

2016A1068

BL02B2

## 新規層状オキシカルコゲナイドの結晶構造解析

### Structural Analysis of Novel Layered Oxychalcogenides

矢島 健, 鳥巢 崇生

Takeshi Yajima, Takao Tosu

東京大学 物性研究所

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

層状オキシセレンナイド  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  および  $\text{LaCuSeO}$  を交互に積層した新物質  $\text{La}_4\text{Fe}_{2+x}\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_4\text{O}_5$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.5$ ) の合成に成功した。ヘテロ構造の形成に伴う物性の変化が期待されたが、同物質の磁性は  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  と比べてほぼ変化がなかった。この起源を探るべく粉末 X 線構造解析を行った結果、 $x$  の増大に伴い Cu サイトの欠損が生じ占有率が低下することが明らかとなった。また Fe サイト周囲の結合距離や結合角は  $x$  に依らず  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  とほぼ同等であったことから、積層化によっても磁気相互作用がほぼ変化せず同様の磁性を示すと考えられる。

キーワード： オキシセレンナイド、結晶構造解析、Intergrowth 化合物

#### 背景と研究目的：

層状オキシセレンナイド  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  は、 $\text{La}_2\text{O}_2$  層と  $\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}$  層が交互に積層した層状化合物であり(図 1 左)、 $T_N = 89.1 \text{ K}$  の反強磁性体である。Fe 周囲の特異な複合アニオン配位に由来して磁気構造はノンコリニアで  $2-k$  構造と呼ばれる非常にユニークなものである[1-3]。一般に磁気構造は電子状態や各原子間の結合長、結合角に依存して複雑に変化することから、元素置換等によって磁気相互作用を制御することで、さらなるユニークな磁気構造の形成が期待される。異なる物質 A および B を接合させたヘテロ構造の形成は、A-B 間の電荷移動やヘテロ構造の形成に伴う構造緩和を生じることから、元素置換とは異なる方法で物性の制御が可能である。我々はこのヘテロ構造の形成に着目し、 $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  と非磁性の半導体である  $\text{LaCuSeO}$ (図 1 中)を交互に積層させた新規 intergrowth 化合物を合成した(図 1 右)。当初の目的組成は  $\text{La}_4\text{Fe}_2\text{Cu}_2\text{Se}_4\text{O}_5$  であったが、Cu を一部 Fe で置換した  $\text{La}_4\text{Fe}_{2+x}\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_4\text{O}_5$  ( $0.5 \leq x \leq 1.5$ ) の仕込み組成の場合のみ intergrowth 化合物の生成を示唆する X 線回折(XRD)パターンが得られた。Intergrowth 構造の形成によって、磁性を担う  $\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}$  層の間には  $\text{Cu}_2\text{S}_2$  層が入り込む。そのため  $\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}$  層の層間距離が  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  の場合の  $\sim 9\text{\AA}$  から  $\sim 18\text{\AA}$  へと大幅に伸張し、層間の磁気相互作用が弱まることによる磁気転移温度の低下が期待される。しかし予想に反して  $\text{La}_4\text{Fe}_{2+x}\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_4\text{O}_5$  の磁化率は、いずれの組成も  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  とほぼ同様の温度依存性を示した。磁気転移温度は  $x = 0.5, 1.0, 1.5$  でそれぞれ  $88.1 \text{ K}, 87.6 \text{ K}, 88.6 \text{ K}$  と  $x$  依存性がきわめて小さく、また  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  の磁気転移温度とほぼ同じであった。この

ことは層間相互作用がきわめて小さいことを意味し、 $\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}$  層の磁性が高い二次元性を有することを示唆する。 $\text{La}_4\text{Fe}_{2+x}\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_4\text{O}_5$  における磁気相互作用に影響をもたらすものとして、他には intergrowth 化による Fe 周囲の結合距離や結合角の変化、および一部の  $\text{Cu}^+$  が  $\text{Fe}^{2+}$  または  $\text{Fe}^{3+}$  で置換されることによるキャリアドープなどが考えられる。 $\text{La}_4\text{Fe}_{2+x}\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_4\text{O}_5$  の磁性を理解するためにはこれらの影響を解明する必要がある、そのためには精密な結晶構造解析が必須である。本研究では  $\text{La}_4\text{Fe}_{2+x}\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_4\text{O}_5$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.5$ ) の精密な結晶構造解析を行うことを目的とした。

#### 実験：

$\text{La}_4\text{Fe}_{2+x}\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_4\text{O}_5$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.5$ ) の多結晶試料は一般的な固相反応法によって得た。SPring-8 における実験はビームライン BL02B2 にて行い、ビームラインに設置された大型 Debye-Scherrer カメラでイメージングプレートを用いて回折パターンを測定した。試料はよく磨り潰して均質な粒径に整えた後、 $\phi 0.3 \text{ mm}$  のガラスキャピラリーに封入したものを、選択配向の影響を低減すべく試料を回転させながら、室温において X 線波長  $0.4 \text{ \AA}$  で測定を行った。得られた XRD パターンは、図 1 右に示す  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  および  $\text{LaCuSeO}$  の積層構造を構造モデルに用いて Rietan-FP[4]によってリートベルト解析を行った。

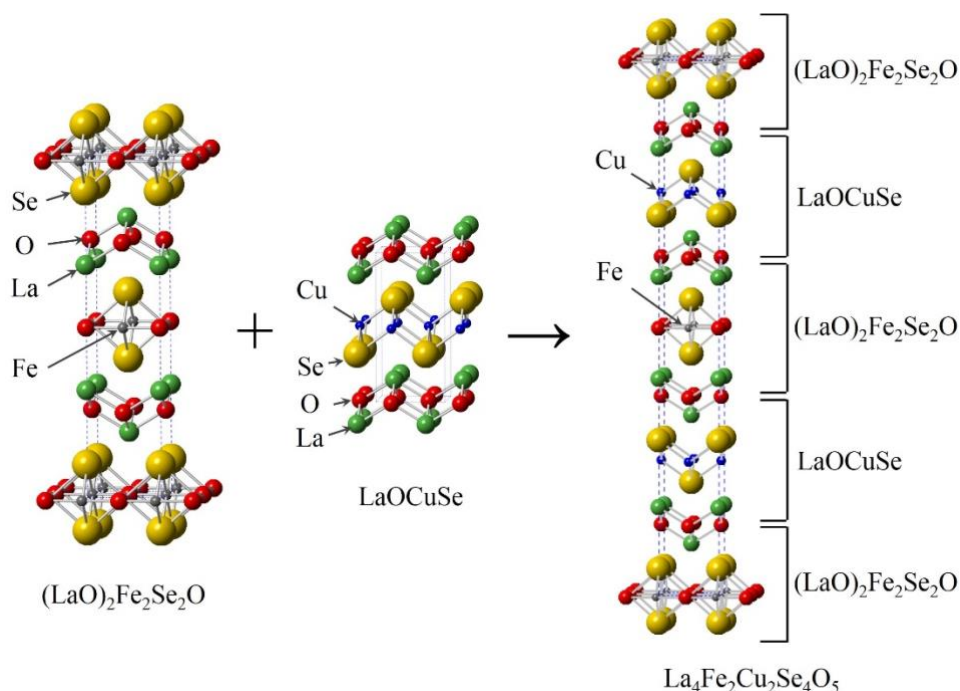


図 1.  $(\text{LaO})_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}$ 、 $\text{LaOCuSe}$  および両者の intergrowth 化合物  $\text{La}_4\text{Fe}_2\text{Cu}_2\text{Se}_4\text{O}_5$  の結晶構造。

#### 結果および考察：

$\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  および  $\text{LaCuSeO}$  の積層構造をモデルとして  $x = 0.5, 1.0, 1.5$  の放射光 XRD のデータに対してリートベルト解析を行った。 $x = 0.5$  の試料における XRD プロファイルを、リートベルト解析によってフィッティングした結果を図 2 に、精密化した構造パラメータを表 1 に示す。XRD では、Cu と Fe の原子散乱因子が非常に近く、Cu サイトに固溶した Fe や Fe サイトに固溶した Cu を識別して解析を行うことは困難である。そのため、Cu サイトは Cu のみ、Fe サイトは Fe のみで占有されるとして解析を行った。いずれの組成においても全てのサイトの占有率を精密化した

が、Cu サイトを除いてほぼ 1 に収束したため Cu サイト以外は最終的に占有率を 1 で固定した。 $x = 0.5$  の試料に対する解析は  $R_{wp} = 3.478\%$ 、 $R_p = 2.358\%$  とよく収束した。一方、 $x = 1.0$  では回折ピークが異方的なブロードニングを示しており、部分プロファイル緩和を利用しても  $R_{wp} = 6.337\%$ 、 $R_p = 4.168\%$  と  $x = 0.5$  と比べやや信頼度の低い結果となった。回折ピークのブロードニングは、層状化合物にしばしば見られる積層欠陥に由来するものと考えられる。 $x = 1.5$  のプロファイルには Fe 単体由来の微弱な回折ピークが観測されたものの、 $x = 1.0$  で見られた回折ピークの異方的ブロードニングはほとんど見られなかったことから、Fe 単体を含めた 2 相解析を行うことで  $R_{wp} = 4.836\%$ 、 $R_p = 2.965\%$  と  $x = 0.5$  と同様によく収束した。なお、2 相解析によって見積もられた Fe 質量分率は 4.9 質量%であった。

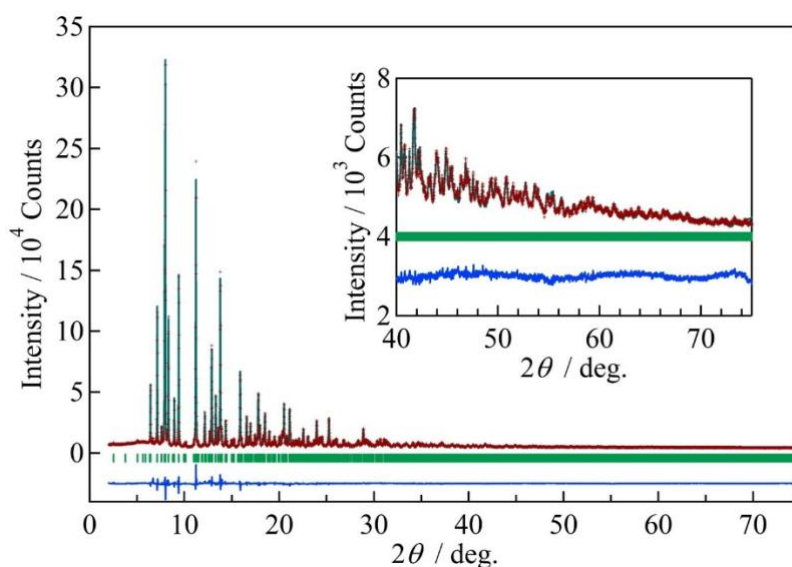


図 2.  $x = 0.5$  における XRD プロファイルおよびフィッティング結果.

表 1. リートベルト解析から得られた  $x = 0.5$  の結晶構造パラメータ.

$$I4/mmm, a = 4.08053(7) \text{ \AA}, c = 36.1040(7) \text{ \AA}$$

Atom	Site	G	x	y	z	100 $U_{iso}$
La1	4e	1	0	0	0.09497(2)	0.31(2)
La2	4e	1	0.5	0.5	0.16263(2)	0.27(2)
Fe	4c	1	0.5	0	0	0.75(5)
Cu	4d	0.894(5)	0.5	0	0.25	1.62(8)
Se1	4e	1	0	0	0.20937(4)	0.80(3)
Se2	4e	1	0	0	0.04970(4)	0.44(3)
O1	2a	1	0	0	0	2.2(3)
O2	8g	1	0	0.5	0.1298(2)	0.7(1)

リートベルト解析から見積もられた Cu サイトの占有率は  $x = 0.5$  のとき 0.894(5) であり、約 10% の欠損が Cu サイトに存在することが明らかとなった。 $x = 1.0$  および  $x = 1.5$  のとき Cu サイト占

有率は、それぞれ 0.80(2)、0.556(6)と見積もられ、 $x$ が増大するに従い Cu サイトの占有率は減少する傾向を示した。XRD では Fe および Cu の区別は困難であるため、この結果から得られる組成は  $\text{La}_4(\text{Fe,Cu})_{4-y}\text{Se}_4\text{O}_5$  と表せ、仕込み組成  $x = 0.5, 1.0, 1.5$  のときそれぞれ  $y = 0.21, 0.40, 0.89$  となる。EDX による組成分析からは、それぞれ  $y = 0.30, 0.50, 0.83$  と見積もられ、構造解析により決定された値と良く整合した。一般に Fe は Se に四面体配位されている場合 2 価を好むことから、 $x$  の増大に伴う Cu サイトの欠損量増大は、 $\text{Cu}^+$  を  $\text{Fe}^{2+}$  が電荷中性を保つようにサイトに欠損を生じながら置換した ( $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{V}_{\text{Cu}}$ ) ためと考えられる。このとき Fe の固溶に伴うキャリアドープは生じない。

表 2.  $[\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}]^{2-}$  層の構造パラメータ.

化合物	$a$ (Å)	Fe-Fe (Å)	Fe-O (Å)	Fe-Se (Å)	Fe-Se-Fe (°)
$\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$ <sup>[1]</sup>	4.083	2.887	2.041	2.706	97.9
$x = 0.5$	4.081	2.885	2.040	2.718	97.3
$x = 1.0$	4.083	2.888	2.042	2.729	96.9
$x = 1.5$	4.084	2.888	2.042	2.726	97.0

構造解析の結果から得られた  $\text{La}_4\text{Fe}_{2+x}\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_4\text{O}_5$  の Fe 周囲の結合距離、結合角を  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  と比較したものを表 2 に示す。 $\text{La}_4\text{Fe}_{2+x}\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_4\text{O}_5$  の各結合長、結合角はいずれも  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  とほぼ同じであることから、 $\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}$  層面内の磁気相互作用は  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  と比べて大きな変化が無く、そのため転移温度もほぼ同等であったと考えられる。磁気相互作用や磁気転移温度への影響が極めて小さかったことから、 $\text{La}_4\text{Fe}_{2+x}\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_4\text{O}_5$  の磁気構造は  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  と同じ  $2-k$  型を取ると予想される。

#### 今後の課題：

$x = 1.0$  の試料は回折ピークの異方的なブロードニングを示したため、高い精度の解析は行うことが出来なかった。今後、試料の高品質化を行うことが必要である。また一般に XRD によって Cu および Fe は散乱因子が近いことから区別が困難である。そのため本研究では Cu および Fe のサイト間固溶は考えずに、それぞれのサイトの占有率のみを考えた。しかし得られた新物質の物性を理解するためには、両者がどの程度固溶しているのかについてもきちんと決定することが重要である。今後、吸収端近傍の異常散乱を利用することや中性子を用いた回折実験から精密構造解析を行うことで、すべての元素の原子位置や占有率を精密に決定することが可能となり、同物質の物性の詳細が明らかになると期待される。

#### 参考文献：

- [1] J. M. Mayer et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **31**, 1645 (1992).
- [2] M. Gunther et al., *Phys. Rev. B*, **90**, 184408 (2014).
- [3] E. E. McCabe et al., *Phys. Rev. B*, **89**, 100402 (2014).
- [4] F. Izumi, and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).

---

(Received: September 26, 2019; Early edition: November 28, 2019;  
Accepted: December 16, 2019; Published: January 22, 2020)