



量体化系化合物の低温 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化合物の中には、低温でスピナー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。新たなプロジェクトとして、着目しているのが9族スピネル化合物 CuM_2X_4 ($M = \text{Rh, Ir, X} = \text{S, Se}$) である。これらの化合物はいずれも常圧では金属であるが、圧力下で絶縁体化するという奇妙な性質を示す。この原理として、Aサイトに共通するCuが重要な役割を果たしている可能性がある。Cuは1価をもつとされており、Xは-2価をもつことから、Mは3.5価の半整数をもつと考えられ、圧力下ではMの3+と4+への電荷分離が生じていると予想される。しかし、この電荷分離の起源となる Cu^{1+} の電子状態については常圧高圧下ともに十分なデータがなく、実験的に明らかにする必要がある。本研究では、常圧下におけるCuの価数を調べることを目的として、クライオスタットを用い、低温から300 Kまで複数の温度領域におけるCu K-edge EXAFS 実験を行った。

2. 実験内容

BL11S2 ビームラインにおいて、Cu K-edge の EXAFS 実験を行った。 CuIr_2S_4 , CuIr_2Se_4 , CuRh_2S_4 , CuRh_2Se_4 の四試料について適量のBNと混合した $\phi 7$ ペレット試料を作成した。これらはあいちSRのクライオスタット用に特注したセルに固定した。測定日の前日午後クライオスタットにセルをセットして冷却を開始し、実験日当日には50 K, 100 K, 200 K, 300 Kの四点を測定した。

3. 結果および考察

EXAFS 実験を行い、XANES 領域のエネルギーを調べた結果、 CuIr_2S_4 , CuIr_2Se_4 , CuRh_2S_4 , CuRh_2Se_4 の四試料すべてについて、エッジの立ち上がりのエネルギーは一致しており、温度変化も見られなかった。このことは、Cuの価数は四試料で一致しており、温度変化がないことを示している。 CuIr_2S_4 については、約220 Kに構造相転移があり、この構造相転移の前後でCuの価数に変化がある可能性も予想していたが、相転移の前後でもCuの価数の変化は見られなかった。また、標準試料である Cu_2O についてもCuのK-edge EXAFS 測定を行い、そのXANES領域のスペクトルをこれら四試料と比較したが、立ち上がりのエネルギーは完全に一致していた。このことは、今回測定したこれら四試料のCuがすべて一価であることを示している。

4. 参考文献

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