

バナジウムスピネル酸化物  $\text{CoV}_2\text{O}_4$  の単結晶放射光回折Synchrotron Diffraction Studies on Single Crystal of Vanadium Spinel Oxide  $\text{CoV}_2\text{O}_4$ 石橋広記<sup>1\*</sup>, 下野聖矢<sup>1</sup>, 佐賀山基<sup>2</sup>, 中尾裕則<sup>2</sup>, 久保田佳基<sup>1</sup><sup>1</sup>大阪府立大学大学院理学系研究科, 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1<sup>2</sup>KEK 物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1Hiroki Ishibashi<sup>1</sup>, Seiya Shimonon<sup>1</sup>, Hajime Sagayama<sup>2</sup>, Hironori Nakao<sup>2</sup>, and Yoshiki Kubota<sup>1</sup>  
Department of Physical Science, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai  
Osaka 599-8531, Japan

KEK Institute of Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

## 1 はじめに

バナジウムスピネル酸化物  $\text{AV}_2\text{O}_4$  ( $A = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) は, B サイト (八面体配位位置) を占める  $\text{V}^{3+}$  イオンに軌道自由度を持っており, 磁気秩序と軌道・格子が強く結合していることから最近注目されている。  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  は, 温度低下に伴い 56 K においてフェリ磁性転移を起こし, 53 K で  $\text{V}^{3+}$  の軌道が反強的な秩序を示すことが知られている[1]。  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  については, A サイトを占める  $\text{Fe}^{2+}$  イオンにも軌道自由度があるため複雑な逐次相転移を示すが, 約 70 K 以下で  $\text{V}^{3+}$  イオンが軌道整列を起こすことが報告されている[2, 3]。一方,  $\text{CoV}_2\text{O}_4$  については, 多結晶試料は約 60 K で比熱の異常を伴う相転移を起こすことが報告されているが[4], これまでに長距離的な軌道整列を示すという報告はない。さらに,  $\text{CoV}_2\text{O}_4$  は他のバナジウムスピネルと比較して電気伝導性が高いこと[5], 単結晶試料は多結晶と異なり低温で比熱の異常を示さない等の理由から,  $\text{V}^{3+}$  イオンの軌道が低温でガラス状態になることが提案されている[6, 7]。

しかし, 最近の我々の研究により, 化学量論組成に近い  $\text{CoV}_2\text{O}_4$  の単結晶は約 50 K で比熱の異常を示すことを明らかにしてきた[8]。本研究では, 相転移を示す単結晶試料を用いて低温における単結晶放射光回折実験を行うことにより, この相転移の起源を明らかにすることを目的とした。

## 2 実験

Floating Zone 法により  $\text{CoV}_2\text{O}_4$  単結晶試料を製作した。約 50 K において比熱の異常を示す単結晶試料を用いて, BL-4C の 4 軸回折計により特定の反射強度の測定を行った。なお, 入射 X 線として, 10.29, 10.35 keV (多重散乱が起こらないエネルギー領域) を用いた。また, BL-8B において, 15 keV の入射 X 線を用いて振動写真法と IP との併用により回折強度測定を行った。

## 3 結果および考察

図 1 に BL-4C を用いて  $2\theta/\theta$  スキャンにより得られた 311 および  $\bar{6}40$  反射の回折プロファイルを示す。立方晶スピネル型構造の空間群は  $Fd\bar{3}m$  であるが, この空間群において 311 反射は基本反射,  $\bar{6}40$  反射は禁制反射に対応する。図 1 より, 311 反射の強度は温度に対して大きな変化を示さないのに対し,  $\bar{6}40$  反射の強度は 60 K においてほとんどゼロであるが, 40 K 以下において急激に強度が増加している。すなわち, 60 K と 40 K の間の温度で対称性の変化を伴う構造相転移を起こしていることが分かる。また, 禁制反射の急激な強度変化が起こる温度は, 比熱の異常を示す温度 (~50 K) に近いことから, この相転移の起源は  $\text{V}^{3+}$  イオンの反強的な軌道整列であることを示唆する。

図 2 に BL-8B で得られた 60 K および 25 K における 2 次元回折パターンを示す。60 K では観測されない禁制反射 (802 反射) が, 25 K において観測されており, これは BL-4C における結果と矛盾しない。現在, これらのデータを用いて結晶構造解析を行っている。

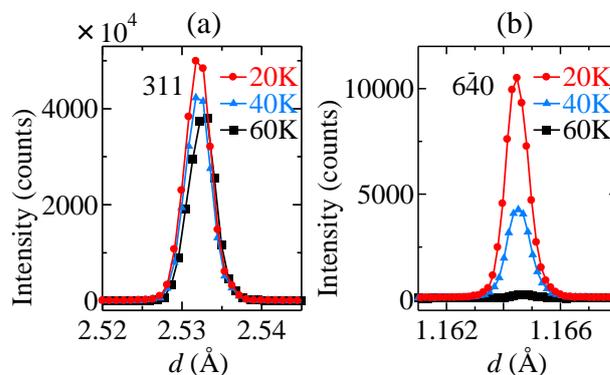


図 1. BL-4C により得られた  $\text{CoV}_2\text{O}_4$  単結晶の (a)311 反射および(b)  $\bar{6}40$  反射の回折プロファイルの温度依存性

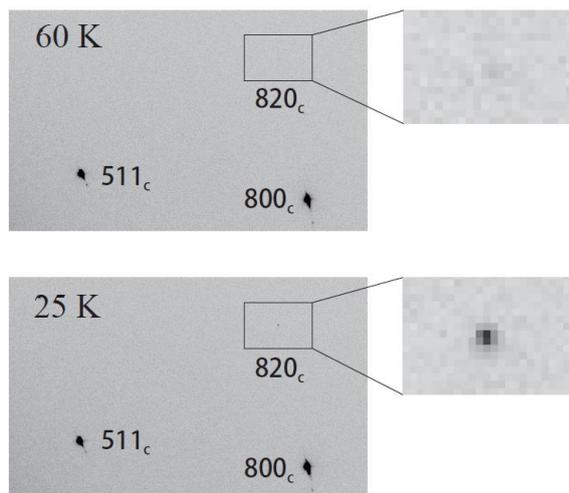


図 2. BL-8B により得られた  $\text{CoV}_2\text{O}_4$  単結晶の 60 K, 25 K における IP イメージ

#### 4 まとめ

バナジウムスピネル酸化物  $\text{CoV}_2\text{O}_4$  において、比熱の異常を伴う相転移温度以下において、対称性の変化を伴う構造相転移を観測した。この結果は、この相転移の起源が  $\text{V}^{3+}$  イオンの反強的な軌道整列によるものであることを示唆する。

#### 参考文献

- [1] V. O. Garlea *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 066404 (2008)
- [2] Y. Nii *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 125142 (2012)
- [3] S. Kawaguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 024108 (2016)
- [4] Y. Huang *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 056003 (2012)
- [5] A. Kismarhardja *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 056602 (2011).
- [6] R. Koborinai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 037201 (2016)
- [7] D. Reig-i-Plessis *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 014437 (2016)
- [8] S. Shimono *et al.*, *Mater. Res. Express* **3**, 066101 (2016)

\* hiroki@p.s.osakafu-u.ac.jp