

新博士紹介

1. 氏名 大和田謙二 (原研・関西研・SPring-8)
2. 論文提出大学 東京大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月日 2001年3月
5. 題目 Structural Aspects of NaV_2O_5 under High Pressure
6. 使用施設 (ビームライン) KEK-PF BL-1B, 4C SPring-8 BL02B1

7. 要旨

NaV_2O_5 は、1996年に物性研の儀部・上田らによってそのスピン・パイエルズ転移的 (転移点 $T_c=34\text{ K}$) な振舞が発見されて以来、多くの研究者を魅き付けてきた。この物質は VO_5 -ピラミッドが2次的に結合した V_2O_5 層の間に電子供体としてNaが入り込んだ構造をしており、Naからバナジウム原子2つあたりに1個の電子が与えられ、系のfillingは1/4になっている。電子はV-O-V上に広がって局在している ($\text{V}^{4.5+}-\text{O}-\text{V}^{4.5+}$) と考えられており、系は1/4-filledにもかかわらず絶縁体である。現在では、 NaV_2O_5 は通常のスピン・パイエルズ転移ではなく、 T_c 以下で格子2量体化、電荷秩序 ($\text{V}^{4+}-\text{O}-\text{V}^{5+}$)、スピン・ギャップ形成が同時に起こる興味ある系であると認識されている。バナジウム原子上の電荷が低温相でどのように秩序化するかという問題に関して、 ab 面内のみの議論ではあるが、妹尾・福山らがジグザグ型電荷秩序モデルを提唱した。構造的には T_c 以下で $2a \times 2b \times 4c$ の超格子構造を形成するその低温構造が厳密に解かれたことにより、面内の秩序パターンに関してはそのモデルの正当性が示された。しかしながら、面間方向 (c 軸方向) に4倍周期が安定化される起源に関しては、現在のところ全く分かっていない。このような長周期構造安定化の微視的機構解明には、圧力印加は有効であるケースが多い。一足先に物性研の毛利グループは、Na欠損 (ホールドーブ) 系 $\text{Na}_{0.98}\text{V}_2\text{O}_5$ の電気抵抗測定及び NaV_2O_5 の誘電率測定を広い温度圧力領域で行ない、以下に示す重要な結果を得た。

1. 抵抗は圧力とともに減少し、その熱活性化エネルギーは $dE_a/dP = -8.05$ (meV/GPa) で減少する。
2. $T=20\text{ K}$, $P=1\text{ GPa}$ 付近で中間層の存在を示唆する誘電率の異常が観測された。
- 2番目の結果は NaV_2O_5 の相転移を考える上で特に重要である。

以上より、本研究の目的を以下の3点に集約した。

1. 常温高圧力下での NaV_2O_5 の格子特性を調べ、その特性と電気抵抗測定結果との関係を議論する。同時に、常温高圧力下での圧力誘起構造相転移を探索する。
2. 構造的視点から見た温度圧力相図を完成させ、巨視的な誘電率測定から得られた温度圧力相図との関係を微視的視点から議論する。
3. 最終的に面間相互作用などの隠れた相互作用を明らか

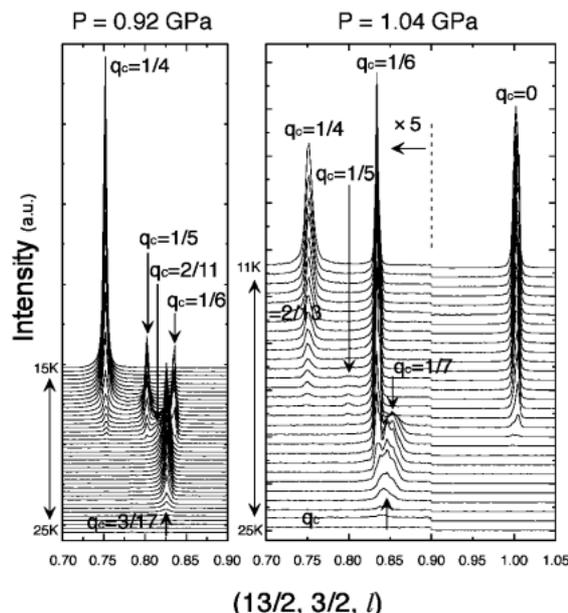


Figure 1. Temperature dependence of diffraction profiles observed along the $[13/2, 3/2, l]$ direction at (a) 0.92 GPa, and (b) 1.04 GPa.

にする。

これらの目的を達成するために放射光 X 線散乱実験を行った。単結晶を用いた低温高圧多重極限下での X 線散乱実験に関してはその総合的な実験手法の確立も本研究の重要なテーマとなった。本稿では目的 1 に関する結果は省略して、主に目的 2, 3 に関して得られた結果を述べる。

低温高圧力下における「悪魔の階段」的相転移

検出器としてイメージングプレート (IP), X 線 CCD カメラ, シンチレーションカウンタ (SC) を相補的に用い、低温・高圧力下での実験を行なった。その結果、1 GPa, 20 K 近傍の圧力温度領域においてこれまでの低温相 ($2a \times 2b \times 4c$, c 軸方向の変調波数を代表して $C_{1/4}$ 相とする) に加え、新たに多数の高圧相 ($C_{1/6}$, $C_{1/5}$, C_0 , $C_{2/11}$ 等) を発見し温度圧力相図を完成させた。一例として、SC を用いた高運動量分解能の実験結果 (圧力 $P=0.92\text{ GPa}$ 及び 1.04 GPa) を Fig. 1 に示す。常圧相で観測されている $l=1/4$ の相に加えて、 $1/5$, $1/6$, $2/11$, $3/17$, 0 , $1/7$ などの相が系統的に現れては消えていく様子が観測された。1.04 GPa の $l=1/4$ を除くこれらのピークは resolution limited であり、長距離秩序をもって存在していることも確認された。驚くべき事にこれらすべての相は $2a \times 2b \times Zc$ 型の長周期構造を持ち、その c 軸方向に対する q ベクトル () の中の数字は各相の特徴的な q ベクトルの値を示す) のシーケンスは、スピン系でよく知られた ANNNI (Axial Next Nearest Neighbour Ising) モデルに代表される「悪魔の階段」的振る舞いを示していた。我々が“見て”いるのは電荷秩序に付随した格子変調である。Figure 2 に実験から得られた温度圧力相図を示す。ANNNI モデルは、面

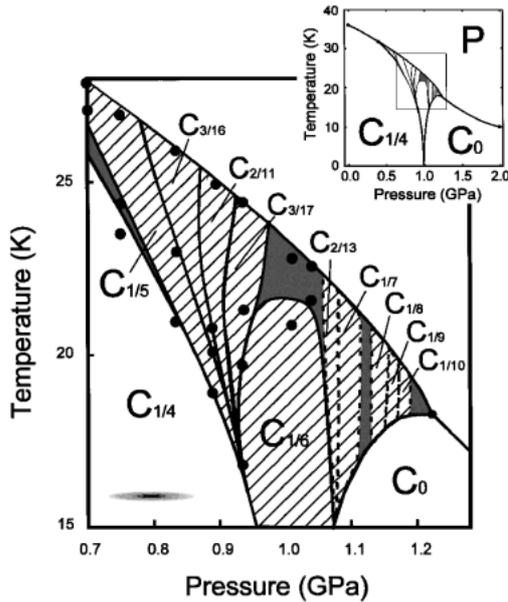


Figure 2. Temperature-Pressure (T-P) phase diagram of NaV_2O_5 . The hatched area shows commensurate phases clearly observed while the shaded area shows more complicated higher-order commensurate phase not resolved by the present T-P resolution, which is marked with an ellipsoid at left bottom corner in the phase diagram. Some phases which we could confirm the existence but not determine boundaries are represented by dotted lines.

内は ferro 的にそろったスピン系の面間相互作用にフラストレーション (近接相互作用 $J_1 > 0$, 次近接相互作用 $J_2 < 0$) を導入した単純なモデルである。相互作用比 $-J_2/J_1$ と温度 T で張られたパラメータ空間内で際限なく新しい相が現れることから「悪魔の階段」などと呼ばれている。 NaV_2O_5 においては圧力は、その実験結果から、面内構造には殆ど影響せず、積層方向の相互作用比 $-J_2/J_1$ を系統的に変化させ、その積層パターンを変調させていることが明らかになった。誘電率測定から得られた相図と本研究で得た相図を比較してみると、誘電率測定ではゆらぎの発散点を見るということを考え合わせれば、その決定された相境界は、温度を下げていく過程で $C_{1/4}$ (C_0) 相が現れ始める所及び中間相が現れ始める所を、よりはっきりと捉えていたことが分かる。

次に面間相互作用の起源について考察する。Ising 変数の定義に関しては、V-O-V ラング上のどちらに電子が局在するかで $1(\uparrow)$, $-1(\downarrow)$ を決めて差し支えないであろう (Fig. 3 参照)。この系は $V_{ij} \propto d_{ij}$ で記述されるような長距離に及ぶサイト間クーロン相互作用の存在する系として考えられており、先に述べたように、その相互作用の導入は ab 面内の電荷秩序パターンを説明する上で成功を取った。同様に、そのサイト間クーロン相互作用は面間にも働いていると考えられる。サイト間クーロン相互作用を感じながら動的に揺動している dynamical charge disproportionation とでも言うべき相転移の前駆現象は、相転移点より遥か高温側 (100 K 近傍) で既に現れる。その関連の

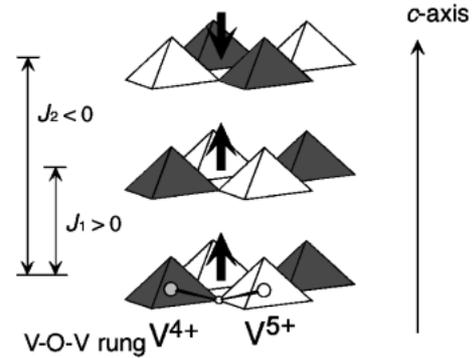


Figure 3. Ising variable defined for the NaV_2O_5 case.

発達は ab 面内で顕著であり、面間方向である c 軸方向には転移点近傍に至ってようやく発達する。このことから面間に働くサイト間クーロン相互作用は面内に比べると弱いと考えられる。この相互作用のみを考えた場合、電子がお互いを避け合うために近接相互作用 $J_1 < 0$, 次近接相互作用 $J_2 < 0$ となる。この場合でも、層間方向への 4 倍周期の発生は可能であるが、高压側での基底状態は C_0 ではなく $C_{1/2}$ となる。 $J_1 > 0$ を発生させている起源として、電子が縦に並んだ時に電子が感じる磁氣的相互作用が考えられる。実際に NaV_2O_5 に類似している VO_5 -ピラミッド構造を基本とした層状化合物 AV_3O_7 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) においては、3 次元的磁気オーダーが 10 K 級の温度領域で起きており面間磁氣的相互作用の存在が示唆される。このような磁氣的な相互作用を得ることによって面間にも存在すると考えられる弱いクーロン反発に打ち勝ち $J_1 > 0$ を実現しているのではないかと考えられる。実際、圧力をかけて面間距離を縮めていくと C_0 相 (縦一直線に電子が選択的に並ぶ相) が安定化されるという事実は、このことを支持していると思われる。

以上をまとめると、本研究によって以下のことが明らかになった。

1. 低温高压力下で多数の相を発見し、構造的視点から見た温度圧力相図を完成させた。驚くべき事にこれらすべての相は $2a \times 2b \times Zc$ 型の長周期構造を持ち、その c 軸方向に対する q ベクトルのシーケンスは、スピン系でよく知られた ANNNI モデルに代表される「悪魔の階段」的振る舞いを示していることが分かった。また、誘電率測定から決定された相境界は、温度を下げていく過程で $C_{1/4}$ (C_0) 相が現れ始める所及び中間相が現れ始める所を、よりはっきりと捉えていたことが分かった。

2. これにより、 c 軸方向の電荷・格子変調を安定化させている、競合する面間相互作用の存在を明らかにした。その微視的起源は明らかではないが、電氣的・磁氣的相互作用の競合が重要な役割を担っているものと考えられる。〈追補〉最後に、ここで用いられた記号 J_1, J_2 は磁氣的相互作用を定義しているものではないことを付け加えておく。

(受付番号01066)