

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 博士論文

二次元三角格子系バナジウムカルコゲナイドに おける電子物性

Electronic Properties of vanadium chalcogenides with
two-dimensional triangular lattice

指導教員：高木英典 教授
野原実 准教授

学籍番号: 57102

氏名: 片山尚幸

平成20年1月

目次

第1章 幾何学的フラストレーションを持つ系の電子相制御	1
1.1 緒言	1
1.2 モット反強磁性絶縁体の系において現れる電子物性	2
1.3 幾何学的フラストレート格子上で生じるスピナー重項	3
1.3.1 幾何学的フラストレーションの影響で現れる非従来型の基底状態	4
1.3.2 幾何学的フラストレート格子上で生じるスピナー重項	5
1.4 スピナー重項絶縁体相の電子相制御	9
第2章 目的と戦略	13
2.1 研究の動機	13
2.2 LiVO_2 の三量体スピナー重項	14
2.2.1 LiVO_2 の常磁性絶縁体-三量体スピナー重項絶縁体転移	14
2.2.2 三量体スピナー重項転移の発現機構	17
2.3 二次元三角格子系カルコゲナイドの物性	21
2.3.1 二次元三角格子系カルコゲナイドの特徴と物性	21
2.3.2 硫化物・セレン化物の CDW(電荷密度波) と超伝導	21
2.3.3 酸化物・硫化物の強相関物性	23
2.4 本研究の目的と電子相制御の戦略	25
第3章 実験	29
3.1 試料合成	29
3.2 試料評価	31
第4章 LiVS_2 の金属-三量体スピナー重項絶縁体転移	33
4.1 本章の目的	33
4.2 実験方法	33
4.3 測定方法	33
4.4 結果と考察	34
4.4.1 LiVS_2 の低温相：三量体スピナー重項	34
4.4.2 LiVS_2 の高温相：常磁性金属	40
4.4.3 一次相転移：エントロピー変化	42
4.5 議論	44
4.5.1 LiVO_2 と LiVS_2 の相転移機構	45
4.5.2 LiVO_2 と LiVS_2 の高温相の比較	46

4.6	本章のまとめ	47
第 5 章	LiVS₂ の S-Se 置換効果と静水圧効果	49
5.1	本章の目的	49
5.2	実験方法	49
5.3	測定方法	49
5.4	結果と考察	50
5.4.1	S-Se 置換：転移温度の低下-金属化	50
5.4.2	LiVS ₂ -LiVSe ₂ 系の電子相図	51
5.4.3	静水圧印加：転移温度の上昇	52
5.5	本章のまとめ	56
第 6 章	1T-VS₂ の CDW と圧力効果	57
6.1	本章の目的	57
6.2	実験方法	57
6.3	測定方法	57
6.4	結果と考察	58
6.4.1	1T-VS ₂ の二次元 CDW	58
6.4.2	1T-VS ₂ の圧力効果	60
6.5	考察	62
6.5.1	Li 量制御による電子相制御	62
6.5.2	1T-VS ₂ の圧力誘起 CDW-CDW 転移	63
6.6	本章のまとめ	65
第 7 章	総括	67
7.1	基底状態としてスピンー重項を示す他の系との比較	67
7.2	LiVS ₂ を電子相制御する過程で現れる新奇な物性	68
7.3	LiVS ₂ 系の今後の展望	70
付 録 A	スピンー重項と反強磁性磁気秩序	73
参考文献		75
A.1	論文発表	79
A.2	学会発表	79
謝辞		81

目 次

1.1	V_2O_3 のバンド幅制御.	2
1.2	正方格子と三角格子に対するイジングスピン配置.	3
1.3	代表的な幾何学的フラストレート格子.	4
1.4	スピンアイスにおける単一の正四面体でのスピン配位.	5
1.5	$Dy_2Ti_2O_7$ の磁化過程 [8].	5
1.6	$MgTi_2O_4$ の磁化率・抵抗率温度依存性と螺旋スピンー重項パターン.	7
1.7	$CuIr_2S_4$ と $MgTi_2O_4$ のパイエルス転移の概念図 [22].	8
1.8	$CuIr_2S_4$ の磁化率・抵抗率温度依存性と八量体スピンー重項パターン.	9
1.9	AlV_2O_4 の磁化率・抵抗率温度依存性と七量体スピンー重項パターン.	10
1.10	$CuIr_2S_4$ の電子相制御.	11
1.11	$CuIr_2Se_4$ の室温における圧力下での電子状態変化.	12
1.12	有機化合物 $EtMe_3P[Pd(dmit)_2]_2$ ($P2_1/m$ 相) における電子相図.	12
2.1	$LiVO_2$ の結晶構造.	14
2.2	001 入射による $LiVO_2$ の電子線回折 [9].	15
2.3	EXAFS 測定により明らかにされた $Li_{0.84}VO_2$ の V 三量体 [33].	15
2.4	$LiVO_2$ の抵抗率温度依存性 [9].	16
2.5	$LiVO_2$ の磁化率温度依存性 [9].	17
2.6	$LiVO_2$ の ^{51}V スピン格子緩和率 ($1/T_1$) の温度依存性 [34].	18
2.7	$LiVO_2$ における二つの軌道秩序パターン [10].	19
2.8	$LiVO_2$ の三量体スピンー重項のエネルギー比較.	20
2.9	$LiVO_2$ の転移に伴うエントロピー変化 [40].	20
2.10	層状 TX_2 のポリタイプ.	22
2.11	1T-TaS ₂ の CDW[41].	22
2.12	層状 TX_2 化合物の CDW[41].	23
2.13	T 型の層状 TX_2 化合物の抵抗率温度依存性.	24
2.14	$[(La_{1-x}Sr_x)S]_{1.17}VS_2$ の抵抗率温度依存性 [51].	26
2.15	$NaVS_2$ の結晶構造と磁化率温度依存性 [53].	26
2.16	$LiVS_2$ ($y = 0$) の磁化率温度依存性 [60].	28
2.17	$LiVSe_2$ の磁化率温度依存性 [62].	28
2.18	$LiVS_2$ の Li 量制御 [63].	28
3.1	本研究における物質合成のフローチャート.	29

3.2	CVT 法で合成した 1T-VS ₂ 大型単結晶.	31
3.3	室温における XRD パターン.	32
3.4	S-Se 置換に伴う a 軸長, c 軸長及び体積変化.	32
4.1	LiVS ₂ の磁化率温度依存性.	34
4.2	LiVS ₂ の ⁵¹ V スピン-格子緩和率 ($1/T_1$).	35
4.3	LiVS ₂ の低温相における ⁵¹ V-NMR スペクトル ($f = 129.1$ MHz).	36
4.4	001 入射による LiVS ₂ の電子線回折像.	37
4.5	実空間における LiVS ₂ の面内超格子構造.	38
4.6	転移温度直上で現れるハニカム型のデフューズ.	38
4.7	EXAFS 振動スペクトルの概念図 [66].	39
4.8	LiVS ₂ の EXAFS.	41
4.9	LiVS ₂ の EXAFS : contour mapping.	41
4.10	LiVS ₂ の抵抗率温度依存性.	42
4.11	LiVS ₂ の転移に伴うエントロピー変化.	43
4.12	LiVO ₂ -LiVS ₂ の予想される電子相図.	45
5.1	磁化測定用ピストンシリンダー型圧力セル.	50
5.2	LiVS _{2-x} Se _x ($0 \leq x \leq 2.0$) の磁化率温度依存性.	50
5.3	LiVS ₂ 及び LiVSe ₂ の抵抗率温度依存性.	51
5.4	LiVS ₂ -LiVSe ₂ 系の電子相図.	52
5.5	LiVS ₂ の圧力下磁化測定.	53
5.6	LiVS ₂ の粉末 X 線回折パターンの温度依存性.	54
5.7	LiVS ₂ の格子パラメータの温度依存性.	55
6.1	キュービックアンビル型高圧発生装置.	58
6.2	1T-VS ₂ の低温 CDW 相の電子線回折.	59
6.3	1T-VS ₂ の磁化率・抵抗率温度依存性.	61
6.4	1T-VS ₂ - 1T-VSe ₂ 系の磁化率温度依存性.	62
6.5	CDW 転移温度の Se 量 x 依存性.	62
6.6	1T-VS ₂ の抵抗率温度依存性.	63
6.7	1T-VS ₂ と 1T-VSe ₂ の CDW 転移温度圧力依存性.	64
6.8	圧力によるフェルミ面形状変化の概念図.	65
7.1	LiVO ₂ -LiVS ₂ -LiVSe ₂ 系の電子相図.	68
7.2	CuIr ₂ S ₄ の圧力効果 [13].	70
A.1	三次元・二次元・一次元の各格子における反強磁性.	73
A.2	一次元鎖状化合物で発現するスピン一重項.	74

第1章 幾何学的フラストレーションを持つ系の電子相制御

1.1 緒言

モット絶縁体をスタートとして電子相関を弱めていくとやがて電子が動き出し、最終的に系は金属となる。典型的なモット絶縁体の系では、遍歴性を高めていく過程で多くの場合、常磁性絶縁体相、反強磁性絶縁体相、常磁性金属相の3相が現れ、これらの相境界では特異な物性が発現する。例えば、反強磁性量子臨界点近傍の金属相では、非フェルミ液体状態や超伝導などのエキゾチックな物性が現れる。また、モット臨界点の近傍で現れる新奇な臨界現象は、近年の物性物理の重要なトピックスとなっている。このように、典型的なモット絶縁体の系においては、局在極限から遍歴極限まで横断する過程で現れる電子相と、その近傍で現れる多彩な物性が詳しく調べられてきた。このような典型的なモット絶縁体の系に幾何学的フラストレーションの影響が加わると、反強磁性絶縁体相が不安定化し、非自明な基底状態——例えばスピナー重項やスピン液体など——が現れる。では、これらの非自明な基底状態を持つ系では、局在極限から遍歴極限まで横断する過程でどのような電子相が現れ、各電子相ではどのような物性が現れるのか。これは興味深いテーマであるが、そもそも既存物質が少なく、系として研究できる物質がほとんど存在しないため、その答えは明らかではない。

このような背景を踏まえて、本研究では基底状態としてスピナー重項を発現する系の電子相制御を目的として物質探索を行った。その結果、層状 LiVS_2 が金属-絶縁体転移に伴って三量体スピナー重項転移を示すことを発見した。さらに LiVS_2 を含めた LiVO_2 - LiVS_2 - LiVSe_2 系では、スピナー重項絶縁体相、常磁性絶縁体相、常磁性金属相という系を特徴付けるすべての電子相が現れることを明らかにした。本論文はこれらの成果をまとめたものである。

本論文の構成は以下になる。第1章「幾何学的フラストレーションを持つ系の電子相制御」では、研究の背景について説明する。スピナー重項をはじめとした非自明な基底状態が、どのような舞台において発現するのか説明する。第2章「目的と戦略」では、スピナー重項を示す系の電子相制御という本研究の目的について述べる。ターゲットとして層状 LiVO_2 を取り上げ、構造の特徴と物質群の多様性を生かした電子相制御の戦略について述べる。第3章「実験」では、本研究で扱うすべての化合物の合成法及び評価について述べる。第4章 - 第6章では、本論文で得られた成果について述べる。第4章「 LiVS_2 の金属-三量体スピナー重項絶縁体転移」では、 LiVS_2 において見出した金属-三量体スピナー重項絶縁体転移について説明し、出発物質である LiVO_2 との違いを考察する。第5章「 LiVS_2 の S-Se 置換効果と静水圧効果」では、 LiVS_2 を出発物質として、S-Se 変化や静水圧印加により電子相制御した結果を述べる。第4章、第5章の結果を元に、 LiVO_2 - LiVS_2 - LiVSe_2 という舞台で現れる電子相について議論する。第6章「 1T-VS_2 の CDW と

圧力効果」では、 LiVS_2 から Li を取り除いた VS_2 が金属化することについて述べる。また、圧力下で現れる CDW-CDW 転移についても述べる。以上の結果を踏まえて、第 7 章「総括」で本論文を通じて得られた成果を総合して討論する。

1.2 モット反強磁性絶縁体の系において現れる電子物性

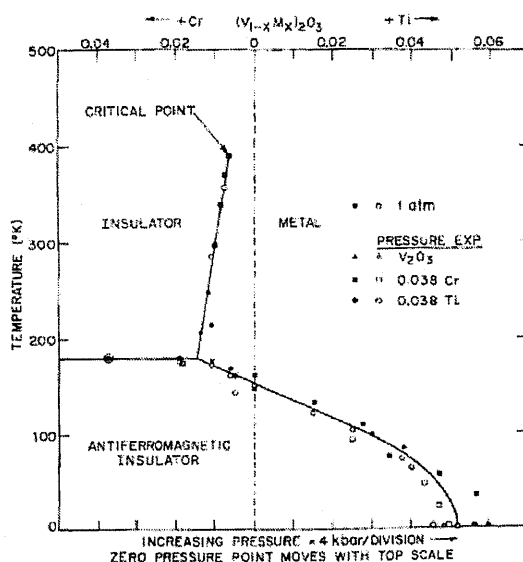


図 1.1: V_2O_5 のバンド幅制御。

反強磁性絶縁体相、常磁性絶縁体相、常磁性金属相という系を特徴づけるすべての電子相が現れている。

電子間に働くクーロン反発 U が、電子の飛び移り積分 t よりも十分大きい状況においては、バンド理論の範疇では金属であっても電子を動かすのに有限のエネルギーが必要であるため、系は絶縁体となる。このような、強い電子相関による絶縁体のことをモット絶縁体と呼ぶ。クーロン反発 U に対する電子の飛び移り積分 t の割合を高めていくと、やがて電子が動き出し系は金属化する。このようにして局在極限から遍歴極限に至る間に、多くのモット絶縁体の系では常磁性絶縁体相、反強磁性絶縁体相、常磁性金属相の三相で特徴付けられる電子相図が現れる。これらの電子相は反強磁性転移線、モット転移線という二本の相境界線によって区切られており、境界線近傍では多彩な電子物性が現れる。例えば反強磁性の消失する量子臨界点やモット転移線の終端点であるモット臨界点近傍では以下に示すような新奇な物性が発現することが知られており、現代の物性物理における主要な研究の舞台となっている。

量子臨界点近傍では、電子間の相互作用が熱的ゆらぎを凌いで支配的になるため、通常は金属で普遍的に用いることが出来ると考えられていたフェルミ液体の仮定が成立しなくなる。例えば、電気抵抗や電子比熱係数の温度依存性が通常の金属とは異なる振舞いを示すようになり、このような

状態は非フェルミ液体と呼ばれている。また、 CePd_2Si_2 などでは量子臨界点近傍で異方的な超伝導ギャップを持つエキゾチックな超伝導が発現する [1]。

モット転移点では、常磁性金属相から常磁性絶縁体相への金属-絶縁体転移が一次転移から二次転移へと切り替わり、その周辺では様々な物理量が特徴的な臨界指数によって決定される臨界現象が現れる。これまでモット転移点近傍の臨界挙動は、水の気液相転移と同じ臨界指数で記述出来るとされてきたが、擬二次元有機導体 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ では全く異なる臨界挙動が現れることが Kagawa らによって報告され、モット臨界点に関する研究が活発化している [2]。

これらの研究の舞台にアプローチする方法として、キャリアドーピングによるフィリング制御や、元素置換・静水圧などを利用したバンド幅制御などが利用される。具体的な例として、カノニカルなモット絶縁体である V_2O_3 の電子相図を図 1.1 に示す [3]。 V_2O_3 では、静水圧や Ti, Cr ドーピングによる元素置換を用いたバンド幅制御によって局在極限から遍歴極限までの電子相制御が行われており、相境界で現れる電子物性が詳しく調べられている。では、反強磁性絶縁体相が不安定化するような状況を作り出すことができた場合、どのような電子相で特徴付けられる電子相図が現れ、相境界ではどのような電子物性が現れるのだろうか。このような状況を作る一つの有力な方法は幾何学的フラストレーションを利用することである。本章の以下では幾何学的フラストレーションについて説明し、そこで現れる新奇な基底状態について説明していく。

1.3 幾何学的フラストレート格子上で生じるスピンー重項

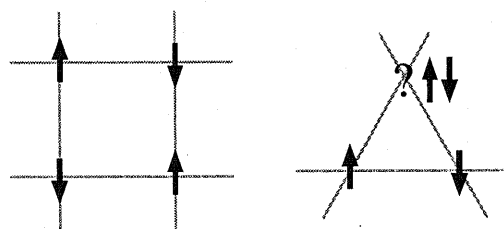


図 1.2: 正方格子と三角格子に対するイジングスピン配置。
(左): 正方格子. (右): 三角格子.

反強磁性絶縁体は電子が格子上に局在し、up スピンと down スピンが交互に整列した磁気秩序状態である。結晶格子に由来した幾何学的な要因の為に、この反強磁性秩序化が妨げられる場合がある。例えば、正方格子上に反強磁性相関を持つイジングスピンを配置すると、図 1.2 の左に示したようにスピンの秩序状態は一意に定まる。しかし、三角格子上に反強磁性相関を持つイジングスピンを配置すると、図 1.2 の右に示すように基底状態が縮退し、スピンの秩序状態が一意に定まらなくなる。結晶全体では巨視的な数の縮退となり、スピンの秩序化が妨げられる。このような現象は幾何学的フラストレーションと呼ばれ、スピン以外にも電子の持つ電荷・軌道の自由度も同様のフラストレーションを示す。このような幾何学的フラストレーションの舞台となりうる代表的な結晶格子を図 1.3 に示す。

最も単純な幾何学的フラストレート格子として、三角形が辺共有して二次元的に隙間なく配列

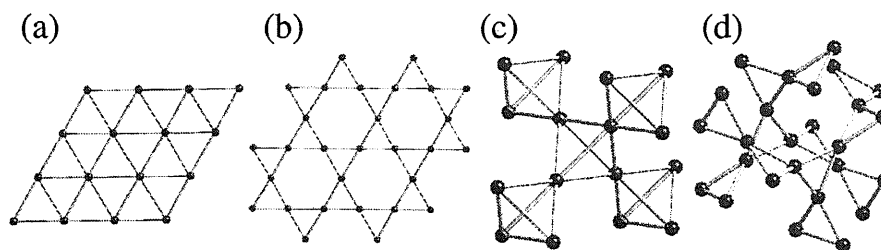


図 1.3: 代表的な幾何学的フラストレート格子.

(a) : 二次元三角格子. (b) : カゴメ格子. (c) : パイロクロア格子. (d) : ガーネット格子.

した (a) の二次元三角格子や、三角形が頂点共有して並んだ (b) のカゴメ格子が挙げられる。二次元三角格子は ordered rock salt (ORS) 型 (α - NaFeO_2 型) 結晶構造を持つ一連の化合物において多く見出されており、本研究の出発物質となる LiVO_2 はこれに属する。カゴメ格子は $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ や $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ など、マグネトプランバイト型構造を持つ一連の化合物における磁性イオンが構成していることが知られている。三次元的な幾何学的フラストレーション格子としては、四面体が頂点共有で並んだ (c) のパイロクロア格子や、三角格子が頂点共有で三次元的に配列した (d) のガーネット格子が挙げられる。パイロクロア格子の代表例はスピネル AB_2O_4 の B サイトや、パイロクロア $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ の A サイト及び B サイトである。本章の第 1.3.2 節で取り上げる AlV_2O_4 の V や MgTi_2O_4 の Ti , CuIr_2S_4 の Ir はパイロクロア格子を形成している。ガーネット格子はハイパーカゴメとも呼ばれ、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の Gd や $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の Ir サイトにおいて実現している。

これらの結晶構造に由来した幾何学的な要因のためにスピンの自由度がフラストレートしている場合には、反強磁性磁気秩序状態が抑制され、電荷や軌道あるいは格子の自由度も巻き込んで非自明な基底状態を形成する場合がある。

1.3.1 幾何学的フラストレーションの影響で現れる非従来型の基底状態

熱力学第三法則によれば、絶対零度ではすべてのエントロピーが 0 の状態になる。電子の自由度も例外ではなく、温度を下げていくとスピン・軌道・電荷の自由度は何らかの相互作用によって秩序化し、エントロピーは 0 の状態となる。しかし、幾何学的フラストレーションのある系では、強い揺らぎの効果によって秩序化が低温まで抑制されたり、通常では見られない特異な秩序化現象が生じることが知られている。

スピinflastroレーション系では、大抵はスピンが軌道や電荷、格子などの自由度と結合することによってフラストレーションを解消する。例えば、スピン $S = 3/2$ を持つ ZnCr_2O_4 はスピンヤンテラー効果を示し、格子を歪ませることによって磁気秩序化を示す [4]。本研究のスタート物質である LiVO_2 は、軌道秩序を駆動力としたスピン-重項転移を示す。しかし、これらの自由度と結合することなく最低温までスピinflastroレーションを保った状態が実現できれば、熱力学第三法則の破れた物質を創りだすことが出来る。このような最近の試みとして、Okamoto らは $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ が最低温までスピンの秩序化を示さず、スピン液体状態が実現していることを発見した [5]。 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ では、 Ir がハイパーカゴメ格子を形成している。 Ir は量子性の強い $S = 1/2$ の局在

スピンを持ち、スピン間には強い反強磁性相互作用が働いている。強いスピンプラストレーションの為に秩序化が妨げられ、最低温までスピンは秩序化しないことが比熱測定によって明らかになっている。

A サイトに希土類元素を用いたパイクロア酸化物 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ や $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ などでは、近年スピナイスと呼ばれる現象が確認され注目を集めている [6][7]。A サイトの希土類元素は局在スピンを持っており、図 1.4(左) に示したように各四面体の 4 つのスピンのうち 2 つが内向き 2 つが外向きという 2-in 2-out のスピン配置をとる。どの 2 つが内向きとなり、どの 2 つが外向きになるかという $4C_2 = 6$ 通りの自由度が幾何学的にフラストレートしており、これが結晶全体では巨視的な数の縮退を持っている。面白いことに、氷 (H_2O) においても似たような状況が見られる。氷では O はダイヤモンドと類似の格子を形成している。図 1.4(右) に示したように、 H_2O を形成する O-H の向きは、前述のスピン配置の自由度と同じ $4C_2 = 6$ 通り存在する。前述のスピン配置と氷における H 配位の状況とのアナロジーが、スピナイスというネーミングの由来である。

$\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ や $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ では、極低温まで長距離秩序化が抑制されスピナイス状態が維持されている。 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ では、図 1.5 に示すように低温で [111] 方向に磁場を印加することでスピンのフラストレーションが解消され、2-in 2-out の状態から、スピンの一つを反転させた 3-in 1-out への液体-気体型の一次相転移が現れることが Matsuhira らによって見出され注目を集めている [8]。

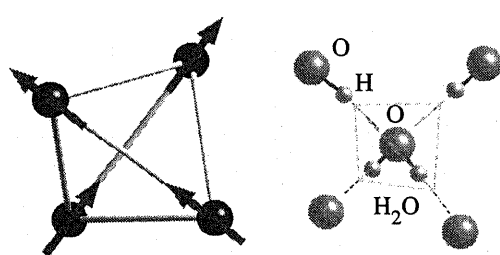


図 1.4: スピナイスにおける単一の正四面体でのスピン配位。

(左): スピナイスにおける局所的磁気構造。

(右): 氷の局所的構造。

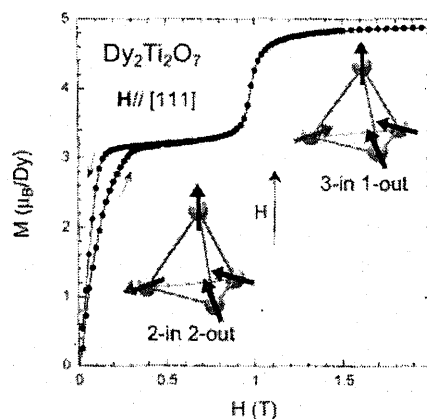


図 1.5: $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の磁化過程 [8]。

1.3.2 幾何学的フラストレート格子上で生じるスピナー重項

以上で述べてきたスピナイスやスピン液体は、幾何学的フラストレーション系の数少ない化合物においてのみ発現する珍しい基底状態である。それに対してスピナー重項は、分子の世界では有り触れた馴染み深い基底状態である。しかし、無機化合物の世界では実はスピナー重項を示す物質はあまり存在しない。これは以下のような理由による。

局在スピン間に働く反強磁性的な相互作用は、原子間の電荷移動 (軌道混成) を摂動として生じる。2 原子間の相互作用のみを考えた場合には、スピン分極するよりも強く軌道混成しスピナー重

項を形成する方がエネルギー的に有利になる。そのため、例えば水素原子はスピナー重項で結合し水素分子を形成する。しかし、磁氣的に相互作用する近接原子の数が多くなると状況が異なってくる。このような場合には、任意の2原子間でスピナー重項を形成するよりも、スピン分極して近接原子すべてと相互作用し、反強磁性磁気秩序状態を形成するほうが結晶全体ではトータルのエネルギーを稼ぐことができる。その為、隣接元素の数が多い無機化合物ではスピナー重項は一般に反強磁性よりも不安定になり、隣接元素数が少ない一次元鎖状化合物においてしばしば現れる程度である。低次元でスピナー重項が安定化する様子は比較的簡単なエネルギー計算から導くことができ、本論文の Appendix に収録してある¹。

このような背景から、二次元・三次元的な結晶構造を持つ無機化合物では、近接する磁気元素数が多いために反強磁性が安定化してしまい、スピナー重項は実現し得ないように思われる。ところが、幾何学的フラストレート格子を持つ幾つかの化合物では、結晶構造の次元性が高く近接原子数が多いにも関わらずスピナー重項が基底状態として現れる。幾何学的フラストレート格子を持ち、スピナー重項転移を示す4つの化合物とその詳細を表 1.3.2 に纏める。結晶構造の横に () で示した数字は最近接磁性元素数を表しており、これらの化合物における値は一次元鎖状構造を持つスピナー重項化合物の値と比較すると明らかに大きく、反強磁性秩序状態が安定化しそうに思える。これらの化合物では、幾何学的フラストレーションの影響によって反強磁性磁気秩序が抑制され、短距離的性格を持つ量子効果が浮上し、背景にある格子や電荷の自由度も巻き込むことによってスピナー重項が基底状態として現れているものと考えられる。これらの化合物に共通する特徴の一つは、結晶構造の二次元性・三次元性のために非常に複雑なスピナー重項パターンを形成する点である。以下では MgTi_2O_4 、 CuIr_2S_4 及び AlV_2O_4 の3つのスピネル化合物で現れるスピナー重項についてレビューしていく。本研究で出発物質として取り上げる LiVO_2 の三量体スピナー重項については第2章「目的と戦略」で詳しく取り上げるため、そちらを参照されたい。

表 1.1: 幾何学的フラストレート格子を持ち、スピナー重項基底状態を形成する化合物とその物性。結晶構造の横に示した値は最近接磁性原子の数を示す。

compound	d^m	crystal structure	properties	reference
LiVO_2	2	2D-triangular (6)	Insulator, $T_{SS} = 500$ K (trimer)	[9][10]
MgTi_2O_4	1	spinel (4)	$T_{M-I} = T_{SS} = 260$ K (helical)	[11][12]
CuIr_2S_4	5.5 (LS)	spinel (4)	$T_{M-I} = T_{SS} = 230$ K (octamer)	[13][14]
AlV_2O_4	2.5	spinel (4)	Insulator, $T_{SS} = 700$ K (heptamer)	[15][16][17]

T_{M-I} ; Metal-Insulator transition temperature

T_{SS} ; spin singlet transition temperature

スピネル化合物におけるスピナー重項

強い幾何学的フラストレーションを持つパイロクロア格子上で d^1 電子状態が実現できれば $S = 1/2$ の量子スピン系が実現し、Anderson が理論的に予言した RVB (Resonance Valence bond) 状

¹この計算は格子の歪みやスピンの量子揺らぎなどの影響は考慮しておらず、厳密なエネルギー計算結果を与えるものではない。

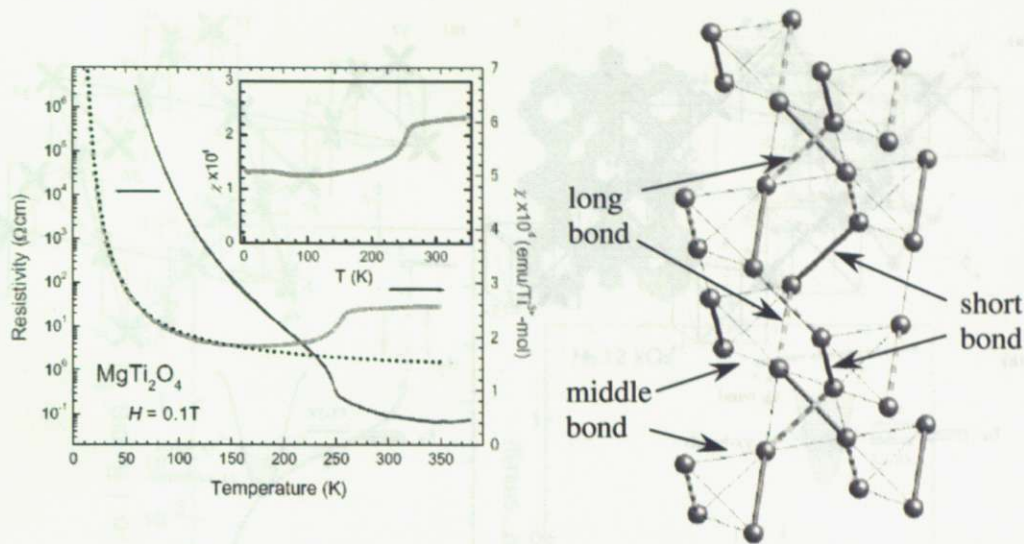


図 1.6: MgTi_2O_4 の磁化率・抵抗率温度依存性と螺旋スピナー重項パターン.
 (左): 磁化率・抵抗率温度依存性 [11]. (右): 螺旋スピナー重項パターン [20].
 右の図の太い実線は短い Ti-Ti ボンドを示し、点線は長い Ti-Ti ボンドを示す。

態を始めとしたエキゾチックな量子物性が発現する可能性がある [18]。このような期待から d^1 電子状態を持つスピネル化合物は興味深い研究の舞台とされてきた。 MgTi_2O_4 は候補物質の一つで、1962 年に Lecerf によってその存在が報告されていた [19] が、純良な結晶の合成が難しく、信頼性のある物性の報告は長年なされてこなかった。Isobe らは 2002 年に純良な多結晶の合成に成功し、図 1.6(左) に示すように、金属-絶縁体転移と共にスピナー重項転移を示すことを見出した [11]。転移に伴い結晶構造は Cubic から Tetragonal へと変化する。低温スピナー重項絶縁体相では図 1.6(右) に示すように Ti-Ti 間のボンドの長さは long, middle, short で示した 3 種類に変化し、スピナー重項は実線で示した短いボンド上で形成される。長い Ti-Ti ボンドと短い Ti-Ti ボンドが螺旋状に c 軸方向に交互に伸びていく様子に因んで、 MgTi_2O_4 のスピナー重項パターンは螺旋スピナー重項パターンと呼ばれている [12]。

MgTi_2O_4 の螺旋スピナー重項の起源に関する理論研究は盛んに行われている。 MgTi_2O_4 を強相関化合物として捉えるか、弱相関化合物として捉えるかで二通りの解釈がなされており、どちらが正しいかは決着していない。Di Matteo らは強相関領域からのアプローチを行った。幾つかの現実的な軌道配置に対するモデルを立て、それぞれに対するエネルギー計算を行った。その結果、スピン自由度と格子歪みの結合による磁歪の効果を取り入れた場合、螺旋スピナー重項パターンが最安定な基底状態となることを明らかにした [21]。これに対し、Khomskii と Mizokawa は MgTi_2O_4 の高温相が金属であることに着目して弱相関領域からのアプローチを行っている [22]。これは、三次元的な結晶構造を持つスピネル化合物において一次元電子系特有の物性であるパイエルズ転移が起きるというものである。その絡繰りは d 軌道の秩序化にある。 MgTi_2O_4 は TiO_6 八面体が稜共有で連結した一次元鎖を構成要素として持っており、 t_{2g} 軌道を構成する xy , yz , zx 軌道が一次元鎖方向に秩序化すると一次元系とみなせるようになる。一次元鎖状に秩序化した xz , yz 軌道

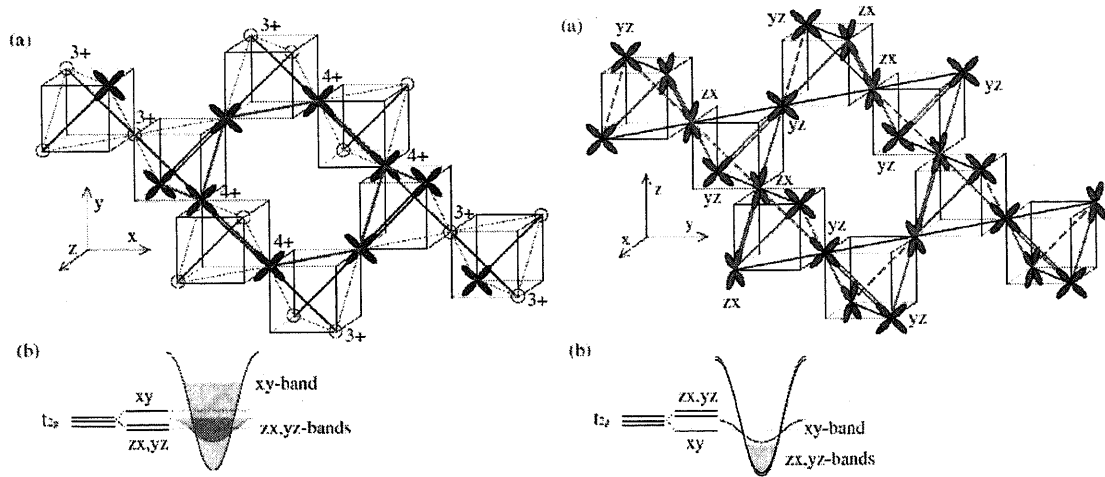


図 1.7: CuIr_2S_4 と MgTi_2O_4 のパイエルス転移の概念図 [22].

(左) CuIr_2S_4 (右) MgTi_2O_4

の電子密度はそれぞれ $1/2$ となっており、ここでパイエルス不安定性が生じて図 1.7(右) に示した「占有-占有-非占有-非占有…」の 4 倍周期構造を形成して非磁性絶縁体化する。占有軌道間ではスピナー重項を形成しており、格子歪みと結合してボンド長も短くなる。このボンド長の変化は実験的に確かめられたものとコンシステントである。

Khomsii と Mizokawa は、これと同じシナリオを CuIr_2S_4 にも適用している。 CuIr_2S_4 は 1994 年に Furubayashi らによって発見された物質で、図 1.8 のように金属-スピナー重項絶縁体転移を示す [13]。低温相のスピナー重項パターンは長い間不明であったが、Radaelli らは放射光を用いた高分解能 X 線回折、電子線回折及び中性子回折という 3 種の回折実験を行い、スピナー重項パターンが図 1.8(右上) に示した八量体パターンであることを 2002 年に報告した [14]。 CuIr_2S_4 においても、転移に伴って結晶構造は Cubic から Tetragonal へと変化する。高温相が金属であることに基いて、Khomsii と Mizokawa によるパイエルス転移のシナリオを当てはめると [22]、図 1.7(左) のようになる。一次元鎖状に秩序化した xy 軌道の電子密度は $3/2$ となり、ここでパイエルス不安定性が生じることによって「 Ir^{3+} - Ir^{3+} - Ir^{4+} - Ir^{4+} …」の 4 倍周期構造を形成して非磁性絶縁体化する。

AlV_2O_4 の詳細な物性測定は、2001 年に Matsuno らによって初めて行われた [15][16]。磁化率・抵抗率温度依存性を図 1.9(左) に示す。高温相、低温相は共にキュリーワイス常磁性絶縁体となり、約 700 K で磁化率の急激な低下を伴う構造相転移を示す。V が 2.5 価という半整数価数を持つことを念頭に、Matsuno らはこの相転移の起源を V の電荷秩序転移と結論付けた。ただし、このシナリオからは構造相転移に伴う長周期構造の発生や転移に伴う磁化率の減少が説明出来ないという問題点があった。

Horibe らはこの問題点に立脚して低温相の詳細な構造解析を行い、図 1.9(右) に示すような七量体スピナー重項が生じていることを明らかにした [17]。 AlV_2O_4 は V が平均価数 2.5+ を持っているために 8 サイトあたり $2.5 \times 8 = 20$ 個の電子を持っている。図 1.9(右) の (b) に示したよう

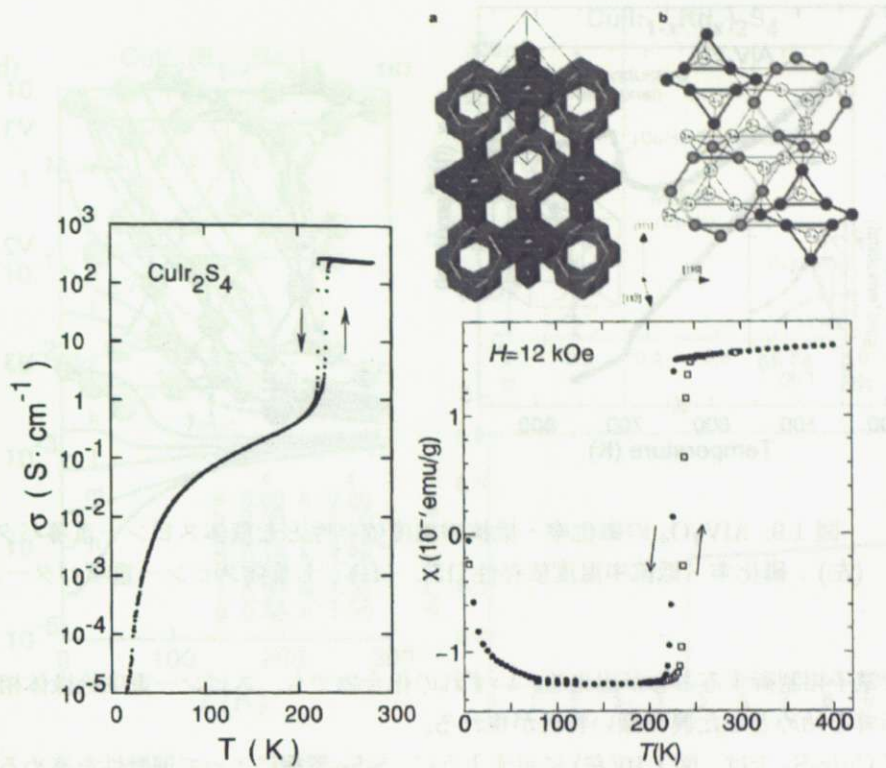


図 1.8: CuIr_2S_4 の磁化率・抵抗率温度依存性と八量体スピンー重項パターン.

(左): 抵抗率温度依存性 [13]. (右下): 磁化率温度依存性 [13].

(右上): 八量体スピンー重項パターン [14].

に、V2, V3 の 7 個の原子が 18 個の電子を共有してスピンー重項七量体を形成する。V1 は $20 - 18 = 2$ 個の電子を持ち、スピン $S = 1$ を持つ。低温相では V1 のスピン $S = 1$ に相当するキュリーワイス常磁性が現れており、Horibe らによる七量体モデルの正しさを裏付けている。しかし、何故七量体という特徴的な形で幾何学的フラストレーションが解消されるのか、そのメカニズムは今日まで分かっていない。

1.4 スピンー重項絶縁体相の電子相制御

ここまでで見てきたように、典型的なモット絶縁体の系における電子相図は様々な化合物において詳しく調べられており、相境界では多彩な物性や機能が発現する。では、このような系に幾何学的フラストレーションの影響が加わった場合、電子相図はどのように変化し、相境界近傍ではどのような物性や機能が現れるのだろうか。このような電子相制御が可能な系はそもそも数が少ない。本研究のテーマであるスピンー重項を示す系に着目してみると、 CuIr_2S_4 では S-Se 置換や Ir-Rh 置換によってスピンー重項絶縁体相を抑制して系を金属化することが出来る。有機化合物に目を向けると、二次元三角格子系 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ ($P2_1/m$ 相) は圧力によって局在極限から遍歴極

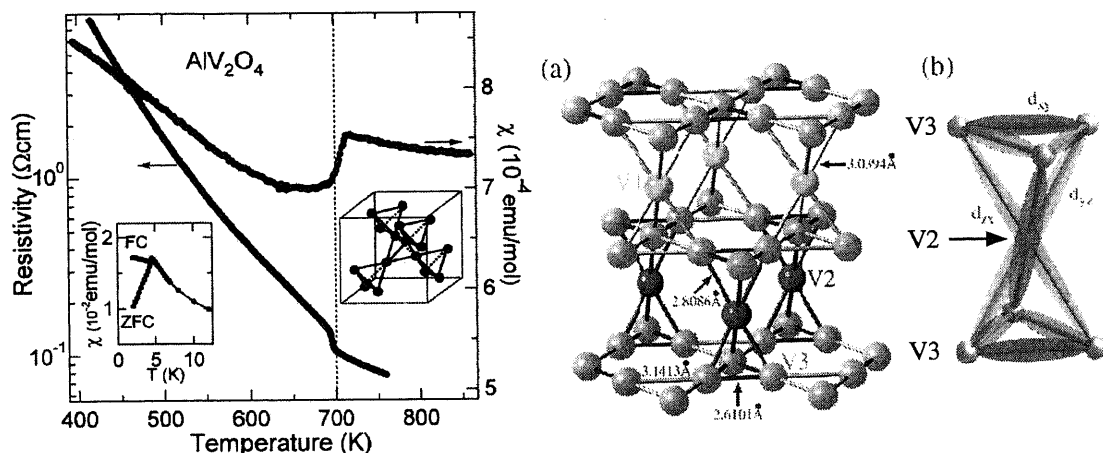


図 1.9: AlV_2O_4 の磁化率・抵抗率温度依存性と七量体スピナー重項パターン。
(左): 磁化率・抵抗率温度依存性 [15]. (右): 七量体スピナー重項パターン [17].

限まで電子相制御することが出来る。いずれの化合物でも、スピナー重項絶縁体相近傍の金属相では超伝導を始めとした興味深い物性が現れる。

まず CuIr_2S_4 では、図 1.10(左) に示すように、S-Se 置換によって遍歴性を高めるとスピナー重項絶縁体相が抑制され、 CuIr_2Se_4 では全温度領域で金属となる [23]。この CuIr_2Se_4 に対して圧力を印加すると系は絶縁体化する [24]。多くの場合、圧力をかけると電子の重なり積分が大きくなるために絶縁体から金属になるが、 CuIr_2Se_4 はそれとは逆の振舞いを示すことから注目を集めている。近年 DAC を用いた高圧下赤外-遠赤外反射分光実験が行われ、この物質の絶縁体化は Ir の 5d 電子軌道間の混じりの増加によって引き起こされることが明らかになった。図 1.11 に示すように、約 2.0 eV 程度に表れている Ir 5d (t_{2g}) - Se 4p 混成軌道に由来したピークの強度が加圧によって変化する。これは、圧力によってイオン間の距離が接近すると軌道混成が増大し、 CuIr_2S_4 と同じような二量体化が生じるためと考えられている [25]。また、図 1.10(右上) に示すように、9 族の Ir を同じ 9 族の Rh で置換することでも系は金属化する [26]。完全に Rh 置換した CuRh_2S_4 は図 1.10(右下) に示すように $T_c \sim 4.7$ K の超伝導を示すことが知られている [27]。さらにこの CuRh_2S_4 に圧力を印加することでも系は絶縁体化し、超伝導-絶縁体転移が生じる [28]。

有機化合物 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は、図 1.12(左上) に示した $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子の二量体 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^-$ が二次元三角格子上に配列した結晶構造を持つ [29]。各 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^-$ サイト毎に一つの不対電子を持っており、これが強く電子間反発することによって常圧ではモット絶縁体となっている。二量体 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^-$ 間には強い反強磁性相互作用が働き、幾何学的フラストレーションの舞台となっている。約 25 K で図 1.12(左下) に示すように二量体 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2^-$ 間でスピナー重項を形成して非磁性化する²。有機の化合物の特長の一つは、格子の柔らかさに由来して圧力による電子相制御がしやすい点である。 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ では静水圧印加によってスピナー重項相を制御し、系を金属化することが出来る。基底状態としてスピナー重項を持ち、局在極限から遍歴極限まで電子

² 図 1.12 では、スピナー重項絶縁体相を Valence Bond Solid と表記している。これは「スピナー重項で結合した二量体間でスピナー重項を形成する」というややこしさを避けるための配慮である。

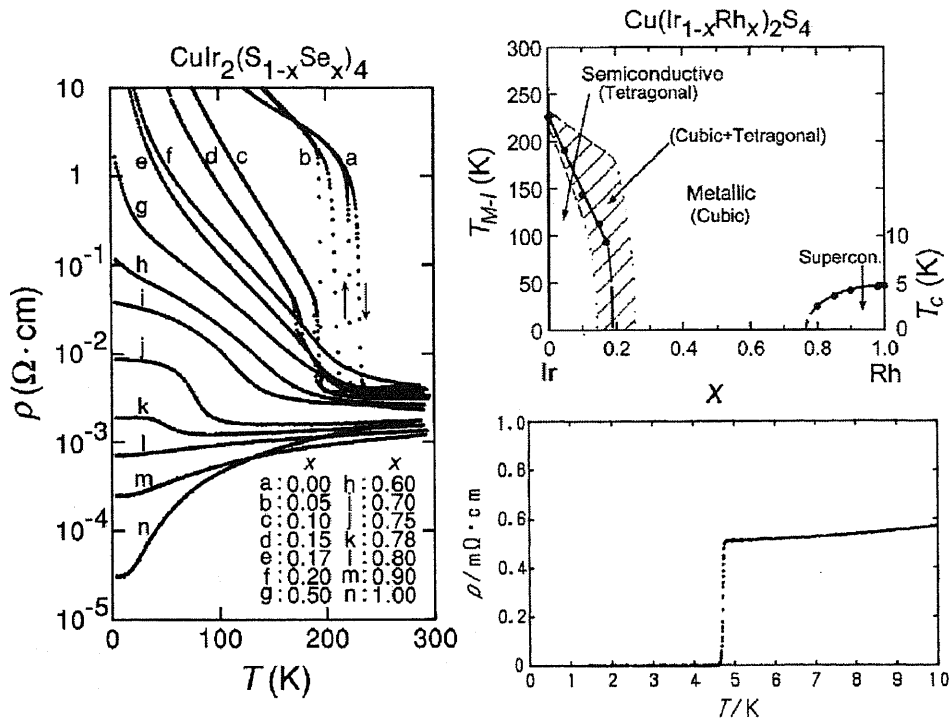


図 1.10: CuIr_2S_4 の電子相制御。

(左) : S-Se 置換による金属化 [23]. (右上) : CuIr_2S_4 の Ir-Rh 置換相図 [26].

(右下) : CuRh_2S_4 の超伝導 ($T_c \sim 4.7$ K) [27].

相制御出来るのは、無機・有機を含めて現時点で $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ のみである³。近年、静水圧下での電子相図の全貌が明らかになり注目を集めている [30]。スピン-重項絶縁体-金属相境界近傍では図 1.12(右) に示すように、 $T_c \sim 5$ K のバルクの超伝導が現れる。

このように、既存の二例においてはスピン-重項を融解することで超伝導をはじめとした興味深い物性が発現する。スピン-重項基底状態が超伝導などどのように関わっているかは明らかではないが、例えば実空間でのスピン-重項が融解して逆空間での超伝導が発現しているようにも思われ興味深い。しかし、他の系においては、(1) 元素置換や静水圧印加によって電子相制御していくと、どのような電子相で特徴付けられる電子相図が現れどのように抑制されていくのか (2) 電子相制御する過程でどのような特異な物性が現れるか、などの答えは自明ではない。局在極限から遍歴極限までを横断可能な新たな候補物質の開発を通して答えを明らかにしていくことが必要である。

³ CuIr_2S_4 は高温相が金属となっており、局在極限からの電子相制御ではない。

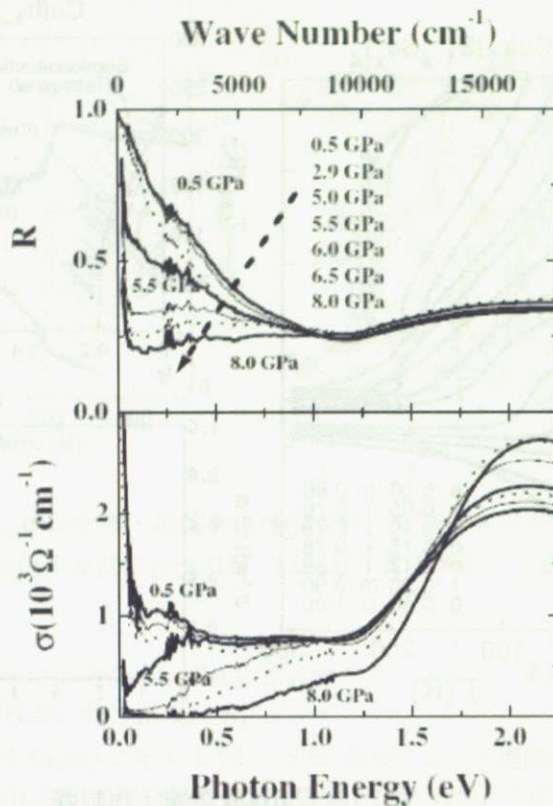


図 1.11: CuIr_2Se_4 の室温における圧力下での電子状態変化.

(上): 反射率スペクトルの圧力依存性. (下): 光学伝導度スペクトルの圧力依存性 [25].

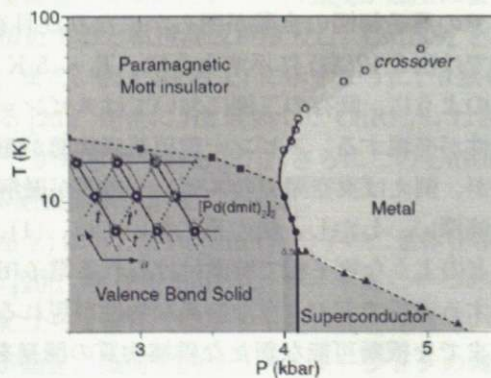
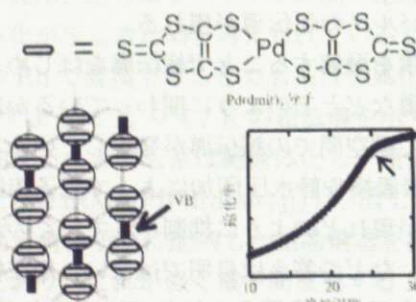


図 1.12: 有機化合物 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ ($P2_1/m$ 相) における電子相図.

(左上): $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 分子 [29].

(左下): スピン重項パターンとスピン重項形成に伴う磁化率の減少 [29].

(右): $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の静水圧による電子相制御 [30].

第2章 目的と戦略

2.1 研究の動機

第一章で見てきたように従来のモット絶縁体の系では、常磁性絶縁体相、反強磁性絶縁体相、常磁性金属相の三相で特徴付けられる電子相図が現れる。様々な系においてこれら三相の関係は詳しく調べられており、相境界近傍で現れる多彩な強相関物性や機能が精力的に研究されている。ここに幾何学的フラストレーションの影響が加わると、反強磁性相が不安定化し、スピン液体やスピンー重項等のエキゾチックな基底状態が出現する。では、幾何学的フラストレーションがある系では、局在極限から遍歴極限に至る過程でどのような電子相が現れどのように制御されていくのか。また、これらの電子相ではどのような物性が現れるのか。その答えはほとんど明らかにされていない。その最大の原因は、既知物質の少なさから、電子相制御により局在極限から遍歴極限までを横断することができる系がほとんど無いためである。本研究ではこのような問題意識に対して、物質開発を通じて答えを明らかにしていく。

本研究では磁気的基底状態としてスピンー重項に着目した。 CuIr_2S_4 や $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ では、スピンー重項を融解することで超伝導が現れる。また、スピンー重項が融けた金属相では、量体化に向けた格子異常などが現れることが期待できる。このような電子相の詳細を明らかにしていくには、各種測定に有利な常圧下で電子相制御出来る系の開発が望ましい。そこで、本研究では元素置換による電子相制御が得意な無機化合物を対象として扱っていく。

具体的な研究対象として、本研究では層状 LiVO_2 を取り上げる。 LiVO_2 は全温度領域で絶縁体となり、幾何学的フラストレーションのために約 500 K で三量体スピンー重項を形成することが知られている。本研究では LiVO_2 を出発物質として、これに遍歴性を高めることにより電子相制御を行う。スピンー重項絶縁体相を抑制する過程で、どのような電子相で特徴づけられる電子相図が現れ、相境界近傍でどのような特徴が現れるかを明らかにする。

本章の構成は以下になる。2.2「 LiVO_2 の三量体スピンー重項」では、出発物質となる LiVO_2 について説明する。三量体スピンー重項をはじめとした物性の詳細について説明し、これまでに発表されてきた理論を元にスピンー重項転移の起源について説明する。2.3「二次元三角格子カルコゲナイドの特徴と物性」では、研究の舞台となる二次元三角格子系カルコゲナイドの特徴を説明し、この系ではどのようにして電子相制御することが可能か、また、それによってどのような電子物性が現れるかを説明する。これを踏まえて、2.4「本研究の目的と電子相制御の戦略」では、本研究の目的である LiVO_2 の電子相制御について説明し、その具体的な戦略を述べる。

2.2 LiVO_2 の三量体スピンー重項

2.2.1 LiVO_2 の常磁性絶縁体-三量体スピンー重項絶縁体転移

LiVO_2 は 1954 年に Rudorff と Becker によって発見された物質で、Ordered Rock Salt(ORS) 型構造を持つ [31]。500 K 以上の高温相における結晶構造を図 2.1 に示す。ORS 型構造は単一のイオンからなる層が c 軸方向に交互に積み重なった結晶構造で、層内で V イオンは 2 次元三角格子を形成している。高温相では図に示すように c 軸方向に 3 倍の周期を持ち、500 K 以下の低温相では図 2.2 や図 2.3 に示したように、電子線回折 [9][32] や EXAFS(広範囲 X 線吸収微細構造)[33] 測定によって、面内に V 三量体が現れ、 c 軸方向の周期性が消失することが明らかにされた¹。100 K 以上の結晶構造は転移前後とも $R\bar{3}m$ となるが、低温相では a 軸長が縮んで c 軸長は伸び、体積は約 2 % 減少する。

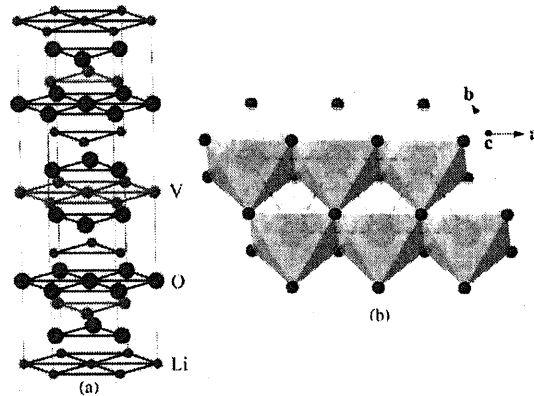


図 2.1: LiVO_2 の結晶構造.

この化合物の物性は物質発見の頃から盛んに調べられてきたが、単結晶の合成が難しく、加えて Li 欠損が入りやすいために、初期の論文には Li が欠損した多結晶体の物性データが多く見受けられる。近年 Li 欠損のない大型単結晶の合成法が確立し、信頼性の高い物性データが報告されてきている。以下ではこれらの報告を元に物性の詳細をレビューしていく。

LiVO_2 の抵抗率の温度依存性を図 2.4 に示す。 LiVO_2 は全温度領域で半導体的な電気伝導を示す [9]。抵抗率には $\rho_c/\rho_{ab} \sim 100$ 近い大きな異方性があり、500 K での構造相転移に伴い面内・面間の抵抗率は共にほぼ一桁増大する。転移温度以上の面内の電気抵抗率を、熱活性型のアレニウスプロット

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

でやや強引にフィットすると、図 2.4(b) に示すように、絶縁体のエネルギーギャップは転移温度以上では 0.18 eV、低温相のエネルギーギャップは約 0.14 eV と見積もられる。十分低温における面

¹Imai らによって行われた EXAFS 測定で用いられたサンプルは、Li に欠損のある $\text{Li}_{0.84}\text{VO}_2$ であることが ICP 測定の結果から明らかになっている。また、Imai らはこのサンプルを用いた X 線写真法の結果を基に、 $\text{Li}_{0.84}\text{VO}_2$ が低温相で c 軸方向に 6 層周期を持つことを報告しているが、Niitaka らによって Li 欠損のない単結晶は c 軸方向に長周期を持たないことが明らかにされた [40]。

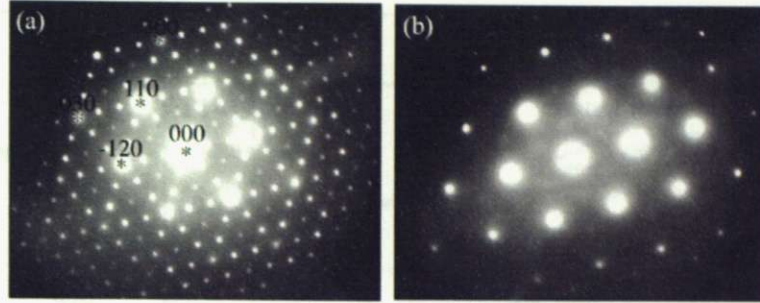


図 2.2: 001 入射による LiVO_2 の電子線回折 [9].
(左): 転移温度直下. (右): 転移温度直上.

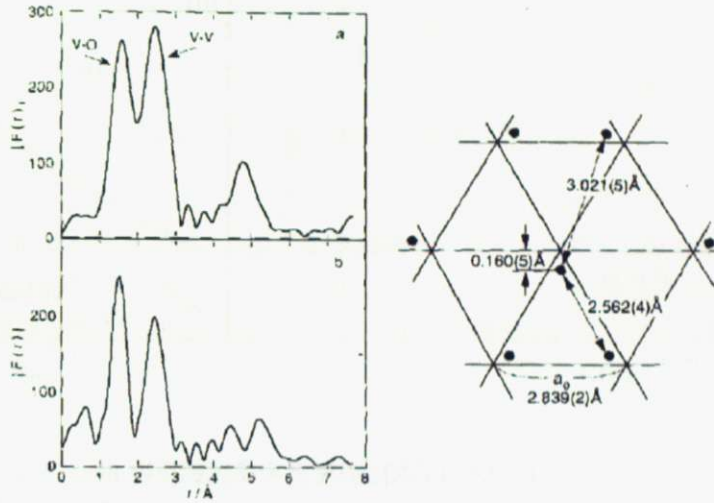


図 2.3: EXAFS 測定により明らかにされた $\text{Li}_{0.84}\text{VO}_2$ の V 三量体 [33].
(左): EXAFS スペクトルのフーリエ変換図. (a) 室温. (b) 573 K.
(右): EXAFS 解析により得られた V イオン配置.

内の電気抵抗率は、図 2.4(d) に示すように、単純な熱活性型というよりもむしろモット $T^{-1/3}$ 則

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\left(\frac{E_g}{k_B T}\right)^{\frac{1}{n+1}}\right) \quad (n=2) \quad (2.2)$$

によく従い、低温相は二次元の Variable range hopping (VRH) 伝導的な温度依存性を示す。

磁化率温度依存性は図 2.5 のようになり、500 K 以上の高温相の磁化率温度依存性はキュリー・ワイス常磁性的で、スピン $S=1$ に相当する有効磁気モーメントが現れている。このことは、 LiVO_2 の高温相ではキャリアが局在し、 V^{3+}, d^2 の電子状態を持っていることを示している。これらの抵抗率・磁化率温度依存性のために、 LiVO_2 の高温相は本質的に絶縁体であると考えられる。ワイス温度は 1800 K 程度と見積もられ、強い反強磁性的な磁気的相互作用が存在していることを示唆している。約 500 K で磁化率は急激に減少し、これ以下の温度域ではキュリー成分はほとんど存在せず有効磁気モーメントがほとんどゼロとなることから、500 K での転移はキュリー・ワイス常磁

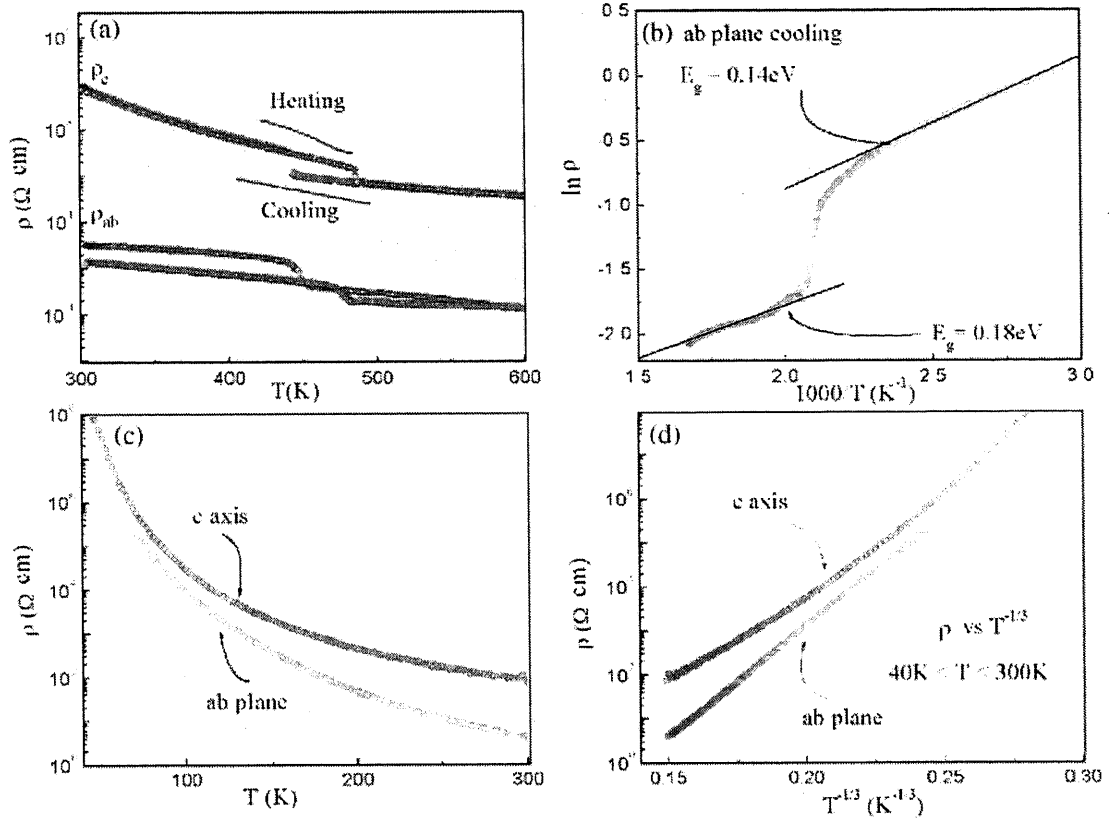


図 2.4: LiVO_2 の抵抗率温度依存性 [9].

- (a): 転移温度付近の抵抗率温度依存性. (b): 転移温度付近の抵抗率のアレニウスフィット.
(c): 低温相の抵抗率温度依存性. (d): 低温相の抵抗率のモット $T^{1/3}$ 則によるフィッティング.

性絶縁体-非磁性絶縁体転移と考えられる。

この非磁性基底状態の詳細を明らかにするため、Onoda らと Kikuchi らのグループが同時期に ^{51}V -NMR 測定を行い、スピン-格子緩和率 $1/T_1$ 測定から、磁氣的基底状態がスピン一重項であることを明らかにした [34][35]。90° パルスによってスピン三重項状態に励起されたスピンがスピン一重項状態へと緩和する際、スピン三重項状態とスピン一重項基底状態の間のエネルギーギャップ (スピンギャップ) 相当のエネルギーを格子に放出する。この緩和時間がアレニウス型の温度依存性を示すことから、核磁気緩和時間 (T_1) を測定することで、以下の式からスピンギャップの大きさを見積もることが出来る。

$$\frac{1}{T_1} \propto \exp\left(\frac{-\Delta(T)}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

図 2.6 に示したように、 LiVO_2 の低温相の ^{51}V スピン格子緩和率 ($1/T_1$) の温度依存性は指数関数型の温度依存性を見せており、約 1600 K のスピンギャップを持つスピン一重項状態が形成されていることがわかる。

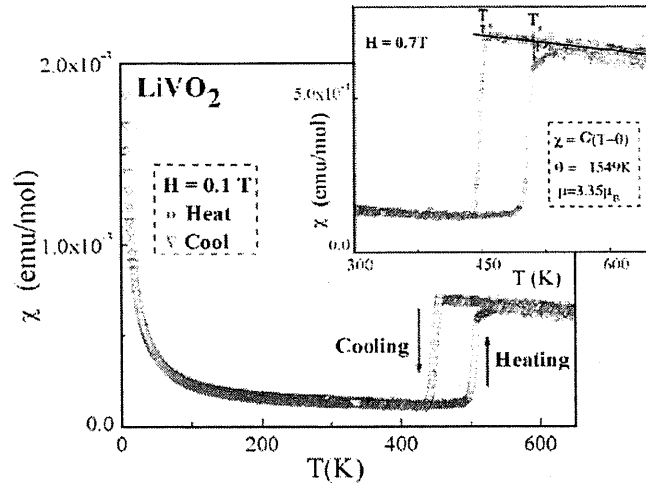


図 2.5: LiVO_2 の磁化率温度依存性 [9].

この V 三量体の形成を伴うスピン-重項転移機構は、研究の当初から理論的にも注目され、今日に至るまで盛んに研究がなされてきた [36]-[38], [10]。以下では、Goodenough によって提案された CDW (電荷密度波) モデル [36][37] と、Pen らによって提案されたスピン・軌道秩序モデル [10] を取り上げ、その特徴と問題点について議論する。

2.2.2 三量体スピン-重項転移の発現機構

CDW モデルとスピン・軌道秩序モデル

LiVO_2 の相転移の起源に関する理論的研究は、1963 年に発表された Goodenough のモデルを端緒とする [36]。Goodenough は LiVO_2 の転移温度における磁化率の急激な減少・抵抗率の増大・面内超構造の出現などのデータを元に、転移温度以下で面内に V 三量体が現れることを予想した²。低温相では、三量体内の V 原子同士は軌道が十分に重なりあうために、共有結合的なクラスターを形成する。このとき三量体内部には 6 個の電子が捕獲され、これらがスピン-重項を形成するために、低温相は非磁性を示す。一方、三量体間では結合が切れるために伝導は巨視的には現れず、系は絶縁体になる。Goodenough のモデルでは、相転移の駆動力を格子の不安定性に由来した CDW (電荷密度波) と考えており、従って高温相を本質的に金属と考えている [37]。

Goodenough のモデルは低温相の実験事実をうまく説明している一方で、高温相に関しては半導体的伝導性やキュリーワイス常磁性的な磁化率温度依存性など、絶縁体を示唆する幾つかの実験事実と矛盾している。Pen らは LiVO_2 が全温度領域でモット絶縁体であると考え、1997 年に V の軌道秩序を駆動力とした V 三量体化のシナリオを提案した。反強磁性的な相互作用を持つ電子を二次元三角格子に配置すると、磁氣的フラストレーションのために通常の反強磁性磁気秩序を基

²当時、構造パラメータの変化や超格子構造の出現については明らかになっていたが、三量体形成の直接的証拠はなかった。後に Bongers[32] や K. Imai[33] によって三量体が現れていることが示された

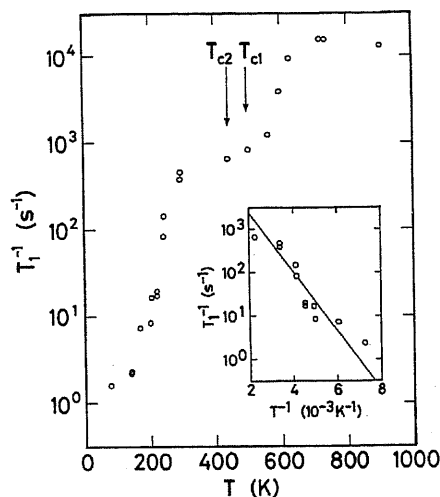


図 2.6: LiVO_2 の ^{51}V スピン格子緩和率 ($1/T_1$) の温度依存性 [34].

底状態とすることが出来なくなる。ここで、3重縮退した t_{2g} 軌道に2個の電子を持ち軌道自由度が存在する場合には、軌道の秩序化を伴うスピナー重項転移によってフラストレーションを解消することが出来る。Pen らは軌道秩序の現実的なモデルである図 2.7(a),(b) の二通りに対して、反強磁性状態の平均場エネルギー計算を行い、(b) の三量体モデルがエネルギー的に最も安定であることを示した [10]。

Pen らはまた、V 三量体形成に伴うスピナー重項の安定化についても言及している。三量体内部では、各 V-V 間で一重項対を形成している。このとき、V 三量体中には図 2.8 の (b) に示すように Hund 則を満たさない V が必ず存在する。Hund 則を満たすためには、例えば (a) に示すように、一部の結合を解き、free spin ($S_{tot} = 1$) を生じる必要がある。Pen らは V-V 間の $d-d$ 混成 t をパラメータとしたエネルギー計算を行い、 $d-d$ 混成が大きい場合にはサイト間の反強磁性交換相互作用が強くなり、図 2.8(b) の三量体パターンが (a) のパターンよりも安定化されることを示した³。実際の物質では、K. Imai らによって EXAFS 測定から明らかにされたように、転移に伴い三量体内部の V-V 間距離は 10 % 程度短くなっている [33]。これは三量体内部の $d-d$ 混成を強めることによって、スピナー重項三量体状態のエネルギーを安定化させているためと考えられる。

Pen のスピン・軌道秩序モデルの問題点

実際の化合物において高温相の挙動が絶縁体的であることから、現在では Pen らの提案したスピン・軌道秩序モデルが正しいと考えられているが、Pen らのモデルにも問題点・疑問点が存在する。問題点として、Pen らのモデルが t_{2g} 軌道が三重縮退しているという仮定に基づいており、 VO_6 八面体の歪みに由来する t_{2g} 軌道の trigonal 分裂を考慮していないことが挙げられる。Niitaka らは

³これに先駆けて、Pen らは V-2p, O-1s XAS 測定を行い [39]、 LiVO_2 には転移温度前後で V-O 間の $d-p$ 混成が全く存在せず、スピナー重項形成には V-V 間の $d-d$ オーバーラップのみが重要であることを実験的に明らかにした [39]。そのため、Pen らは $d-d$ 混成のみを考慮してエネルギー計算を行っている。

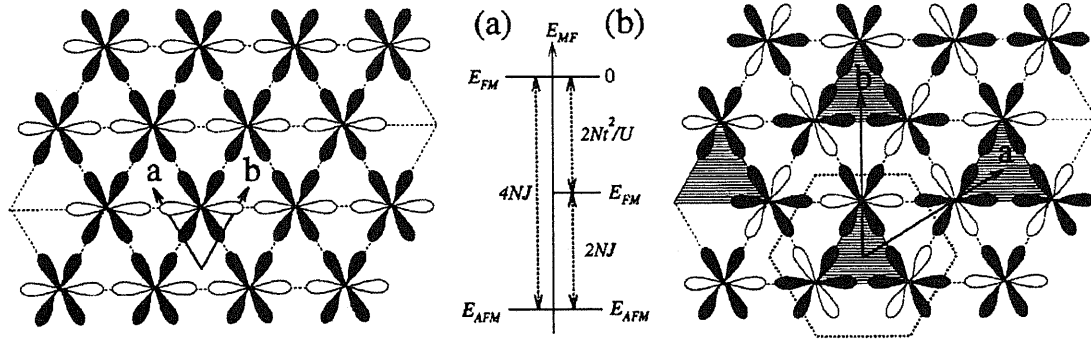


図 2.7: LiVO_2 における二つの軌道秩序パターン [10].
 60° づつ傾いた 3 本のローブはそれぞれ d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 軌道を意味しており、
 黒と白の軌道はそれぞれ占有軌道、非占有軌道を示す。

近年 LiVO_2 のエントロピー測定を行い、 t_{2g} 軌道が縮退のない a_{1g} 軌道と二重縮退した e'_g 軌道に分裂していることを示唆する結果を得た [40]。以下ではこれについて説明する。

一般に閉じた系の平衡状態のエントロピーは

$$S = k_B \ln W \quad (2.4)$$

となる。2.2.2 で述べるように、 LiVO_2 の低温相はスピンに加えて軌道も秩序化した状態であり、自由度は存在しない (1 となる)。系全体では $W = 1^N$ となり、電子系のエントロピーは

$$S = Nk_B \ln 1 = 0 \text{ (J/mol K)} \quad (2.5)$$

で与えられる。高温相が三重縮退した t_{2g} 軌道に二個の電子を持つ場合、スピンの自由度 3 と軌道の自由度 3 からなる縮重度 $g = 9$ が存在し、エネルギーはこれらの自由度の組み合わせの数 9^N だけ縮退している。つまり $W = 9^N$ となるので、高温相の電子系のエントロピーは理想的には

$$S = Nk_B \ln 9 = R \ln 9 \text{ (J/mol K)} \quad (2.6)$$

で与えられる。一方で、 VO_6 八面体が trigonal に歪んでいる場合には、三重縮退した t_{2g} 軌道が二重縮退した e'_g 軌道と縮退の無い a_{1g} 軌道に結晶場分裂する。 a_{1g} 軌道のエネルギーは e'_g 軌道のエネルギーよりも安定であるため、エネルギー分裂が十分に大きい場合には、二個の電子は a_{1g} 軌道と e'_g 軌道にそれぞれ 1 個づつ入る。スピンの自由度 3 と軌道の自由度 2 からなる縮重度 $g = 6$ が存在し、エネルギーはこれらの自由度の組み合わせの数 6^N だけ縮退している。つまり $W = 6^N$ となり、高温相の電子系のエントロピーは、

$$S = Nk_B \ln 6 = R \ln 6 \text{ (J/mol K)} \quad (2.7)$$

で与えられる。

転移に伴うエントロピー変化がすべて電子自由度に由来するものと仮定すると、転移に伴うエントロピー変化の理想的な値は三重縮退を保っている場合には $R \ln 9$ (~ 18.26) J/mol K、三重縮退

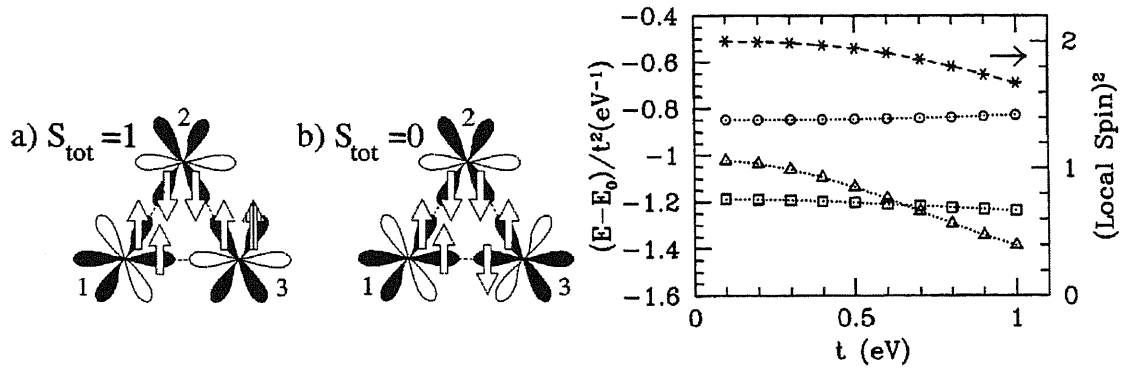


図 2.8: LiVO_2 の三量体スピン一重項のエネルギー比較.

(左): LiVO_2 のスピン状態の概要図.

(a) $S_{\text{tot}} = 1$ の場合. (b) $S_{\text{tot}} = 0$ の場合 (三量体スピン一重項). [39].

(右): d - d 混成 t をパラメータとした V 三量体のエネルギー計算 [10].

$S_{\text{tot}} = 0$: (Δ), $S_{\text{tot}} = 1$: (\square), $S_{\text{tot}} = 2$: (\circ)

が解けている場合には $R\ln 6$ (~ 14.89) J/mol K と見積もられる。Niitaka らは DSC 測定 (示差走査熱量測定) を行い、図 2.9 に示したように転移に伴い 14.5 J/mol K 程度のエントロピー変化が生じることを明らかにした。この値は $R\ln 6$ とほぼ等しくなっており、実際の物質においては t_{2g} 軌道の三重縮退が解けていることを示唆している。

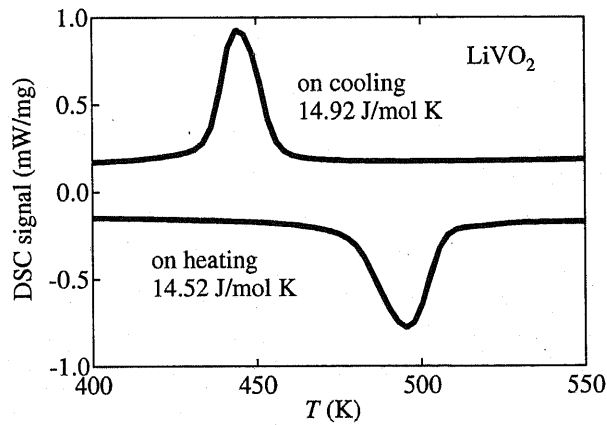


図 2.9: LiVO_2 の転移に伴うエントロピー変化 [40].

また、Pen らのモデルは三量体スピン一重項転移機構がスピン・軌道の物理で理解できると考えており、いわば LiVO_2 が局在極限に位置するものと考えている。しかし、図 2.4 のように LiVO_2 の面内抵抗率は高温相・低温相共に小さく、従来のモット絶縁体と比べるとかなり高い遍歴性を持つように思われる。一方で図 2.6 に示したように、NMR から見積もられたスピンギャップは 1600

K と大きな値を示す。一般に、スピン秩序により形成されるギャップの大きさは高々数 100 K 程度であり、1600 K はスピン秩序由来のギャップとしては大きすぎるように思われる。以上の問題点・疑問点を踏まえた上で、 LiVO_2 に Pen らのモデルが適用可能かどうか吟味していく必要がある。

2.3 二次元三角格子系カルコゲナイドの物性

ここまでで紹介してきたように、層状 LiVO_2 は全温度領域で絶縁体となり、約 500 K で三量体スピン一重項を形成する。本研究ではこの層状 LiVO_2 を出発物質として遍歴性を高めていき、絶縁体から金属までを横断出来る系の開発を行う。さらに、スピン一重項を基底状態とする電子相図上で現れる新奇な物性の探索を行う。二次元三角格子系カルコゲナイドを取り上げる最大の理由は、 MgTi_2O_4 等のスピネルと比べて結晶が弄り易く、電子相制御の選択肢が多いためである。以下では二次元三角格子系カルコゲナイド全体を概観し、これを元に LiVO_2 の電子相制御の戦略について説明していく。

2.3.1 二次元三角格子系カルコゲナイドの特徴と物性

LiVO_2 をはじめとする二次元三角格子系カルコゲナイド A_xTX_2 ($A = \text{Li, Na, K, Mg, Ca} \dots$, $T = \text{Ti, V, Nb, Ta} \dots$, $X = \text{O, S, Se}$) では、多彩な物性や機能が発現する。幾何学的にフラストレートした二次元三角格子に遷移金属イオン T が配列しており、これにカルコゲン元素 X が 6 配位したものが稜共有で繋がって層を形成する。遷移金属イオン T に対するカルコゲン元素 X の配位には、図 2.10 に示すように H 型と T 型の 2 つの主要なパターンが存在し、これらは異なる結晶場分裂を示す。 LiVO_2 や本研究で扱う LiVS_2 , VS_2 は (b) に示すような T 型の八面体型配位をとる。層間にはアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素 A をインターカレートすることができる。層間にインターカレートされた元素はキャリアの供給源となり、これと遷移金属との組み合わせによって様々な電子配置をとりうる。また、カルコゲン元素を O-S-Se と変化させるとバンド幅が広がり遍歴性が増す。これらの特長を利用することで多彩な遍歴物性・局在物性を設計することが出来る。多くの硫化物・セレン化物は高い遍歴性を持ち、2 次元的な電気伝導を示す金属となる。一方で多くの酸化物は強い局在性を持ち、電子の持つスピン・軌道・電荷の自由度に由来した様々な磁気秩序を示す。以下ではこれらの層状 TX_2 化合物の物性の遍歴物性・局在物性の概略を説明していく。

2.3.2 硫化物・セレン化物の CDW(電荷密度波) と超伝導

高い遍歴性を持つ層状硫化物・セレン化物では低温で CDW(電荷密度波) が発現する。CDW とは、結晶格子歪みと電子密度の波が互いに強く相互作用し合って、混成波状態を形成する現象である。CDW が生じると、ネスティングによってフェルミ面上にギャップが生じる。電子構造の一次元性が高い有機金属等では、CDW 転移に伴いフェルミ面が完全に消失して絶縁体化するが、層状 TX_2 化合物は電子構造の二次元性が高いために、CDW 転移に伴うフェルミ面の消失は通常 30~40 % 程度に留まる。そのため CDW 転移後も伝導性を維持でき、多くは低温相も金属となる。図 2.11

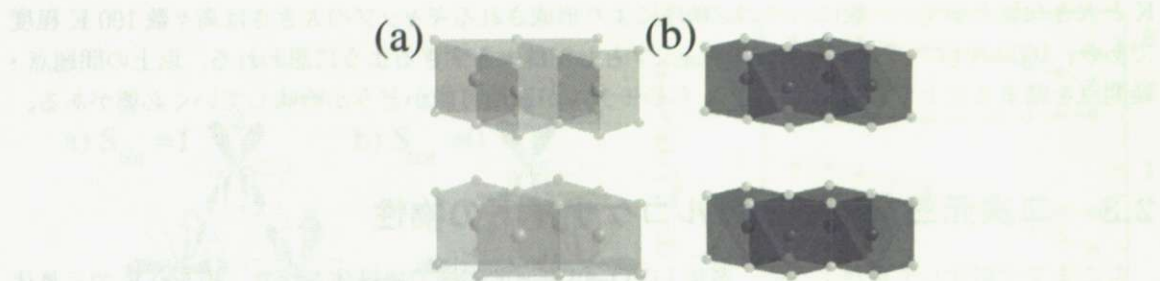


図 2.10: 層状 TX_2 のポリタイプ.

(a): 三角プリズム型 (H 型), (b): 八面体型 (T 型).

c 軸周期構造と結晶のポリタイプを区別するため、通常 $2H-TX_2$ (c 軸方向に 2 層周期・三角プリズム型), $1T-TX_2$ (c 軸方向に 1 層周期・八面体型) などの呼称が用いられる。

に $1T-TaS_2$ のフェルミ面と CDW に伴うネスティングの模式図を示す。 q_1, q_2, q_3 はそれぞれ CDW のネスティングベクトルを示している。

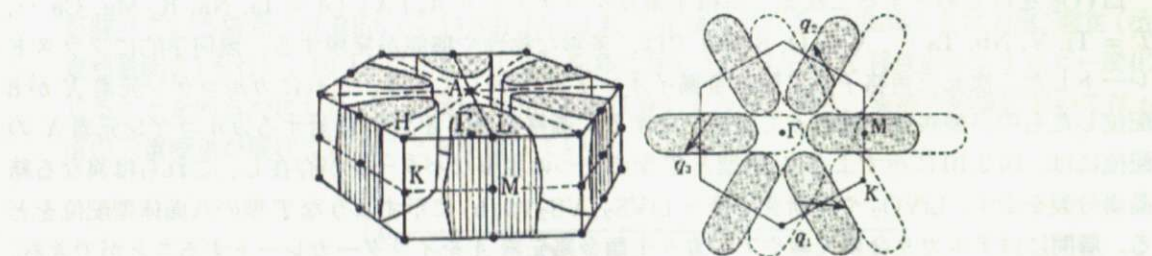


図 2.11: $1T-TaS_2$ の CDW[41].

(左): $1T-TaS_2$ のフェルミ面. (右): $1T-TaS_2$ の CDW によるフェルミ面のネスティング.
点線と実線で示したフェルミ面の重なっている部分がネスティングによって消失する。

図 2.12 に示すように、これらの TX_2 化合物の CDW の転移温度や転移の複雑さは、ポリタイプによって大きく異なる。 H 型の化合物の CDW は一般に転移温度が低く、CDW 転移による物性変化にはあまり個性がない。 H 型の化合物に共通して、転移温度付近で抵抗に僅かな盛り上がりが見れる。また、 H 型化合物で特徴的なのは、CDW 転移温度以下で超伝導を生じる点である。CDW が超伝導に及ぼす影響は、一言でいえば抑制的である。つまり、CDW によってフェルミ面上にギャップが生じ、フェルミ面上の状態密度が減少することによって超伝導転移温度は低く抑えられている [42]。そのため、これらの化合物では、圧力や S-Se 置換、層間へのアルカリ金属の挿入などを利用して CDW を抑制することにより、超伝導転移温度が上昇することが知られている [43]-[47]⁴。

⁴ 静水圧や S-Se 置換による物理圧力・化学圧力を印加して電子構造の次元性を高めると、フェルミ面の形状が球に近くになっていくために、ネスティングによるエネルギー得が稼げなくなり、CDW が急激に弱まる。S-Se 置換では格子の乱れも重要と考えられる。

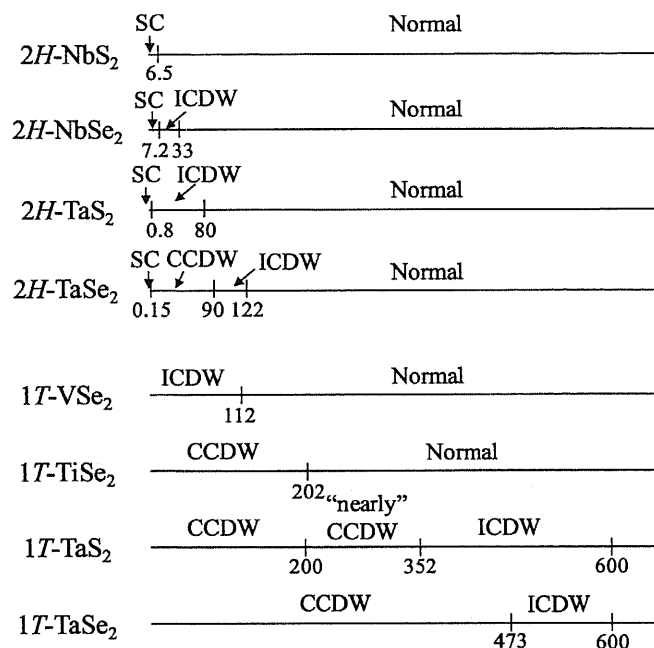


図 2.12: 層状 TX_2 化合物の CDW[41].

一方、本研究で扱う VS_2 系と同じ、 T 型の化合物の CDW は一般に転移温度が高く、強い個性を示す。例えば、図 2.13 に示すように、 $1T-TaS_2$ は 200 K での CCDW 転移に伴って Ta^{13} クラスターを形成して絶縁体化する。クラスター間でモット転移を生じているものと考えられる [41]。一方で S を Se に変えた $1T-TaSe_2$ では、90 K での CCDW 転移に伴って同様の Ta^{13} クラスターを形成するものの、低温相は金属的な伝導を示すことが知られている [41]。 $1T-TiSe_2$ や $1T-VSe_2$ は CDW のネスティングベクトルに k_z 軸方向の成分が混ざった三次元 CDW を示す。 $1T-VSe_2$ ではさらに図 2.13 に示すように、圧力によって CDW 転移温度が上昇するという変わった振舞いを見せる [48]。これらの T 型の化合物のほとんどは H 型とは異なり低温に下げても超伝導を示さない。これは CDW 転移温度が高く超伝導が強く抑制されていることが原因と考えられる。 $1T-TiSe_2$ では層間に Cu を挿入することによって CDW を完全に抑制することができ、 $T_c \sim 5$ K 程度の超伝導が現れることが近年報告され注目を集めている [49]。

2.3.3 酸化物・硫化物の強相関物性

1986 年に銅酸化物系高温超伝導体が発見されると、 TX_2 化合物が銅酸化物と同じ層状構造を有していることや、銅酸化物の正方格子に対して TX_2 が三角格子を形成していることなど、高温超伝導体との類似点が注目され、 $4d$ 、 $5d$ の硫化物、セレン化物を対象とした CDW 研究から、強相関物性の発現が期待できる $3d$ 酸化物や硫化物へと研究の舞台を移していった。この舞台での興味は磁氣的フラストレーションの影響により発現する新奇物性の発現で、今日でも研究が盛んに行わ

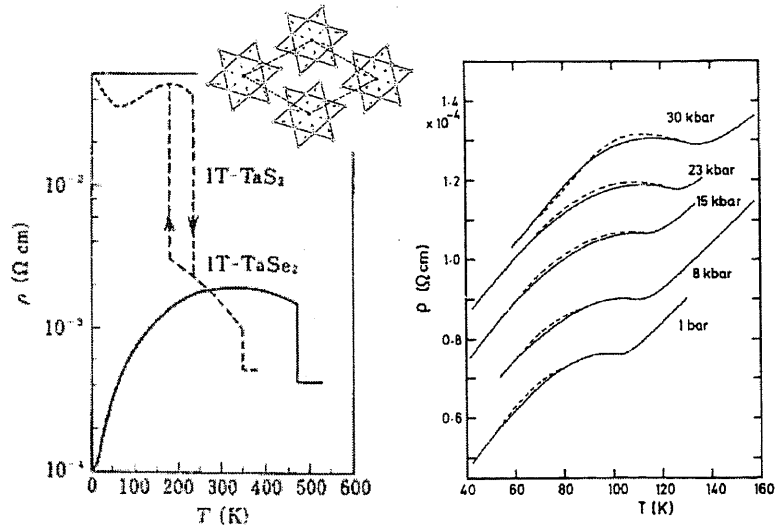


図 2.13: T 型の層状 TX_2 化合物の抵抗率温度依存性.
 (左): $1T\text{-TaS}_2$ 及び $1T\text{-TaSe}_2$ の抵抗率温度依存性 [41].
 (右): $1T\text{-VSe}_2$ の圧力下抵抗率温度依存性 [48].

れている。これまでに報告されている主な化合物とその物性について表 2.1 に示した。

LiVO_2 と同じ d^2 の電子状態を持つ T 型の化合物に着目してこれらの物質群を眺めてみると、 $[(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{S}]_{1.17}\text{VS}_2$ ($x = 0.145$)⁵ は約 250 K で金属-絶縁体転移を示す [51]。この物質はキャリア供給層である岩塩型 $(\text{La}, \text{Sr})\text{S}$ 層と電気伝導層である二次元三角格子 VS_2 層が交互に積層した結晶構造をしている。La は 3 価, Sr は 2 価の価数を取り, La と Sr の割合に応じた量のキャリアが $(\text{La}, \text{Sr})\text{S}$ 層から VS_2 層に移動する。 $x = 0.145$ のとき V は V^{3+} , d^2 の電子状態を持つことになる。この物質の面白さは、La 量を制御することによりキャリアのオーバードープ, アンダードープが可能なことである。図 2.14 に示すように、移動するキャリア数が 1 のとき転移温度は最も高くなり、オーバードープ, アンダードープ共に T_c は低下する。転移に伴って磁化率は減少し [51]、低温絶縁体相は非磁性となる。⁵¹V-NMR の核磁気緩和率測定結果から、低温相の磁氣的基底状態はスピン重項であると考えられている [52]。ギャップの大きさはオプティマルとなる $x = 0.145$ 程度で最大となり、 $\Delta \sim 1200$ K 程度となる。低温相の磁氣的基底状態として LiVO_2 と同じ三量体スピン重項が考えられるが、スピン重項形成パターンはこれまでに明らかにされていない。

また、同じく d^2 の電子状態を持つ NaVS_2 は、層間 Na が図 2.15 に示す二種類のオーダーを示す。この物質の面白さは、Na のオーダーの仕方によって全く異なる物性を示す点である [53]。Na に S が三角プリズム型に配位している type I NaVS_2 は金属的伝導を示し、図 2.15 に示すようにパウリ常磁性を示す。一方、Na に S が三角プリズム型に配位している type II NaVS_2 は絶縁体となり、図 2.15 に示すように、低温で反強磁性転移を示す。このような劇的な物性変化の原因は、Na 配位の仕方によって VS_2 層の a 軸長が大きく変化するためと考えられる。type I の a 軸長は type

⁵ $\text{La}_{1.20-x}\text{Sr}_x\text{VS}_{3.20}$ とも表記されることがある。

表 2.1: 主な層状遷移金属酸化物とその物性 .

ここに示すすべての化合物は遷移金属に対し、カルコゲン元素が八面体型に配位している。

compound	electric state	ground state	reference
NaTiO ₂	d^1 ($S = 1/2$)	spin singlet	[50]
LiVO ₂	d^2 ($S = 1$)	spin singlet	[9]
La _{1.20-x} Sr _x VS _{3.20}	d^2 ($S = 1$)	spin singlet (M-I transition)	[51]
NaVS ₂ (type I)	d^2	CDW	[53]
NaVS ₂ (type II)	d^2 ($S = 1$)	antiferromagnetic	[53]
Na _{0.5} CoO ₂	$d^{5.5}$	charge ordering (M-I transition)	[54]
Na _x CoO ₂ ·yH ₂ O	$d^{5.5} ?$	SC (4.5 K)	[55]
LiNiO ₂	d^7 ($S = 1/2$)	spin liquid	[56]
NaNiO ₂	d^7 ($S = 1/2$)	orbital ordering	[57][58]

II の a 軸長と比べて 0.22\AA も短くなっており、軌道の混成が強くなっている。そのため type I は遍歴性を示し、type II は局在性を示す。type II NaVS₂ が LiVO₂ のような三量体スピン-重項転移を示さない原因は、Jahn-Teller 歪みによって幾何学的フラストレーションが解消されているためと考えられる。[(La_{1-x}Sr_x)S]_{1.17}VS₂ と NaVS₂ の二つの例は、 d^2 電子状態を持つバナジウム硫化物が、遍歴性と局在性が拮抗した物性発現の舞台となりうることを示唆している。

層状化合物の特長の一つは、層間元素量の制御によってキャリア数を制御出来ることである。Na_xCoO₂ では Na 量の制御によって多彩な強相関物性が発現する。例えば Na 量 $x = 0.50$ では、V が半整数価数を取るために電荷の自由度が現れ、低温で電荷秩序を伴う金属-絶縁体転移を示す [54]。Na 量 x が 0.8 程度では、高い熱電能を持つ金属となることが知られている。これは、スピン・軌道・電荷の自由度が融解した強相関金属状態が実現しているためと考えられている [59]。さらに、2003 年には層間に水分子を挿入した Na_{0.35}CoO₂·1.3H₂O が超伝導を示すことが Takada らによって報告され [55]、初のコバルト酸化物超伝導体として注目を集めている。

2.4 本研究の目的と電子相制御の戦略

ここまでで、LiVO₂ の三量体スピン-重項転移や、LiVO₂ が属する層状二次元三角格子系カルコゲナイドという舞台の詳細について説明してきた。本研究では二次元三角格子系カルコゲナイドの特性を利用して、層状 LiVO₂ の電子相制御に取り組んでいく。本研究の目的は以下のとおりである。

- 全温度領域で絶縁体となる LiVO₂ を出発物質として物質開拓を行い、常圧下で絶縁体から金属まで相制御出来る系を開拓する。また、その過程でどのような電子相で特徴づけられる電子相図が現れるかを明らかにする。
- 電子相制御する過程で現れる新奇な物性を見出す。

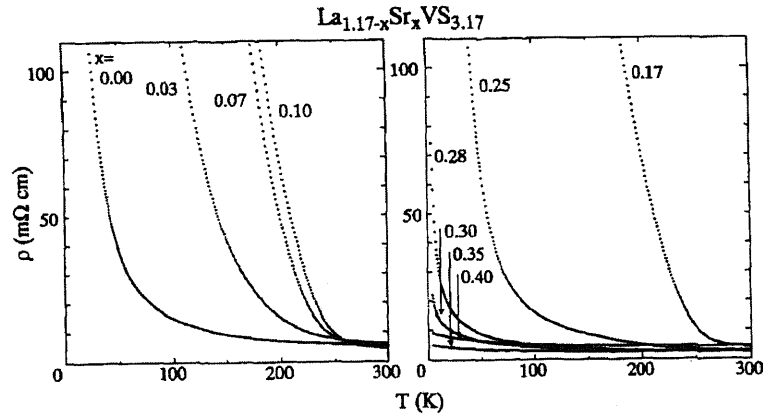


図 2.14: $[(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{S}]_{1.17}\text{VS}_2$ の抵抗率温度依存性 [51].

図では $\text{La}_{1.17-x}\text{Sr}_x\text{VS}_{3.17}$ という表記がなされている。

この表記の下では、 $x = 0.17$ で V は d^2 となる。

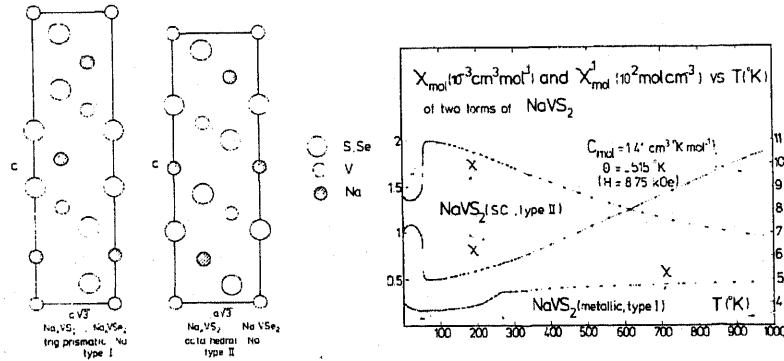


図 2.15: NaVS_2 の結晶構造と磁化率温度依存性 [53].

(左) type I (CDW) : Na に S が三角プリズム型に配位 ($a = 3.346 \text{ \AA}$, $c = 21.02 \text{ \AA}$).

(右) type II (反強磁性) : Na に S が八面体型に配位 ($a = 3.566 \text{ \AA}$, $c = 19.68 \text{ \AA}$).

LiVO_2 の電子相制御の具体的な戦略として、(1) O-S-Se 変化による局在性-遍歴性のコントロール、(2) 層間 Li 量制御に伴うキャリア数制御、を挙げる。以下ではこれらの詳細を説明する。

O-S-Se 変化による局在性-遍歴性のコントロール

LiVO_2 は図 2.4 に示すように全温度領域で絶縁体的な電気伝導を示す。これは O のイオン半径が小さく軌道のオーバーラップが小さいためである。そこで本研究では O をイオン半径の大きい S, Se と変化させ、バンド幅を広げることで遍歴性を高めていく。

LiVS_2 では過去に磁化率測定と中性子回折実験が行われている。 LiVS_2 は図 2.16 に示すように、約 310 K で磁化率の急激な低下を伴う非磁性転移を示すことが知られている [60]。低温非磁性相では長距離磁気秩序は存在しないことが中性子回折実験から明らかにされており [61]、この磁化

率の急激な低下を伴う非磁性転移が LiVO_2 の三量体スピンー重項転移と良く似ていることと合わせて、低温では LiVO_2 と同様に三量体スピンー重項を形成していることが期待される。また、(1) LiVS_2 高温相の磁化率温度依存性がキュリーワイス的でないこと、(2) O を S に変えたことにより、 LiVO_2 よりも遍歴性が高まっていると予想されること、などから、高温相は LiVO_2 と異なり金属となる可能性がある。しかし、電気抵抗率測定や NMR 測定のデータは報告されておらず、物性の詳細は明らかになっていない。

LiVSe_2 では、磁化測定のデータに加えて多結晶体の室温での電気抵抗率データが報告されている。文献によれば、 LiVSe_2 は室温で約 $42 \text{ m}\Omega\text{cm}$ という値を示す [62]。金属とも絶縁体とも言えない抵抗率の値であるが、図 2.17 に示すように、全温度領域でパウリ常磁性的な温度依存性を示すことから本質的に金属と考えられる。これより、 LiVO_2 - LiVS_2 - LiVSe_2 と変化させることで、系を絶縁体から金属まで相制御することが出来ると考えられる。

層間 Li 量制御に伴うキャリア数制御

層状 LiVS_2 では、層間の Li を取り除くことにより、 LiVS_2 (d^2) の Li 量 $x = 1.0$ から $1T\text{-VS}_2(d^1)$ の $x = 0$ まで制御することが出来る (層状カルコゲン化合物の一般的な表記法に準じて、以下では VS_2 を $1T\text{-VS}_2$ と表記する)。Li 量の減少に伴って、図 2.18 に示したように a 軸長は連続的に短くなっており、 p - d 混成が増大し遍歴性が増すことが予想される。そこで本研究では、第二の戦略として Li 量制御による局在性-遍歴性の制御に取り組む。

本研究では Li 量制御によってスピンー重項絶縁体相を抑制できることを明らかにする。 Li_xVS_2 系は図 2.18 に示したように、Li 量制御の過程で様々な磁気転移を示す [63]。層間の Li をすべて取り除いた $1T\text{-VS}_2$ は、約 305 K で磁化率の減少を伴う常磁性-常磁性転移を示す。 ^{51}V -NMR 測定 [64] から低温相は CDW と考えられているが、CDW 超格子や電気伝導性のデータはこれまでに報告されておらず、低温相が金属か絶縁体かは明らかではない。本研究では $1T\text{-VS}_2$ の転移の詳細を明らかにし、Li を取り除くことでスピンー重項相を抑制し金属化出来ることを明らかにする。

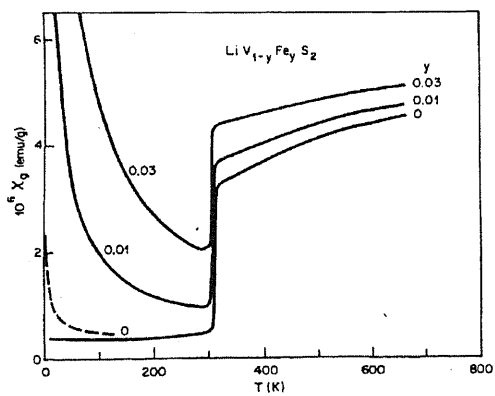


図 2.16: LiVS_2 ($y = 0$) の磁化率温度依存性 [60].

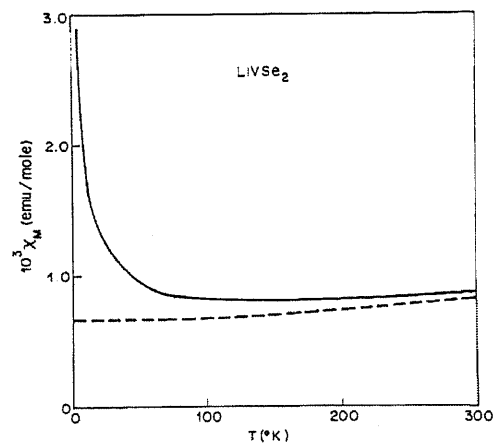


図 2.17: LiVSe_2 の磁化率温度依存性 [62].

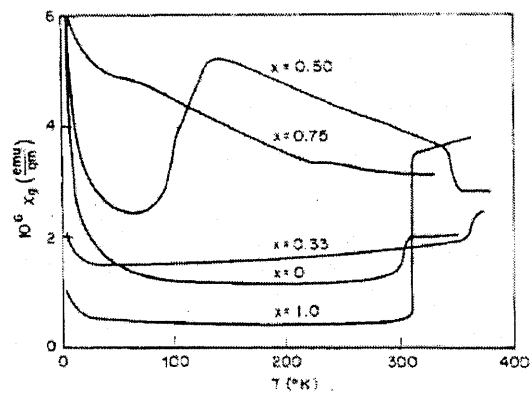
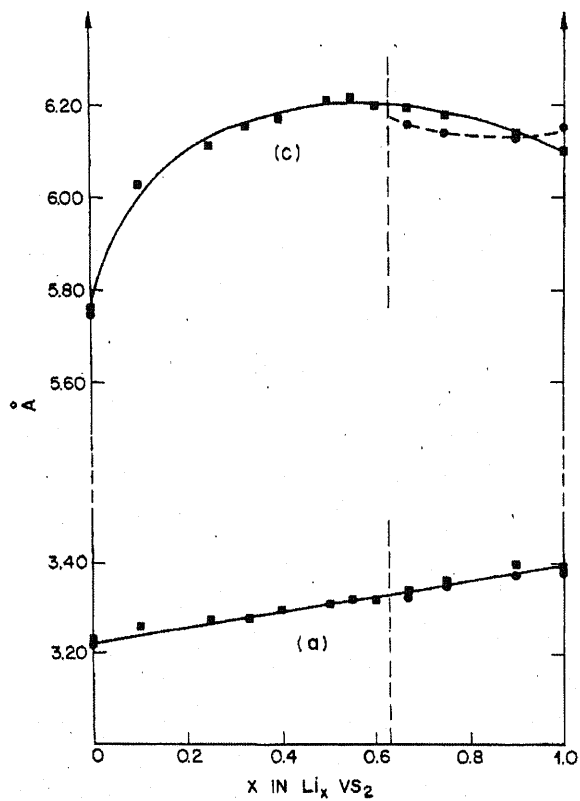


図 2.18: LiVS_2 の Li 量制御 [63].

(左) : Li 量制御に伴う構造パラメータ変化.

(右) : Li_xVS_2 ($0 \leq x \leq 1$) の磁化率温度依存性 [63].

第3章 実験

本章では本研究で扱う LiVS_2 - LiVSe_2 系及び $1T\text{-VS}_2$ - $1T\text{-VSe}_2$ 系の合成法及びその評価について述べる。これらすべての化合物は固相反応法とソフト化学による Li 量制御法を組み合わせで合成した。以下 3.1 「試料合成」では物質合成の詳細を説明し、次いで 3.2 「試料評価」で X 線粉末解析法による試料の評価について説明する。

3.1 試料合成

Li_2S , V, S を原料として、固相反応法のみで LiVS_2 を合成しようとする、一部の Li_2S と石英管が反応し、Li が一部欠損した $\text{Li}_{0.95}\text{VS}_2$ へと変化してしまうことが知られている [63]。また、V, S を原料に固相反応法のみで $1T\text{-VS}_2$ を合成しようとする、層間に V が自己インターカレートされ V_{1+x}S_2 に変化する [65]。そこで本研究では、図 3.1 に示したように、予め Li が一部欠損した $\text{Li}_{0.75}\text{VS}_2$ を固相反応法で合成し、これにソフト化学による溶液反応を用いて Li を挿入・脱離することで目的とする LiVS_2 , $1T\text{-VS}_2$ を合成した。本研究における物質合成のフローチャートを図 3.1 に示す。原材料の S を Se で置き換えることにより Se 置換化合物も同様に合成した。

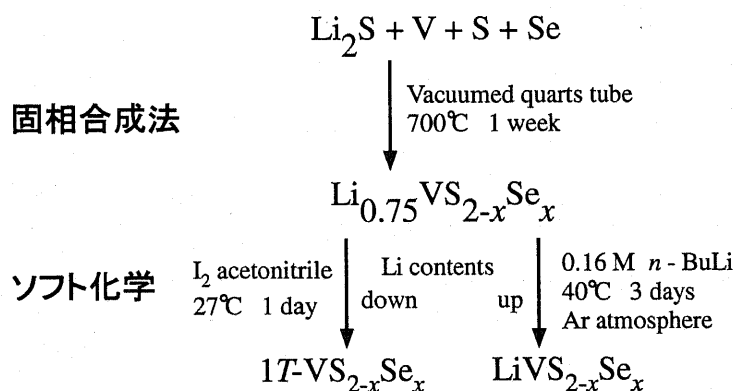
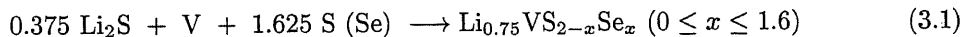


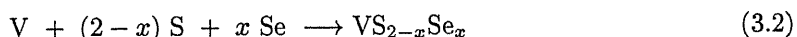
図 3.1: 本研究における物質合成のフローチャート.

固相反応法による $\text{Li}_{0.75}\text{VS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1.6$) 及び $\text{VS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x = 1.8, 2.0$) の合成

$\text{Li}_{0.75}\text{VS}_{2-x}\text{Se}_x$ 多結晶試料は、量論比の Li_2S 粉末 (高純度化学製、3N)、V 粉末 (高純度化学製、3N)、S 粉末 (高純度化学製、4N)、Se 粉末 (高純度化学製、4N) を原料として、真空石英管中で 700°C 、1 週間の条件で合成した。



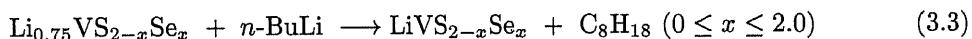
原材料の Li_2S や生成物の $\text{Li}_{0.75}\text{VS}_{2-x}\text{Se}_x$ は、空気中の水分と容易に反応するため、作業はすべてグローブボックス中で行った。この合成法では原材料の Li_2S が S を含んでおり、 $x > 1.6$ のサンプルは合成出来ない。1T- VSe_2 は量論比の V, Se を原材料とした固相合成が可能であるため [48]、 $\text{VS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x = 1.8, 2.0$) を量論比の V, S, Se を原料として、真空石英管中で 580°C 、3 日間の条件で合成した。



以下ではこれらを原料にした Li intercalation/deintercalation の詳細について説明する。

$n\text{-BuLi}$ を還元剤とした Li intercalation : $\text{LiVS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$) の合成

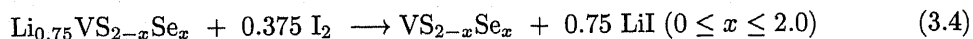
目的とする $\text{LiVS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$) は、固相反応法で合成したサンプルを、還元剤 $n\text{-BuLi}$ (Aldrich 製、1.6M ヘキサン溶液) で処理することにより合成した。具体的には脱水ヘキサン (Wako 製、Assay 96 % 有機反応用) を用いて 0.16 M に希釈した大過剰の $n\text{-BuLi}$ ヘキサン溶液中にサンプルを浸し、室温で 3 日間攪拌することで Li 量を 1.0 に調整した。



還元剤 $n\text{-BuLi}$ は水分に弱いため、溶液反応はグローブボックス中で行った。また、合成された試料は空气中に晒すと層間に容易に水分子を取り込む。そのため、これらの構造解析・物性測定はすべて希ガス雰囲気中あるいは真空条件で行った。

I_2 を酸化剤とした Li deintercalation : 1T- $\text{VS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$) の合成

1T- $\text{VS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$) は、固相反応法で合成したサンプルを、0.02 M に調整した大過剰の I_2 (高純度化学製、5N) アセトニトリル溶液 (Wako 製、Assay 99.9 %) 中に浸し、室温で 1 日間攪拌することで Li を完全に取除いた。



合成された 1T- $\text{VS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$) は層間に Li が存在しないため、 $\text{LiVS}_{2-x}\text{Se}_x$ とは異なり、空气中に保管しても層間に水分子を取り込むことなく安定に存在する。

化学気相輸送法を利用した $1T\text{-VS}_2$ 単結晶の合成

本研究では、硫黄を輸送剤とした化学気相輸送法 (CVT) を用いて単結晶の合成も試みた。3.1 式の反応において、原料の S を 5 % 過剰に封入し、600 °C - 700 °C と 100 °C の温度勾配をつけて 1 週間保つことで、 Li_xVS_2 ($x \sim 0.7$) 単結晶の合成に成功した。この単結晶を 0.02 M に調整した大過剰の I_2 アセトニトリル溶液に浸すことで、3.4 式の反応を経て mm サイズの $1T\text{-VS}_2$ 大型単結晶の合成に初めて成功した。単結晶の写真を図 3.2 に示す。同様に $n\text{-BuLi}$ ヘキサン溶液に浸すことで LiVS_2 大型単結晶の合成も試みているが、これは現在まで成功していない。

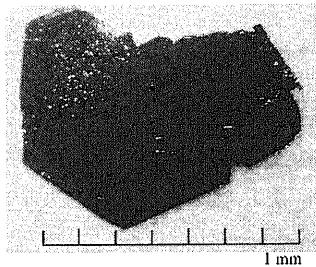


図 3.2: CVT 法で合成した $1T\text{-VS}_2$ 大型単結晶。

3.2 試料評価

得られた試料は 330 K での粉末 X 線回折により同定した。 $\text{LiVS}_{2-x}\text{Se}_x$ は空气中に晒すと水蒸気を吸収して水和化合物に変化する。これを防ぐため、サンプルは uni pack 中に Ar と共に封入して測定を行った。図 3.3 にそれぞれ $\text{LiVS}_{2-x}\text{Se}_x$, $1T\text{-VS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$) の XRD 結果を示す。 $\text{LiVS}_{2-x}\text{Se}_x$ は水和すると c 軸長が伸び、001 ピークが 10° 近傍に現れるが、これが観測されていないことから、無水の化合物が生成していることがわかる。 $\text{LiVS}_{2-x}\text{Se}_x$, $1T\text{-VS}_{2-x}\text{Se}_x$ 共に不純物ピークは見られず、すべての化合物を単相で生成することに成功した。 $\text{LiVS}_{2-x}\text{Se}_x$ は $P\bar{3}m$ で、 $1T\text{-VS}_{2-x}\text{Se}_x$ は $P\bar{3}m1$ でフィッティングを行った。S を Se で置換すると a 軸長, c 軸長が共に長くなるため、すべてのピークが低角側にシフトしていく。この XRD パターンから a 軸長, c 軸長及び体積は図 3.4 に示すようになる。 a 軸, c 軸は S-Se 置換に伴って直線的に変化しており、これにより $0 \leq x \leq 2.0$ すべての化合物の生成に成功したことを確認した。また、XRD 結果から、 $\text{LiVS}_{2-x}\text{Se}_x$, $1T\text{-VS}_{2-x}\text{Se}_x$ すべての化合物は、 c 軸方向に長周期を持たない、1 層周期の化合物であることが明らかになった。これは、 c 軸方向に 3 倍の長周期構造を持つ LiVO_2 とは異なっている。以下の章ではこれらのサンプルを用いた各種測定の結果について説明していく。

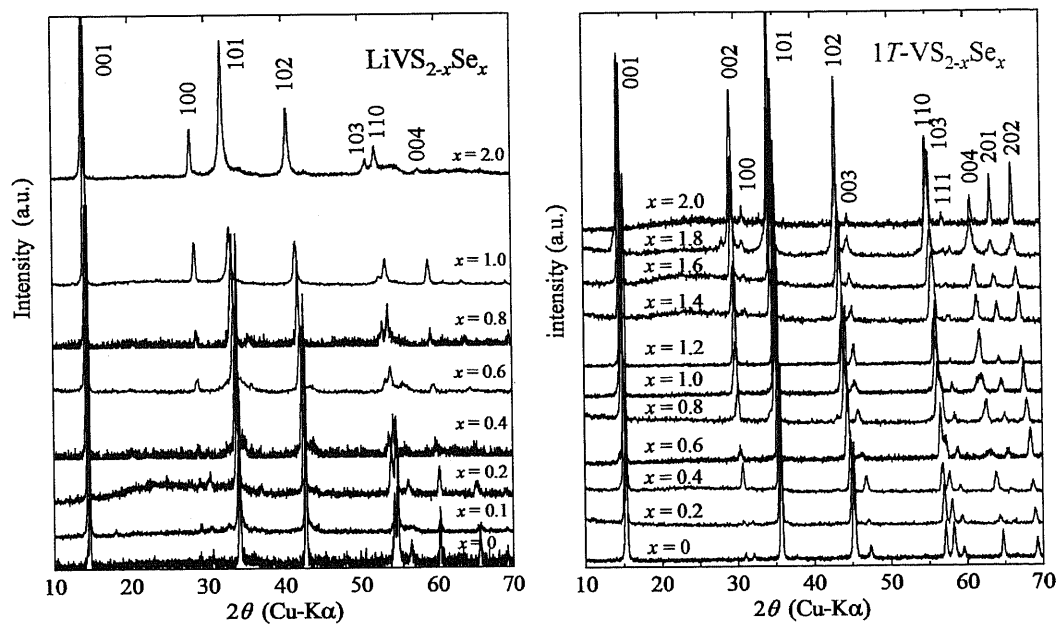


図 3.3: 室温における XRD パターン.
(左) : $\text{LiVS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$) (右) : $1\text{T-VS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$).

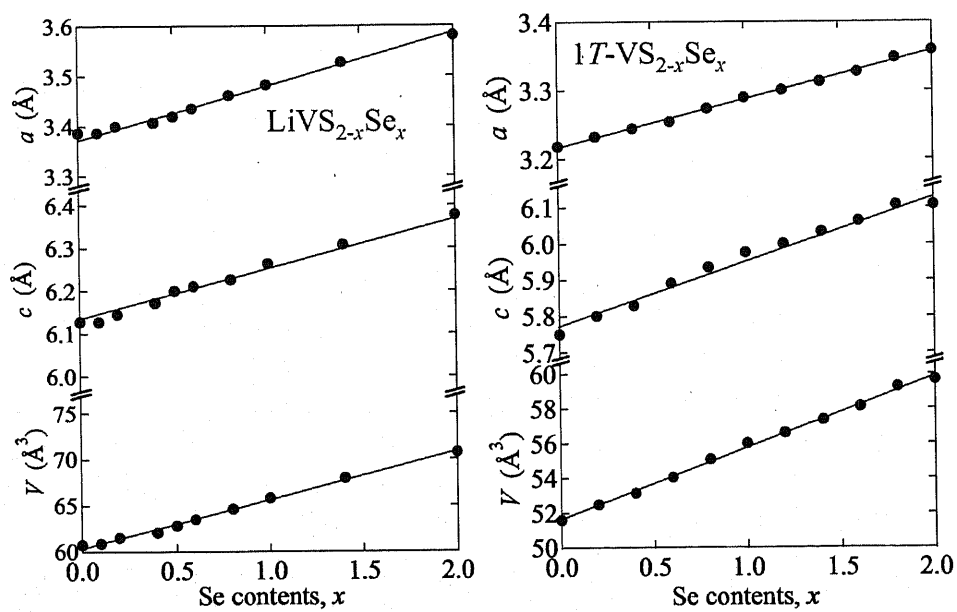


図 3.4: S-Se 置換に伴う a 軸長, c 軸長及び体積変化.
(左) : $\text{LiVS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$). $1\text{T-VS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$).

第4章 LiVS_2 の金属-三量体スピナー重項絶縁体転移

4.1 本章の目的

本研究では、強い局在性を持ち 500 K で三量体スピナー重項転移を示す LiVO_2 を出発物質として、O-S-Se 変化による電子相制御を行う。バンド幅制御によって遍歴性が増す過程で、電子相がどのように制御されていくか明らかにしていく。本章では LiVS_2 の物性探索の結果を説明し、O-S 変化に伴う物性制御の成果について述べる。 LiVO_2 は 2 章で説明したように、約 500 K で三量体スピナー重項転移を示す。 LiVS_2 は約 310 K で磁化率の急激な減少を伴う常磁性-非磁性転移を示すことが報告されており、 LiVO_2 と同様のスピナー重項転移である可能性がある。本章では LiVO_2 の相転移と比較しつつ各種測定を通して転移の詳細を明らかにしていく。こうして得た知見を元に、 LiVO_2 との共通点・相違点について論じていく。

4.2 実験方法

本章では、(1) 低温相が LiVO_2 と同じ三量体スピナー重項状態か (2) 高温相は LiVO_2 同様に常磁性絶縁体となるか、あるいは金属となるか、という二点を中心に、 LiVS_2 の物性を明らかにしていく。 LiVO_2 では電子線回折や EXAFS 測定によって三量体形成が確認されており、磁化率温度依存性や ^{51}V -NMR の核磁気緩和率測定によって基底状態がスピナー重項であることが明らかにされている。そこで本研究でも同様に、電子線回折や EXAFS、磁化率測定や ^{51}V -NMR 測定を行い、 LiVS_2 低温相の磁氣的基底状態を明らかにしていく。高温相については、電気抵抗測定によって金属か絶縁体かを明らかにする。次いで示差走査熱量測定 (DSC) によって転移に伴うエントロピー変化を調べる。

4.3 測定方法

LiVS_2 多結晶の電子線回折は、当時 NIMS に所属していた内田正哉研究員に依頼し、Hitachi 社製・電界放出型分析電子顕微鏡 HF-3000S を利用して測定を行った。EXAFS は SPring-8 BL14B1 ビームラインにおいて、松村大樹研究員の指導の下に行われた。 LiVS_2 多結晶と BN を重量比 1:20 で混合したものをペレット成形し、測定に用いた。V の K 吸収端近傍の吸収スペクトルを、350 K-20 K の範囲で降温・昇温条件で測定した。低温非磁性相の磁氣的基底状態を明らかにするため、徳島大学大野研究室の川崎助教のグループと共同で ^{51}V -NMR 測定を行った。測定にはサムウェイ・広帯域フーリエ変換 NMR スペクトロメータ PROT4101MR を利用し、サンプルは、ガラス

管中にヘリウムと共にスタイキャスト 1266 で封入して測定した。

磁化率 (χ) 温度依存性を Quantum Design 社 MPMS 装置を用いて、0.1 T の磁場下で 2 K-330 K の範囲で測定した。サンプルは粉末であるため、Al 箔に包んで測定し、測定後 Al 箔の磁化率を差し引くことにより評価した。さらに、抵抗率 (ρ) 温度依存性を Quantum Design 社 PPMS 装置を用いて、5 K-350 K の範囲で測定した。サンプルは焼結すると容易に層間の Li が欠損するため、室温で 200 kgf/cm² で加圧した圧粉体を用いた。また、抵抗率測定の際、空気中の水分と反応するのを防ぐため、表面にアピエゾン N グリスを塗布した。転移に伴うエントロピー変化を調べるため、理化学研究所の新高誠司研究員の指導の下、DSC204F1 (NETZSCH) を用いて転移温度前後における DSC 測定を行った。

4.4 結果と考察

4.4.1 LiVS₂ の低温相：三量体スピン一重項

LiVS₂ の磁化率温度依存性

LiVS₂ は約 310 K で構造相転移を伴う磁気転移が生じる [63]。低温相の磁気基底状態は LiVO₂ と同じスピン一重項転移であることが予想される。これを明らかにするため、本研究ではまず LiVS₂ の磁化測定を行った。結果を図 4.1 に示す。

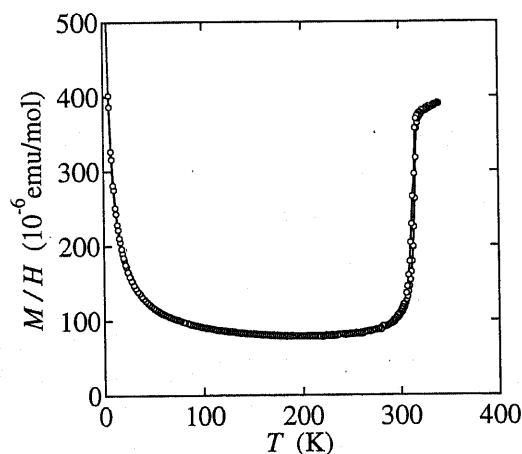


図 4.1: LiVS₂ の磁化率温度依存性.

LiVS₂ の磁化率測定の結果、過去の報告 [63] と同様に、約 310 K で磁化率が急激に低下した。転移に伴う磁化率の減少は全磁化の 80 % 程度に達し、低温相の磁化率は 8×10^{-5} emu/mol 程度の小さい値を示す。最低温でキュリー常磁性的な磁化率の上昇が見られるが、キュリー則に従ってフィッティングすると有効磁気モーメントは $0.15 \mu_B$ と計算された。これは全 V イオンの 0.75 % 程度がスピン $S = 1/2$ の磁気モーメントを出している際に期待される値である。この値が小さいことから、キュリー常磁性項は層間に僅かに自己インターカレートされた V イオンの局在スピン

によるもので、低温相は LiVO_2 と同じで本質的に非磁性であると考えられる¹。

また、昇温・降温測定の結果、310 K での転移は約 10 K のヒステリシスを伴う一次転移であることが明らかになった。磁化率の急激な低下を伴う一次転移は LiVO_2 の相転移と共通であるが、ヒステリシスの大きさは LiVO_2 と LiVS_2 で大きく異なる。高温相は文献報告の通り正の磁化率温度依存性を示しており、スピン $S = 1$ に相当するキュリーワイス常磁性が現れる LiVO_2 の高温相とは明らかに異なっている。

LiVS_2 の ^{51}V -NMR

LiVS_2 は約 310 K で、磁化率が急激に減少した。転移温度は LiVO_2 よりも低下しているものの、低温相は LiVO_2 と LiVS_2 で同じ非磁性状態であるように思われる。図 2.6 に示したように、 LiVO_2 では低温でスピン-三重項基底状態を形成することが ^{51}V スピン-格子緩和率 ($1/T_1$) 測定から判明している [35]。 LiVS_2 の低温相の磁気的基底状態が同じスピン-三重項であるか明らかにするため、 LiVS_2 の ^{51}V 核のスピン-格子緩和率 ($1/T_1$) 測定を行った。

90° パルスによってスピン三重項状態に励起されたスピンのスピン-三重項状態に緩和する際、原子核の磁化は時間経過に対して指数関数的に熱平衡値へと回復する。63 % が元に戻るまでの時定数がスピン格子緩和時間 (T_1) とされており、励起・緩和はスピン-三重項とスピン三重項の間のスピンギャップを通して起こるため、 T_1 の測定によりスピンギャップの大きさを見積もることが出来る。図 4.2(左) に 249.4 K, 25 K における 90° パルス照射直後の ^{51}V の核磁化回復曲線の結果を載せる。

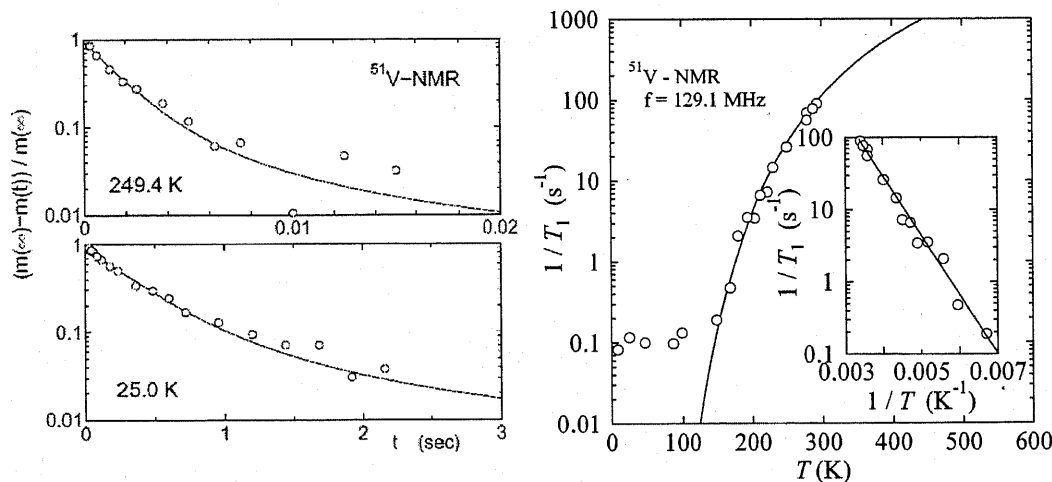


図 4.2: LiVS_2 の ^{51}V スピン-格子緩和率 ($1/T_1$).

(左): ^{51}V の核磁化回復曲線. (右): スピン-格子緩和率温度依存性.

¹遷移金属に V を用いた層状遷移金属硫化物・セレン化物では、固相合成の際に層間に V イオンが自己インターカレートされやすく、層間の V イオンが局在スピンを出すことが知られている。Murphy らは、固相合成した LiVS_2 中に 1 % 弱の V が含まれていたと報告している [63]。

図 4.2(左) は、パルス照射直後の核磁化が時間経過に対して指数関数的に減衰していることを示している。低温ではフォノンの熱緩和速度が遅くなることを反映して、スピン格子緩和時間 (T_1) が長くなっている。スピン格子緩和時間 T_1 を温度に対してプロットすると図 4.2(右) のようになる。低温相の 150 K 以上では指数関数型の温度依存性が現れており、低温相の基底状態が LiVO_2 と同じスピン一重項であることがわかる。式 2.3 から、スピギャップの大きさは約 1900 K と見積もられ、 LiVO_2 のスピギャップとほぼ同程度の値となった。150 K 以下ではフィッティングから外れる。このフィッティングからのずれは LiVO_2 のスピン格子緩和率測定でも見出されており、磁化率温度依存性からも示唆されたように、層間に僅かに挿入されている V の局在スピンのゆらぎによる緩和が支配的になったものと考えられる。

また、 ^{51}V -NMR スペクトルの温度変化についても測定を行い、図 4.3 に示すように、低温相ではほとんど温度変化の無い一組の共鳴線を観測した。低温非磁性相では二次の核四重極効果の為に見かけ上二組の共鳴線が現れると予想されるが、これは分裂幅が 5 gauss 程度と小さいために観測できなかった。低温相のナイトシフトは温度依存性が全くなく $K \sim 0.5\%$ となり、 LiVO_2 の非磁性相とほぼ同じ結果を示している。転移に伴ってスペクトル強度は急速に弱まり、高温相ではスペクトルが全く観測されなかった。

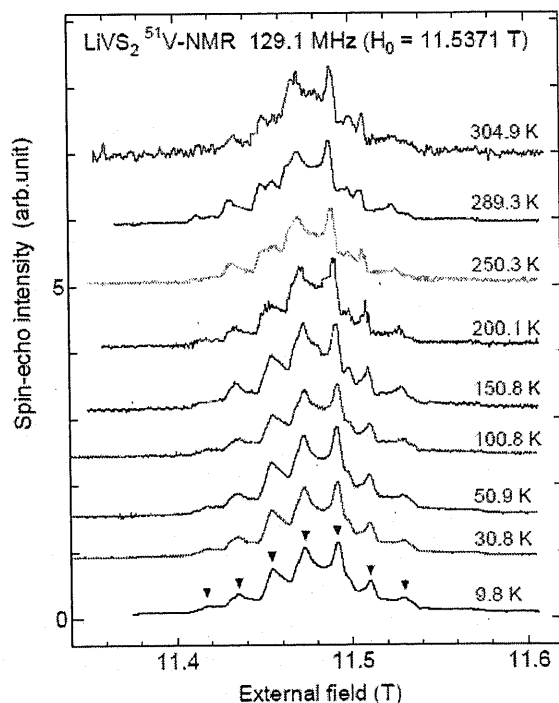


図 4.3: LiVS_2 の低温相における ^{51}V -NMR スペクトル ($f = 129.1\text{ MHz}$).

LiVS₂ の電子線回折

以上の結果から、LiVS₂ の低温相は LiVO₂ と同じスピン一重項であることが明らかになった。LiVO₂ の低温相では、V が三量体スピン一重項を形成する。この V 三量体形成に伴い、*a* 軸の周期構造が $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ に変化する。この $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ 超格子構造が現れる様子が電子線回折 [9] によって明らかにされている。図 2.2 に示したように、001 入射の電子線回折実験において低温相で V 三量体の形成を示唆する超格子反射が現れている。

LiVS₂ においても LiVO₂ 同様、低温相で V 三量体が形成しているか明らかにするため、001 入射の電子線回折実験を行った。結果を図 4.4 に示す。転移温度よりも十分高温である 350 K では基本反射のみ現れている。6 回対称の反射は二次元三角格子に由来しており、図 2.2 に示した LiVO₂ の電子線回折像でも同様の基本反射が現れている。LiVO₂ では 010 由来の反射が弱いのにに対して、LiVS₂ では強く表れているのは *c* 軸方向の積層構造の違いによるものと考えられる。LiVO₂ は 3 層周期構造を持つが、Crystal Maker Software Ltd. 製 Single Crystal を用いたシミュレーションの結果、3 層周期構造では 010 反射は禁制となり現れないことが判った。図 2.2 に示した LiVO₂ の電子線回折像では反射がうっすらと見えているが、これは層間の積層不整が原因と考えられる。

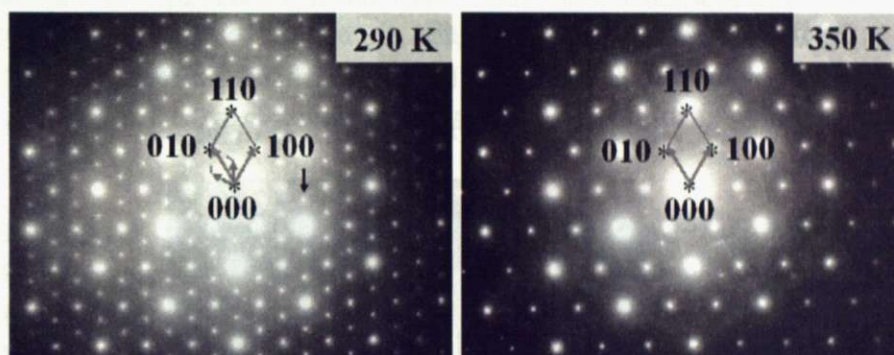


図 4.4: 001 入射による LiVS₂ の電子線回折像.

(左): 290 K (右): 350 K

図 4.5 に示したように、転移温度よりも低い 290 K では、 $1/3, 0, 0$ などの位置に超格子スポットが現れ面内に超格子構造が生じていることが明らかになった。Murphy らによる粉末 X 線回折 [63] や、B. Van Laar らによる中性子回折 [61] では、この面内超格子構造の存在は報告されていない²。CrystalMaker Software Ltd. 製 Single Crystal を用いたシミュレーションの結果、超格子構造の出現に伴って *c* 軸方向にも長周期構造が生まれると、これらの超格子反射スポットは禁制となり現れないことが明らかになった。このことは、低温相でも *c* 軸方向は 1 層周期であることを示している。これらの電子線回折像上には、高温相における単位格子を点線で、低温相における単位格子を実線で描いてある。電子線回折像は *k* 空間における情報を示しているため、これを実空間で考えると面内に $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ の超格子が現れていることを示している。これは LiVO₂ の低温相で現れる超格子と同じで、図 4.5 に示したように面内に V の三量体が出現したことを示唆している。

²Murphy らによる粉末 X 線回折 [63] の結果には、転移温度以下で超格子構造の出現を示唆するピークは現れているものの、面内超格子構造ではなく *c* 軸方向の長周期構造と誤って解釈している。

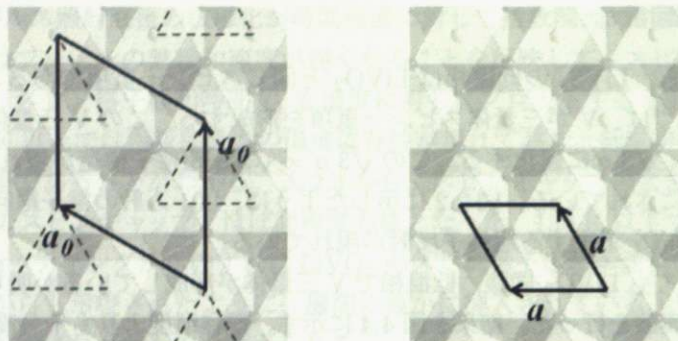


図 4.5: 実空間における LiVS_2 の面内超格子構造.
(左): 低温相の単位格子. (右): 高温相の単位格子.

また、転移温度直上である 320 K では、図 4.6 に示すようにハニカム型のデフューズが出現した。デフューズは転移温度直上で強く現れ、温度上昇に伴って弱まる。一方で転移温度以下に下げると完全に消失する。転移温度直上で強く現れることから、このデフューズは格子欠陥や熱振動に由来するものではなく、むしろ V の三量体化に向けた短距離秩序が発達していることを示唆しているように思われる。この原因に関しては他の測定結果と合わせて 4.5 で議論する。

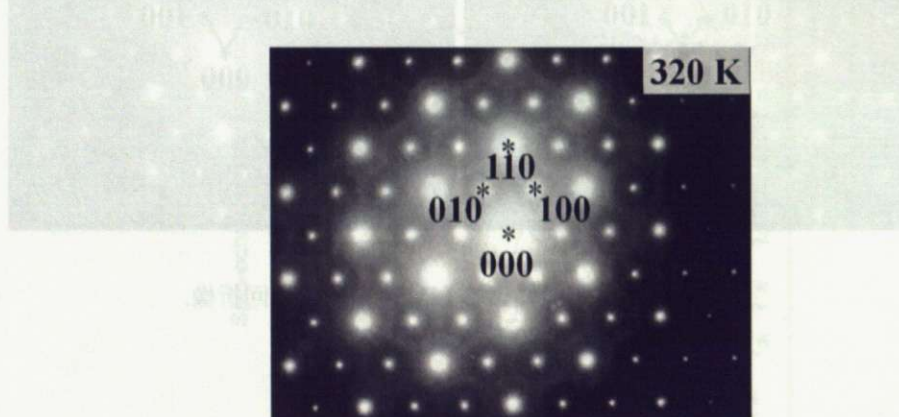


図 4.6: 転移温度直上で現れるハニカム型のデフューズ.

LiVS_2 の EXAFS (広範囲 X 線吸収微細構造) 測定

転移温度以下で、V 三量体形成に伴う $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ の超格子が面内に出現することが、電子線回折実験により明らかになった。低温相における V の変位の詳細を明らかにするため、EXAFS 測定を行った。EXAFS 測定は局所的な元素の配置 (局所構造) を得るための強力な測定法で、元素の結合長、配位数、あるいは結合の歪みなどの情報を得ることが出来る。X 線によって内殻電子が電子束縛ポテンシャルを越えて励起されると、励起電子は波の性質を有する光電子となって球面波状

に周囲に広がる³。周囲に原子がない場合は、光電子は散乱されず図4.7(左)に示したように、のっぺりしたスペクトルを与える。一方、光電子波が周囲の原子に当たると、光電子の散乱が起きる。散乱された波同士で干渉が起こることによって、図4.7(右)に示したように波打った特有のスペクトルが現れる。この振動スペクトルをフーリエ変換することで、局所的な原子の配列に関する情報を得ることが出来る [66]。

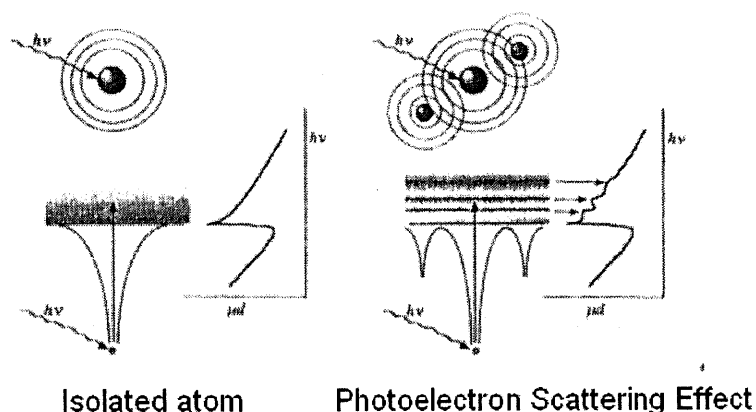


図 4.7: EXAFS 振動スペクトルの概念図 [66].

EXAFS 信号の強度は非常に弱く、観測には強力な X 線源であるシンクロトロン光が必要となる。本研究では SPring-8 BL14B1 ビームラインにおいて測定を行った。350 K から 20 K まで降温測定し、各温度におけるスペクトルをフリーソフトの Ifeffit 'Athena' を用いて擬動径分布関数にフーリエ変換した。高温相の 350 K と低温相の 20 K における結果を図 4.8 に示す。さらに、350 K から 20 K までの温度変化に対するピーク位置・強度変化を図 4.9 に纏める。

擬動径分布関数の横軸 $r(\text{\AA})$ は実際のボンド長ではなく、位相シフトのために実際のボンド長からおおよそ 0.5 \AA 程度短くなっている。このことを念頭に高温相のピークを見てみると、 $r \sim 2 \text{ \AA}$ 弱に強度の強い一本のピークが現れる。XRD から V-S 間距離はおおよそ 2.4 \AA であることがわかっており、これに相当するピークと考えられる。奇妙なことに高温相で強度が強いピークはこの一本のみで、V-V 間距離 ($\sim 3.4 \text{ \AA}$) を示唆するピークは現れなかった。図 2.3 に示すように、 $\text{Li}_{0.84}\text{VO}_2$ の EXAFS スペクトルには V-O 間距離と V-V 間距離に相当する二本のピークが現れており、 LiVS_2 の EXAFS スペクトルとは明らかに異なっている。V-S 間距離に相当するピークが現れるにも関わらず、V-V 間距離に相当する有意なピークが現れない原因として、V-S 間距離を保ったまま V と S が震動していることが考えられる。EXAFS のスペクトルは原子間距離に関する情報をフォノンの振動よりもはるかに早いフェムト秒のオーダーで切り取ったデータである。瞬間的には V が面内で完全にランダムになっており、そのため V-V 間距離に相当する有意なピークが現れなかったと考えられる。しかし、ブロード化したピークすら現れていない原因は明らかではなく、粉末 X 線回折構造解析の結果なども合わせて、高温相の構造解析を進めていく必要がある。

³ 励起した電子が原子の電子束縛ポテンシャルから抜け出せない場合には、非占有軌道に励起する過程を反映したスペクトルが現れる。これは XANES(X 線吸収端近傍スペクトル) で、特定元素の非占有軌道に関する情報 (例えば酸化数変化など) を得ることが出来る。

約 310 K での一次相転移を境にスペクトルは大きく変化した。まず、高温相でも現われていた 2 Å 弱のピークに加えて、2.5 Å, 3.1 Å 付近にピークが出現した。V 三量体形成に伴って V-V 間距離が r_1 と r_2 の二種類に分かれることを念頭に、これら 3 本のピークは順に、V-S 間距離、V-V 間距離 r_1 、V-V 間距離 r_2 を示していると考えられる。V-V 間距離に相当する二本のピークの強度は温度低下に伴って強まる。このピーク強度向上の原因は、温度の低下に伴い熱振動の影響が抑制されるためと考えられる。一方、転移に伴って V-S 間距離を示すピークの位置が僅かに変化し、強度がやや弱まった。低温相で現れる 2 本のピークは、三量体化によって現れる V 三量体内の V-V 間距離 r_1 と、V 三量体間の V-V 間距離 r_2 に相当すると考えられる。これらの位相シフトは同じと考えられるため、実際の V-V 間距離 r_1, r_2 の差は、これらのピーク位置の差によって求めることができる。200 K の 2 本のピーク位置は、最小二乗法によるカーブフィッティングから求め、それぞれ 3.08 Å, 2.51 Å であった。これより

$$r_2 - r_1 = 0.57 \text{ Å} \quad (4.1)$$

となる。さらに、図 4.8 の右図に示す r_1, r_2, δ, a_0 の幾何学的な関係から、以下の二式が導かれる。

$$r_1 = a_0 - \sqrt{3}\delta \quad (4.2)$$

$$r_2 = \sqrt{a_0^2 + \sqrt{3}a_0\delta + 3\delta^2} \quad (4.3)$$

a_0 の値は LiVS_2 の a 軸長の値となる。そこで、理化学研究所の粉末 XRD 装置を用いて、200 K での構造パラメータを調べたところ、 $a = 3.367 \text{ Å}$, $c = 6.128 \text{ Å}$ であった⁴。 $a_0 = 3.367$, 4.1 式, 4.2 式, 4.3 式より、 r_1, r_2, δ はそれぞれ、 $r_1 \sim 2.997 \text{ Å}$, $r_2 \sim 3.567 \text{ Å}$, $\delta \sim 0.214 \text{ Å}$ と見積もられた。三量体形成に伴う V 位置変化の度合いを示す指標として、 r_1/a_0 を計算すると、 LiVS_2 では $r_1/a_0 = 0.890$ となる。Imai らの報告 [33] から、 $\text{Li}_{0.84}\text{VO}_2$ では $r_1/a_0 = 0.908$ となり、 LiVS_2 と $\text{Li}_{0.84}\text{VO}_2$ で、転移に伴う V 位置変化の割合が同程度であることが明らかになった。

4.4.2 LiVS_2 の高温相：常磁性金属

LiVS_2 の抵抗率温度依存性

ここまでで LiVS_2 の低温相は LiVO_2 と同じ、三量体スピン一重項であることが明らかになった。図 4.1 に示した磁化率温度依存性のデータから、 LiVS_2 の高温相ではキュリーワイス常磁性が現れておらず、金属となる可能性がある。そこで LiVS_2 高温相が金属か絶縁体かを明らかにするため、電気抵抗測定を行った。 LiVS_2 は焼結を行うと層間の Li イオンが抜けてしまい、Li 欠損化合物 Li_xVS_2 に変化してしまう。そこで焼結せず、室温で 200 kgf/cm² の圧力を 30 分間印加してペレット化したものを用いて抵抗率測定を行った。また、サンプルの水和を防ぐため、端子付けの後に表面にアピエゾン N グリスを塗布した。

抵抗率測定の結果、図 4.10 に示すように磁気転移と同じ 310 K で金属-絶縁体転移が現れた。高温相の抵抗率はおおよそ 40 mΩcm で、温度依存性は全く無い。高温相は金属としてはやや大きい抵

⁴ LiVS_2 の温度変化 XRD 結果の詳細は、5.4.3 [静水圧印加：転移温度の上昇] で述べる

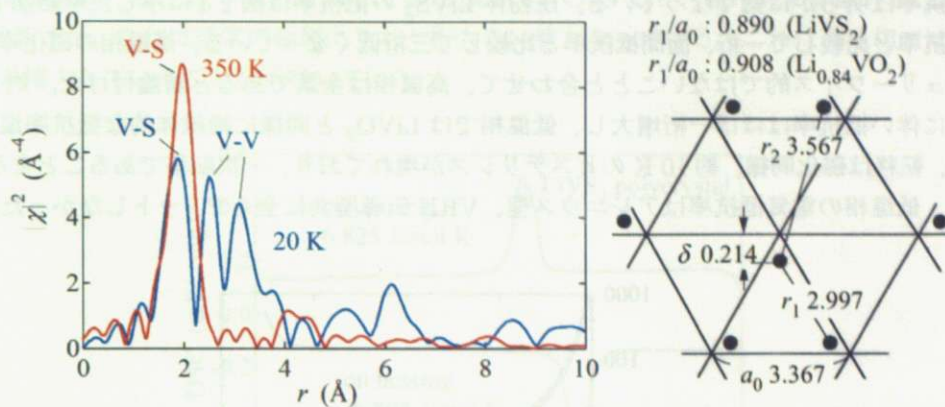


図 4.8: LiVS_2 の EXAFS.

(左): EXAFS スペクトルのフーリエ変換図. (右): 低温相で現れる V 三量体.

左図の r は擬動径分布関数で、位相シフトの為に実際のボンド長とは約 0.5 \AA 程度異なる.

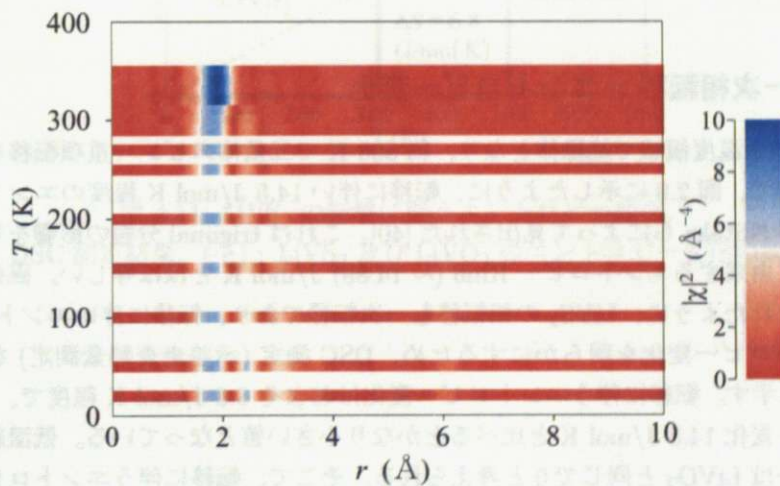


図 4.9: LiVS_2 の EXAFS : contour mapping.

2 \AA 弱のピークは V-V 間距離に、 $2.5, 3.0 \text{ \AA}$ 付近のピークは V-V 間距離に相当する.

抗率を示しているが、これは圧粉体試料を用いており粒界の影響が強く出ていることが原因と考えられる。それでも高温相が絶縁体である LiVO_2 単結晶の電気抵抗率よりも LiVS_2 圧粉体の高温相の抵抗率は明らかに低くなっている。圧粉体 LiVS_2 の抵抗率は図 2.4 に示した単結晶 LiVO_2 の面内抵抗率と比較して一桁、面間抵抗率と比較して三桁低くなっている。高温相の磁化率温度依存性がキュリーワイス的ではないことと合わせて、高温相は金属であると結論付けた。約 310 K での転移に伴い抵抗率はほぼ一桁増大し、低温相では LiVO_2 と同様に絶縁体的な抵抗率温度依存性を示す。転移は磁化同様、約 10 K のヒステリシスが現れており、一次転移であることを示している。また、低温相の電気抵抗率はアレニウス型、VRH 伝導型共に全くフィットしなかった。

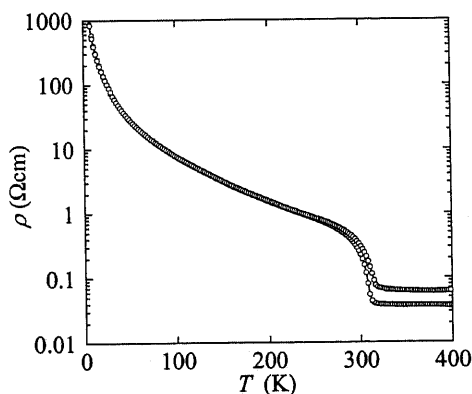


図 4.10: LiVS_2 の抵抗率温度依存性.

4.4.3 一次相転移：エントロピー変化

LiVO_2 は全温度領域で絶縁体となり、約 500 K で三量体スピン-重項転移を示す。この相転移は一次転移で、図 2.9 に示したように、転移に伴い 14.5 J/mol K 程度のエントロピー変化が存在することが Niitaka らによって見出された [40]。これは trigonal 分裂の影響を考慮した場合のスピン・軌道に由来するエントロピー $R \ln 6$ (~ 14.89) J/mol K とほぼ等しい。磁化・電気抵抗率測定から見出されたように、 LiVS_2 の相転移も一次転移であり、転移に伴いエントロピーが変化する。このエントロピー変化を明らかにするため、DSC 測定 (示差走査熱量測定) を行った。結果を図 4.11(上) に示す。転移に伴うエントロピー変化はおよそ 6.8 J/mol K 程度で、これは LiVO_2 のエントロピー変化 14.5 J/mol K と比べるとかなり小さい値となっている。低温絶縁体相の電子のエントロピーは LiVO_2 と同じで 0 と考えられる。そこで、転移に伴うエントロピー変化がすべて電子系の寄与によるもので、かつ高温金属相が遍歴極限に位置すると仮定すると、高温金属相の電子のエントロピーを概算することが出来る。遍歴電子のエントロピー S は

$$C_{el} = \gamma T = \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right) \gamma T \quad (4.4)$$

によって与えられるため、

$$S = \gamma T \quad (4.5)$$

となる。 LiVS_2 の高温金属相のエントロピーが上の式に従うと仮定すると、 LiVO_2 と LiVS_2 の転移に伴うエントロピー変化は図 4.11(下) に示すような概念図に表すことが出来る。転移温度 $T = 310$ K とエントロピー変化 $S = 6.8$ J/mol K を式 (4.2) に代入すると、電子比熱係数 $\gamma \sim 22$ mJ/mol K² と計算され、これは通常の金属よりも一桁大きい値となっている。これは高温相では準粒子状態密度が増大していることを示唆している。

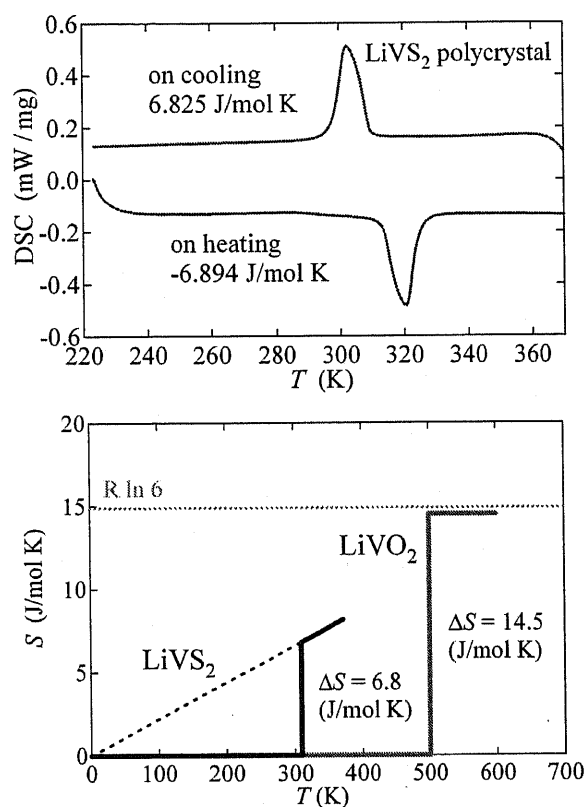


図 4.11: LiVS_2 の転移に伴うエントロピー変化.
(上) : DSC 測定結果. (下) : LiVS_2 及び LiVO_2 のエントロピー変化の概念図.

4.5 議論

本研究では、幾何学的フラストレーションのために約 500 K で三量体スピンー重項転移を示す LiVO_2 の電子相制御を目的としている。 LiVO_2 は全温度領域で半導体的な伝導を示す。O-S-Se 変化によるバンド幅制御によって遍歴性を増大させ、スピンー重項絶縁体相を制御しようと考え、本章ではまず LiVS_2 の物性探索を行った。ここまでで明らかになった結果を、低温相・高温相に分けて以下に大まかにまとめる。

LiVS_2 の低温相

- 転移に伴い抵抗率が一桁上昇し、低温相は半導体的な電気伝導を示す。最低温で抵抗率は発散する。
- 本質的に非磁性となり、スピンー重項を形成していると考えられる。 ^{51}V -NMR 測定からスピンギャップは約 1900 K と計算され、これは LiVO_2 のスピンギャップ約 1600 K と同程度である。
- 電子線回折及び EXAFS 測定から V は三量体を形成していることが明らかになった。また、電子線回折のシミュレーションにより、c 軸方向には一層周期を保っていることが示唆された。
- V 三量体の形成に伴い、V-V 間距離が 2 種類に分裂する。200 K ではそれぞれ 3.56 Å, 3.00 Å と考えられ、V 三量体形成に伴う V 変位の割合は $\text{Li}_{0.84}\text{VO}_2$ と同程度である。

LiVS_2 の高温相

- 本質的に金属と考えられるが、抵抗率は約 40 mΩ と大きい。また、抵抗率温度依存性は全く無い。
- 転移直後の高温金属相の磁化率は 4×10^{-4} emu/mol 程度で、パウリ常磁性と考えられるが、温度上昇に伴い磁化率は増大する。転移は一次転移で、約 10 K のヒステリシスを生じる。このヒステリシスは LiVO_2 のヒステリシスよりもはるかに小さい。
- 転移に伴うエントロピー変化がすべて電子系の寄与によるもので、かつ高温相が完全に金属であると仮定すると、金属相の電子比熱係数 γ は 22 mJ/mol K² 程度と計算され、通常金属の値よりも一桁大きい。
- 001 入射の電子線回折から、転移直上では面内に基本反射に加えてストリーク状のデフューズが現れる。このデフューズは温度上昇に伴って弱まる。
- EXAFS 測定では V-S 間距離に相当する強度の強いピークが観測されるが、V-V 間距離に相当する有意なピークは現れない。

4.5.1 LiVO_2 と LiVS_2 の相転移機構

以上より、 LiVS_2 が約 310 K で常磁性金属-三量体スピナー重項絶縁体転移を示すことが明らかになった。 LiVO_2 は約 500 K で常磁性絶縁体-スピナー重項絶縁体転移を示すため、 LiVO_2 と LiVS_2 の間には図 4.12 のような電子相図が存在すると考えられる。O-S 変化による遍歴性の増大によって高温相は常磁性金属相に変化するが、低温相は三量体スピナー重項絶縁体相がしぶとく生き残る。この相図から、 LiVO_2 と LiVS_2 の間にはモット転移線が存在するものと考えられる。

LiVO_2 と LiVS_2 は同じ三量体スピナー重項絶縁体相を基底状態としており、同様の相転移機構を持つ可能性がある。以下では LiVO_2 の相転移のモデルとして考案されている Pen らのモデルの問題点について検討し、 LiVS_2 の相転移を説明するモデルについて考察する。

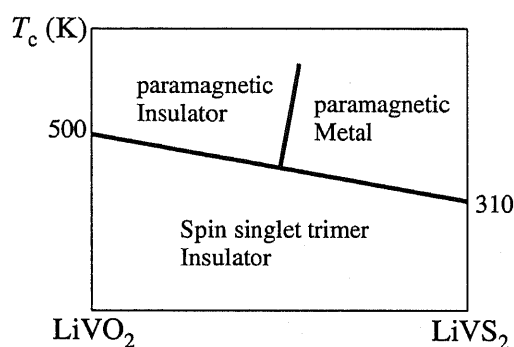


図 4.12: LiVO_2 - LiVS_2 の予想される電子相図.

高温相の違いから、 LiVO_2 - LiVS_2 間にはモット転移線があると考えられる。

LiVS_2 の金属-三量体スピナー重項絶縁体転移機構

第 2.2.2 節で議論したように、 LiVO_2 の絶縁体-三量体スピナー重項絶縁体転移を説明する有力なモデルとして、軌道秩序を駆動力としたスピン秩序モデルが Pen らによって提案されている [10]。しかし、Pen らのモデルには VO_6 八面体の歪みによる t_{2g} 軌道分裂の影響を考慮していないという問題点があり、また、低温スピナー重項絶縁体相の高い伝導性や大きなスピンギャップなどの実験事実は Pen らのシナリオとはそぐわないように思われる。

LiVO_2 の低温三量体スピナー重項絶縁体相で現れるこれらの特徴は LiVS_2 にも当てはまる。低温三量体スピナー重項絶縁体相の抵抗率は従来のモット絶縁体と比較するとかなり小さく、スピンギャップは 1900 K という大きな値を示す。このことより、 LiVS_2 の三量体スピナー重項転移に対しても Pen らのシナリオが適用出来ないように思われる。

LiVS_2 では高温相が金属であることから、2.2.2 で説明した Goodenough の CDW モデルが適用出来る可能性がある。低次元性に由来した格子の不安定性を駆動力として V 三量体クラスターが形成される。三量体内部には 6 個の電子が捕獲され、これらがスピナー重項を形成するというもので、高温相が本質的に金属である LiVS_2 では、相転移を説明する有力なシナリオとなり得る。この

シナリオでは、 LiVS_2 の低温相は CDW ギャップによるバンド絶縁体となることから、電荷ギャップとスピンギャップが等しくなるものと予想される。今後は光学伝導度測定を通して電荷ギャップを正確に見積もり、CDW モデルが正しいか検証していく必要がある。

4.5.2 LiVO_2 と LiVS_2 の高温相の比較

LiVS_2 の LiVO_2 との最大の違いは、高温相が金属となる点である。 LiVS_2 の高温金属相では、電子線回折、EXAFS 測定や磁化測定などから、通常金属とは明らかに異なる種々の特性が現われることを見出してきた。本節ではこれらのデータを元に、 LiVS_2 の高温相の本質について議論する。

LiVS_2 の高温金属相

LiVS_2 の高温金属相では、電子線回折実験からハニカム型のデフューズストリークが見出された。このデフューズストリークは温度を上げると弱まることから、熱振動や構造欠陥ではなく、V の量体化に向けた短距離秩序の発達を示唆していると考えられる。また、磁化測定では、高温金属相のパウリ常磁性磁化率が転移温度に近づく と低下することが見出された。通常、パウリ常磁性は温度依存しない磁化率を示すため、転移温度近傍では磁化率が抑制されていることを示している。これらを総合すると、転移線近傍に近づくにつれてスピンー重項の短距離秩序が発達し、擬ギャップが形成されていくためにパウリ常磁性磁化率が減少していると考えられる。

EXAFS 測定からも高温金属相での格子異常を示唆するデータが見出された。高温相では V-S 間距離を示唆する強度の強いピークのみが現れ、V-V 間距離を示唆する有意なピークは現れない。このスペクトルを説明する一つのシナリオとして、V-S 間に強い結合を保ったまま面内で V が強く震動していることが考えられる。フォノンのタイムスケールよりも早い一瞬においては、EXAFS スペクトルが示すように V-S 間距離をほぼ一定に保ったまま V-V 間距離がランダムになっている。そのために V-S 間距離に相当するピークのみが出現し、V-V 間距離に相当するピークは現れない。

ただし、この V のフォノン異常というシナリオには問題点・疑問点がある。まず、V-V 間距離に相当するブロード化したピークすら現れない理由が説明できない。また、この異常が電子線回折で見出された量体化の発達を示唆するものなのか、全く異なるものなのかは現時点で明らかではない。今後フォノン異常という仮定に基づいてデバイ＝ワラー因子の解析やラマン散乱分光実験を行い、異常の正体を明らかにしていく必要がある。

LiVO_2 との比較

前項で述べたように、 LiVS_2 の高温金属相では擬ギャップ形成を伴う V の短距離秩序発達などの異常が現れる。奇妙なことに、 LiVS_2 よりもスピンー重項転移温度が高い LiVO_2 の高温相では、上で議論したような各種異常がこれまでに見出されていない。原因は不明だが、 LiVO_2 と LiVS_2 の高温相の違いに由来していることが考えられる。今後 LiVO_2 も含めた高温相の詳細な構造解析を進め、これらの異常が常磁性金属相のみで現れることを明らかにできれば、三量体スピンー重項転移機構を明らかにする上でも重要な手掛かりとなり得る。

4.6 本章のまとめ

以上より、本章では LiVO_2 を出発物質として、O-S 変化による電子相制御を行い、 LiVS_2 が金属-三量体スピン-重項絶縁体転移を示すことを見出した。この研究の意義は二つある。一つは、 LiVO_2 - LiVS_2 という系としての研究が可能となった点である。幾何学的フラストレーションの影響でスピン-重項を形成する化合物は既に幾つか見出されているが、常圧下で高温相を絶縁体から金属へと変化させることが出来る系の開発に成功したのは本研究が初めての例である。もう一つは高温で異常金属相が現れることを見出したことである。

O - S 置換により遍歴性が高まり、高温相が金属に変化した。では、S を Se に変化させることで遍歴性をさらに高め、有機の $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ のように、絶縁体から金属まで横断できる無機の系を常圧下で創り出せるか。このような期待から、本研究では続けて S - Se 置換を行った。この結果は次章「 LiVS_2 の S - Se 置換効果と静水圧効果」に示す。

第5章 LiVS_2 の S-Se 置換効果と静水圧効果

5.1 本章の目的

前章で見てきたように、本研究では常磁性絶縁体-スピン-重項絶縁体転移を示す LiVO_2 を出発物質として O-S 変化による電子相制御を行い、 LiVS_2 では高温相が金属となることを明らかにした。O-S 変化に伴いバンド幅が広がったことが遍歴性が向上した原因と考えられる。次いでさらに軌道混成を増すことで電子相がどのように制御されていくか明らかにするため、 LiVS_2 を出発物質として S-Se 置換と静水圧印加を行い、転移温度変化を調べる。さらに LiVO_2 の結果も含めて、幾何学的フラストレーションの基底状態としてスピン-重項を示す系の電子相図を完成させることが本章の目的である。

5.2 実験方法

O-S 変化で遍歴性が増大したことから、S-Se 変化ではさらに遍歴性が増すことが予想される。本研究ではまず、S-Se 変化に伴う転移温度変化を磁化測定から調べ、S-Se 変化に伴う物性変化の詳細を明らかにする。 LiVSe_2 では電気抵抗測定も行う。これらの結果を元に O-S-Se 系における常圧下での電子相図を完成させる。次いで、 LiVS_2 の静水圧印加実験を行う。基底状態として反強磁性磁気秩序を形成する V_2O_3 や NiS_2 などでは、静水圧は系を金属化することが知られている。基底状態としてスピン-重項を形成する LiVS_2 では静水圧によって転移温度がどのように変化するかを調べ、その原因について①体積効果、②軌道混成の変化、という二つの観点から考察する。

5.3 測定方法

磁化率・電気抵抗率はそれぞれ、Quantum Design 社 MPMS, PPMS 装置を用いて、 LiVS_2 と同じ条件で測定した。静水圧下磁化測定には、液体圧力媒体 (フロリナート) を用いたピストンシリンダー型圧力セルを用いた。セルの概略図を図 5.1 に示す。セルは圧力を印加したまま MPMS へ導入し磁化測定することが可能で、CERC の竹下直研究員の指導の下、油圧プレスを用いて最大 1.3 GPa までの圧力印加を行い、5 K-350 K の温度範囲で磁化測定を行った。さらに、 LiVS_2 の体積効果を調べるため、理化学研究所の橋爪大輔研究員の指導の下、 LiVS_2 の転移温度前後の粉末 X 線構造解析を行った。

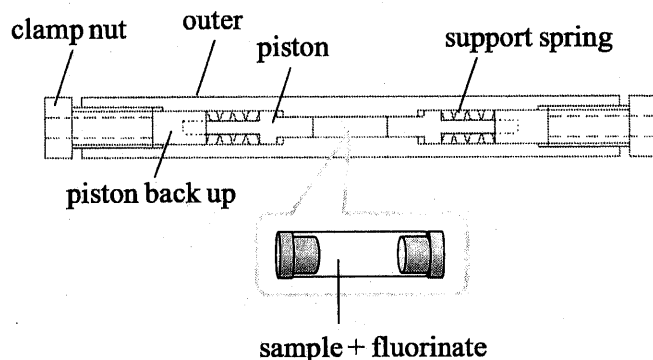


図 5.1: 磁化測定用ピストンシリンダー型圧力セル.

5.4 結果と考察

5.4.1 S-Se 置換：転移温度の低下-金属化

LiVS_2 は約 310 K で金属-スピン-重項転移を示す。S を Se に置換していくと遍歴性は高まり、やがて全温度領域で金属となることが期待される。これを明らかにするため、S-Se 置換した化合物の磁化測定を行った。結果を図 5.2 に示す。

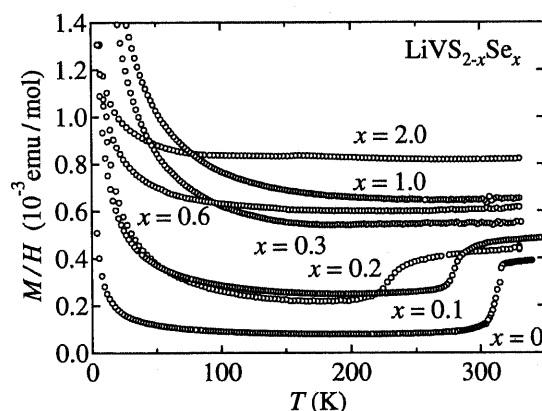


図 5.2: $\text{LiVS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$) の磁化率温度依存性.

いずれの化合物においても低温相で小さなキュリー常磁性的な磁化率の増大が現れているが、有効磁気モーメントはいずれも $0.15\mu_B$ 程度と小さく、層間 V の局在スピンによるものと考えられる。転移温度は S-Se 置換に伴って急激に低下し、 $x = 0.3$ では転移は完全に消失した。 $x \geq 0.3$ のすべてのサンプルは磁気転移を生じず、全温度領域でパウリ常磁性的な磁化率温度依存性を示した。Se 量 x の増大に伴って磁化率は増大し、 $x = 2.0$ の LiVSe_2 では文献 [62] で報告されたように、 8.5×10^{-4} emu/mol もの大きな常磁性磁化率を示す。この S-Se 置換に伴う常磁性磁化率増大

の原因については次節で考察を行う。LiVSe₂ の電気抵抗測定の結果、図 5.3 に示すように金属的な伝導を示した。LiVS₂ の高温相と LiVSe₂ の電子相は連続的に繋がっていると考えられ、このことも LiVS₂ の高温相が金属であることを示唆している。電気抵抗率が数 100 mΩcm という非常に大きな値を示す原因として、圧粉体サンプルを利用したことによる粒界抵抗の影響が考えられる。

磁氣的基底状態としてスピナー重項を示す有機化合物 EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ では、図 1.12 に示したように、静水圧によってスピナー重項を抑制することが可能で、スピナー重項絶縁体相と金属相の境界で超伝導が発現する [29]。そこで、LiVS₂-LiVSe₂ 系においても 20 Öe の磁場下で、1.8 K までの磁化測定を行ったが超伝導の発現は見られなかった。

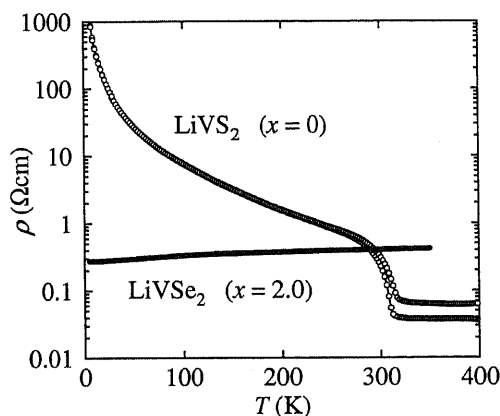


図 5.3: LiVS₂ 及び LiVSe₂ の抵抗率温度依存性.

5.4.2 LiVS₂-LiVSe₂ 系の電子相図

本研究では全温度領域で絶縁体となる LiVO₂ に対し、O-S-Se と変化させると圧縮性が増大するために、系はやがて金属化すると予想した。この予想に基づいて、本研究では LiVS₂-LiVSe₂ 系の物性探索を行い、LiVS₂ が約 310 K で金属 - 三量体スピナー重項絶縁体転移を示すこと、S-Se 置換に伴い転移温度は急激に低下し、LiVSe₂ は全温度領域で金属となることを見出した。図 5.4 に LiVS₂-LiVSe₂ 系の電子相図を示す。このように常圧下で絶縁体から金属まで連続的に変化させることが出来る系はこれまでに存在せず、本研究で見出した LiVS₂ は、基底状態としてスピナー重項絶縁体状態を示す幾何学的フラストレーション系化合物のモデル物質となることが期待される。以下では 4 章、5 章のここまですてきたデータを元に、この金属 - 三量体スピナー重項絶縁体転移線近傍で現れる金属状態が、他の一般的な金属 - 絶縁体転移線近傍に位置する化合物の金属相とどのように異なっているか議論していく。

通常、金属 - 絶縁体転移線から離れていくに従って電子の有効質量が軽くなり、それに伴って準粒子状態密度が低下する。そのため、一般に金属 - 絶縁体転移線から離れるに従って常磁性磁化率は低下する。ところが図 5.2 に示したように、LiVS₂-LiVSe₂ 系においては、S-Se 置換によって金属 - 三量体スピナー重項絶縁体転移線から離れるに従って常磁性磁化率が逆に増大する。この

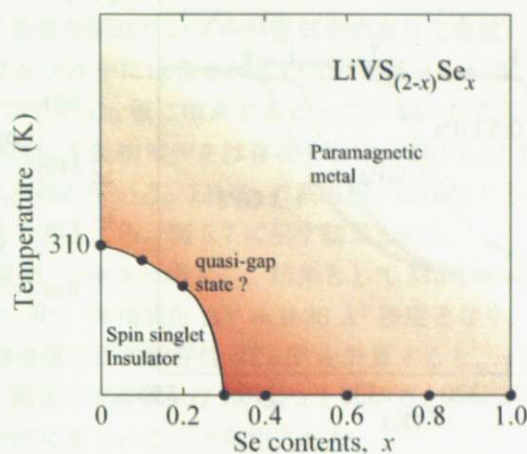


図 5.4: LiVS_2 - LiVSe_2 系の電子相図.

奇妙な磁化率の傾向は、第 4 章で見てきた LiVS_2 の高温金属相 (図 4.1) の磁化率の傾向と同様である。このことは、スピナー重項短距離秩序の形成に伴う擬ギャップが LiVS_2 の高温金属相から S-Se 置換によって現れた金属相でも現れていることを示唆している。

有機化合物 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ ではスピナー重項絶縁体相を抑制すると超伝導が現れるが、 LiVS_2 系ではスピナー重項絶縁体相を抑制しても超伝導は現れない。擬ギャップのために超伝導相が抑制されていることが考えられる。今後、元素置換によるキャリアドーピングによって擬ギャップ相を抑制していくことで LiVS_2 系においても超伝導が発現するかもしれない。

5.4.3 静水圧印加：転移温度の上昇

V_2O_3 に代表される金属-反強磁性絶縁体転移を示す多くの化合物では、静水圧の印加によって軌道の混成が強まり、遍歴性が増すため転移温度が低下する。金属-三量体スピナー重項絶縁体転移を示す化合物では、加圧によって転移温度がどのように変化するか明らかにするため、 LiVS_2 の静水圧下磁化測定を行った。測定には液体圧力媒体 (フロリナート) を用いたピストンシリンダー型圧力セルを用い、0 GPa - 1.3 GPa の圧力下で実験を行った。結果を図 5.5 の左の図に示す。

加圧によって転移温度が上昇することが明らかになった。転移温度の圧力依存性を図 5.5 の右の図に示す。圧力に対する転移温度変化の傾きは、0 GPa 下では +27 K/GPa 程度となる。加圧に伴って傾きは徐々に小さくなるが、1.3 GPa 下でも正の傾きを保っている。

この結果は、圧力によって三量体スピナー重項絶縁体相が安定化し、金属相が不安定化されることを示しており、従来の金属-反強磁性絶縁体転移線の近傍に位置する化合物におけるバンド幅制御の効果とは明らかに異なっている。以下ではこの LiVS_2 の正の圧力効果の原因を「体積効果」、「複数の軌道混成の影響」という二つの観点から探っていく。

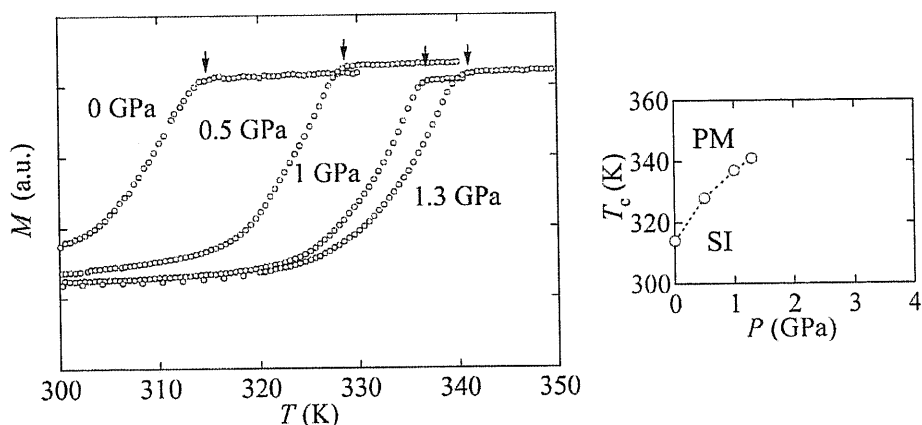


図 5.5: LiVS₂ の压力下磁化測定.

(左) : 压力下での LiVS₂ の磁化率温度依存性. (右) : 転移温度の圧力依存性.

体積効果

相転移温度の圧力依存性は、Clausius-Clapeyron の式

$$\frac{\delta T}{\delta P} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad (5.1)$$

より、転移に伴うエントロピー及び体積変化の関数として見積もることが出来る。本研究で見出した LiVS₂ の正の転移温度圧力依存性が熱力学的に正しいか明らかにするために、以下では Clausius-Clapeyron の式による評価を行う。LiVS₂ の転移に伴うエントロピー変化は DSC 測定から既に見出しており、図 4.11 に示したように $\Delta S = 6.8 \text{ J/mol K}$ 程度である。LiVS₂ では、約 310 K の非磁性転移に伴って構造相転移が起きることが、Murphy らによる粉末 X 線構造解析の結果から既に明らかにされており、彼らの報告した低温相の XRD パターンには V 三量体の形成に伴う超格子ピークが現れている [63]。しかし、彼らはこの超格子ピークを c 軸方向の長周期構造の出現と誤って解釈しており、報告された構造パラメータの信頼性は低い。それでも彼らが報告した構造パラメータから体積変化を算出すると、 $\Delta V = -0.065 \text{ \AA}^3$ となり、低温相の体積は高温相の体積より大きくなる。この結果と本研究で明らかにしたエントロピー変化の値を Clausius-Clapeyron の式に当てはめると、転移温度の圧力依存性は負になるものと考えられ、実験結果と合わない。そこで本研究では、LiVS₂ の圧力効果が熱力学的に本当に矛盾しているのか明らかにするため、LiVS₂ の転移温度前後における粉末 X 線構造解析を行った。

測定は 330 K - 290 K および 200 K において行った¹。330 K - 290 K の範囲は降温しながら 10 K おきに測定した。330 K - 290 K の範囲における測定結果を図 5.6 に示す。左図の X 線回折パターンに示したように、 11.1° 付近に弱いブロードなピークが現れている。これは、 14.5° 付近に現れる c 軸長由来の 001 ピークよりも低角側であることから、水和物 $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{VS}_2$ が僅かに存在していることを示唆している。水和による c 軸長の伸びは 1.86 \AA 程度で、層間に一層の水分子

¹200 K での測定は、EXAFS 測定の解析に用いるために行った。

が挿入した一層水和物 $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{VS}_2$ が僅かに存在していることを示唆している。これは、粉末 X 線回折装置にセットする数分間にサンプルが空気中の水分を吸収したことが原因で、4 章で述べてきた各測定に用いたサンプル中には含まれていないと考えられる。また、サンプルホルダーとして Cu 板を使っており、この Cu 板に由来するピークが 43° 付近に現れている。3.1「試料評価」で述べたとおり、これ以外に不純物ピークは存在しない。310 K 以下では矢印で示す V 三量体の形成に伴う超格子ピークが現れている。LiVS₂ の高温相、低温相ともに $P\bar{3}m$ でフィッティングし、ここから格子定数を計算したところ、図 5.7 に示す結果を得た。

低温相では a 軸長は減少、 c 軸長は増大し、結果として Murphy らの報告とは逆に体積 V は減少することが明らかになった。体積変化 $\Delta V = 0.20 \text{ \AA}^3$ 程度となり、エントロピー変化 $\Delta S = 6.8 \text{ J/mol K}$ と合わせて転移温度の圧力依存性 dT/dP を計算すると、 $+18 \text{ K/GPa}$ 程度と見積もられる。これは静水圧下磁化測定の実験値 $+27 \text{ K/GPa}$ と比べるとやや誤差を含んでいるが、正の転移温度圧力依存性が熱力学的に正しいことが証明された。

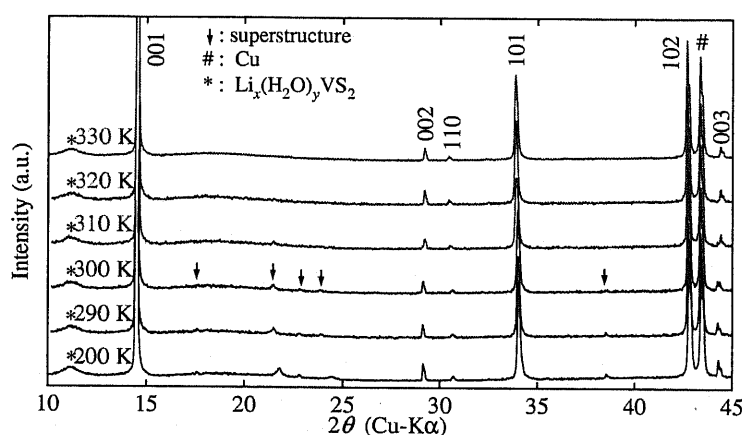


図 5.6: LiVS₂ の粉末 X 線回折パターンの温度依存性。

LiVS₂ では低温相の方が体積が小さく系のエントロピーが小さい。そのため転移温度圧力依存性は正となる。低温相の方が体積が小さくなる原因は、図 5.6 の右図に示すように、転移に伴って a 軸長が短くなるためである。転移温度直上の高温相の a 軸長はおよそ 3.40 \AA となり、EXAFS 測定から明らかにしたように、低温相における V-V 間距離は、V 三量体内では 3.00 \AA 、V 三量体間では 3.57 \AA となる²。転移に伴って V 三量体内の V-V 間距離は短くなり、V 三量体間の V-V 間距離は伸びている。つまり、転移に伴って a 軸長が短くなる原因 (=正の転移温度圧力依存性) は、V 三量体内部の V-V 間距離が極端に短くなっていることが原因である³。

²転移温度直下は熱振動の影響の為に V-V 間距離を示唆するスペクトル強度が弱い。そのため 200 K での値を用いた。転移温度直下のスペクトルからやや強引に求めた V-V 間距離も、上記の関係を保っていることを確認している。

³ただし、図 5.6 の右図のように、LiVS₂ では転移によって低温相の a 軸長が短くなるが、 c 軸長は長くなる。体積変化が正となるか負となるかは a 軸長変化と c 軸長変化の兼ね合いによって決定されるが、 a 軸長変化と c 軸長変化がどのように対応しているかは分かっておらず、LiVS₂ における低温相での体積の減少が本質か偶然かは明らかではない。

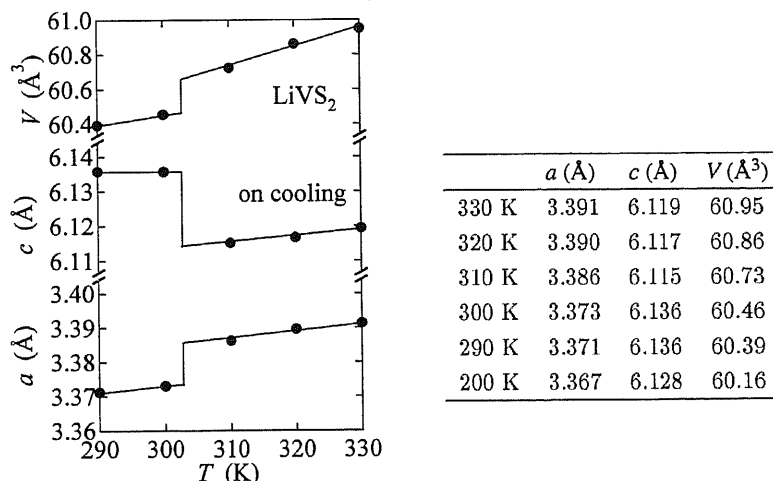


図 5.7: LiVS₂ の格子パラメータの温度依存性.

複数の軌道混成の影響

正の圧力効果の原因となる V 三量体内部の V-V 間距離の大接近は何によってもたらされるのだろうか。また、圧力印加に伴う転移温度上昇は物理的にどのような意味を持つのだろうか。本項では、LiVO₂ の三量体化に関する Pen の理論計算 [10] を足掛かりとして、軌道混成の変化という観点から考察を行っていく。

Pen らは三量体スピンー重項転移を示す LiVO₂ の XAS 測定を行い、転移温度前後で V-O 間には $d-p$ 混成が全く無く、三量体形成には $d-d$ 混成の変化のみが重要であることを明らかにした [39]。この結果を元に、Pen らは $d-d$ 混成の変化に伴う三量体スピンー重項のエネルギー変化を計算した。図 2.8 の左に示したように、V が三量体を形成すると Hund 則を破る電子が生じるため、エネルギー的に不安定に思われる。ところが、図 2.8 の右に示すように、 $d-d$ 混成が増大すると、スピン間の反強磁性相互作用が増大し、Hund 則によるエネルギー損を上回るために三量体スピンー重項状態が安定化する。実際、LiVO₂ では三量体スピンー重項転移に伴って V-V 間距離が 10 % 程縮まることが EXAFS 測定によって見出されており、 $d-d$ 混成が強まっていることを示している。

この議論を LiVS₂ に応用して考えてみる。前章 4.5.1 で議論したように LiVS₂ の転移機構は二通り考えられるが、基底状態である三量体スピンー重項は両方のシナリオで共通しており上記の議論を利用できる。S は O よりもイオン半径が大きいために、LiVS₂ は LiVO₂ よりも V-V 間距離が長い。そのため、LiVS₂ は LiVO₂ よりも $d-d$ 混成が弱く、一方で V-S 間に $d-p$ 混成が生じている。 $d-p$ 混成の影響が加わるため LiVO₂ よりも複雑だが、基本的に V-V 間距離の変化と圧力効果は $d-d$ 混成の影響から理解できる。三量体スピンー重項転移が生じると、スピンー重項状態を安定化するために $d-d$ 混成が増大する。そのため、EXAFS 測定で見出された V-V 間距離の大接近が生じる。加圧すると結晶全体が収縮し、 $d-d$ 混成や $d-p$ 混成が増大する。三量体内部の $d-d$ 混成が増大するために反強磁性相互作用が強められ、三量体スピンー重項状態が安定化する。同時に三量体間の軌道混成も増大するため系の遍歴性は増すが、三量体スピンー重項安定化の効果の方が勝つ

ており転移温度は上昇する。

$d-p$ 混成の影響は単純ではない。高温相では $d-p$ 混成は遍歴性を高め金属相を安定化している。一方で低温相では $d-p$ 混成は三量体クラスター内でのトランスファーを高める役割を果たし、スピナー重項状態を安定化しているように思われる。 $d-p$ 混成の影響を明らかにするには、転移前後における各 V-S 間の軌道混成の程度を明らかにすることが重要である。今後 EXAFS データや XRD データの詳細な解析を行い、各 V-S 間距離の変化を正確に求めることで $d-p$ 混成の影響の詳細を明らかに出来ると考えられる。

5.5 本章のまとめ

本章では、金属-三量体スピナー重項絶縁体転移を示す LiVS_2 を出発物質として S-Se 置換及び静水圧印加に伴う転移温度変化を調べた。その結果、① S-Se 置換に伴い転移温度が急激に低下すること、② 圧力印加によって転移温度が上昇すること、を見出した。これにより、全温度領域で絶縁体となる LiVO_2 から全温度領域で金属となる LiVSe_2 まで常圧下で電子相制御することに成功した。 LiVO_2 - LiVS_2 - LiVSe_2 の間では常磁性絶縁体相、スピナー重項絶縁体相、常磁性金属相という系を特徴付けるすべての電子相が現れる。このような電子相制御が可能な無機の化合物は LiVO_2 - LiVS_2 - LiVSe_2 系を除いて他には無く、 LiVS_2 は幾何学的フラストレーションを持つ系におけるモデル物質となりうる。また、圧力印加によって V 三量体内部の軌道混成が増大し、転移温度の上昇を引き起こしていると考えられる。

第6章 $1T\text{-VS}_2$ の CDW と圧力効果

6.1 本章の目的

本研究の目的は、幾何学的フラストレーションのために低温でスピンー重項を形成する系における電子相制御である。第4章、第5章では、全温度領域で絶縁体となる LiVO_2 を出発物質として O-S-Se 変化による局在性-遍歴性の制御を行い、常圧下で絶縁体から金属まで電子相制御できる系の開発に成功した。本章では、 LiVS_2 (d^2) を出発物質として、層間 Li 量の制御によるキャリア数変化 ($d^2\text{-}d^1$) を利用した電子相制御に取り組んでいく。図 2.18 に示したように、Li をすべて取り除いた $1T\text{-VS}_2$ は約 305 K で磁化率の減少を伴う常磁性-常磁性転移を示す。Tsuda らは ^{51}V -NMR 測定を行い、この磁気転移を CDW と結論づけた [64]。このことから、 $1T\text{-VS}_2$ は全温度領域で金属となり、Li を取り除く過程でスピンー重項相が抑制され系が金属化することが予想される。しかし電気抵抗率の報告はなく、また Murphy らによる粉末 X 線回折実験では CDW 転移に伴う超格子構造は観測されていない。そこで本研究では $1T\text{-VS}_2$ の物性探索と構造解析を行い、(1) $1T\text{-VS}_2$ が CDW を示すこと (2) 全温度領域で金属となること、を明らかにする。これによってスピンー重項絶縁体相が Li 量制御によって完全に抑制されることを明らかにすることが本章の目的である。また、層状二次元三角格子カルコゲナイドの多くは、S-Se 置換や静水圧によって CDW を抑制することで超伝導を発現する。本研究ではこれについても合わせて調べる。

6.2 実験方法

図 2.18 に示したように、 LiVS_2 の Li 量を制御する過程で様々な磁気転移が現れる。本研究では $1T\text{-VS}_2$ において現れる磁気転移の詳細を調べ、Li 量制御によって LiVS_2 の三量体スピンー重項絶縁体相を抑制し金属化できることを明らかにする。具体的には、電子線回折、単結晶 XRD、電気抵抗測定、磁化測定、比熱測定、DSC 測定から、約 310 K で現れる相転移の詳細を明らかにしていく。以上の結果より、本研究で取り上げた層状バナジウム硫化物という舞台に関して得られた知見を纏める。さらに、 $1T\text{-VS}_2$ を舞台とした新超伝導体の探索を行う。S-Se 置換による化学置換効果、静水圧印加による物理圧力効果を利用して CDW を抑制し、超伝導の発現を狙う。

6.3 測定方法

$1T\text{-VS}_2$ 及び $\text{Li}_{0.5}\text{VS}_2$ の磁化率は、Quantum Design 社 MPMS を用いて LiVS_2 と同じ条件で測定した。 $1T\text{-VS}_2$ の抵抗測定には単結晶の表面に Au を厚さ 100 nm 蒸着し、その上に端子付けしたものをを用いた。 $1T\text{-VS}_2$ の電子線回折は、当時 NIMS に所属していた内田正哉研究員に依頼し、

Hitachi 社製・電界放出型分析電子顕微鏡 HF-3000S を利用して測定を行った。単結晶 XRD は、理化学研究所の橋爪大輔研究員の指導の下行われた。比熱測定は理化学研究所の香取浩子専任研究員の指導の下、Oxford 社製比熱測定装置を用いて 0.4 K - 10 K の範囲で測定した。転移に伴うエントロピー変化は、理化学研究所の新高誠司氏の指導の下、DSC 測定によって調べた。 $\text{Li}_{0.5}\text{VS}_2$ の抵抗測定には 580 °C で 2 日間焼結したサンプルを用いた。静水圧下磁化測定は、Quantum Design 社製 MPMS を用いて、20 Oe の磁場下で 1.8 K まで測定した。静水圧下抵抗測定は、CERC の竹下直研究員の指導の下、キュービックアンビル型高压発生装置を利用して、0 GPa - 17 GPa の圧力範囲で測定した。キュービックアンビル型高压発生装置の概略を図 6.1 に示す。

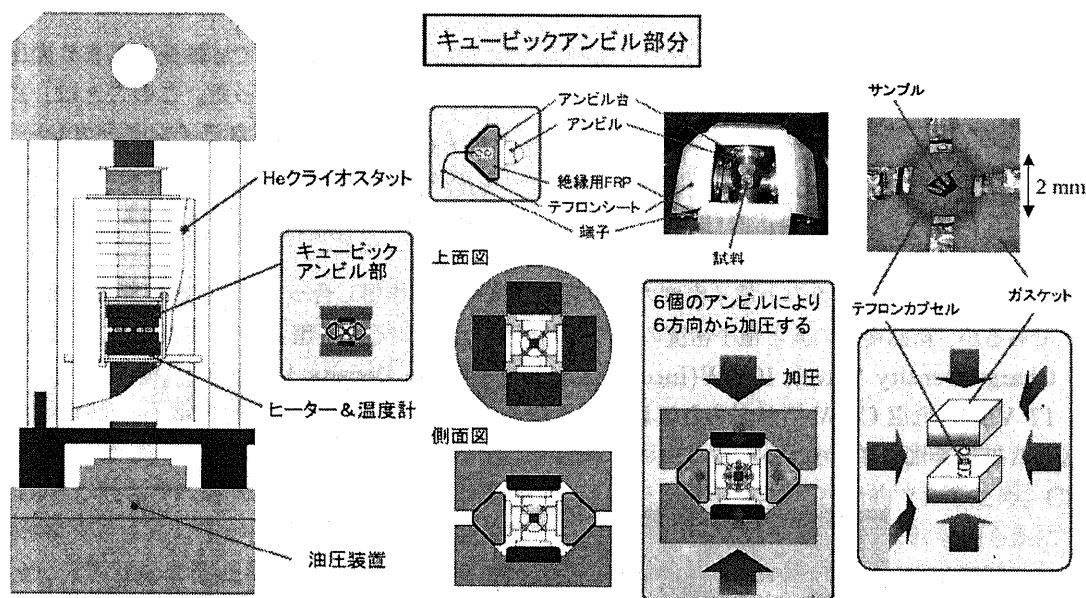


図 6.1: キュービックアンビル型高压発生装置.

6.4 結果と考察

6.4.1 $1T\text{-VS}_2$ の二次元 CDW

$1T\text{-VS}_2$ の ICDW : $3\sqrt{3}a \times 3\sqrt{3}a$ 二次元超格子構造

^{51}V -NMR 測定の結果から、 $1T\text{-VS}_2$ は約 305 K で CDW を示すと考えられているが [64]、Murphy らによる粉末 X 線回折実験では CDW 超格子は観測されていない [63]。本研究では CDW 超格子の有無を明らかにするため、320 K および 90 K における単結晶 X 線構造解析を行った。結果を表 6.1 に示す。

単結晶 X 線回折の結果、低温相の a , b 軸長は高温相の a , b 軸長のほぼ $3\sqrt{3}$ 倍となることが明らかになった。このことは低温相で面内に $3\sqrt{3}a \times 3\sqrt{3}a$ の超格子が現れていることを示唆してお

表 6.1: 単結晶 X 線構造解析により明らかになった 1T-VS₂ の構造パラメータ.

() 内の数字は $Z = 1$ の場合の格子長及び体積。

	90 K	320 K	文献値 [63] (295 K)
a, b	16.8005 (3.2333)	3.2189	3.218
c	5.7804	5.7500	5.755
V	(52.332)	51.596	51.612
空間群	$P\bar{3}1m$	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}m1$

り、低温で超格子構造が現れていることが明らかになった。転移によって c 軸長はあまり変化せず、1T-VS₂ の CDW 超格子が c 軸方向の成分を持たないことが明らかになった。このことは、1T-VS₂ の CDW が二次元 CDW であることを示している。また、層間に V が自己インターカレートされると層間の結合が強まって c 軸長が急激に縮むことが知られているが [69]、本研究で用いたサンプルの c 軸長はこれよりも十分に長い。本研究で用いたサンプルが、層間に V がほとんど含まれていない良質な単結晶であることを示唆している。

CDW は結晶格子歪みと電子密度の波が互いに強く相互作用し合って、混成波状態を形成する現象であるが、結晶格子の波と電子密度の波の周期が整合しているか不整合かで CCDW (Commensurate Charge Density Wave), ICDW (Incommensurate Charge Density Wave) の二種類に分けられる。1T-VS₂ の低温 CDW 相がどちらに属するか明らかにするため、001 入射の電子線回折実験を行った。結果を図 6.2 に示す。

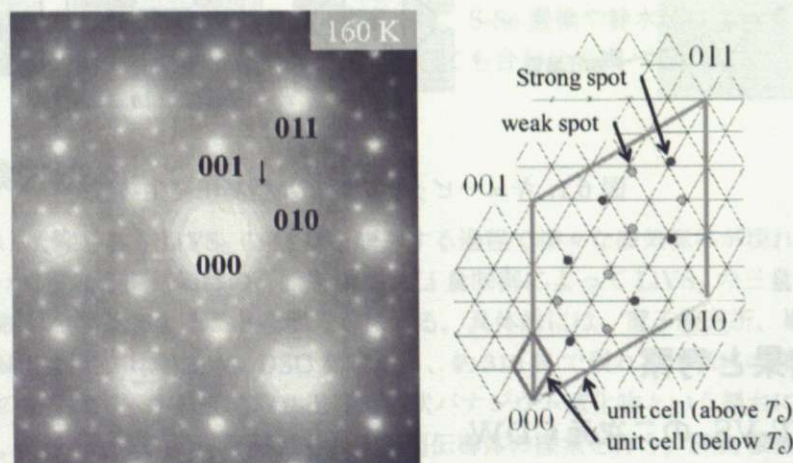


図 6.2: 1T-VS₂ の低温 CDW 相の電子線回折。

(左): 001 入射の電子線回折像 (160 K). (右): 低温相で出現する超格子スポット。

低温相では面内に超格子構造が現れていることを反映して、000, 100, 010, 110 等の基本反射に加えて矢印で示した超格子反射が現れた。超格子スポットは強度の強いスポットと強度の弱い衛星反射の 2 種類に分けることができ、それぞれの位置関係は右の図に示すようになる。単結晶 X 線

回折の結果から、低温相で $3\sqrt{3}a \times 3\sqrt{3}a$ の超格子が面内に現れていると考えると、高温相の逆格子と低温相の逆格子は右の図の実線で示したようになる。超格子反射は低温相の逆格子点から僅かにずれた位置に現れており、このことは 1T-VS₂ の CDW が、結晶格子の波と電子密度の波の周期がずれた ICDW であることを示唆している。他の 1T 型構造を持つ層状カルコゲナイドで現れる既存の CDW 超格子の一部と合わせて表 6.2 に示す。CDW ベクトルは 000 点から直近の超格子反射へのベクトルとなり、1T-VS₂ の CDW ベクトルは $q = (0.21a^*, 0.21b^*, 0)$ と見積もられる。

表 6.2: 1T 型層状 TX₂ 化合物の CDW 超格子 [41].

compound	CDW state	superstructure
1T-TaS ₂	CCDW	$\sqrt{13}a \times \sqrt{13}a$ (2D-CDW)
1T-TaSe ₂	CCDW	$\sqrt{13}a \times \sqrt{13}a$ (2D-CDW)
1T-TiSe ₂	CCDW	$2a \times 2a \times 2c$ (3D-CDW)
1T-VSe ₂	ICDW	$4a \times 4a \times 3.3c$ (3D-CDW)
1T-VS ₂	ICDW	$3\sqrt{3}a \times 3\sqrt{3}a$ (2D-CDW)

1T-VS₂ : 抵抗率に飛びを伴う金属-金属転移

ここまでで、1T-VS₂ では低温で二次元 ICDW 状態を形成していることが明らかになった。2.3.1 で説明したように層状遷移金属カルコゲン化合物のフェルミ面の形状は二次元的であるため、CDW 転移後もフェルミ面が完全には消失せず金属的伝導を保つものと予想される。これを明らかにするため、1T-VS₂ の磁化測定及び電気抵抗測定を行った。結果を図 6.3 に示す。

磁化測定の結果、報告通り約 305 K で磁化率の減少を伴う常磁性-常磁性転移が現れた。低温で僅かに現れているキュリー常磁性的な磁化率の増大は、LiVS₂ と同様、層間に僅かに含まれている V の局在スピンの原因と考えられる。高温相の常磁性磁化率は 1.6×10^{-4} emu/mol 程度と見積もられ、転移に伴い磁化率は約 37 % 減少した。これは多くの二次元層状カルコゲナイドで見られる CDW と同程度の磁化率減少である。転移は 3 K 程度の小さなヒステリシスを持っており、一次転移であった。磁気転移と同時に抵抗率の飛びを伴う金属-金属転移が現れた。このような抵抗率に飛びを伴う金属-金属転移は、図 2.13 に示した 1T-TaSe₂ の ICDW 転移と類似している。

以上に示したように、1T-VS₂ は全温度領域で金属となり、約 305 K で二次元 CDW 転移を示す。このことより、LiVS₂ から Li を取り除き、キャリア数を制御していく過程でスピン-重項絶縁体相は抑制され、金属化することが明らかになった。

6.4.2 1T-VS₂ の圧力効果

S-Se 置換効果

高い遍歴性を持つ二次元三角格子系カルコゲナイドの多くは CDW 転移を示し、さらに低温で超伝導が発現する。CDW と超伝導は互いに競合しており、S-Se 置換による化学圧力や静水圧によ

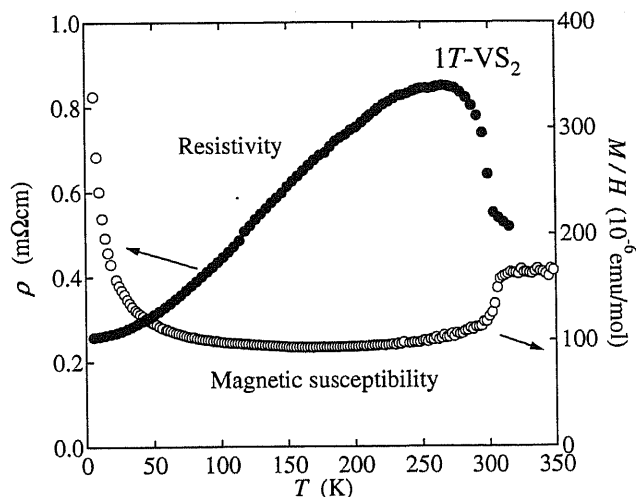


図 6.3: 1T-VS₂ の磁化率・抵抗率温度依存性.

る物理圧力によって CDW を抑制すると、超伝導転移温度が上昇する。本研究では CDW の抑制による超伝導の発現を期待して、これまでに見出した新しい CDW 物質 1T-VS₂ の S-Se 置換と静水圧印加を行った。本節ではその結果について述べる。図 6.4 に S-Se 置換化合物の磁化測定の結果を載せる。さらに、図 6.5 に CDW 転移温度の Se 量 x 依存性をまとめる。

磁化測定は LiVS₂ から LiVSe₂ の間の、S を 10 % づつ Se に置換した全 11 のサンプルに対して行った。S-Se 置換に伴って転移温度は急激に低下し、Se 量 $x = 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$ では CDW は完全に消失した。Se 量 $x = 1.8, 2.0$ では、1T-VSe₂ の CDW が現れる。1T-VSe₂ の CDW は、ネスティングベクトルに k_z 軸方向の成分が含まれた三次元 CDW である。すべてのサンプルに対して 1.8 K までの測定を行ったが、超伝導の発現は見られなかった。

静水圧効果

次いで、1T-VS₂ の静水圧下抵抗測定を行った。圧力印加に伴ってフェルミ面の形状が球に近づく、ネスティングによるエネルギー得が稼げなくなるために、通常は CDW が不安定化する。そのため 2H-NbSe₂ などでは、静水圧によって CDW が抑制され超伝導転移温度が上昇する。図 6.6 に、1T-VS₂ の 0 GPa - 17 GPa における静水圧下抵抗率測定の結果を載せる。

転移温度を矢印で示した。0 GPa - 3.5 GPa 間では圧力印加に伴って転移温度が低下し、抵抗率の飛びも抑えられていく。ところが、3.5 GPa を境に振舞いは一変し、3.5 GPa 以上では逆に圧力印加に伴って転移温度が上昇する。このような正の圧力効果は図 2.13 に示した 1T-VSe₂ の CDW と類似している。3.5 GPa 以上では CDW 転移に伴う抵抗率の飛びがなくなり、転移温度は抵抗率の僅かな盛り上がりによって特徴付けられるだけになる点も 1T-VSe₂ と類似している。これより、1T-VS₂ が約 3.5 GPa で CDW-CDW 転移を示すことが明らかになった。測定は 2 K まで行ったが、CDW が消失していないためか超伝導の発現は見られなかった。

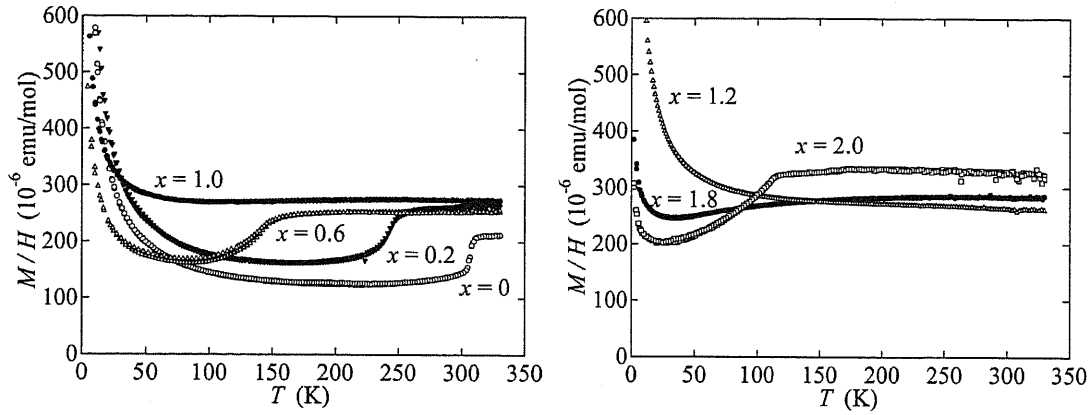


図 6.4: 1T-VS₂ - 1T-VSe₂ 系の磁化率温度依存性.
見やすくするため、Se 量 $x = 0.4, 0.8, 1.4, 1.6$ のデータを省いてある。

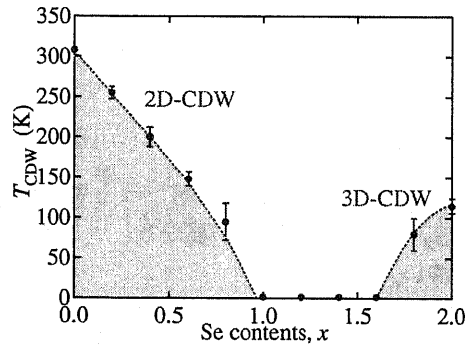


図 6.5: CDW 転移温度の Se 量 x 依存性.

6.5 考察

6.5.1 Li 量制御による電子相制御

本章では、LiVS₂ (d^2) を出発物質として層間 Li 量の制御を行った。その結果、Li をすべて取り除いた 1T-VS₂ (d^1) では、スピン-重項絶縁体相は完全に抑制され、系は金属化していることが明らかになった。このような Li 量制御に伴う物性変化は、図 2.18 から示唆されたように、Li 量を減らす過程で軌道の混成が増し遍歴性が増大したことが原因と考えられる。

では、キャリアの局在化やスピン-重項の形成はどの Li 量まで起きるのだろうか。図 2.18 に示した Li _{x} VS₂ ($0 \leq x \leq 1.0$) の磁化測定の結果を見てみると、例えば Li_{0.75}VS₂ ($d^{1.75}$) は、200 K で磁化率温度依存性がキュリーワイス的に変化しており、キャリアの局在化を伴う磁気転移が起きていると考えられる。また、Li_{0.5}VS₂ ($d^{1.5}$) は 345 K でパウリ常磁性 - キュリーワイス常磁性転移と思われる磁気転移を生じ、150 K で磁化率の急激な減少を伴う磁気転移を生じる。これは、345 K でキャリアの局在化が起き、150 K で局在スピンのスピン-重項を形成していると予想される。

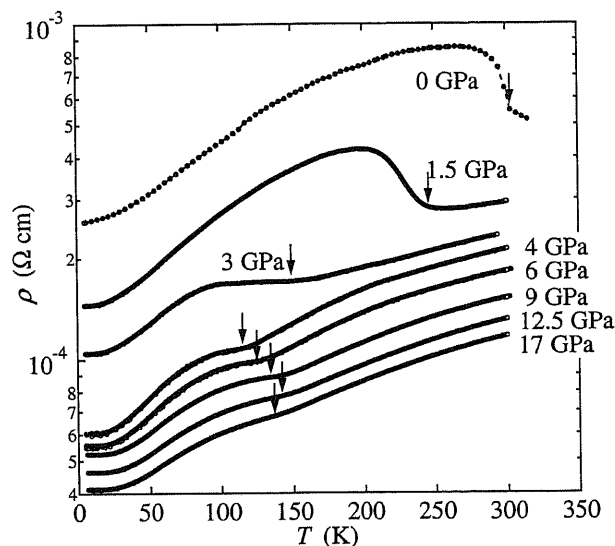


図 6.6: 1T-VS₂ の抵抗率温度依存性.

矢印は転移温度を示す.

このように、少なくとも Li 量 x が 0.5 - 1.0 の範囲では金属-絶縁体転移やスピン-重項転移が期待される。LiVS₂ と Li_{0.5}VS₂ ではキャリア数が異なり、スピン-重項の形成パターンがどのように変化しているのかも興味深い。

本研究では Li 量 $x = 1.0$ の LiVS₂ と、 $x = 0$ の 1T-VS₂ を対象とし、そこで現れる電子物性の詳細を明らかにしてきた。今後は本研究の成果を契機として、層間に部分的に Li が挿入された $0 \leq x \leq 1$ の電子相が活発に研究され、LiVS₂ の三量体スピン-重項絶縁体相が Li 量に依存してどのように制御されていくのか明らかになっていくことを期待したい。

6.5.2 1T-VS₂ の圧力誘起 CDW-CDW 転移

二次元 CDW - 三次元 CDW 転移

1T-VS₂ の静水圧下抵抗測定の結果、超伝導の発現は見られず、代わりに約 3.5 GPa で圧力誘起 CDW-CDW 転移が現れた。高圧下では別の CDW 相が現れているものと考えられる。以下ではこの CDW-CDW 転移の原因や高圧下で現れる CDW 相の正体について考察する。0 - 3.5 GPa の圧力領域で現れる CDW 相は、単結晶構造解析や電子線回折から明らかになったように、 $3\sqrt{3}a \times 3\sqrt{3}a$ の長周期構造を持つ二次元 CDW である。0 - 3.5 GPa の圧力領域では、圧力印加に伴って転移温度は低下するが、3.5 GPa を境に一転し、3.5 GPa 以上の圧力領域では、圧力印加に伴って転移温度は上昇する。

このように正の CDW 転移温度圧力依存性を示す物質として、1T-VSe₂ が存在する。1T-VSe₂ は常圧下では、約 120 K で $4a \times 4a \times 3.3c$ という CDW 超格子を持つ三次元 CDW 転移を示す。図 2.13 に示したように、圧力を印加すると転移温度は上昇する。

1T-VS₂ と 1T-VSe₂ で同じ結晶構造・電子状態を持つこと、S が Se に代わることによって化学圧力がかかっていると考えられることから、1T-VS₂ の静水圧効果と 1T-VSe₂ の静水圧効果は、図 6.7 のような関係になっていると考えられる。ここで、S-Se 変化に伴う化学圧力効果を約 4 GPa と考え、圧力の原点を 4 GPa ずらして重ねてある。

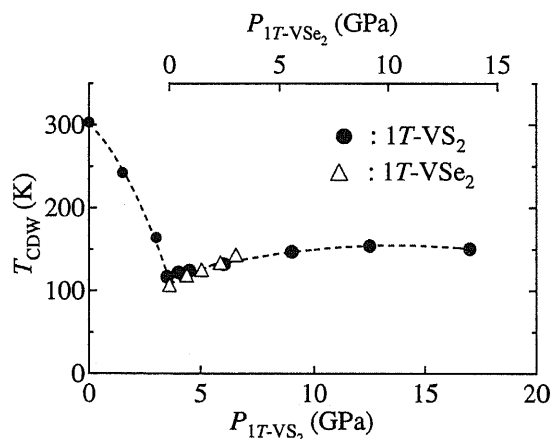


図 6.7: 1T-VS₂ と 1T-VSe₂ の CDW 転移温度圧力依存性.

● : 1T-VS₂, ▲ : 1T-VSe₂.

S-Se 変化に伴う化学圧力を約 4 GPa と考えて、圧力の原点をずらして重ねている。

1T-VS₂ の CDW 転移温度の圧力依存性と 1T-VSe₂ の CDW 転移温度の圧力依存性は非常に良い一致を見せている。このことから、1T-VS₂ は高圧下で 1T-VSe₂ と同じ CDW 相へと転移したものと考えられる。1T-VS₂ は常圧下で二次元 CDW を形成し、1T-VSe₂ は三次元 CDW を形成するため、3.5 GPa での転移は二次元 CDW-三次元 CDW 転移であるものと考えられる。

圧力による CDW の次元性変化の原因

圧力を印加すると電子構造の次元性が上昇する。そのため、フェルミ面の形状は二次元電子系に特徴的な柱状から球状へと変化するものと予想される。圧力によるフェルミ面形状変化の概念図を図 6.8 に示す。

左の図は電子構造の二次元性が高いフェルミ面を意図しており、右の図は三次元性が高まったフェルミ面を意図している。1T-VS₂ のフェルミ面の形状は左の図に近く、1T-VSe₂ のフェルミ面の形状は右の図に近いと思われる。1T-VS₂ に圧力を印加するとフェルミ面の形状が丸くなり、右の図に近づいていく。そのため、ネスティングベクトルが k_x - k_y 面内方向の成分しか持たない二次元 CDW では、圧力印加に伴ってネスティングが悪くなり CDW 転移温度が低下していく。通常はさらに圧力を印加すると CDW 相は完全に消失するが、1T-VS₂ ではフェルミ面の形状が右の図に近づき k_x - k_y 面内方向のフェルミ面成分が成長したことを受けて、ネスティングベクトルに k_z 成分が入った三次元 CDW が二次元 CDW よりも安定化したものと考えられる。 k_x - k_y 面内のフェルミ面成分は圧力印加に伴って徐々に成長していくため、三次元 CDW では圧力印加に伴ってネス

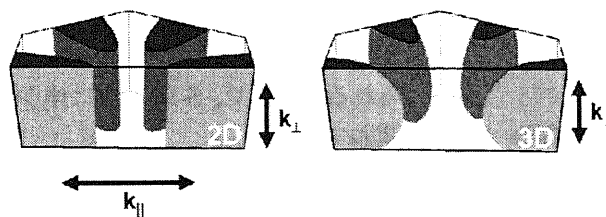


図 6.8: 圧力によるフェルミ面形状変化の概念図.

左の図は典型的な二次元電子系のフェルミ面を示す。圧力を印加し三次元性が増すと、右の図のような丸みを帯びたフェルミ面へと変化するものと考えられる。

ティンギが良くなっていき、転移温度が上昇したものと考えられる。

ただし図 6.5 に示したように、S-Se 変化では $1T\text{-VS}_2$ の二次元 CDW は完全に抑制され、二次元 CDW から三次元 CDW への転移は生じない。S-Se 変化では、化学圧力効果以外にも結晶に乱れを導入しており、この乱れの効果によって CDW が抑制されたものと考えられる。

6.6 本章のまとめ

本章では、 LiVS_2 を出発物質として、層間 Li 量の制御を行った。その結果、 $1T\text{-VS}_2$ が完全に金属化しており、スピン一重項絶縁体相はより高 Li 量領域で完全に抑制されることが明らかになった。 $\text{Li}_{0.5}\text{VS}_2$ や $\text{Li}_{0.75}\text{VS}_2$ などでは電子の局在化を示唆する磁化率温度依存性の報告があり、今後はこれらの化合物の物性探索を通じて、 Li_xVS_2 ($0 \leq x \leq 1.0$) という舞台上で現れる多彩な電子相と LiVS_2 のスピン一重項絶縁体相との関係を探っていきたい。

また、 $1T\text{-VS}_2$ が静水圧印加によって CDW-CDW 転移することを見出した。これはネスティングベクトルに k_z 方向の成分が加わったことによる二次元 CDW-三次元 CDW 転移であると考えられる。

第7章 総括

幾何学的にフラストレートした格子上ではスピナー重項が基底状態として現れる。本研究では、強い局在性を持つ LiVO_2 を出発物質として、以下のような目的の元研究を行ってきた。

- 全温度領域で絶縁体となる LiVO_2 を出発物質として物質開拓を行い、常圧下で絶縁体から金属まで相制御出来る系を開拓する。また、その過程でどのような電子相で特徴づけられる電子相図が現れるかを明らかにする。
- 電子相制御する過程で現れる新奇な物性を見出す。

本研究ではこれらを達成するため、O-S-Se 変化と Li 量制御によるキャリア数制御という二つのアプローチによる物質探索を行い、4 章から 6 章に示す結果を得た。本章では、本研究で得た知見を元に、総括として以下の考察を行う。まず、本研究で開発した LiVO_2 - LiVS_2 - LiVSe_2 系が、金属相まで電子相制御出来る系 CuIr_2S_4 及び $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ と比較してどのような特徴を持つのか考察する。さらに、この系では電子相制御を行う過程でどのような特異な物性が現れるのか、また、 LiVO_2 - LiVS_2 - LiVSe_2 系において、今後どのような点を明らかにしていく必要があるかを述べる。

7.1 基底状態としてスピナー重項を示す他の系との比較

LiVO_2 は絶縁体-スピナー重項絶縁体転移を示す。これに対して、本研究では O を S に変化させた LiVS_2 が金属-スピナー重項絶縁体転移を示すことを明らかにした。さらに S を Se で置換する過程で転移温度は急激に抑制され、 LiVSe_2 は全温度領域で金属となる。これにより、 LiVS_2 系では図 7.1 に示すように、常磁性絶縁体相、スピナー重項絶縁体相、常磁性金属相という系を特徴付けるすべての電子相が現れることが明らかになった。

幾何学的フラストレート格子上でスピナー重項が発現する系における電子相制御は、 CuIr_2S_4 や $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 等でもなされている。 CuIr_2S_4 では元素置換を利用してスピナー重項絶縁体相を抑制して系を金属化することが出来、 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ では、静水圧を利用して局在極限から遍歴極限まで電子相制御することが出来る。 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ では LiVS_2 系と同様に、常磁性絶縁体相、スピナー重項絶縁体相、常磁性金属相という系を特徴付けるすべての電子相が現れる。以下ではこれらの化合物と本研究で扱った LiVS_2 系の違いについて考察する。

まず、 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ が有機化合物の柔らかい性質を生かして、静水圧によって電子相制御しているのに対し、 LiVS_2 系は元素置換がし易いという無機化合物の性質を生かして、O-S-Se 変化によって常圧下で電子相制御している。静水圧を用いると、高圧下で現れる電子相の詳細を探るのが技術的に極めて難しい。一方で、元素置換は常圧下ですべての電子相を調査することが出来

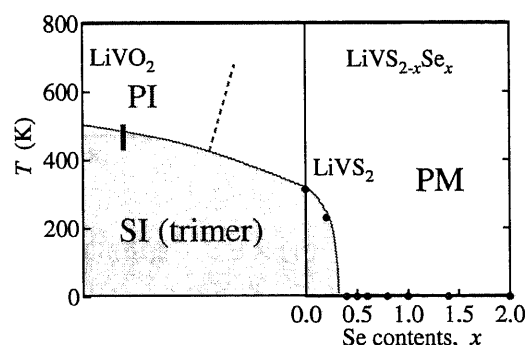


図 7.1: LiVO_2 - LiVS_2 - LiVSe_2 系の電子相図.

る。常圧下での電子相制御に成功したために、 LiVS_2 系では EXAFS や電子線回折等を用いた詳細な構造解析を行うことが出来た。これにより、 LiVS_2 の高温金属相において V の格子異常が現れることが明らかになった。

さらに、 CuIr_2S_4 系では常磁性絶縁体相を達成できないのに対し、 LiVS_2 系では常磁性絶縁体相を達成することが出来る。 LiVO_2 は常磁性絶縁体-三量体スピナー重項絶縁体転移を生じ、 LiVS_2 は常磁性金属-三量体スピナー重項絶縁体転移を生じることから、(1) LiVS_2 と LiVO_2 で相転移機構が同じか異なるか (2) LiVS_2 の常磁性金属相と LiVO_2 の常磁性絶縁体相の相境界近傍ではどのような物性が現れるか、などの興味深い問題に取り組むことが出来る。

以上のように、 LiVO_2 - LiVS_2 - LiVSe_2 系では常圧下で常磁性絶縁体相、常磁性金属相、スピナー重項絶縁体相という系を特徴付けるすべての電子相が現れる。そのため LiVS_2 系は各電子相の特性や相境界で現れる物理を明らかにしていくのに適した舞台である。このような舞台を見出したことは本研究の重要な意義であり、 LiVS_2 系は幾何学的フラストレート格子上でスピナー重項を示す化合物のモデル物質となりうる。

7.2 LiVS_2 を電子相制御する過程で現れる新奇な物性

基底状態として反強磁性を示す従来のモット絶縁体の系では、量子臨界点近傍で超伝導や非フェルミ液体的な振舞いが現れる。基底状態としてスピナー重項を示す LiVO_2 - LiVS_2 - LiVSe_2 系ではどのような物性が発現するのか、以下では明らかにしていく。

LiVS_2 高温金属相の格子異常

スピナー重項を基底状態とした LiVO_2 - LiVS_2 - LiVSe_2 系では、金属-三量体スピナー重項転移線近傍の金属相において、スピナー重項基底状態に由来する異常が現れた。まず、 LiVS_2 高温金属相における電子線回折実験から、スピナー重項短距離秩序の発達を示唆すると思われるデフューズストリークが見出された。磁化測定からは、短距離秩序が発達する転移線近傍で擬ギャップが発

達していることを示す常磁性磁化率の抑制が見出された。擬ギャップ形成を伴う短距離秩序の発達は、金属-スピンー重項絶縁体転移を示す CuIr_2S_4 や MgTi_2O_4 、 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 等では見出されていない。また、 CuIr_2S_4 や $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 等ではスピンー重項相を抑制すると超伝導が現れるのに対し、 LiVS_2 では S-Se 置換によってスピンー重項相を抑制しても超伝導は現れない。これは擬ギャップ相が LiVS_2 - LiVSe_2 系における超伝導の発現を抑制しているためと考えられる。 LiVS_2 の高温金属相では、EXAFS 測定からも V の格子異常を見出した。これも CuIr_2S_4 や $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 等では見出されていない LiVS_2 のみの特徴である。これは量体化の発達に伴う V のフォノン異常を示唆している可能性があり、高温金属相の構造解析を進めていくことにより明らかにする必要がある。

正の転移温度圧力依存性

LiVS_2 で見出したもう一つの特徴は圧力効果である。従来のモット絶縁体の系では、圧力をかけて軌道の重なり積分が増すと系は急速に金属化することが知られている。ところが、 LiVS_2 では圧力を印加するとスピンー重項絶縁体相が安定化する。これは、V-V 間距離が近づくことによって d - d 混成が増大し、あるいはそれに d - p 混成も加わって、スピンー重項が安定化したためと考えられる。

スピンー重項転移温度の圧力効果は、他のスピンー重項化合物ではあまり調べられていない。しかし転移に伴う体積変化から、圧力によって転移温度が上昇するか低下するか予想することが出来る。表 7.1 に、幾何学的フラストレーション格子上でスピンー重項転移を示す無機化合物の構造パラメータ変化を示す。

表 7.1: 幾何学的フラストレーションのためにスピンー重項を形成する化合物の構造パラメータ。

compound	phase	state	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Z	reference
LiVO_2	High (800 K)	PI	2.89	14.48	35.12	3	[67]
	Low (300 K)	SI	2.84	14.87	34.46	3	[67]
MgTi_2O_4	High (275 K)	PM	8.509	8.509	77.01	8	[12]
	Low (200 K)	SI	6.022	8.485	76.92	4	[12]
CuIr_2S_4	High (295 K)	PM	9.847	9.847	119.34	8	[13]
	Low (10 K)	SI	6.865	10.026	118.13	4	[13]
AlV_2O_4	High (800 K)	PI	8.25	8.25	70.19	8	[68]
	Low (300 K)	SI	5.751	28.85	68.16	14	[17]

表 7.1 に示したすべての化合物において、低温非磁性相の方が体積が小さくなる。このことは、これらの化合物においても圧力によってスピンー重項絶縁体相が安定化されることを示唆している。これらの化合物における正の圧力効果の原因は、 LiVS_2 と同様に量体間の軌道混成増大に伴うスピンー重項安定化の効果が遍歴性増大の効果を上回ったためと考えられる。有機の化合物 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ では圧力によって転移温度が低下し系は金属化するが、この化合物では遍歴性増大の効果が二量体安定化の効果を上回っているものと考えられる。表 7.1 に示した中では、

CuIr_2S_4 においてのみ静水圧下磁化測定が実際に行われており [13]、図 7.2 に示すように、正の転移温度圧力依存性を示すことが明らかになっている。

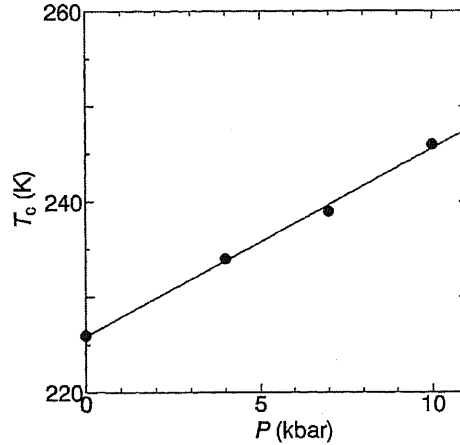


図 7.2: CuIr_2S_4 の圧力効果 [13].

また 1.4 で紹介したように、 CuIr_2S_4 を出発物質として Ir-Rh 置換や S-Se 置換により金属化した CuRh_2S_4 や CuIr_2Se_4 に圧力を印加することによっても絶縁体相が安定化され、金属-絶縁体転移が生じる。これは Rh-Rh (Ir-Ir) 間の $d-d$ 混成が強まりスピン-重項形成が起きたためと考えられている。このアナロジーから、スピン-重項絶縁体相近傍に位置する LiVSe_2 を加圧することで金属-絶縁体転移が現れるかもしれない。

7.3 LiVS_2 系の今後の展望

本研究では LiVO_2 - LiVS_2 - LiVSe_2 系及び $1T$ - VS_2 - LiVS_2 系の開拓を行い、これらの系が興味深い多くの物理を内包した舞台であることを見出した。しかし、本研究でこの系のすべての謎を解き明かすことが出来たわけではなく、今後明らかにしていくべき問題は幾つか残されている。本節ではどのような問題が未解決のまま残されており、今後どのような実験を行うべきであるのか述べていく。

LiVS_2 の相転移機構

まず、 LiVS_2 の相転移機構を明らかにする必要がある。 LiVS_2 の低温スピン-重項絶縁体相には、(1) 従来のモット絶縁体の系と比べて、抵抗率が小さく遍歴性が高い (2) スピン秩序由来のギャップとしてはスピニングャップが大きすぎる、などの特徴がある。そのため、低温相が局在極限に位置しており、スピン・軌道秩序によって三量体化を示しているとは考えづらい。遍歴性の高さを考慮した新しいモデルの構築が必要である。本論文では、弱相関領域からのアプローチとして、

CDW を駆動力とした金属-絶縁体転移機構を提案した。これは LiVS_2 の高温相が金属であることに着目しており、低温非磁性絶縁体相をバンド絶縁体であると考えている。このモデルが正しい場合、電荷ギャップがスピンギャップと同等であると予想される。 LiVS_2 では、 ^{51}V -NMR 測定からスピンギャップの大きさがおおよそ 1900 K であることが判明しており、光学伝導度測定を通して電荷ギャップの値を正しく見積もることでモデルの正当性を検証出来る。

これを行う上で重要となるのが、 LiVS_2 大型単結晶育成法の確立である。第 3 章で述べたように、本研究では Li_xVS_2 ($x \sim 0.7$) 単結晶の合成法を確立することが出来た。Li 量は $n\text{-BuLi}$ を用いた溶液反応により調節することが出来る。今後はこの溶液反応の条件を最適化することによって単結晶合成法を確立することが必要になる。

LiVS_2 高温金属相の格子異常

LiVS_2 高温金属相で現れる格子異常や、それに伴って現れる擬ギャップ相の詳細を明らかにする必要がある。EXAFS 測定で見出された格子異常が量体化に向けたフォノン異常を示唆しているという立場から、EXAFS 及び粉末 X 線回折のデータの解析を進めていく必要がある。また、格子異常は温度上昇に伴って弱まると考えられ、EXAFS スペクトルが高温でどのように変化するかは興味深い。ラマン散乱分光実験なども合わせて行うことで、高温金属相の格子異常や擬ギャップ相の起源を明らかにしていく。

また、金属-スピン-重項絶縁体転移線近傍で現れる擬ギャップ相を抑制することにより超伝導の発現が期待できる。例えば、Se-Te 置換によって金属-スピン-重項絶縁体転移線から遠ざかることで擬ギャップが弱まると考えられ、超伝導の発現が期待できる。また、 LiVS_2 から Li を取り除く過程で系が金属化する。そこで、層間の Li を部分的に抜くことによってスピン-重項が消失し、擬ギャップが弱められた金属相を実現できれば、超伝導が発現する可能性がある。

Li 量制御によって現れる多彩な電子相の探索

本研究では 1T-VS_2 の物性探索を行い、Li 量制御によってもスピン-重項相を抑制し系を金属化出来ることを見出した。今後は Li 量に依存してスピン-重項相がどのように制御されていき、どのような電子物性が発現するのか、その詳細を探っていく必要がある。

Li_xVS_2 系では、図 2.18 に示したように Li 量 x に依存して多彩な磁気転移が現れる。例えば、 $\text{Li}_{0.5}\text{VS}_2$ では約 150 K で急激な磁化率の減少が現れ、スピン-重項転移が生じているように思われる。では、 $\text{Li}_{0.5}\text{VS}_2$ と LiVS_2 の間ではスピン-重項相は存在するのか、また、Li 量制御によってキャリア数が減ることで、スピン-重項の形成パターンはどのように変化していくのか、などは LiVS_2 の相転移機構の解明にも繋がる興味深いテーマであると考えられる。

付 録 A スピン一重項と反強磁性磁気秩序

電子のクーロン反発 U が電子のトランスファー t よりもはるかに大きい場合は、電子は各サイトに局在する。このとき電荷移動の確率は $(t/U)^2$ に比例し、交換結合定数 $J = 4t^2/U (\geq 0)$ で表される局在スピン間の超交換相互作用が生じる。磁氣的性質は、スピン・ハミルトニアン

$$\hat{H} = J \sum \mathbf{S}_a \mathbf{S}_b \quad (\text{A.1})$$

で表されるが、その性質は結晶の次元性や結晶構造によって大きく変化する。図 A.1 に示す三つの単純格子において現れる反強磁性磁気秩序状態のハミルトニアンの期待値を考えてみる。

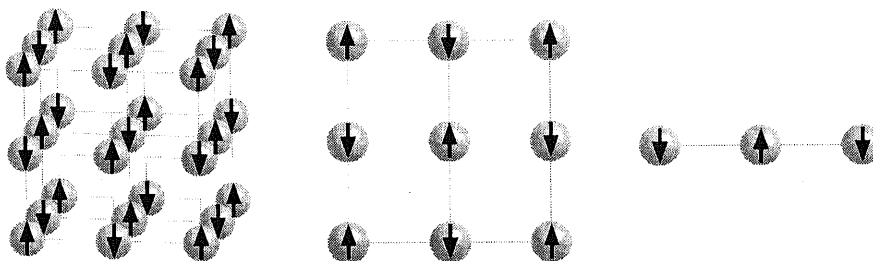


図 A.1: 三次元・二次元・一次元の各格子における反強磁性。

(左): 三次元単純立方格子. (中): 二次元単純正方格子. (右): 一次元鎖状格子.

立方格子では、各原子に 6 個の原子が隣接しており、

$$\langle H \rangle = 6 \times \frac{NJ}{2} \langle \mathbf{S}_a \mathbf{S}_b \rangle = -0.75NJ \quad (\text{A.2})$$

となる。同様に、二次元正方格子及び一次元鎖状格子では、

$$\langle H \rangle = 4 \times \frac{NJ}{2} \langle \mathbf{S}_a \mathbf{S}_b \rangle = -0.5NJ \quad (\text{A.3})$$

$$\langle H \rangle = 2 \times \frac{NJ}{2} \langle \mathbf{S}_a \mathbf{S}_b \rangle = -0.25NJ \quad (\text{A.4})$$

となる。隣接原子数が少ないほど反強磁性磁気秩序は不安定化し、低次元格子ほど反強磁性のエネルギーが増大し不安定になることがわかる。

次いで、原子間でスピン一重項を形成した場合について考えてみる。まず、水素分子のような互いに反強磁性的な交換相互作用を持つ一組の孤立したイオンのペア (ダイマー) について考えてみる。ハイゼンベルグモデルではダイマーのハミルトニアンは J を交換相互作用定数、 $\hat{\mathbf{S}}_1$ と $\hat{\mathbf{S}}_2$ を二つのイオンのスピン演算子として

$$\hat{H} = J(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2) = (J/2) \times [(\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2)^2 - \hat{\mathbf{S}}_1^2 - \hat{\mathbf{S}}_2^2] \quad (\text{A.5})$$

と表すことができる。 $\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2$ の固有値 $S_1(S_1+1) = 3/4, S_2(S_2+1) = 3/4, S(S+1) = 0$ (スピン一重項), 2 (スピン三重項) を代入すると、スピン一重項とスピン三重項のエネルギーとして

$$E(S=0) = -3/4J \quad (\text{spin singlet}) \quad (\text{A.6})$$

$$E(S=1) = 1/4J \quad (\text{spin triplet}) \quad (\text{A.7})$$

を得る。結晶全体について考えると、すべての原子が隣同士でペアを作ると、 $N/2$ 個のペアが出来るため、格子の形状によらず、

$$\langle H \rangle = \frac{N}{2} \times \frac{3J}{4} = -0.375NJ \quad (\text{A.8})$$

となる。このことは、一次元鎖状格子においてはスピン一重項が安定な基底状態となるが、二次元正方格子や三次元立方格子では、反強磁性の方がエネルギー的に安定になることを示している。以上の計算は格子歪みに伴うエネルギー増大や量子効果等を考慮していない粗さはあるが、実際の物質の傾向をよく反映している。図 A.2 に示した CuGeO_3 や $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ の例のように、一次元系においてはかなり多くの物質がスピン一重項を形成することが知られているが、二次元・三次元の結晶格子を持つスピン一重項化合物はほとんど存在しない [70]。二次元三角格子を持つ LiVO_2 や、三次元パイロクロア格子を持つ AlV_2O_4 等のスピネル化合物がスピン一重項を形成するのがいかに異常であるかを示している。 LiVO_2 や AlV_2O_4 がスピン一重項を発現する原因は、これまでに説明したように、幾何学的フラストレーションのために反強磁性秩序状態が不安定化し、短距離的性格を持つ量子効果が浮上したことが原因として考えられる。

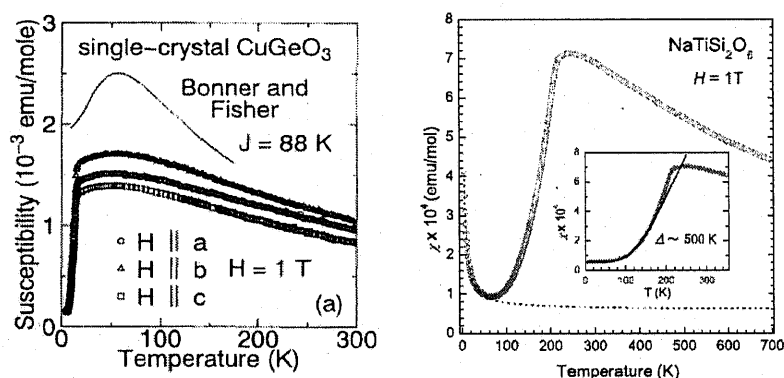


図 A.2: 一次元鎖状化合物で発現するスピン一重項.

(左): CuGeO_3 の磁化率温度依存性 [71]. (右): $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ の磁化率温度依存性 [72].

関連図書

- [1] S.R. Julian, C. Pfleiderer, F.M. Grosche, N.D. Mathur, G.J. McMullan, A.J. Diver, I.R. Walder, G.G. Lonzarich, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 9675 (1996).
- [2] F. Kagawa, K. Miyagawa, K. Kanoda, Nature **436**, 534 (2005).
- [3] D.B. McWhan, A. Menth, J.P. Remeika, W.F. Brinkman, T.M. Rice, Phys. Rev. B **7**, 1920 (1973).
- [4] P. Bak, M.H. Jensen, J. Phys. C **13**, L881 (1980).
- [5] Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga-Katori, H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **99**, 137207 (2007).
- [6] M.J. Harris, S.T. Bramwell, D.F. McMorrow, T. Zeiske, K.W. Godfrey, Phys. Rev. Lett. **79**, 2554 (1997).
- [7] S.T. Bramwell, M.J.P. Gingras, Science **294**, 1495 (2001).
- [8] K. Matsuhira, Z. Hiroi, T. Tayama, S. Takagi, T. Sakakibara, J. Phys.: Condens. Matter **12**, L649 (2000).
- [9] W. Tian, M.F. Chisholm, P.G. Khalifah, R. Jin, B.C. Sales, S.E. Nagler, D. Mandrus, Mater. Res. Bull. **39**, 1319 (2004).
- [10] H.F. Pen, J. van den Brink, D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **78**, 1323 (1997).
- [11] M. Isobe, Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1848 (2002).
- [12] M. Schmidt, W. Ratcliff II, P.G. Radaelli, K. Refson, N.M. Harrison, S.W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **92**, 056402 (2004).
- [13] T. Furubayashi, T. Matsumoto, T. Hagino, S. Nagata, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3333 (1994).
- [14] P.G. Radaelli, Y. Horibe, M.J. Gutmann, H. Ishibashi, C.H. Chen, R.M. Ibberson, Y. Koyama, Y.S. Hor, V. Kiryukhin, S.W. Cheong, Nature **416**, 155 (2002).
- [15] K. Matsuno, T. Katsufuji, S. Mori, Y. Moritomo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Yamamoto, H. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 1456 (2001).

- [16] K. Matsuno, T. Katsufuji, S. Mori, M. Nohara, A. Machida, Y. Moritomo, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kitazawa, H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **90**, 096404 (2003).
- [17] Y. Horibe, M. Shingu, K. Kurushima, H. Ishibashi, N. Ikeda, K. Kato, Y. Motome, Phys. Rev. Lett. **96**, 086406 (2006).
- [18] P.W. Anderson, Mat. Res. Bull. **8** 153 (1973).
- [19] A. Lecerf, Ann. Chim. **7**, 513 (1962).
- [20] <http://www.motome-lab.t.u-tokyo.ac.jp/index.html>
- [21] S. Di Matteo, G. Jackeli, C. Lacroix, N.B. Perkins, Phys. Rev. Lett. **93**, 077208 (2004).
- [22] D.I. Khomskii, T. Mizokawa, Phys. Rev. Lett. **94**, 156402 (2005).
- [23] S. Nagata, N. Matsumoto, Y. Kato, T. Furubayashi, T. Matsumoto, J.P. Sanchez, P. Vulliet, Phys. Rev. B **58**, 6844 (1998).
- [24] T. Furubayashi, T. Kosaka, J. Tang, T. Matsumoto, Y. Kato, S. Nagata, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1563 (1997).
- [25] L. Chen, M. Matsunami, T. Nanba, T. Matsumoto, S. Nagata, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Hirono, H. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1099 (2005).
- [26] N. Matsumoto, R. Endoh, S. Nagata, T. Furubayashi, T. Matsumoto, Phys. Rev. B **60**, 5258 (1999).
- [27] T. Bitoh, T. Hagino, Y. Seki, S. Chikazawa, S. Nagata, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 3011 (1992).
- [28] M. Ito, J. Hori, H. Okada, A.J.P. Kuroki, N. Ogita, M. Udagawa, H. Fujii, F. Nakamura, T. Fujita, T. Suzuki, Phys. Rev. Lett. **91**, 077001 (2003).
- [29] Y. Ishii, M. Tsmura, R. Kato, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 033704 (2007).
- [30] Y. Shimizu, H. Akimoto, H. Tsujii, A. Tajima, R. Kato, Phys. Rev. Lett. **99**, 256403 (2007).
- [31] W. Rudorff and H. Becker, Zeitschrift fur Naturforschung section B-A Journal of chemical Sciences **9**, 614 (1954).
- [32] P.F. Bongers, in Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry, Elsevier, N.Y. 1975, Chap.4.
- [33] K. Imai, M. Koike, H. Sawa, H. Takei, J. Solid State Chem. **114**, 184 (1995).
- [34] M. Onoda, T. Naka, H. Nagasawa, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2550 (1991).

- [35] J. Kikuchi, S. Kambe, H. Yasuoka, Y. Ueda, K. Tomimoto, J. Akimitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 3620 (1991).
- [36] J.B. Goodenough, Magnetism and the chemical bond, Interscience and John Wiley, N.Y. 1963, p269.
- [37] J.B. Goodenough, G. Dutta, A. Manthiram, Phys. Rev. B **43**, 10170 (1991).
- [38] M. Onoda, T. Inabe, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2216 (1993).
- [39] H.F. Pen, L.H. Tjeng, E. Pellegrin, F.M.F. de Groot, G.A. Sawatzky, M.A. van Veenendaal, C.T. Chen, Phys. Rev. B **55**, 15500 (1997).
- [40] S. Niitaka et al., private communications.
- [41] 学会出版センター 日本化学会編, 化学総説「伝導性低次元物質の科学」No.42, 1983
- [42] J. Friedel, J. Phys. **36**, L279 (1975).
- [43] C. Berthier, D. Jerome, P. Molinie, J. Rouxel, Solid State Commun. **19**, 131 (1976).
- [44] R. Delaplace, P. Molinié, D. Jérôme, J. Phys. **37**, L13 (1976).
- [45] J.F. Revelli, JR. and W.A. Phillips, J. Solid State Chem. **9**, 176 (1974).
- [46] N. Katayama, M. Nohara, F. Sakai, H. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 851 (2005).
- [47] N. Katayama, M. Nohara, H. Takagi, Physica C **445-448**, 35 (2006).
- [48] F.J. DiSalvo, J.V. Waszczak, Phys. Rev. B **23** 457 (1981).
- [49] E. Morosan, H.W. Zandbergen, B.S. Dennis, J.W.G. Bos, Y. Onose, T. Klimczuk, A.P. Ramirez, N.P. Ong, R.J. Cava, Nature Physics **2** 544 (2006).
- [50] K. Takeda, K. Miyake, K. Takeda, K. Hirakawa, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 2156 (1992).
- [51] T. Nishikawa, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, Physica C **263**, 554 (1996).
- [52] Y. Kobayashi, M. Kasai, Y. Yasui, T. Nishikawa, M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 4027 (1997).
- [53] G.A. Wieggers, C.F. Van Bruggen, Physica B **86-88**, 1009 (1977).
- [54] M.L. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H.W. Zandbergen, T. He, R.J. Cava, N.P. Ong, Phys. Rev. Lett. **92**, 247001 (2004).
- [55] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, T. Sasaki, Nature **422**, 53 (2003).
- [56] L.F. Feiner, A.M. Oles, J. Zaanen, Phys. Rev. Lett. **78**, 2799 (1997).

- [57] E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, G. Chouteau, O. Isnard, C. Darie, *Eur. Phys. J. B* **17**, 609 (2000).
- [58] E. Chappel, M.D. Núñez-Regueiro, G. Chouteau, O. Isnard, C. Darie, *Eur. Phys. J. B* **17**, 615 (2000).
- [59] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997).
- [60] F.J. DiSalvo, J.V. Waszczak, M.Eibschutz, *Phys. Rev. B* **24**, 5143 (1981).
- [61] B. Van Laar, D.J.W. Ijdo, *J. Solid State Chem.* **3**, 590 (1971).
- [62] D.W. Murphy, F.J. Disalvo, G.W. Hull, J.V. Waszczak, *Inorg. Chem.* **15**, 17 (1976).
- [63] D.W. Murphy, C. Cros, F.J. Disalvo, J.V. Waszczak, *Inorg. Chem.* **16**, 3027 (1977).
- [64] T. Tsuda, H. Yasuoka, Y. Kitaoka, F.J. Disalvo, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**, 1101 (1983).
- [65] M. Nakahira, K. Hayashi, *Mat. Res. Bull.* **13** 1403 (1978).
- [66] <http://homepage3.nifty.com/mnakayama/research/tips3/xafs.htm>
- [67] 小野田雅重, 長澤博, *日本物理学会誌* **49** 559 (1994).
- [68] 松野謙一郎, 平成 13 年度東京大学大学院 新領域創成科学研究科物質系専攻 修士論文
- [69] P. Poddar, A.K. Rastogi, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2677 (2002).
- [70] A.N. Vasil'ev, M.M. Markina, E.A. Popova, *Low Temp. Phys.* **31** 3 (2005).
- [71] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993).
- [72] M. Isobe, E. Ninomiya, A.N. Vasil, Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1423 (2002).

論文発表及び学会発表

A.1 論文発表

- Enhanced Superconducting Transition Temperature in the Water-intercalated Sulfides
N. Katayama, M. Nohara, F. Sakai, H. Takagi,
J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 851 (2005).
- Watery superconductivity in misfit-layer sulfides
N. Katayama, M. Nohara, H. Takagi,
Physica C **445-448**, 35 (2006).

A.2 学会発表

国際学会

- Watery superconductivity in misfit-layer sulfides
N. Katayama, M. Nohara, H. Takagi,
18th International Symposium on Superconductivity (PC-20), Tsukuba, October 26 (2005)
- Metal to nonmagnetic-Insulator Transition in LiVS_2
N. Katayama, M. Nohara, M. Uchida, N. Takeshita, S. Niitaka, H. Takagi,
Kyoto Conference on Solid State Chemistry, Kyoto, November 15 (2006)
- Metal to nonmagnetic-Insulator Transition in LiVS_2
N. Katayama, M. Nohara, M. Uchida, H. Takagi,
American Physical Society 2007 March meeting (N10.00005), Denver, Colorado, March 7 (2007)

国内学会

- 単結晶 LiVS_2 の輸送特性
片山尚幸、野原実、Andrea Gauzzi、高木英典
日本物理学会 2006 年春季大会、愛媛 (松山市)、2006 年 3 月 (28aUE-1)
他、物理学会 4 件。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、多くの方々のご指導、ご協力を頂きました。お世話になった皆様に深くお礼申し上げます。指導教員である東京大学大学院新領域創成科学研究科 高木英典教授、野原実准教授には本研究を進めるにあたり大変丁寧にご指導して頂き、多くの有用な議論、助言をして頂きました。心から感謝しております。

また、以下の方々には研究室外での実験及び議論で大変お世話になりました。また、有益なご助言も頂きました。厚く御礼申し上げます。Andrea Gauzzi 教授 (Université de Paris 6)、Daniel Khomskii 教授 (Groningen University)、大野隆教授 (徳島大学)、求幸年准教授 (東京大学)、川崎祐助教 (徳島大学)、内田正哉研究員 (理研)、香取浩子研究員 (理研)、新高誠司研究員 (理研)、松野丈夫研究員 (理研)、橋爪大輔研究員 (理研)、大串研也研究員 (理研)、松村大樹研究員 (SPRING-8)、竹下直研究員 (産総研)、寺倉千恵子研究員 (産総研)、Mulazzi Mattia 研究員 (東京大学)。

高木・野原研のメンバーの方々には公私にわたって大変お世話になりました。特に以下の方々には、高木・野原研究室での実験や議論において非常にお世話になりました。心より感謝しております。笹川崇男准教授、中村吉伸助教、高山知弘助教、岡本佳比古助教、金範俊研究員、高島信也さん、藤原宏平君、鈴木智之君、栗山博道君、平井大悟郎君、山下隆君。深く感謝しております。

最後に、博士論文をご審査頂きました、末元徹先生、高木英典先生、中辻知先生、野原実先生、広井善二先生、森初果先生には、大変貴重なご意見を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

2008 年 1 月 片山尚幸