

Sr_{1/3}V₂O₅ の共鳴 X 線散乱実験 Resonant X-ray Scattering Study of Sr_{1/3}V₂O₅

大和田謙二^{1*}, 藤井保彦², 山内徹³, 上田寛³

¹日本原子力研究開発機構 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

²CROSS 〒319-1106 茨城県東海村 162-1

³東京大学物性研究所 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

1 はじめに

ペータバナジウムブロンズと呼ばれる一次元伝導体 A_{1/3}V₂O₅ (A = アルカリ、アルカリ土類金属) は共通して、室温付近の高温側で A サイトカチオンの秩序化を示し、続いて低温側で金属絶縁体相転移を示す。また、これらの系が示すもっとも興味深い性質の一つに圧力誘起超伝導転移がある。

A サイトが一価のイオンの場合 (A = Na⁺, Li⁺) 10 GPa 程度の超高压下で超伝導相転移 (T_c = 5-10 K 程度) を示すが、一方で二価のイオンの場合 (A = Sr²⁺, Ca²⁺) は超伝導相転移を示さないことが知られている[1]。これらの違いが何に由来するのかは分かっていないが、超伝導転移よりも高温側の絶縁体相における「電荷配列」の状態が深くかかわっているであろうことが推測される。

金属絶縁体相転移は電荷の自由度が凍結することにより発生し、低温相では *b* 軸方向に 6 倍周期の電荷配列が発生する。例えば、A = Na⁺ のケースでは中性子散乱実験[2]や NMR[3]により電荷配列パターンが良く調べられており、それらの結果によれば驚くべきことに、各バナジウムサイトの電荷は非整数であることが示唆されている。臨界指数の議論からもそのようなことが示唆される[4]。つまり電荷密度波のような状態が実現されている。それでは二価の Sr²⁺ などではどうであろうか。そこで我々は Sr²⁺ における共鳴 X 線散乱実験を行い、Sr²⁺ における電荷配列パターンが Na⁺ と比べてどのように異なるのかを議論することにした。

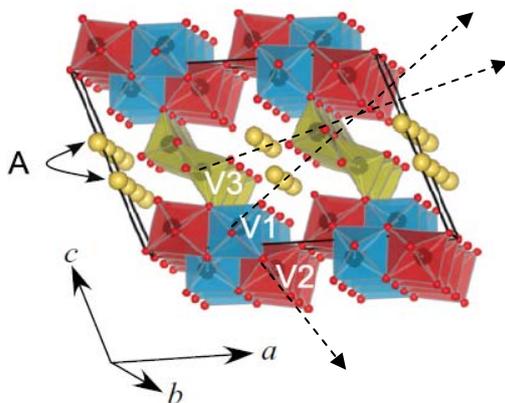


図 1 : A_{1/3}V₂O₅ の結晶構造。矢印方向と偏光方向が一致した時に強い pre-edge ピークが観測される。VESTA により描画[5]。

2 実験

実験は放射光実験施設 PF の BL-4C を用いて行った。金属絶縁体相転移に伴って現れる超格子反射(0, 10/6, 0)のエネルギー依存性をバナジウム吸収端近傍で測定することにより電荷秩序の情報を取り出した。今回はさらに、大きく分けて 3 種類のバナジウムサイトにどのように電荷が入っているかを議論するために、(0, 10/6, 0)反射強度のアジマス角度依存性を測定した。結晶中には大別して 3 種のバナジウムサイト (V1、V2、V3 (図 1 参照)) があるが、それらは周りの酸素とピラミッド構造を形成している。一般にピラミッド構造を持つ場合、バナジウム-頂点酸素を結ぶ軸と偏光が一致した時非常に大きな pre-edge ピークが観測される。今回はこの現象を利用する。V1 サイトにおける V1-O_{頂点} 軸を 0 度としたとき V2、V3 サイトにおける頂点酸素の方向はそれぞれ 25 度、110 度離れており (図 1 における点線矢印を参照)、アジマス角依存性——つまり、散乱ベクトルを固定しながら結晶の方位と入射 X 線の偏光方向との相対関係を変化させることによる X 線散乱強度の変化——を観測することにより、各サイトを分離することが可能となる。

実測試料は Sr²⁺ であるが、リファレンスとして Na⁺ も測定して比較した。

3 結果および考察

図 2 に A = Sr²⁺ の結果を、図 3 に A = Na⁺ の結果を示す。一見して明らかなように、Sr²⁺ と Na⁺ では、そのアジマス角度依存性が大きく異なることが分かった。A = Sr²⁺ の場合アジマス角度依存性が明確に観測されるのに対し、A = Na⁺ の場合、アジマス角度依存性は非常に小さい。これは次のようにして解釈される。A = Na⁺ の場合、*b* 軸方向に起きる電荷密度波のようなものの節 (電荷密度が小さい領域) が 3 つのバナジウムサイトにおいて同位相で存在するのに対し (図 4)、A = Sr²⁺ の場合は一致していないことが示唆される。

これらを説明可能な電荷配列パターンのうちの一つは図 5 のようなものである。ただし今回の解析からは厳密な荷数までは求まらなかった。V1、V2 に

おける電荷密度の節がそれぞれ位相を違えて存在していることが分かる。以上は、電荷配列のみを考慮して結果を説明したが、現在、歪を考慮した他の電荷配列モデルでも説明が可能かどうか検討中である。

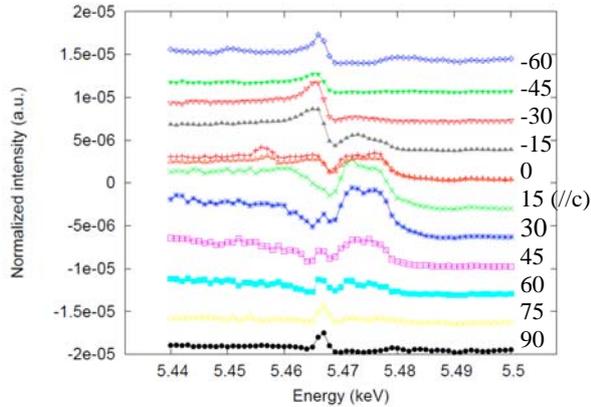


図2: $A = \text{Sr}^{2+}$ における(0, 10/6, 0) 反射強度のエネルギー依存性と、そのアジマス角依存性。数値はアジマス角度に相当。15度の時c軸と平行になる。

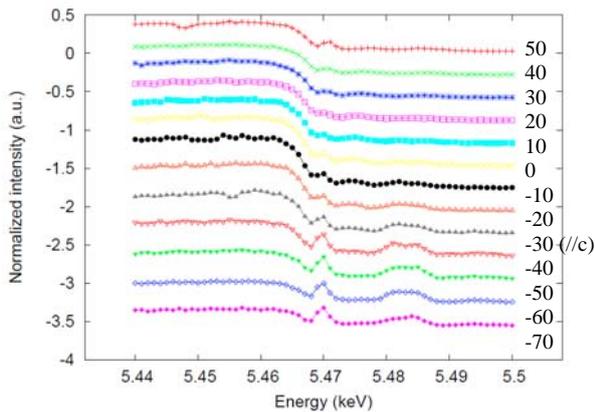


図3: $A = \text{Na}^+$ における(0, 10/6, 0) 反射強度のエネルギー依存性と、そのアジマス角依存性。数値はアジマス角度に相当。-30度の時c軸と平行になる。

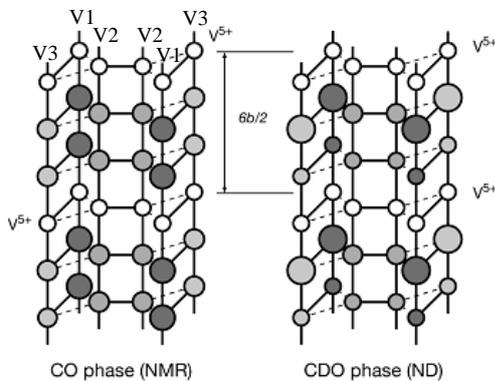


図4: $A = \text{Na}^+$ における電荷配列パターン。(左) NMR[3]、(右) 中性子線回折実験[2]から求められた。ともに、サイト毎は非整数電荷であり、かつ、電荷の存在しないレイヤー「節(白丸)」が存在する。

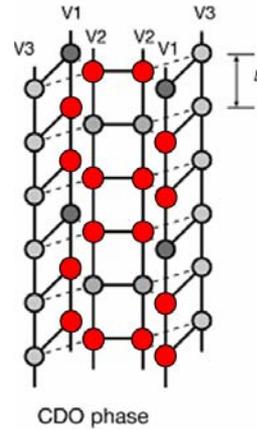


図5: $A = \text{Sr}^{2+}$ における可能な電荷配列パターンの一つ。赤で示したサイトに(非整数)電荷が集中し、その他のサイトには比較的電荷が存在しない。節がサイト毎に異なっている。

4 まとめ

結晶構造が局所的な異方性を持つことを逆手にとって、超格子反射のエネルギー依存性のアジマス角依存性を測定した。その結果、明らかに $A = \text{Sr}^{2+}$ と $A = \text{Na}^+$ においては、その電荷配列パターンに大きな違いが存在することが示唆された。実際に解析を行うことで、 $A = \text{Sr}^{2+}$ においては各 V1、V2 サイトにおいて、その電荷密度の薄い「節」が位相を違えて存在することが分かった。

ただし、以上の解析結果は電荷配列のみを考慮したものであるが、電荷配列に伴う歪を考慮した他の電荷配列モデルでも説明が可能かどうか検討する必要があるだろう。

参考文献

- [1] 山内徹, 博士学位論文(東京大学) 2009年.
- [2] S. Nagai *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 1297.
- [3] M. Itoh *et al.*, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 054434.
- [4] K. Ohwada *et al.*, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 134102.
- [5] K. Momma and F. Izumi., *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 653.

* ohwada@spring8.or.jp