



## 層状 $\text{LiVO}_2$ の構造的フラストレーション II

片山 尚幸

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：量体化, 短距離秩序

### 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-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、 $\text{LiVO}_2$  や  $\text{LiVS}_2$  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、あいちシンクロトロン BL5S2 ビームラインを活用したこれまでの研究により明らかにしてきた<sup>1</sup>。 $\text{LiVO}_2$  は約 480 K で相転移を示すことが報告されているが、Li を一部欠損させた  $\text{Li}_x\text{VO}_2$  は相転移温度が 10-40 K ほど向上する。三量体形成が  $\text{V}^{3+}$ ,  $d^2$  電子状態由来して現れる性質であると考え、Li を欠損させ  $d$  電子数をオプティマルからずらすことによって転移温度が上昇するというのは、通常の物理のセンスに反している。この点を明らかにするため、前回 6 月に行った実験(実験番号 2020L2003)において、Li 量を様々に変化させた  $\text{Li}_x\text{VO}_2$  を用いて BL5S2 での回折実験を行い、先行研究を再現する結果が得られていた。

現在考えているのは、母体の  $\text{LiVO}_2$  において、三量体化に伴う『構造フラストレーション』のために相転移温度が強く抑制されており、Li 欠損体では『構造フラストレーション』が解消されているために、相転移温度が上昇しているというシナリオである。 $\text{LiVO}_2$  は層状物質であり、面内では三量体が長距離秩序を有しているが、面間方向には長距離秩序はない。これは、エネルギーの等価な面間の三量体積層パターンが複数存在し、一意に決まらないことに由来している。スピンフラストレーションがスピン秩序温度を低下させるように、三量体化の『構造フラストレーション』が、三量体転移温度を抑制しているのではないか、というアイデアである。すると、 $\text{Li}_x\text{VO}_2$  では『構造フラストレーション』が解けると予想される。今回 6 シフトを用いて詳細に実験を行った目的は、Li 量  $x$  に応じて相転移温度がどのように変化するか、また、高温を経験することにより相転移温度が変化するか、解明することである。

### 2. 実験内容

実験は BL5S2 ビームラインにおいて、19 keV の波長を用いて実験を行った。高温吹き付けを用い、300-600 K の範囲における温度変化を調べた。 $\phi 0.3$  のリンデマンキャピラリを用いて実験を行った。測定には複数の Li 量  $x$  をもつ試料を用いて、昇温-降温-昇温-降温の履歴に伴う相転移温度の変化を調べた。

### 3. 結果および考察

測定した幾つかの試料において、異なる転移温度での相転移が観測された。Li 量が 1.0 のオプティマルに近い試料と比べて、Li 量に 1.0 からのズレがある試料においては、相転移温度がやや高くなる傾向が観測され、予想を支持する結果となった。実験者が所属する研究室で行った DSC 測定の結果と定性的には一致する結果が得られているが、定量性の点においてやや齟齬がみられており、今後は磁化測定や電気抵抗などの物性測定を進め、原因解明を行いたい。

### 4. 参考文献

1. K. Kojima, N. Katayama *et al.*, Phys. Rev. B 100 (2019) 235120.