形成していたとした場合, Cell #1と#2で観測されているような二量体鎖と非二量体鎖がちょうど基本単位格子の4倍周期で繰り返されることになる. しかし, 波数ベクトルはわずかに

に3/4より小さいために, 結晶内の特定の領域では二量体鎖と非二量体鎖が形成されるが, 別のある領域においては, V1原子はすべて同等の原子変位をもつこととなる(図3e Cell #5).

4.5 非整合構造におけるバナジウム間の結合距離

V原子の変調構造における原子変位を理解するために, 式(1)および式(2)を用いてバナジウム原子間(V-V)の結合距離を計算した. 図4aは70 Kにおける平均構造の c 軸方向からの投影図であり, V原子のみ示している. 図4b~dはV-V間の結合距離における t 依存性である. スピネル型構造におけるBサイトを占有するV原子は頂点共有した4面体の部分格子(パイロクロア格子)を形成しており, 1つのV原子に対し6つの隣接したV原子が存在する. 非整合構造内における a 軸に沿ったV1-V1間の結合距離は2.99(5) Å ~ 3.95(5) Åであり, これは, 4.3節で記述した二量体鎖の形成を意味している. <111>方向に沿ったV1-V2間の結合距離もまた2.99(5) Å ~ 3.95(5) Å

図4 (a) 70 Kの平均構造における c 軸方向からの投影図. V原子のみ示している. なお, 原子の大きさの違いは z 座標の違いを示している. (b-d) V-V間の結合距離における t 依存性, V1-V1間 (b), V1-V2間 (c), V2-V2間 (d). 点線は平均構造におけるV-V間の結合距離を示している. ((a) Projection of the average crystal structure of CuV_2S_4 on ab -plane. (b-d) V-V bond lengths and modulation function as a function of t for V atoms.)

となり, V1-V1間での結合距離と同等の変化を示している. 一方で, 変調方向である b 軸に沿ったV2-V2間の結合距離は $3.30(7) \text{ \AA} \sim 3.65(7) \text{ \AA}$ であり, ほかの変調構造に対するV1-V1, V1-V2間の結合距離の変化量に比べ, V2-V2間の結合距離の変化量は小さい.

これらV-V間の結合距離において特徴的な事象は, V1a-V2a間の結合距離がV1a-V1bの結合距離と同じ t 依存性を示していることである. これは, V1a-V1b間の結合が短い(例えば, $t = 1/4, 3/4$ 近傍の領域)とき, V1a-V2aの結合距離もまた短いことを意味している. つまり, V1a, V1b, V2aの原子が互いに接近し, 三量体のようなクラスターを形成していると考えられる. さらに, t が $1/2$ 近傍の領域においては, V1aとV1c原子が二量体を形成し, V2dとV2e原子がその二量体に近づいていることが図4bとcからわかる. すなわち, これら4つの原子V1a, V1c, V2d, V2eが互いに接近し, 四量体のようなVクラスターを形成

している. このように, 多くのV2原子がそのV1-V1二量体に接近しており, 結果的に, 三量体や四量体のようなVクラスターが数多く非整合構造内に存在することがこのV-V間の結合距離の t 依存性からわかる. さらに, このようなV-クラスターが密に形成されている空間と, 疎になった空間が非整合構造内で存在する. 例えば $t = 0, 1/4, 1/2, 3/4$ 近傍の値をとる空間では四量体や三量体のようなクラスターが密に形成されているが, $t = 1/8, 3/8, 5/8, 7/8$ 近傍の値をとる空間ではそのようなクラスターは形成されない.

このように CuV_2S_4 が示す T_{s1} の相転移には, V原子が大きく関与しており, Vクラスターの疎密がCDW転移と大きく関係していることが示唆される. このようなクラスターの疎密が形成される現象はほかのスピネル化合物では筆者らが知る限りでは報告されておらず, CDW転移に伴ったVクラスターの形成は興味深い現象である.

5. まとめと展望

本稿では, スピネル化合物の非整合構造を考慮した構造解析とその結果について紹介した. CuV_2S_4 が示す T_{s1} における相転移はV原子が主に起因しており, その構造相転移においてV-V間の結合長が変化し, Vクラスターを形成する. また, そのVクラスターの疎密が変調方向に沿って形成されていることが明らかになり, このようなVクラスターの形成が, 磁性や電気抵抗率などの物性と深く関係していると示唆される. 一方で, CuV_2S_4 が示すCDW転移に伴って, なぜこのようなVクラスターが形成されるのか, また, なぜ整合構造を形成せず非整合構造を形成するのかなど, CuV_2S_4 のCDWの起源や T_{s2} 以下のCDW相の詳細に関して未解決な問題が残されている. しかし, 本研究でCDW相の結晶構造の詳細を明らかにしたことにより, CuV_2S_4 の低温下における電子構造の計算が可能となりCDW転移の起源に関してより詳細な情報が得られると期待できる. さらに, 高分解能電子顕微鏡や, X線吸収微細構造(EXAFS)などの追加実験を行い, 本研究で明らかにした結晶構造と照らし合わせることで, CDW相の起源や T_{s2} 以下のCDW相の詳細を明らかにすることが可能になると期待される.

謝 辞

本研究は理化学研究所の高田昌樹博士および加藤健一博士, 高輝度光科学研究センターの金 廷恩博士との共同研究の成果である. 放射光粉末回折実験は, 高輝度光科学研究センターの実験課題 (Proposal Nos.2010B0084, 2011A0084) により行われた. また本研究は科学研究費補助金の支援を受けて実施されたものである. 最後に, 実験や解析, 議論にご協力いただいた多くの方々に感謝いたします.

文 献

- 1) S. -H. Lee, C. Broholm, W. Ratcliff, G. Gasparovic, Q. Huang, T. H. Kim and S. -W. Cheong: *Nature* **418**, 856 (2002).
- 2) S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras: *Science* **294**, 1495 (2001).
- 3) P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, H. Ishibashi, C. H. Chen, R. M. Ibberson, Y. Koyama, Y. S. Hor, V. Kiryukhin and S. -W. Cheong: *Nature* **416**, 155 (2002).
- 4) Y. Horibe, M. Shingu, K. Kurushima, H. Ishibashi, N. Ikeda, K. Kato, Y. Motome, N. Furukawa, S. Mori and T. Katsufuji: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 086406 (2006).
- 5) C. Urano, M. Nohara, S. Kondo, F. Sakai, H. Takagi, T. Shiraki and T. Okubo: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1052 (2000).
- 6) D. C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zachariasen and R. Viswanathan: *Mater. Res. Bull.* **8**, 777 (1973).
- 7) Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J. -P. He, T. Arima and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207204 (2006).
- 8) M. S. Senn, J. P. Wright and J. P. Attfield: *Nature* **481**, 173 (2012).
- 9) Y. Nii, N. Abe, K. Taniguchi and T. Arima: *Appl. Phys. Lett.* **100**, 051905 (2012).
- 10) 学会出版センター 日本化学会編, 化学総説「伝導性低次元物質の科学」No.42, (1983).
- 11) R. M. Fleming, F. J. DiSalvo, R. J. Cava and J. V. Waszczak: *Phys. Rev. B* **24**, 2850 (1981).
- 12) F. J. DiSalvo and J. V. Waszczak: *Phys. Rev. B* **26**, 2501 (1982).
- 13) Z. W. Lu, B. M. Klein, E. Z. Kurmaev, V. M. Cherkashenko, V. R. Galakhov, S. N. Shamin, Yu. M. Yarmoshenko, V. A. Trofimova, St. Uhlenbrock, M. Neumann, T. Furubayashi, T. Hagino and S. Nagata: *Phys. Rev. B* **53**, 9626 (1996).
- 14) J. Matsuno, A. Fujimori, L. F. Mattheiss, R. Endoh and S. Nagata: *Phys. Rev. B* **64**, 115116 (2001).
- 15) H. Okada, K. Koyama, M. Nakatake, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi and K. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 114711 (2008).
- 16) H. Okada, K. Koyama and K. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 3227 (2004).
- 17) D. A. Crandles, M. Reedyk, G. Wardlaw, F. S. Razavi, T. Hagino, S. Nagata, I. Shimono and R. K. Kremer: *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 4813 (2005).
- 18) T. Hagino, Y. Seki, S. Takayanagi, N. Wada and S. Nagata: *Phys. Rev. B* **49**, 6822 (1994).
- 19) T. Sekine, K. Uchinokura and E. Matsuura: *Solid State Commun.* **51**, 187 (1984).
- 20) I. Naik, C. S. Yadav and A. K. Rastogi: *Phys. Rev. B* **75**, 115112 (2007).
- 21) Y. Kishimoto, T. Ohno, T. Kanashiro, Y. Michihiro, K. Mizuno, M. Miyamoto, T. Tanaka and K. Miyatani: *Solid State Commun.* **96**, 23 (1995).
- 22) T. Tanaka and K. Miyatani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3341 (1997).
- 23) H. Okada, K. Koyama and K. Watanabe: *AIP Conf. Proc.* **850**, 1317 (2006).
- 24) M. Dusek, V. Petricek, M. Wunschel, R. E. Dinnebier and S. van Smaalen: *J. Appl. Cryst.* **34**, 398 (2001).
- 25) V. Petricek and M. Dusek: *Z. Kristallgr.* **219**, 692 (2004).
- 26) 小野田みつ子: 日本結晶学会誌 **40**, 161 (1998).
- 27) N. B. Bolotina: *Crystallography Reports* **52**, 647 (2007).
- 28) H. Okada: private communication.
- 29) E. Nishibori, M. Takata, K. Kato, M. Sakata, Y. Kubota, S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, M. Yamakawa and N. Ikeda: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **467-468**, 1045 (2001).
- 30) V. Petricek, M. Dusek and L. Palatinus: Jana2006. The Crystallographic Computing System; Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2006).
- 31) S. Kawaguchi, H. Ishibashi, N. Tsuji, J. Kim, K. Kato, M. Takata and Y. Kubota: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 064603 (2013).
- 32) S. Kawaguchi, Y. Kubota, N. Tsuji, J. Kim, K. Kato, M. Takata and H. Ishibashi: *J. Phys.: Conf. Ser.* **391**, 012095 (2012).

プロフィール

河口彰吾 Shogo KAWAGUCHI
大阪府立大学大学院 理学系研究科 物理科学専攻
Department of Physical Science, Graduate School of
Science, Osaka Prefecture University
〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1
1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8531, Japan
e-mail: s_s.kawaguchi@p.s.osakafu-u.ac.jp
専門分野: 結晶学, 固体物理, X線回折
現在の研究テーマ: パナジウムスピネル酸化物の
構造と電磁気物性

石橋広記 Hiroki ISHIBASHI
大阪府立大学大学院 理学系研究科 物理科学専攻
Department of Physical Science, Graduate School of
Science, Osaka Prefecture University
〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1
1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8531, Japan
e-mail: hiroki@p.s.osakafu-u.ac.jp
最終学歴: 大阪府立大学大学院 理学系研究科
専門分野: 固体物理, X線回折
現在の研究テーマ: 遷移金属酸化物の構造・物性

久保田佳基 Yoshiki KUBOTA
大阪府立大学大学院 理学系研究科 物理科学専攻
Department of Physical Science, Graduate School of
Science, Osaka Prefecture University
〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1
1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8531, Japan
e-mail: kubotay@p.s.osakafu-u.ac.jp
最終学歴: 名古屋大学大学院 工学研究科
専門分野: 精密構造物性, 放射光粉末回折
現在の研究テーマ: 多孔性材料の精密結晶構造解析