

スピネル型バナジウム酸化物 MnV_2O_4 における不純物置換効果 Impurity effects on spinel-type vanadium oxide MnV_2O_4

逸見和宏^{1*}, 佐々木直哉¹, 福田龍一郎¹, 小林達也¹, 田中清尚¹, 宮坂茂樹¹, 田島節子¹,
中尾朗子², 中尾裕則², 熊井玲児², 組頭広志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

MnV_2O_4 は、磁場中で冷却することで、 $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$ $S=5/2$ と $\text{V}^{3+}(3d^2)$ $S=1$ によるコリニアフェリ磁性が生じる。また V^{3+} が t_{2g} 軌道に軌道の自由度を持つため、より低温で構造相転移を伴った軌道秩序が生じる。同時にVのスピンの傾くことでノンコリニアフェリ磁性が生じる[1]。本研究では、 MnV_2O_4 のVサイトに軌道の自由度を持たない遷移金属元素 $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ と $\text{Mo}^{3+}(4d^3)$ を置換した試料 $\text{Mn}(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$)において、軌道秩序が抑制される効果を観測した。また、それに伴う電子状態の変化を観測し、軌道秩序抑制効果との相関を明らかにすることを目的とした。

2 実験

磁化測定、電気抵抗率測定、光学反射率測定、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-8A でのX線回折実験、BL-2Cでの共鳴光電子分光実験を行った。

3 結果および考察

磁化測定・粉末X線回折実験から、不純物置換によって磁気相転移温度はほとんど変化しないことが分かった。一方、軌道秩序転移温度は低温側にシフトし、あるところで軌道秩序相が完全に消失することが分かった。このことから軌道の自由度を持たない不純物置換により、軌道秩序が抑制されたといえる。また、軌道秩序が消失する置換量から、Cr置換に比べてMo置換は軌道秩序抑制効果が強いことが分かった。

次に電気抵抗率測定・光学反射率測定から、Cr置換した試料は MnV_2O_4 と同じくモット絶縁体的な振る舞いを示すのに対して、Mo置換した試料は抵抗率の低下やドルーデピークの出現など、金属的な振る舞いに近づいていることが分かった。このような違いは、局在性が強いCrの3d電子と遍歴性が強いMoの4d電子の性質が現れた結果だと言える。またその遍歴性の違いが軌道秩序抑制効果の強さの違いとも相関している可能性も考えられる。

これらの結果を踏まえて、共鳴光電子分光実験によって、不純物置換による電子構造の変化を観測した。Mn、V、Cr各遷移金属元素の2p-3d共鳴条件を満たす時と共鳴条件を満たさないときのスペクトル

を比較することで、Cr、Moのd電子の電子状態を観測した。その結果、Crの3d電子はVの t_{2g} バンドのエネルギーの直下にバンドを作るのに対し、MoはVの t_{2g} バンドとほぼ同じエネルギーに電子状態を作っていることが明らかになった。

以上のことから、伝導度の上昇はMoの4d電子のインコヒーレントな電子状態に起因しており、CrとMoのd電子の局在性、遍歴性の違いの結果と言える。

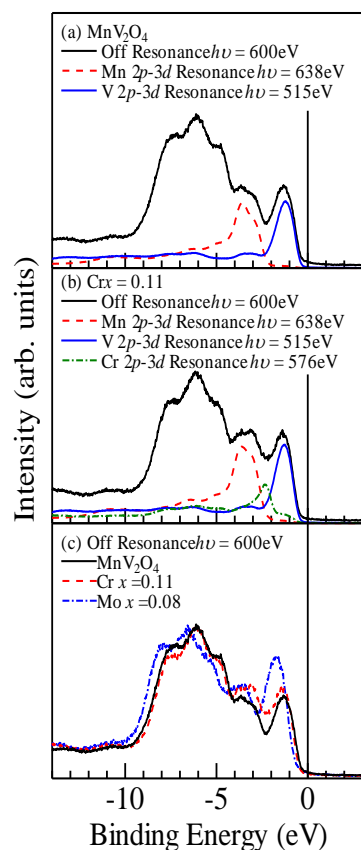


図1: MnV_2O_4 , $\text{Mn}(\text{V}_{0.89}\text{Cr}_{0.11})_2\text{O}_4$, $\text{Mn}(\text{V}_{0.92}\text{Mo}_{0.08})_2\text{O}_4$ の電子分光スペクトル

(a) MnV_2O_4 , (b) $\text{Mn}(\text{V}_{0.89}\text{Cr}_{0.11})_2\text{O}_4$, (c) Off Resonance の比較

参考文献

[1] R. Plumier and M. Sougi, *Physica (Amsterdam)* **155B**, 315 (1989).

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