

一次元三角格子系 CaV_2O_4 の軌道秩序とキャリアドーピング効果

Carrier doping effect on spin and orbital order in one-dimensional CaV_2O_4

徳久太一^{1,*}, 逸見和宏¹, 宮坂茂樹¹, 田島節子¹, 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 は磁性イオンである $\text{V}^{3+}(3d^2, S=1)$ の周りを O^{2-} が八面体配位した構造を内包しており、これらが稜共有することで、 V^{3+} イオンが擬一次元的な三角格子鎖を形成している。そのため、本系はスピンプラストラーションとなっている。また 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、低温で軌道秩序が発生する。この軌道秩序に伴いスピンプラストラーションが解消し、磁気秩序が生じている。本研究では、母物質である CaV_2O_4 と、Ca サイトを一部欠損させホールドーピングを行った試料を作成し、これらの結晶構造や電気抵抗率に表れる軌道秩序の効果を研究した。

2 実験

CaV_2O_4 母物質は浮遊帯域溶融法で単結晶化した。Ca を欠損させた $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ は多結晶体をペレット化して測定に使用した。測定は、SQUID 磁束計による磁化率測定、四端子法での電気抵抗率測定、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-8A での放射光 X 線を用いた単結晶構造解析、及び粉末構造解析を行った。

3 結果と考察

母物質 CaV_2O_4 では、磁化率測定により $T=50\text{K}$ で反強磁性転移が観測された。母物質と同様に、Ca を欠損させた $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ でも、 50K 付近で反強磁性転移が観測された。

母物質 ($x=0$) の電気抵抗率には 150K 付近にキックが観測された。この温度付近で軌道秩序が生じることが報告されており、今回の電気抵抗率の異常は軌道秩序によるものだと考えられる。[1] この電気抵抗率のキックは、Ca の欠損量 x の増加とともに低温へ移行していく。これはキャリアドーピングにより、軌道秩序が抑制されていくことを示唆している。(図 1)

本系では、軌道秩序が発生するとともに、斜方晶 ($Pnma$) から単斜晶 (P_2/a) への構造相転移が生じる。本研究では放射光 X 線を用いた粉末 X 線散乱実験を行い、母物質 CaV_2O_4 の結晶構造変化を明らかにした。粉末 X 線回折で得られた結果は Rietveld 解析によって精密化を行っている。図 2 に示すとおり、

格子定数および角度 β の温度変化から、電気抵抗率に異常が見られたのと同じ $T=150\text{K}$ 付近で、軌道秩序に伴う構造相転移が生じていることが判明した。

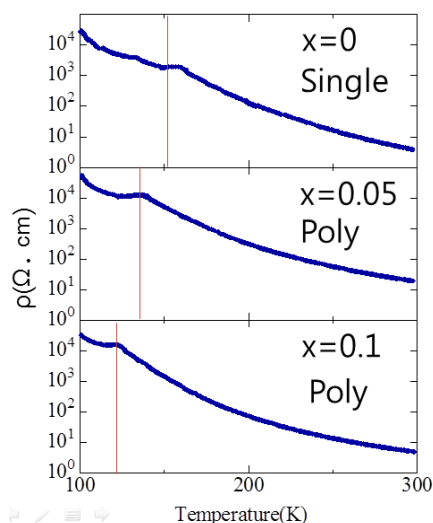


図 1: $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ の電気抵抗率の温度依存性。赤線は軌道秩序に伴う異常が観測された温度を示している。

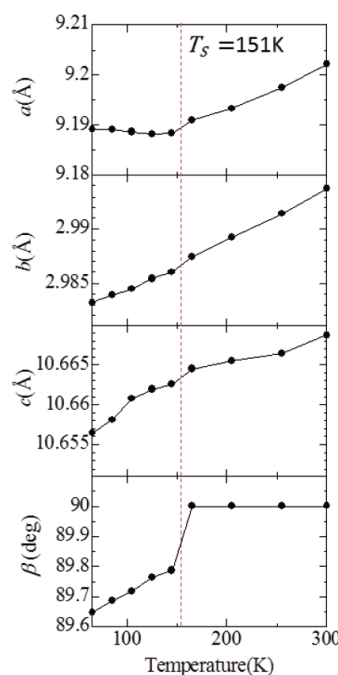


図 2: CaV_2O_4 の格子定数、角度 β の温度依存性。

4 まとめ

一次元三角格子系 CaV_2O_4 の粉末 X 線回折の結果から、軌道秩序に伴う結晶構造変化が 150K 付近で生じていることが判明した。また、電気抵抗率には軌道秩序による異常な振る舞いが観測された。

Ca を欠損させた $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ においても、電気抵抗率に軌道秩序に伴う異常が観測され、Ca の欠損量の増大とともに、この異常が観測される温度が低温へと移行していくことが判明した。これはキャリアドーピングによって、本系の軌道秩序が抑制されることを示唆している。

参考文献

[1] A. Niazi et al., Phys. Rev. B 79, 104432 (2009)