



層状 LiVO₂ の高温相転移

片山尚幸
名古屋大学 工学研究科

キーワード：三量体, 三角格子系

1. 背景と研究目的

幾何学的フラストレート格子上では、スピン・軌道・電荷等の自由度が複雑に絡み合い、新奇な自己組織化現象が現れる。中でも 1963 年に J.B. Goodenough によって存在が予言された^[1]層状 LiVO₂ の V 三量体クラスターは、古くから多くの実験・理論研究が行われてきた系であるが、実際には V 三量体の存在を回折実験で捉えた実験例は一件も存在しない”未確認の三量体”である。過去に行われた Li 欠損試料(Li_{0.8}VO₂)における単結晶 X 線回折実験では、三量体化を示唆する超格子反射が観測されているが、c 軸方向に強いストリークを示しており、構造解析には至っていない^[2]。Li 欠損の少ない LiVO₂ を準備し、V 三量体の実現を BL5S2 の回折実験で観測することが本研究の目的である。

2. 実験内容

LiVO₂ 粉末試料は所属する研究室において作成した。リンデマンキャピラリ(φ0.1)に封入し、19keV (~0.6502 Å)の X 線を用いて回折実験を行った。

3. 結果および考察

高温相のデータを用いて Li 量をリファインした結果、Li 量はおよそ 0.95 と見積もられた。過去の研究と比べてはるかに純良な粉末試料が準備できていることを示している。相転移温度である 480 K 以下で非対称な形状を持つブロードな超格子反射の出現が確認された。超格子反射は 1/3 1/3 0 およびその関連する位置に出現しており、面内における三量体出現で期待される超格子反射位置と矛盾しない。超格子反射の非対称性は、過去の単結晶 X 線回折の結果と同様、超格子反射が c 軸方向にストリークを引いていると考えたと説明することができる。一方で、主反射は転移の前後でシャープな形状を保っている。

以上から考えられる低温相の構造は以下の通りとなる。母体となる積層構造は低温に下げても長周期構造を維持している。低温では三量体が出現するが、三量体パターンの現れ方には c 軸方向の長周期が存在しない。この結果は以前の BL5S2 で実験を行った(実験番号:201702049)類縁物質 LiVS₂ において三量体の長周期構造が現れる結果とは対照的である。このような三量体出現パターンに違いが現れる主要因として、母体構造の積層パターンの違いが関わっていると考えることで矛盾なく理解できる。

参考文献

1. J.B. Goodenough “Magnetism and the Chemical Bond” Interscience and John Wiley, N.Y. 1963 p270.
2. 今井克宏ら 日本結晶学会誌 **3** (1996) 280.

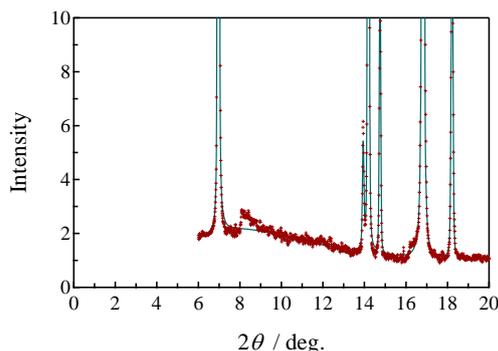


図 1 LiVO₂ の低温相で現れる非対称な超格子反射(8 度付近)。左図では超格子反射を無視して高温相の空間群 R-3m で解析を行っている。