

Li をドーブした ZnV₂O₄ における V の局所構造解析 — 軌道ガラス相の実証 —

Local structure analysis of Li impurities in (Zn_{1-x}Li_x)V₂O₄

-- Demonstration of orbital glass phase --

松野 丈夫¹⁾ 新高 誠司¹⁾ 高木 英典¹⁾²⁾

松村 大樹³⁾ 西畑 保雄³⁾ 水木 純一郎³⁾

Jobu MATSUNO Seiji NIITAKA Hidenori TAKAGI

Daiju MATSUMURA Yasuo NISHIHATA Jun'ichiro MIZUKI

¹⁾ 理研 ²⁾ 東京大学 ³⁾ 原子力機構

(Zn_{1-x}Li_x)V₂O₄ において V 周辺の Debye-Waller 因子が低温で増大することを見出し、この系における局所構造がスピングラス的挙動の前駆現象となっている可能性を示した。

キーワード: XAFS, 局所構造, 軌道秩序, グラス状態, スピネル型構造

1. 目的 高温超伝導や巨大磁気抵抗効果をはじめとした多種多様な機能を発現する強相関電子系の物性は電子の内部自由度-電荷・スピン・軌道-の顕在化によって生み出される。本研究の目的はこれまでにまったく実証例のない電子の内部自由度の一つである軌道のガラス状態を検証することである。今回検証を試みる軌道ガラス状態はスピンの無秩序に凍結したスピングラスの軌道版にあたるまったく新しい電子相であり、スピングラスの研究と同様、強相関電子系の基礎学理の構築に大きく寄与することが期待できる。

2. 方法 軌道ガラス状態の検証のために Li をドーブした ZnV₂O₄ スピネル型酸化物を取り上げた。母体の ZnV₂O₄ は 50K で立方晶から正方晶に構造相転移を起こすと同時に軌道秩序状態になる。さらに低温の 40K において軌道秩序にともない非等価になった V 間交換相互作用を安定化させるような反強磁性秩序を示す。Zn サイトに Li をドーブすると軌道秩序および反強磁性秩序の転移温度が低下していきちょうど軌道秩序を示す構造相転移が消失するとともに磁性も反強磁性からスピングラス的な挙動に変化する。上述の反強磁性長距離秩序は軌道秩序によって生み出されていることから磁性がスピングラスに変化したことは軌道が長距離秩序を持たない、すなわち軌道ガラス状態になっていることを示唆している。これらの試料に対し V サイト周辺の局所構造を XAFS の温度依存性によって明らかにし、特に Debye-Waller 因子の温度変化に着目して V の軌道状態の検証を行う。固相反応法により多結晶試料 (Zn_{1-x}Li_x)V₂O₄ (x = 0, 0.1) を作製し、Spring-8・BL14B1 において、V K 吸収端での透過 XAFS 測定を行った。300 K から 6 K の間でスペクトルの温度依存性を測定した。

3. 研究成果 得られたフーリエ変換 EXAFS スペクトルを 6 K のデータを標準としてフィッティングすることで、V-O 間距離および Debye-Waller 因子の温度依存性を求めたものを Fig. 1 に示す。どちらの試料に対しても V-O 間距離は降温により単調に減少するのに対し、Debye-Waller 因子は 100 K 程度から緩やかに増大することが見出された。

4. 結論・考察 (Zn_{1-x}Li_x)V₂O₄ (x = 0, 0.1) において V 周辺の Debye-Waller 因子が 100 K より低温で増大することがわかった。この温度依存性は磁化率とは直接対応しないが、局所構造が磁性の前駆現象となっている可能性がある。今後は他の物性との比較を通して局所構造と軌道ガラスの関係について検証する予定である。

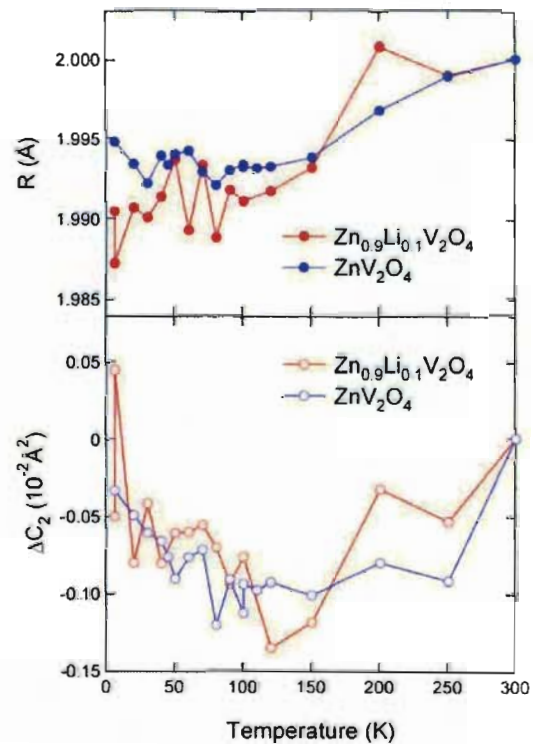


Fig. 1 (Zn_{1-x}Li_x)V₂O₄ (x = 0, 0.1) の V K 吸収端 EXAFS スペクトルから求めた (上段) V-O 間距離、(下段) Debye-Waller 因子、6 K でのデータを標準とした。