



量体化分子系の粉末構造解析

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^{1,2}。 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、以前行った実験(実験番号 2020L2003)において、Li 量を様々に変化させた 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。

こうした実験成果に基づいて、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を考えており、その一部は論文として既に報告している²。 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。スピンプ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。こうしたアイデアに基づくと、 Li_xVO_2 系はわずかな Li 量の変化に応じて相転移温度をはじめとした物性がガラガラと変わる不安定性を有していることになる。こうした不安定性に由来した格子構造の異常を高温回折実験から明らかにすることが本研究の目的である。本研究については、課題番号 202206142, 202301056 で同種実験を行っており、本課題はその続きという位置づけである。特に課題番号 202301056 の実験とは大きく関連しており、該当する実験の実施後に新たに準備した試料の依存性をあきらかにすることを目指した。

2. 実験内容

実験は BL5S2 ビームラインにおいて、19keV 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。

3. 結果および考察

相転移温度が上昇している欠損型 Li_xVO_2 では、やはり相転移温度が LiVO_2 と比べて 20 K ほど上昇している様子を捉えることができた。高温で Li イオンが比較的自在に動けることを念頭に、アニール効果を調べるため複数の試料に対して 500 K 付近で温度を一定に保ちながら回折実験を連続して行い、回折パターンへの変化を調べたが、課題番号 202301056 の実験と同様に、今回の実験においても一見してわかる有意な変化は見られなかった。今後は、ピークの半値幅やバックグラウンド強度などにも着目して、構造不安定性に由来した異常が回折パターンに現れないか詳細な解析を進めたい。

4. 参考文献

1. K. Kojima, N. Katayama *et al.*, Phys. Rev. B **100** (2019) 235120.
2. K. Kojima, N. Katayama *et al.*, Phys. Rev. B **107** (2023) L020101.