



量体物質の放射光 X 線構造解析

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

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、 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 電子状態に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、過去数回の実験(実験番号 2020L2003, 202002076)において、Li 量を様々に変化させた Li_xVO_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 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。 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、 Li_xVO_2 では『構造フラストレーション』が解けると予想される。実験的には、三量体由来の超格子ピークの形状の変化として観測されると期待される。そこで、本研究では複数の Li_xVO_2 試料を準備し、長時間露光することで、超格子ピーク形状の比較が可能な統計精度の良い回折データの取得を試みた。

2. 実験内容

実験は BL5S2 ビームラインにおいて、20 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 の範囲における回折実験を行った。φ0.3 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

300 K における回折実験の結果、 LiVO_2 においては綺麗な鋸歯状の超格子ピークが現れるのに対して、 Li_xVO_2 では超格子ピークが(1/3 1/3 0)に頂点を持つ曲面を描いた。これ自身は、前回の実験(202002076)でも得られたデータである。今回、Li 量の異なる試料についても同様に実験を行ったところ、曲面の曲率と Li 量に相関があることが明らかになった。このことは、Li 量と構造フラストレーションの解け方に相関があることを示している。今回、十分な統計精度のデータを得ることができたため、今後は論文文化を進める予定である。

4. 参考文献

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