



量体化系化合物の 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

パイロクロア格子系では、Fd-3m の高い格子対称性に由来した電子自由度の縮重と、幾何学的フラストレーションの絡みあいが生じるために、低温で多彩な基底状態が実現する。代表的な物質群である β -パイロクロア(AB₂O₆)やスピネル(AB₂O₄)では、A サイトに奇数価数の元素を用いることでパイロクロア格子をもつ B サイトに電荷自由度を持たせることができ、こうした物質系の中には低温で電荷秩序や分子形成を生じるものが存在する。その中には、申請者が BL5S2 のビームラインを用いて研究を行った LiRh₂O₄ も含まれる[1]。最低温まで金属的な伝導性を維持する物質も存在するが、こうした物質系の多くは圧力下で金属-絶縁体転移を生じるという共通した特徴が現れる。こうした圧力誘起金属-絶縁体転移のメカニズムについてはこれまでに明らかになっていなかった。本研究ではこうした電荷自由度を持つ金属パイロクロア格子系化合物である CuRh₂S₄, CuRh₂Se₄ に着目し、圧力下で金属-絶縁体転移と共に現れる高压構造を明らかにすることを目指して研究を進めている。本研究では、常圧下低温における Rh の電子状態と局所構造を Rh K-edge EXAFS 測定から明らかにすることを目的とした。

2. 実験内容

BL11S2 ビームラインにおいて、Rh K-edge の EXAFS 実験を行った。適量の BN と混合したペレット試料を用いて、クライオスタットを用いて 50 K から 300 K まで 50 K おきに実験を行った。試料については実験前日に $\phi 7$ のペレットを自作のホルダーとともに BL11S2 に持参し、クライオへの導入と降温作業を行った。そのため、実験当日はすぐに低温 50 K からの実験を行った。

3. 結果および考察

EXAFS 実験の結果、CuRh₂S₄, CuRh₂Se₄ ともに Rh の局所構造や吸収端のエネルギーには温度依存性が生じないことが明らかになった。このことは、圧力下での構造相転移の前駆的な異常が常圧領域には現れていないことを示している。高压で現れる絶縁体相では電荷秩序と量体化が生じていると考えている。常圧低温で量体化を生じる系の多くでは、相転移の直上で量体化に関わる遷移金属イオン間に相当するスペクトルが擬動径分布関数において消失するという異常が現れることが知られているが、こうした異常も観測されなかった点は意外であった。高压で現れる絶縁体相が実は量体化相ではないこと、もしくは、相空間において高压相から離れすぎていることが原因ではないかと予想している。今後は高压相の構造解析を通じてその原因を明らかにしていきたい。

4. 参考文献

[1] M. Shiomi, N. Katayama et al., Phys. Rev. B 105, L041103 (2022)