

幾何学的フラストレーション系 CaV_2O_4 の Cr 置換による 軌道秩序および構造相転移の抑制

Suppression of Orbital Order and Structural Transition by Cr-doping in Geometrically Frustrated system CaV_2O_4

徳久太一^{1*}, 太田圭亮¹, 宮坂茂樹¹, 田島節子¹,

佐賀山基², 中尾裕則², 熊井玲児², 村上洋一²

¹阪大院理 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

²KEK 物構研 PF/CMRC 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

1 はじめに

CaV_2O_4 は $\text{V}^{3+}(3d^2, S=1)$ の周りを O^{2-} が配位した八面体構造を内包しており、これらが稜共有することで、 V^{3+} 擬一次元的な三角格子鎖を形成している。そのため、本系ではスピンプラストレーションの発現が期待される。しかし V^{3+} は t_{2g} 軌道に軌道自由度を持ち、この自由度を解消するために、低温で構造相転移を伴う軌道秩序が発生する。この軌道秩序によってスピンプラストレーションは解消し、長距離の反強磁性秩序が生じる。本研究では、この CaV_2O_4 の V サイトを $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ で置換することにより、軌道秩序を抑制し、フラストレーションの回復を試みた。この置換には電子ドーピングによるバンドファイリングの制御と、軌道自由度の無いイオンの置換という観点からの軌道の無秩序化の効果が期待できる。その結果、少量の置換によって軌道秩序が急速に抑制されていることが確認された。

2 実験

Floating Zone 法で $\text{Ca}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ 単結晶を合成し、磁化測定、電気抵抗率測定、比熱測定、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-8A,8B での X 線回折実験を行った。

3 結果および考察

$\text{Ca}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ の磁化測定の結果、 CaV_2O_4 ($x=0$) で見られていた長距離反強磁性転移は Cr の置換に従い急速に抑制され、 $x=0.1$ で消失した。 $x \geq 0.1$ では低温 10K 付近で磁場中冷却 (FC) とゼロ磁場冷却 (ZFC) の間でヒステリシスが観測されスピングラス相が発現した。一方、粉末 X 線回折実験を行ったところ、格子長の温度依存性から $x=0, 0.05$ では構造相転移と思われる異常が認められた。これを詳細に調べるために、単結晶 X 線回折で Bragg ピークの温度変化を直接観測した。ここで得られた 2 次元回折パターンから、 $x=0, 0.05$ では 110K において軌道秩序を伴う構造相転移に起因する Bragg ピークの分裂が確認された。(図 1) この分裂は $x=0.1$ では最低温 37K まで Bragg ピークの分裂は確認されず、長距離の磁気秩序の消失と同時に軌道秩序が抑制されていることが判明した。(図 2) 電気抵抗率測定では $x=0$ は絶縁体的な振る舞いが見られたのに対し、Cr の置

換をしていくと急速に抵抗率は減少し $x=0.1$ の組成で金属絶縁体転移を生じた。

磁気・軌道秩序の抑制と金属絶縁体転移が同時に生じていることから、これらの変化は Cr 置換による電子ドーピングにより電子が遍歴化したことに起因すると考えられる。 $3d^2$ の状態を $3d^3$ の状態で置換した場合、電子が局在している時よりも、遍歴している時の方がより多くのサイトに対し軌道の無秩序化の効果が働くことが予想されるため、電子ドーピングが重要な役割を果たし、軌道秩序の抑制と金属化が同時に生じていると考えられる。

4 まとめ

CaV_2O_4 の V サイトに Cr 置換を試みたところ、 $x=0.1$ において軌道秩序の抑制、金属絶縁体転移が同時に観測された。これにより電子の遍歴化が支配的に働いて磁気・軌道秩序は抑制され、回復したフラストレーションによってスピングラス相が発現したと考えられる。

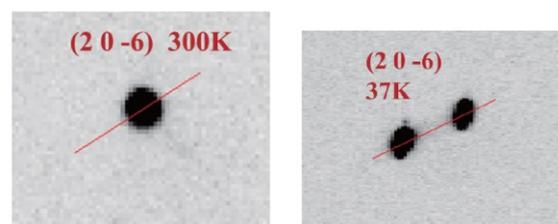


図 1 : $x=0$ の 300K, 37K における (2 0 -6) ピークの回折パターン。

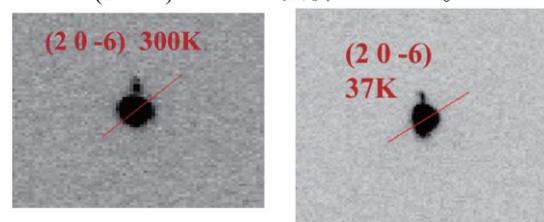


図 2 : $x=0.1$ の 300K, 37K における (2 0 -6) ピークの回折パターン。

参考文献

- [1] A. Niaz *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 104432 (2009)
- [2] O. Pieper *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 180409 (2009)

tokuhisa@tsurugi.phys.sci.osaka-u.ac.jp