



量体化分子系の平均構造解析

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、低温でスピン多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]。このような短距離秩序状態が現れる系として、スピネル格子系の CuIr_2S_4 が存在する。 CuIr_2S_4 では約 220 K で電荷秩序を伴う二量体が形成されることが報告されており、高温では量体化に向かう格子の低対称化が現れることが PDF 解析により調べられている[2]。本研究では、 CuIr_2S_4 の高温相における短距離秩序の出現が、平均構造における構造パラメータにおいても異常を生じさせるのではないかと思ひ、 CuIr_2S_4 高温相の平均構造解析を行った。

2. 実験内容

実験は BL5S2 ビームラインにおいて、20keV の波長を用いて実験を行った。 CuIr_2S_4 だけではなく、Cu を Zn で置換した試料、Ir を Sn で置換した試料についても実験を行い、A サイトと B サイトそれぞれへの置換が平均構造に与える影響を系統的に調査した。実験には最初、低温吹き付けを用い、110-400 K における温度変化を調べた。その後、高温吹付けへの切り替えを行い、300-700 K における回折実験を行った。実験には $\phi 0.1$ のリンデマンキャピラリを用いた。

3. 結果および考察

回折実験の結果、測定した全試料で不純物のない純良な回折ピークを観測することができた。 CuIr_2S_4 については、予想していた 220 K で回折パターンが複雑に分裂する様子が観測された。高温相の平均構造は Fm-3m と提案されているが、低温相は P-1 の空間群が提案されている。相転移に伴うサイトの分裂が複雑であることから、低温相の構造同定はできていないが、高温相の平均構造については問題なくリートベルト解析できている。置換系はいずれも測定温度領域内で相転移が現れず、相転移が抑制されていると思われる。低温から高温に至る純良な実験データが得られたことから、今後は温度因子の温度依存性に異常が現れないか、また、置換系との間に差異がないか、という点に注目して解析を進めていきたい。

4. 参考文献

1. N. Katayama et al., npj Quantum Materials **6** (2021) 16.
2. E.S. Bozin et al., Nat. Commun. **10** (2019) 3638.