

## 論文内容の要旨

論文題目 Structural Aspects of  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  under High Pressure  
(高圧力下における  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の構造物性)

氏名 大和田 謙二

$\text{NaV}_2\text{O}_5$  は、1996年に磯部・上田らによってそのスピン・パイエルス転移的（転移点  $T_c = 34$  K）な振舞が発見されて以来、多くの研究者を魅了し続けてきた。

この物質は  $\text{VO}_5$ -ピラミッドが2次的に結合した  $\text{V}_2\text{O}_5$  層の間に電子供体として Na が入り込んだ構造をしており、Na からバナジウム原子2つあたりに1個の電子が与えられ系の filling は  $1/4$  になっている。電子は V-O-V 上に広がって局在していると考えられており、系は  $1/4$ -filled にもかかわらず絶縁体である。現在では、 $\text{NaV}_2\text{O}_5$  は通常のスピン・パイエルス転移ではなく、 $T_c$  以下で格子2体量体化、電荷秩序、スピン・ギャップ形成が同時に起こる興味ある系であると認識されている。バナジウム原子上の電荷が低温相でどのように秩序化するかという問題に関して、 $ab$  面内のみの議論ではあるが、妹尾・福山らがジグザグ型電荷秩序モデルを提唱した。構造的には  $T_c$  以下で  $2a \times 2b \times 4c$  の超格子構造を形成するその低温構造が厳密に解かれたことにより、面内の秩序パターンに関してはそのモデルの正当性が示された。しかしながら、面間方向（ $c$  軸方向）に4倍周期が安定化される起源に関しては、現在のところ全く分かっていない。このような長周期構造の安定化の微視的機構解明には、圧力印加は有効であるケースが多い。一足先に物性研の毛利グループは、Na 欠損（ホールドープ）系  $\text{Na}_{0.98}\text{V}_2\text{O}_5$  の電気抵抗測定及び  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の誘電率測定を、広い温度圧力領域で測定して以下に示す重要な結果を得た。

1. 抵抗は圧力とともに減少し、その熱活性化エネルギーは  $dE_a/dP = -8.05$  (meV/GPa) で減少する。
2.  $T = 20$  K、 $P = 1$  GPa 付近で中間層の存在を示唆する誘電率の異常が観測された。

2番目の結果は  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の相転移を考える上で特に重要である。

以上より、本研究の目的は以下の3点に集約された。

1. 常温高圧力下での  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の格子特性を調べ、その特性と電気抵抗測定結果との関係を議論する。同時に、常温高圧力下での圧力誘起構造相転移を探索する。
2. 構造的視点から見た温度圧力相図を完成させ、巨視的な誘電率測定から得られた温度圧力相図との関係を微視的視点から議論する。
3. 最終的に面間相互作用などの隠れた相互作用を明らかにする。

これらの目的を達成するために放射光X線散乱実験を行った。単結晶を用いた低温高圧多重極限下でのX線散乱実験に関してはその総合的な実験手法の確立も本研究の重要なテーマとなった。

### 常温高圧力下の格子特性

圧力印加と共に  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の格子定数は、 $c$  軸（積層）方向に急激に縮み（6GPa で約 15% も縮む）、 $b$  軸（磁気 1 次元鎖）方向に伸び、 $a$  軸に至っては 4GPa まで一旦縮んだ後伸び始めるという非常に特異な振舞いをする事が分かった。求めた体積弾性率は約 36GPa であり、 $\text{NaV}_2\text{O}_5$  は無機化合物としてはかなり柔らかい物質であることが分かる。また、13GPa 付近で構造相転移が起こっている事を新しいピークの出現により見出した。これらの特異性の構造的起源の解決のヒントを得るために、まず、同型の構造を持つ  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  そして Na が 15% 欠損した  $\text{Na}_{0.85}\text{V}_2\text{O}_5$  の圧力下での格子定数の変化と比較した。その結果、すべてが異なった振る舞いを示し（特に  $a$  軸）、層間に入り込んだ原子（Na、Ca）がこれらの格子特性に大きな影響を与えていることが明らかとなった。さらに、6GPa までのデータを使い Rietveld 解析を行った。その結果、 $\text{V}_2\text{O}_5$  層間の距離が圧力によって縮まっていく様子が観測され、 $c$  軸（層）方向の縮みの起源が明らかになった。また、それらの結果の外挿は各層（上下）のピラミッドがお互いに近づき今まで 5 配位だったバナジウムイオンが 6 配位なるような重大な影響を与えられて相転移が誘起されることを示唆した。次に、 $a$  軸と  $b$  軸の特異性の起源を求めするために層間に入り込んだ Na 原子（8 配位）に注目して、まず Na-O 原子間距離を求めた。ちなみに、結晶学的に見ると酸素間距離がそのまま格子定数に直接結びついている。その結果、Na-O 平均原子間距離の減少は 4GPa で止まる傾向が見られた。また O-Na-O 結合角は増加し続ける。これらの結果を総合して考えると、次に示すような描像が得られる。①  $a$  軸方向に関しては圧力印加の初期の段階で、 $a$  軸方向の Na-O 原子間距離が大きく減少する余裕が残っているために、まず縮む。その後、 $a$  軸方向の O-Na-O 結合角の増大が起源となり格子定数は伸び始める。②  $b$  軸方向に関しては、はじめから、 $b$  軸方向の O-Na-O 結合角の増大が起源となり格子定数は伸びる。

電気抵抗測定から得られた熱活性化エネルギー及び  $\text{V}_2\text{O}_5$  層間距離の圧力に対する振る舞いを比較してみると、熱活性化エネルギーを外挿して 0 になる圧力域が、 $\text{V}_2\text{O}_5$  層間の V-O 距離が V-O 平均距離に近づく圧力域に対応しており、両者は密接に関連していることが伺える。最後に、構造解析の結果をモデル化して  $d_1$  電子軌道の結晶場 ( $\text{VO}_5$  ピラミッド + 下層の頂点酸素 = 歪んだ  $\text{VO}_6$  - 8 面体) によるエネルギー順位の計算を行ったところ、圧力によって  $d_{xy}$ -like 軌道がさらに安定化していくことが明らかになった。

## 低温高圧力下における「悪魔の階段」的相転移

検出器としてイメージングプレート (IP)、X線 CCD カメラ、シンチレーションカウンター (SC) を相補的に用い、低温高圧力下での実験を行なった。その結果、1GPa、20K 近傍の圧力温度領域においてこれまでの低温相 ( $2a \times 2b \times 4c$ ,  $c$  軸方向の変調波数を代表して  $C_{1/4}$  相とする) に加え、新たに多数の高圧相 ( $C_{1/6}$ ,  $C_{1/5}$ ,  $C_0$ ,  $C_{2/11}$  等) を発見し温度圧力相図を完成させた。一例として、SC を用いた高運動量分解能の実験結果 (圧力  $P = 0.92$  GPa 及び  $1.04$  GPa) を図 1 に示す。常圧相で観測されている  $l = 1/4$  の相に加えて、 $1/5$ ,  $1/6$ ,  $2/11$ ,  $3/17$ ,  $0$ ,  $1/7$  などの相が系統的に現れては消えていく様子が観測された。 $1.04$  GPa の  $l = 1/4$  を除くこれらのピークは resolution limited であり、長距離秩序をもって存在していることも確認された。驚くべき事にこれらすべての相は  $2a \times 2b \times Zc$  型の長周期構造を持ち、その  $c$  軸方向に対する  $q$  ベクトル ( $()$  中の数字は各相の特徴的な  $q$  ベクトルの値を示す) のシーケンスは、スピン系でよく知られた ANNNI (Axial Next Nearest Neighbour Ising) モデルに代表される「悪魔の階段」的振る舞いを示していた。我々が '見て' いるのは電荷秩序に付随した格子変調である。図 2 に実験から得られた温度圧力相図を示す。ANNNI モデルは、面内は ferro 的にそろったスピン系の面間相互作用にフラストレーション (近接相互作用  $J_1 > 0$ 、次近接相互作用  $J_2 < 0$ ) を導入した単純なモデルである。相互作用比  $-J_2/J_1$  と温度  $T$  で張られたパラメーター空間内で際限なく新しい相が現れることから「悪魔の階段」などと呼ばれている。NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> においては圧力は、その実験結果から、面内構造には殆ど影響せず、積層方向の相互作用比  $-J_2/J_1$  を系統的に変化させ、その積層パターンを変調させていることが明らかになった。誘電率測定から得られた相図と本研究で得た相図を比較してみると、誘電率測定ではゆらぎの発散点を見ることが考え合わせれば、その決定された相境界は、温度を下げていく過程で  $C_{1/4}$  ( $C_0$ ) 相が現れ始める所及び中間相が現れ始める所を、よりはっきりと捉えていたことが分かる。

次に面間相互作用の起源について考察する。Ising 変数の定義に関しては、V-O-V ラング上のどちらに電子が局在するかで  $1$ ,  $-1$  を決めて差し支えないであろう (図 3 参照)。この系は  $V_{ij} \propto 1/d_{ij}$  で記述されるような長距離に及ぶサイト間クーロン相互作用の存在する系として考えられており、先に述べたように、その相互作用の導入は  $ab$  面内の電荷秩序パターンを説明する上で成功を収めた。同様に、そのサイト間クーロン相互作用は面間にも働いていると考えられる。サイト間クーロン相互作用を感じながら動的に揺動している dynamical charge disproportionation とでも言うべき相転移の前駆現象は、転移点より遥か高温側 (100K 近傍) で既に現れる。その相関の発達は  $ab$  面内で顕著であり、面間方向である  $c$  軸方向には転移点近傍に至ってようやく発達する。このことから面間に働くサイト間クーロン相互作用は面内に比べると弱いと考えられる。この相互作用のみを考えた場合、電子がお互いを避け合うために近接相互作用  $J_1 < 0$ 、次近接相互作用  $J_2 < 0$  となる。この場合でも、層間方向への 4 倍周期の発生は可能であるが、高圧側での基底状態は  $C_0$  ではなく  $C_{1/2}$  となる。 $J_1 > 0$  を発生させている起源として、電子が縦に並んだ時に電子が感じる磁氣的相互作用が考えられる。実際に NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に類似している VO<sub>5</sub>-pyramid 構造を基本とした層状化合物 AV<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (A=Ca,Sr) においては、3 次元的磁気オーダーが 10K 級の温度領域で起きており面間磁氣的相互作用の存在が示唆される。このような磁氣的な相互作用を得ることによって面間にも存在すると考えられる弱いクーロン反発に打ち勝ち  $J_1 > 0$  を実現しているのではないかと考えられる。実際、圧力をかけて面間距離を縮めていくと  $C_0$  相 (縦一直線に電子が選択的に並ぶ相) が安定化されるという事実は、このことを支持していると思われる。

以上をまとめると、本研究によって以下のことが明らかになった。

1. 常温高圧力下での  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の格子特性を調べ、これと電気抵抗測定から得られた熱活性化エネルギーの圧力依存性とを比較した結果、活性化エネルギーの減少は  $c$  軸方向の急速な収縮に対応していることが分かった。さらに、常温高圧力下での圧力誘起構造相転移を見出した。
2. 低温高圧力下で多数の相を発見し、構造的視点から見た温度圧力相図を完成させた。驚くべき事にこれらすべての相は  $2a \times 2b \times Zc$  型の長周期構造を持ち、その  $c$  軸方向に対する  $q$  ベクトルのシーケンスは、スピン系でよく知られた ANNNI モデルに代表される「悪魔の階段」的振る舞いを示していることが分かった。また、誘電率測定から決定された相境界は、温度を下げていく過程で  $C_{1/4}(C_0)$  相が現れ始める所及び中間相が現れ始める所を、よりはっきりと捉えていたことが分かった。
3. これにより、 $c$  軸方向の電荷・格子変調を安定化させている、競合する面間相互作用の存在を明らかにした。その微視的起源は明らかではないが、電氣的・磁氣的相互作用の競合が重要な役割を担っているものと考えられる。

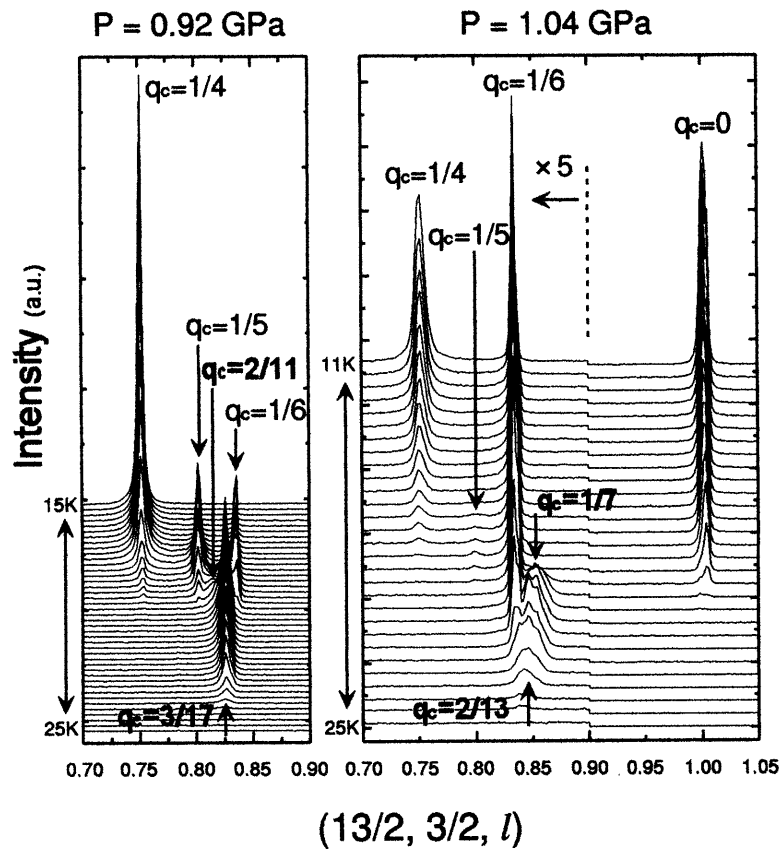


図 1: 逆格子スキャン  $[13/2, 3/2, l]$  の温度変化。

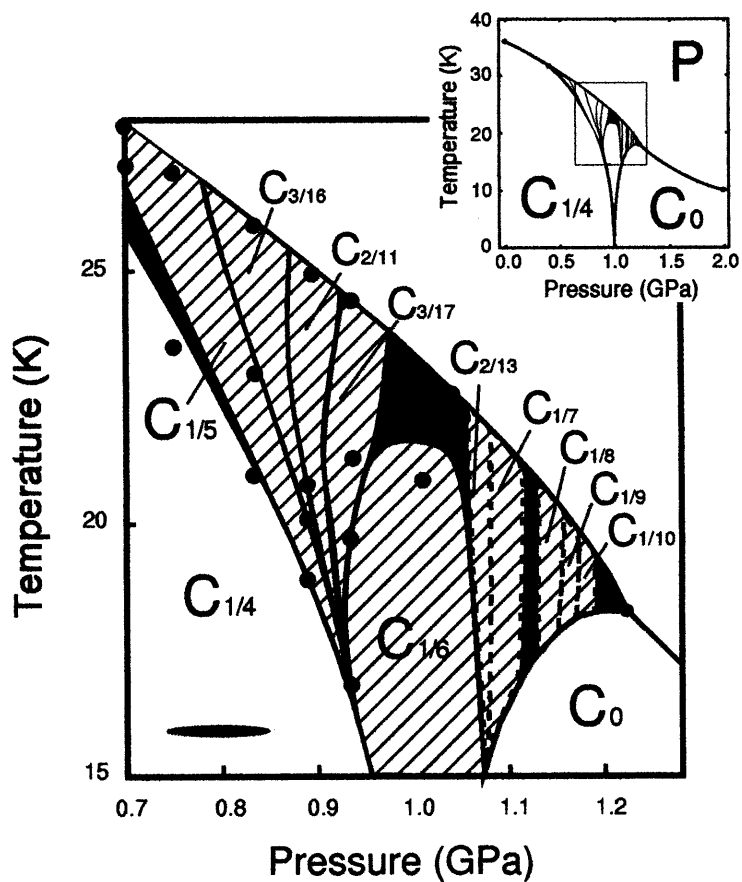


図 2: 本研究により得られた温度圧力相図。

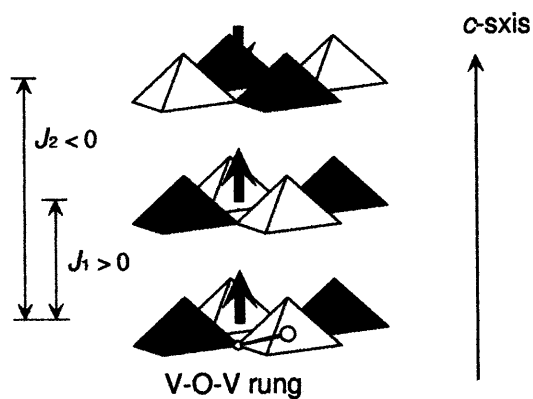


図 3: 面間相互作用。

<追補>ここでいう  $J_1$ 、 $J_2$  は磁氣的相互作用としての意味で用いているのではないことを付け加えておく。