

スピネル酸化物 CoV_2O_4 の微小な格子歪みの観測と 結晶・磁気構造解析

Observation of small lattice distortion and crystal and magnetic structural analysis in spinel compound CoV_2O_4

石橋 広記¹, 下野 聖矢¹, 富安 啓輔², Sanghyun Lee³, 河口 彰吾⁴, 岩根 啓樹¹,
佐賀山 基³, 中尾 裕則³, 鳥居 周輝³, 神山 崇^{3,5}, 久保田 佳基¹

1 大阪府立大院理, 2 東北大院理, 3 KEK 物構研, 4 JASRI, 5 総研大

スピネル酸化物 AV_2O_4 は、八面体配位位置(B サイト)を占める V^{3+} イオンが t_{2g} 軌道に軌道自由度を有し、低温において磁気秩序や V^{3+} の軌道整列などにより多段の磁気・構造相転移を示すことが知られている。 CoV_2O_4 は多結晶試料において $T_C = 142$ K でフェリ磁性転移, $T_t = 59$ K で比熱の異常を伴う相転移を起こし、さらに $T^* \sim 90$ K において磁化の温度変化にカスプが観測されている[1,2]。しかし、他の類縁物質とは異なり最低温まで対称性の低下を伴う構造相転移は観測されていない。最近、 T^* 以下において軌道ガラス状態の存在を示唆する報告がなされているが[3,4]、 T_t における相転移の起源は明らかにされていない。本研究では、 CoV_2O_4 の多段の相転移の起源および V^{3+} イオンの軌道整列による構造相転移の可能性を調べることを目的として、J-PARC MLF の超高分解能中性子回折装置 Super-HRPD を用いて粉末中性子回折実験を行い、結晶・磁気構造解析を行った。

高角バンクで得られた高分解能回折データより、約 80 K 以下において c 軸方向に縮む正方晶への格子歪みを初めて観測した。また、この格子歪みの大きさは T_t 温度付近で最大となり、さらに低温においては格子歪みが小さくなり立方晶に近づいていくことが分かった。なお、その歪みの大きさ $(1 - c/a)$ は最大で 0.064(1)% であり、他のバナジウムスピネル酸化物 AV_2O_4 に比べて 1 桁以上小さい値であった。次に、正方晶の相における空間群を決定するために、PF BL-4C および BL-8B の回折計を用いて低温における単結晶放射光回折実験を行った。その結果、 T_t 以下において対称性の低下による禁制反射を観測し、 T_t 以上では $I4_1/amd$ 、 T_t 以下では $I4_1/a$ の空間群を有することが分かった。この空間群を基に中性子回折データを用いてリートベルト法による結晶・磁気構造解析を行った。その結果、 T^* においてコリニアから非コリニアへの磁気転移が起こっていることが分かった。また、 VO_6 八面体の変位から、 T_t 以下において MnV_2O_4 と同様に長距離的な反強軌道状態を示唆する結果が得られた。

[1] Y. Huang *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 056003 (2012)

[2] S. Shimono *et al.*, *Mater. Res. Express* **3**, 066101 (2016)

[3] R. Koborinai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 037201 (2016)

[4] D. Reig-i-Plessis *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 014437 (2016)