

# 論文内容の要旨

## 論文題目 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)

氏名 片山 尚幸

### 1. 序論

二次元三角格子化合物は多様な物性や機能が発現する舞台である。幾何学的フラストレーション格子である二次元三角格子上に遷移金属イオンが配列しており、これにカルコゲン元素が6配位したものが稜共有で繋がって層を形成する。層間にはアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素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。さらにカルコゲン元素を O-S-Se と変化させると *p-p* 間の混成が強くなり遍歴性が増す。これらの特長を利用した多彩な電子物性や機能の設計が可能となる。多くの硫化物・セレン化物は高い遍歴性を持ち、擬2次元的な電気伝導を示す金属となる。NbSe<sub>2</sub> や Cu<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> などでは、低温で CDW や超伝導の協奏・競合が生じる。一方、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・電荷の自由度が顕わになる。NaNiO<sub>2</sub> は高温で軌道秩序を示し、低温でスピン秩序を示す。Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> は Na 量に応じて電荷秩序や、高い熱電性能を示し、層間に水を挿入すると超伝導を発現する。LiNiO<sub>2</sub> では幾何学的フラストレーションの影響で最低温までスピンの秩序化できず、スピン液体状態が実現していると考えられている。このように、これらの物質群は三角格子や電子構造、化学修飾性の高さなど多くの特徴からなる物性・機能の宝庫である。

LiVO<sub>2</sub> はこれらの酸化物の一つで、3重縮退した *t<sub>2g</sub>* 軌道に *d<sup>2</sup>* の電子を持ち、強い電子相関のために絶縁体となっている<sup>[1]</sup>。幾何学的フラストレーションのために通常の反強磁性秩序をとれず、図1に示すような軌道秩序を伴うVの三量体スピン-重項転移を示す。本研究では、新たな電子物性開拓の出発点としてこの三量体スピン-重項に着目した。O-S-Se 置換や静水圧印加による、遍歴性の制御により、このスピン-重項絶縁相から出発してどのよう

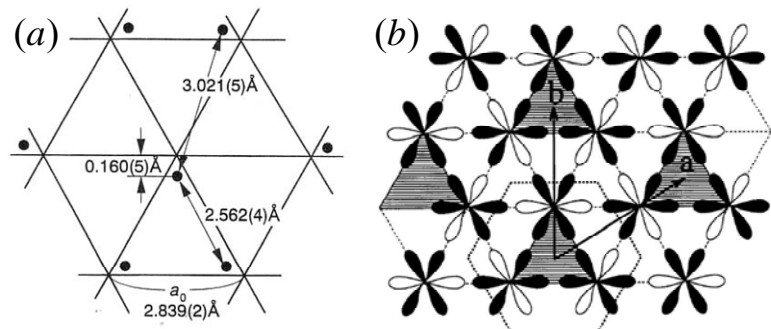


図1. LiVO<sub>2</sub> の V 三量体. (a) V 三量体形成に伴う V 原子位置の変化. (b) V *t<sub>2g</sub>* 軌道の秩序化 (黒の lobe が占有軌道を示す)<sup>[2]</sup>.

な電子物性が発現していくかは興味深い問題である。

## 2. 目的

局在極限に位置する  $\text{LiVO}_2$  から出発し遍歴性を高めていく過程で、どのような電子物性が現れるか明らかにする。典型的な Mott 金属-絶縁体転移を示す系の電子相は、常磁性絶縁体相、反強磁性絶縁体相、常磁性金属相で特徴付けられる。これにフラストレーションと軌道自由度を加えたとき、どんな電子物性が現れるか明らかにすることが本研究の目的である。本研究ではバナジウム系  $\text{LiVX}_2$  を取り上げる。X を O, S, Se と変化させ  $p$ - $p$  混成を増し、局在極限から遍歴極限に至る過程でどのように電子相が制御され、どのような物性が発現するかを明らかにしていく。

## 3. 実験

$\text{Li}_2\text{S}$ , S, Se, V 粉末試料を  $700^\circ\text{C}$  1 週間の条件で焼成し、 $\text{Li}_{0.75}\text{VS}_{2-x}\text{Se}_x$  を固相合成した。これを  $n$ -BuLi ヘキサン溶液中で Li 量を 1.0 に調整し、 $\text{LiVS}_{2-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) を得た。これらの試料について粉末 X 線回折、電子線回折、磁化、電気抵抗、示差走査熱量、核磁気共鳴、圧力下での磁化の測定を行った。

## 4. 結果

### 4.1 $\text{LiVS}_2$ の低温相 : V 三量体スピン一重項絶縁体

$\text{LiVS}_2$  は約  $310\text{ K}$  の相転移で V 三量体を形成することが明らかになった。001 入射の電子線回折実験で、転移温度以下では図 2 (a) に示すように、(100)等の基本反射に加えて面内に  $(1/3, 1/3, 0)$  の超格子反射が現れた。これは実空間では面内に  $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$  の超格子構造が現れていることに対応し、低温相での V 三量体の形成を示唆している。

図 3 の磁化率温度依存性が示すように、 $\text{LiVS}_2$  は転移に伴い非磁性的になる。最低温では僅かな Curie 成分が見えているが、スピン  $S = 1/2$  換算で全 V の 1% 程度の不純物である。低温相の磁気的基底状態については、徳島大学大野研究室のグループと共同で V 核の  $1/T_1$  測定を行い、約  $1900\text{ K}$  のギャップを持つことがわかった。以上より  $\text{LiVS}_2$  は、低温相で軌道秩序による三量体スピン一重項を形成していると結論できた。低温相では半導体的な温度依存性を示し、基底状態は絶縁体である。格子定数は図 4 に示すように、転移温度で不連続な飛びを示している。また、示差走査熱量測定により、この相転移が  $6.85\text{ J/molK}$  のエントロピー変化を伴う 1 次相転移であることが示唆された。このように、 $\text{LiVS}_2$  の基底状態は  $\text{LiVO}_2$

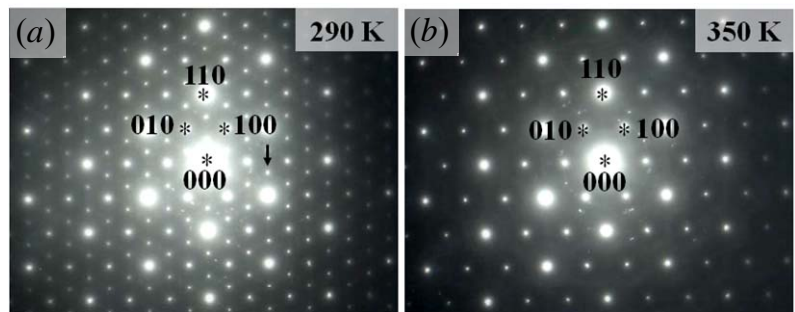


図 2.  $\text{LiVS}_2$  の電子線回折 (001 入射).  
(a) 転移温度以下. (b) 転移温度以上.

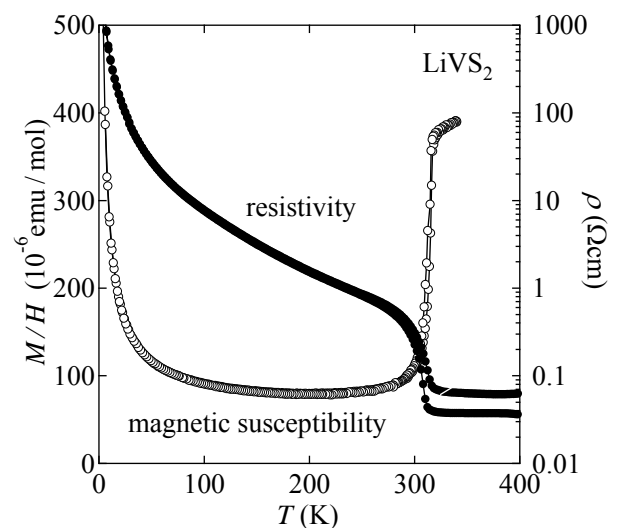


図 3.  $\text{LiVS}_2$  の磁化率・抵抗率温度依存性.

と同じく、軌道秩序による三量体スピナー重項であるといえる。

## 4.2 LiVS<sub>2</sub>の高温相：常磁性金属

高温相ではV三量体は消失する。図2(b)に示すように超格子反射は消失し、ハニカム型のデフューズが現れた。Vの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。このデフューズは温度上昇に伴い強度が低下した。LiVS<sub>2</sub>とLiVO<sub>2</sub>の低温相は同じスピナー重項絶縁体であった。しかし、高温相は全く違う。LiVO<sub>2</sub>は絶縁体で局在モーメントによるCurie-Weiss常磁性を示すが、LiVS<sub>2</sub>では常磁性金属となることがわかった。図3に見られるように、LiVS<sub>2</sub>は $T_c = 310$  Kで金属-絶縁体転移を示した。高温相の常磁性磁化率は温度とともにわずかに増大し、局在モーメントによるCurie-Weiss常磁性とは異なる。以上より、LiVS<sub>2</sub>の高温相は常磁性金属であると結論できる。

## 4.3 LiVS<sub>2</sub>の電子相制御

LiVS<sub>2</sub>は遍歴性と局在性の拮抗した状態にあり、常磁性金属からスピナー重項絶縁体への相転移が見られた。ここでSをSeで置換して遍歴性を増大すると、スピナー重項相が抑制され、基底状態が常磁性金属となった。Se置換により、図5に示すようにLiVS<sub>2</sub>の転移温度は急激に低下し、 $x = 0.3$ で転移は完全に消失した。 $x > 0.3$ の化合物の磁化率温度依存性はいずれもPauli常磁性的で、 $x$ の増加に従って磁化率は徐々に増大する。 $x = 2.0$ のLiVSe<sub>2</sub>は挿入図に示したように、低温まで金属的な伝導を示し遍歴極限にある。パウリ常磁性が大きいことから、強電子相関といえる。LiVS<sub>2</sub>とLiVSe<sub>2</sub>で連続的に変化していることから、LiVS<sub>2</sub>の高温相が金属であることがわかる。

LiVS<sub>2</sub>に静水圧を印加すると、図5に示すように転移温度は上昇した。静水圧印加に伴う転移温度の上昇率は、 $dT_c/dP = +23\text{K/GPa}$ で、転移に伴う体積変化 $\Delta V = 2.6 \text{ \AA}^3$ とエントロピー変化 $\Delta S = 6.8 \text{ J/molK}$ を使って、クラウジウス-クラペイロンの式から見積もられる値と良く一致した。S-Se置換では $p$ - $p$ 混成が増すため $T_c$ が低下するが、圧力の場合はV-V間距離が縮まるために三量体内部の軌道混成が強まり、 $T_c$ が上昇すると予想される。

## 5. 考察

図6に示すように、LiVO<sub>2</sub>-LiVS<sub>2</sub>-LiVSe<sub>2</sub>系では常磁性絶縁体相、スピナー重項絶縁体相、常磁性金属相の三相で特徴付けられる電子相図が現れることが明らかになった。基底状態としてスピ

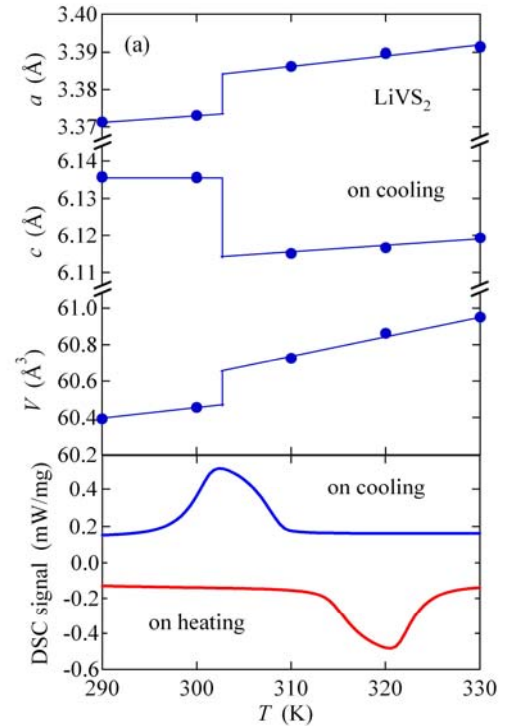


図4. LiVS<sub>2</sub>の構造パラメータ変化と転移に伴うエントロピー変化.

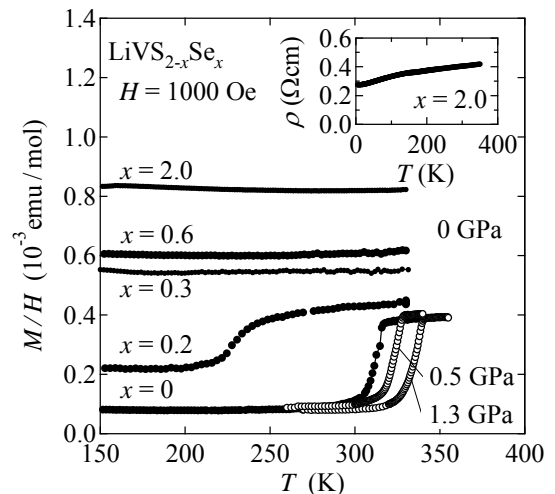


図5. LiVS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub>と静水圧を印加したLiVS<sub>2</sub>の磁化率温度依存性。(挿入図: LiVSe<sub>2</sub>の抵抗率温度依存性).

スピン重項が現れる系において、常圧下で局在極限から金属相まで制御することが出来るのは本研究で見出した  $\text{LiVS}_2$  が初めての例となる。この電子相図は、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典型的な Mott の系の電子相図と一見類似している。しかし、典型的な Mott の系とは異なる幾つかの特徴が現れる。

まず、圧力印加に伴って転移温度が上昇する。Pen らの理論によると<sup>[2]</sup>、 $d-d$  混成の増加はスピン重項を安定化

化する。 $\text{LiVS}_2$  に圧力を印加すると、V-V 間距離が短くなり三量体内部の軌道混成が増大する。そのためスピン重項が安定化され正の圧力効果を示したと考えられる。このとき、 $p-p$  混成も増大し遍歴性は増大するが、三量体安定化の効果が勝っている。

さらに、金属-絶縁体転移線近傍から離れると常磁性磁化率が増大する。 $\text{LiVS}_2$  の高温金属相では、温度上昇と共に常磁性磁化率が増大する。また、 $\text{LiVS}_{2-x}\text{Se}_x$  系では、S-Se 変化に伴って常磁性磁化率が増大する。これは、典型的な Mott の系において金属-絶縁体転移線に近づくほど常磁性磁化率が増大するのは逆の振舞いである。さらに電子線回折実験から、高温金属相では面内にハニカム型のデフューズが見出された。これは量体化に向けた V の短距離秩序の発達を示唆している。以上より、三量体スピン重項近傍の金属相では、V の量体化に向けた短距離秩序が発達しており、擬ギャップが現れているものと考えられる。

## 5. 総括

軌道・スピンに自由度があり、これらが幾何学的にフラストレートしている二次元三角格子系における電子相図を提案した。本研究で扱った  $\text{LiVO}_2$ - $\text{LiVS}_2$ - $\text{LiVSe}_2$  系は局在極限から遍歴極限までをカバーし、スピン重項絶縁体相と常磁性絶縁体相、常磁性金属相という、系を特徴付けるすべての電子相が発現する。さらに、スピン重項基底状態に由来して、従来の Mott の系では現れない幾つかの特性を示すことを見出した。幾何学的フラストレーションのある系でのスピン軌道物性のモデル物質となりうる。

### [参考文献]

- [1] W. Tian *et al.*, Mater. Res. Bull. **39**, 1319 (2004).  
 [2] H.F. Pen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1323 (1997).

### [論文発表 (自身が筆頭著者のもの)]

1. “Enhanced Superconducting Transition Temperature in the Water-intercalated Sulfides”, J. Phys. Soc. Jpn. (Letter) **74** (2005) 851.
2. “Watery superconductivity in misfit-layer sulfides”, Physica C **445-448** (2006) 35-38.

### [学会発表 (自身が筆頭論者のもの)]

1. “Metal to nonmagnetic-Insulator Transition in  $\text{LiVS}_2$ ” American Physical Society 2007 March meeting (N10.00005), Denver, Colorado, March 7 (2007). 他、国内会議 9 件

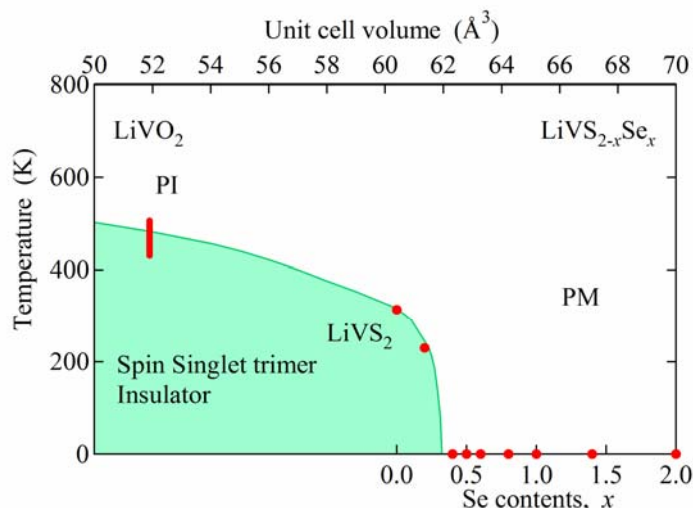


図 6.  $\text{LiVO}_2$  -  $\text{LiVS}_2$  -  $\text{LiVSe}_2$  系において予想される電子相図。