



短距離秩序を持つ量体化クラスターの平均構造研究

片山尚幸

名古屋大学大学院工学研究科 応用物理学科

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、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¹。 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 Li_xVO_2 は相転移温度が 10-40 K ほど向上する。三量体形成が 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、Li 量を様々に変化させた Li_xVO_2 を準備し、BL5S2 での回折実験を行った。

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。φ0.1 のリンデマンキャピラリを用いて実験を行った。

3. 結果および考察

様々な組成 x を持つ Li_xVO_2 試料の回折実験を温度上昇過程、温度降下過程の両方について行った。低温相では三量体由来したピークが綺麗に現れており、高温でピークが消失するという振る舞いが観測された。相転移温度は母体の LiVO_2 が最も低く、置換体はすべて母体よりも高い温度で三量体が消失した。この結果は、先行研究を再現する振る舞いである。予想に反して、相転移温度は Li 量 x に対して単純には変化せず、Li 量 x を横軸に、転移温度を縦軸に取った相図を描くのは難しそうである。一点、非常に奇妙な現象として、本研究で用いたすべての試料の相転移温度が、実験室備え付けの DSC で測定して得られた相転移温度と比べて、30-40 K 程度低くなるという現象が観測された。実験データを素直に読み取れば、X 線の照射によって三量体相が弱められ、高温相が現れていることを示しているように受け取ることができる。このように、量体化状態が X 線照射によって弱められる現象は Cr ドープ VO_2 などの系においても報告があり、本研究が第二の実験例である可能性がある。今後の継続的な研究によって判断したいと考える。

4. 参考文献

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