



バナジウム硫化物の構造解析

片山尚幸

名古屋大学大学院工学研究科 応用物理学専攻

キーワード : 量体化 短距離秩序 バナジウムカルコゲナイド

1. 背景と研究目的

軌道や格子に自由度を持つ遷移金属カルコゲナイドの中には、低温でスピン一重項状態をもつ遷移金属の”分子”を形成する物質が多数存在する。例えば、 LiVO_2 や LiVS_2 では低温で隣り合うバナジウム原子が3つ集まって”三量体分子”を形成することを、これまでの研究により明らかにしてきた。こうした量体化分子は多自由度絡み合いの物理として面白いだけではなく、近年ではこれら量体化分子を抑制して現れる常磁性相においても量体化分子が短距離秩序として生き残る奇妙な電子相が実現することが報告されており^{1,2}、注目を集めている。本研究では、 LiVS_2 及びその S-Se 置換体に着目し、量体化分子の短距離秩序形成を調べることを目的として BL5S1 において EXAFS 実験を行った。本研究は同時期に BL5S2 で行った EXAFS 実験 [201901018 バナジウム硫化物の粉末構造解析] と対をなす実験と位置付けられる。本実験で局所構造に関する知見を得て、201901018 実験で平均構造に関する情報を収集する。

2. 実験内容

BL5S1 ビームラインにおいて、V の K-edge EXAFS 実験を行った。 LiVS_2 , $\text{LiVS}_{2-x}\text{Sex}$ について 300-800 K の温度範囲における EXAFS 実験を行い、高温常磁性相における局所構造に関する知見を得る。 LiVS_2 では相転移温度が 314 K であり、300 K 測定からは低温相に関する知見を得ることができるが、 $\text{LiVS}_{2-x}\text{Sex}$ は相転移温度が 290 K 程度まで低下しており、今回の測定では低温相を調べることはできない。クライオスタットを用いた低温相の測定は今後の課題である。

3. 結果および考察

LiVS_2 の低温相では、三量体化に伴って V-V 間距離が2種類に分裂する。300 K で行った LiVS_2 の EXAFS 測定からは、この分裂がはっきりと観測された。一方で、高温相に上げると V-V 間距離由来のピークは消失し、あたかも V が液体のようになっているかのようなデータが得られた。一方で V-S 間距離由来のピークははっきりと観測される。この傾向は、試料が分解する 800 K 付近まで維持された。 $\text{LiVS}_{2-x}\text{Sex}$ では、2%程度の Se ドープで相転移温度が 290 K 付近まで低下する。同時に、粉末回折パターンに変化があり、低温相で現れている三量体由来の超格子ピークが相転移を跨いで高温相でもブロードニングしながら生き残っている様子が BL5S2 で行った先行研究により明らかになっている。これにより、EXAFS 解析でみられる局所構造に違いがあることを期待したが、 LiVS_2 と同じく、V-V 間距離由来のピークが完全に消失していることが観測された。また、 LiVS_2 と同じく、温度を 800 K 付近まで上昇させてもスペクトルの形状にはほとんど変化が生じなかった。今後は高エネルギー X 線回折実験による PDF 解析を予定しており、これらの結果と突き合わせながら、 LiVS_2 およびその置換体であらわれる構造物性を詳細に探っていきたいと考えている。

4. 参考文献

1. Kimber, S.A., Mazin, I.I., Shen, J., Jeschke, H.O., Streltsov, S.V., Argyriou, D.N., Valentí & Khomskii, D.I. Phys. Rev. B **89**, 081408(R) (2014).
2. Browne, A.J., Kimber, S.A.J. & Attfield J.P. Phys. Rev. Mater. **1**, 052003(R) (2017).