



Li_{0.5}VS₂ の EXAFS 測定

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、LiVS₂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。LiVS₂のLiは隣り合うVS₂層間のファンデルワールスギャップに入っており、溶液反応を用いて容易に出し入れすることができる。現在、我々はLi量を制御したLi_{0.5}VS₂に着目して構造物性研究を進めている。Li_{0.5}VS₂はVが3.5+の半整数価数を持ち、345 Kと150 Kで二度の磁気相転移を示すことが知られている。我々のグループではBL5S2 ビームラインを利用した構造研究から、これら2度の相転移が異常なボンド形成を伴う軌道の逐次相転移であることを明らかにしてきた。今回、この低温で生じる相転移が3+と4+への価数分離を伴うか明らかにすることを目的として、クライオスタットを用いたEXAFS測定を行った。

2. 実験内容

実験はBL11S2 ビームラインにおいて、クライオスタットを用いたV K-edge EXAFS実験を行った。実験は火曜日に行ったが、クライオスタットへのセットは前週の金曜に行われた。試料が空気中で極めて不安定であることから、所属する研究室内に設置されたグローブボックス中でBNと混合してペレット化を行い、アピエゾン塗布したカプトンテープで挟んだものを準備した。こうして作成した試料はクライオスタットに装着可能なように予め設計・工作した治具に固定し、治具ごとswagelok製の缶の中に入れてAr雰囲気下のままBL11S2に輸送した。現地でswagelokの缶から試料を取り出し、治具をクライオスタットに装着、真空引きを行った。その間、カプトンテープとアピエゾンで簡易的に保護された試料が外気に晒された時間はおよそ20分であった。その後、クライオスタットは最低温まで冷やされ、火曜日まで維持された。当日は50 K, 75 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K, 300 KでV K-edge EXAFS実験を行った。

3. 結果および考察

ペレットを空気中に曝した場合、容易に水和し体積変化して崩壊する。試料のクライオスタットへの導入にはおよそ20分を有したことから、ペレットの形状が保たれていない可能性が危惧されたが、当日のスキャンでは問題なく試料の平坦面を見つけることができ、水和の影響は見られなかった。測定は順調に行うことができ、相転移温度の150 Kを跨いでEXAFSスペクトルには大きな変化が見られないことが明らかになった。Edgeのエネルギーには変化がないことから、相転移に伴う有意な価数変化は生じていないことが明らかになった。

4. 参考文献

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