



高温で短距離秩序が現れる量体化物質の放射光 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。最近、我々のグループは LiVS_2 の高温常磁性相において、① 200 nm 以上の相関長を持つジグザグ鎖の短距離秩序が出現すること、② ジグザグ鎖の配向は3種類が存在すること、③ ジグザグ鎖のパターンは sec のオーダーで時間・空間的に揺らいで出現すること、の三点を突き止め、論文報告を行った[1]。新たなプロジェクトとして、 LiVS_2 と同じ d^2 電子状態を有する LiVSe_2 に着目した。 LiVSe_2 は常圧で金属となるが、低温で LiVS_2 の高温相と同じジグザグ鎖の秩序が長距離化して発達していることをこれまでの BL5S2 回折実験で突き止めている。これが LiVS_2 と同様に時間・空間的に揺らいで現れるかを明らかにするため、STEM 測定で観測を試みたところ、結晶性が極めて悪く、揺らぎの観察には至らなかった。現在は VSe_2 を固相反応法により作ったのち、 $\text{VSe}_2 + \text{nBuLi} \rightarrow \text{Li}_2\text{VSe}_2$, $\text{Li}_2\text{VSe}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{LiVSe}_2$ という2段階の溶液反応で目的とする LiVSe_2 の試料合成を行っているが、この過程で面内の格子定数が大きく変化し、試料内にクラックが入ることが原因と考えている。この点を念頭に、現在は固相反応法で Li_xVSe_2 を合成し、これに濃度を調整した nBuLi を用いて、一段の溶液反応から LiVSe_2 の高品質試料を作成する試みを行っている。今回の BL5S2 実験では、この新合成法で準備した Li_xVSe_2 の評価が目的である。

2. 実験内容

実験は BL5S2 ビームラインにおいて、実験を行った。1シフト測定を2度(18keV, 20keV)行い、高温吹き付け、低温吹き付けを用いて、110-700 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ーを用いて実験を行った。

3. 結果および考察

回折実験の結果、2度の溶液反応を通して作成していた従来の試料と比べて、今回1段の溶液反応から合成した試料においてはブラッグピークの半値幅が劇的に細くなっていることが判明した。溶液反応に伴う格子定数変化を抑えることによって試料の結晶性を高めるという目的が成功裏に達成されたことを示している。一方で、従来試料が約 400 K からジグザグ鎖の形成が生じていたのに対して、今回の試料ではジグザグ鎖の形成が 300 K 以下で生じていることが判明した。Li 量に不足があるなど、定量的な制御に難があることを示しているようにも思われる。今後は n-BuLi の濃度を調整するなどして Li 量の定量制御を行い、純良な LiVSe_2 試料を一段で合成する方法を確立したい。

4. 参考文献

1. N. Katayama et al., npj Quantum Materials **6**, 16 (2021).