

SmVO₃の磁気軌道秩序に対する R サイトランダムネス効果 R-site randomness effect on spin/orbital ordering in SmVO₃

佐々木直哉^{1*}, 逸見和宏^{1*}, 福田龍一郎^{1*}, 宮坂茂樹^{1*}, 田島節子^{1*}, 山崎裕一^{2*}, 中尾朗子^{2*},
中尾裕則^{2*}, 熊井玲児^{2*}, 村上洋一^{2*},

¹ 阪大院理、〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1

² 高エネ機構物構研 PF/CMRC、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

1 はじめに

ペロブスカイト型 RVO_3 (R : 希土類または Y) は、 R サイトのイオン半径を変化させることにより、 G 型軌道・ C 型磁気秩序 (以下 G -OO/ C -SO)、または C 型軌道・ G 型磁気秩序 (以下 C -OO/ G -SO) という 2 種類の磁気軌道秩序が現れる [1]。その中で、 R サイトイオン半径のミスマッチによるランダムネスは、 G -OO/ C -SO を不安定化させ、 C -OO/ G -SO を安定化させる [2]。そこでその異常現象を調べるために、 R サイトのイオン半径を固定したランダムネスの導入を $Sm_{1-x}(La_{0.322}Y_{0.678})_xVO_3$ により行った。イオン半径の分散であるランダムネスの大きさはイオン半径の分散で表され、これは x に比例して大きくなる。 $x = 0$ の $SmVO_3$ においては、 G -OO/ C -SO しか現れない。しかしながら、ランダムネスを大きくしていくと別の秩序状態 (C -OO/ G -SO) が現れる。この新たに現れる秩序状態を解明するために、粉末 X 回折による測定と共鳴 X 線散乱による測定を行った。

2 実験

試料は Floating Zone (FZ) 法により単結晶化したものを使用した。格子定数の温度依存性を調べるために、BL-8A において粉末 X 線回折測定を行った。粉末化した試料を $\phi = 0.2$ または 0.3 mm のリンデマンガラス製キャピラリーに詰め、He 吹付式冷却装置を用いて冷却しながらエネルギー 15 keV の X 線を用いて測定をした。

また、軌道秩序の存在確認と秩序パターンの決定のために、共鳴 X 線散乱実験を行った。入射 X 線は σ (散乱面に対して垂直) 偏光であり、エネルギーは V の K 吸収端近くの 5.48 keV を用いた。散乱 X 線の偏光依存性を見るためにパイログラファイトの (004) 面を用いて π' (散乱面に対し平行) 偏光と σ' (散乱面に対し垂直) 偏光に分解した。

3 結果および考察

$Sm_{1-x}(La_{0.322}Y_{0.678})_xVO_3$ において、磁化の温度依存性から決定した磁気軌道秩序相図を図 1 に示す。 $x = 0$ (variance; $\sigma^2 = 0$) においては、低温で G -OO/ C -SO のみが出現し、 C -OO/ G -SO は出現しない。しかし、 x (variance) の増加とともに G -OO、 C -SO の相転移温度 T_{OO1} 、 T_{SO1} は減少傾向を示し $x = 0.8$ において消失

している。一方で、 $x = 0$ では存在しなかった新しい秩序相 (C -OO/ G -SO) が $x = 0.5$ より出現し、 x の増加とともに相転移温度が上昇していく傾向が見られた。

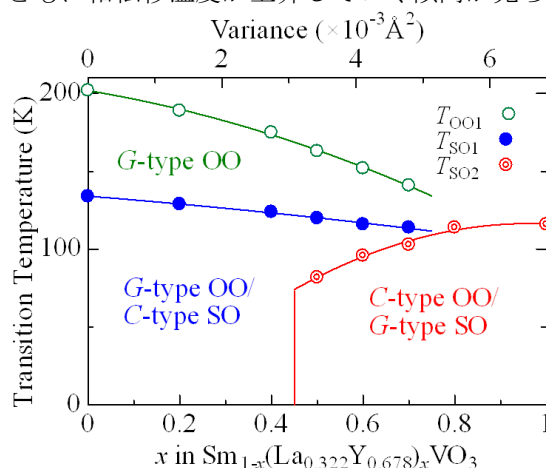


図 1: $Sm_{1-x}(La_{0.322}Y_{0.678})_xVO_3$ における磁気軌道秩序相図。緑丸[○]、青丸[●]、赤二重丸[◎]はそれぞれ G -OO、 C -SO、 C -OO/ G -SO 相転移温度 T_{OO1} 、 T_{SO1} 、 T_{SO2} を示す。

図 2 に BL-8A にて行った粉末 X 線回折から得られた格子定数の温度依存性と SQUID による磁化の測定結果を示す。 $x = 0$ ($SmVO_3$) は相転移温度 T_{OO1} で、 G -OO の出現と同時に室温 orthorhombic $Pbnm$ から低温 monoclinic $P2_1/b$ へ構造相転移を起こす。この構造相転移に対応して格子定数に折れ曲がりが生じる。さらに温度を下げると相転移温度 T_{SO1} で C -SO が生じ、磁化が大きく変化する。しかし、この点において構造は変化しないので格子定数に大きな変化はない。 $x = 0.6$ は低温側の磁化において新しい秩序が現れた試料である。先ほどと同様に相転移温度 T_{OO1} 、 T_{SO1} において G -OO、 C -SO に対応した格子定数、磁化の振る舞いを示している。さらに低温部の相転移温度 T_{SO2} においては、磁化、格子定数ともに先ほどと違う不連続な変化をしており新しい秩序相の存在が示唆される。 $x = 1.0$ は磁化の異常が 1 点しか見られなかった試料である。この試料においても相転移温度 T_{SO2} において磁化、格子定数ともに不連続な変化を生じており、 $x = 0.6$ の低温部で見られた新たな秩序相と同じものであることが確認できる。また、同様の実験が $Eu_{1-x}(La_{0.254}Y_{0.746})_xVO_3$ においても行われており [3]、その類似性と次に示す共鳴 X 線散乱

の実験結果からこの相転移温度以下において C-OO/G-SO の出現が示唆される。

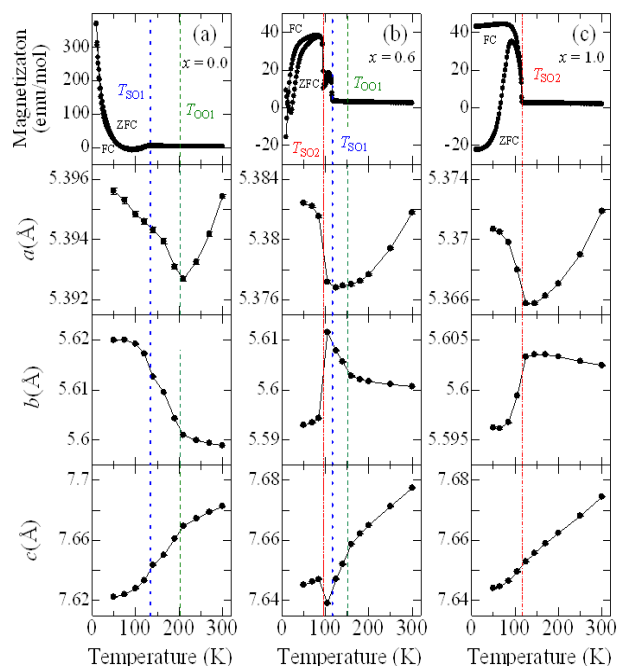


図 2 : $\text{Sm}_{1-x}(\text{La}_{0.322}\text{Y}_{0.678})_x\text{VO}_3$ において、SQUID による磁化測定結果と粉末 X 線回折測定(BL-8A)による格子定数の温度依存性。(a) $x = 0$ 、(b) $x = 0.6$ (c) $x = 1.0$ の各組成の結果。

図 3 に共鳴 X 線散乱実験による測定結果を示す。図 3(a) に $\text{Sm}_{1-x}(\text{La}_{0.322}\text{Y}_{0.678})_x\text{VO}_3$ $x = 1.0$ における (100) 反射のエネルギースペクトルを示す。この (100) 反射は通常禁制反射となり強度はゼロであるが、C-OO が存在する場合は V の K 吸収端のみで強度が有限となる。V の K 吸収端 ($\sim 5.48\text{keV}$) において、最低温度 20K での (100) 反射が有限値を取っていることから C-OO の存在が示唆される。また、その温度変化をみると相転移温度 $T_{\text{SO}2}$ をまたいで強度が大きく変化しているので、この相転移で C-OO が出現していると言える。

また図 3(b) に $\text{Sm}_{1-x}(\text{La}_{0.322}\text{Y}_{0.678})_x\text{VO}_3$ $x = 1.0$ の (100) 反射のアジマス角依存性を示した。軌道秩序パターンを決定するために、入射 X 線のエネルギーを V の K 吸収端に固定してアジマス角依存性を測定した。試料の表面形状による強度変化を考慮するために、許容反射である (200) 反射強度で規格化を行った。入射 X 線は σ 偏光であり、散乱 X 線の偏光を σ' と π' に分解して測定した。入射 X 線の電場ベクトル E_i が orthorhombic $Pbnm$ における b 軸に平行な方向をアジマス角ゼロとした。測定は 20K で行っている。 σ' 偏光の場合、(100) 反射強度は非常に弱くほぼゼロである。一方で π' 偏光の場合、(100) 反射強度は $E_i \parallel b$ で最大値を取り、 $E_i \parallel c$ でほぼゼロになる。C-OO を仮定したモデル計算の結果を黒実線 (π' 偏光)、赤点線 (σ' 偏光) で示した。それぞれの偏光におけるアジマス角依存性は C-OO におけるモデル計算とよ

く一致している。この事から $\text{Sm}_{1-x}(\text{La}_{0.322}\text{Y}_{0.678})_x\text{VO}_3$ $x = 1.0$ の 20K においては、 $x = 0$ において存在しなかった C-OO が存在していることが示された。

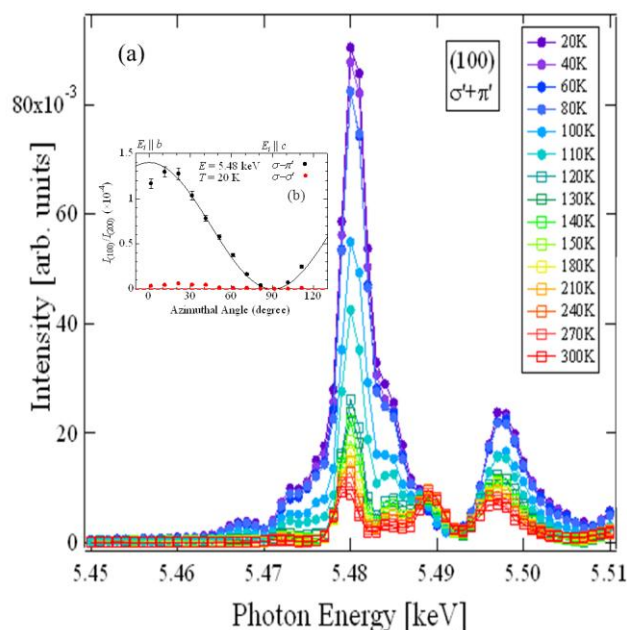


図 3 : (a) $\text{Sm}_{1-x}(\text{La}_{0.322}\text{Y}_{0.678})_x\text{VO}_3$ $x = 1.0$ における (100) 反射のエネルギースペクトル。中塗り丸印[●]は磁化により決定した相転移温度以下での測定結果であり、白抜き四角[□]は相転移温度以上での測定結果である。(b) $\text{Sm}_{1-x}(\text{La}_{0.322}\text{Y}_{0.678})_x\text{VO}_3$ $x = 1.0$ の K 吸収端における (100) 反射強度のアジマス角依存性。(100) 反射強度は同じアジマス角における (200) 反射強度を用いて規格化されている。

4 まとめ

SmVO_3 において、R サイトにランダムネスを導入する事により元々安定していた G-OO/C-SO が不安定化していくとともに、新たに C-OO/G-SO が出現する。さらに、ランダムネスの導入とともに C-OO/G-SO は安定化するという事が示された。

参考文献

- [1] S.Miyasaka *et al.*, Phys.Rev.B,**68**,R100406(2003)
- [2] J.-Q.Yan *et al.*, Phys.Rev.Lett,**99**,197201(2007)
- [3] R.Fukuta *et al.*, Phys.Rev.B,**84**,140409(2011)

*sasaki@tsurugi.phys.sci.osaka-u.ac.jp