



バナジウムカルコゲナイドの構造物性

片山尚幸
名古屋大学 工学研究科

キーワード：層状硫化物、Li インターカレーション、複合自由度

1. 背景と研究目的

層状バナジウム硫化物は図1のように VS_6 八面体が稜共有でつながってできた二次元三角格子を持ち、層間にはリチウムイオンが挿入された結晶構造を持つ。層間のLi量は制御することが可能であり、Liを完全に取除いた VS_2 はVがd1電子状態を持ち、ファンデルワールスギャップを介して向かい合った6個の硫黄原子に囲まれる八面体サイトがすべてLiで埋められた $LiVS_2$ では、Vがd2電子状態を持つ。我々はこの $VS_2 \cdot LiVS_2$ の間、 Li_xVS_2 ($0 < x < 1$)の組成を持つ物質系に着目している。Li量が非整数となることで、Vの価数は非整数となり、電荷自由度が生まれる。これにバナジウムのスピン・軌道自由度が組み合わせることにより現れる、新奇な電子状態の探索が本研究の目的である。既にBL5S2における回折実験から、 $Li_{0.33}VS_2$ が3中心2電子 σ 結合でつながれた直線型の三量体を形成することを明らかにし、論文報告を行っている[1]。今回は、 $Li_{0.5}VS_2$ の温度に対して現れる多彩な電子相転移の詳細を明らかにするために実験を行った。

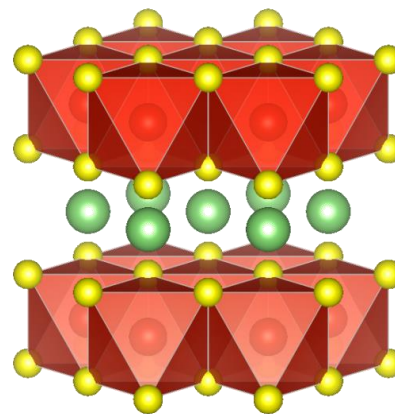


図1 Li_xVS_2 の結晶構造

2. 実験内容

Li量 x が0.5付近の幾つかの Li_xVS_2 粉末試料に対して400 Kから100 Kの間の回折実験を行った。過去の文献[2]では、 $Li_{0.5}VS_2$ では150 Kと345 Kに二つの磁気相転移が報告されており、これらと関連した構造相転移の有無を確認することが今回の最大の目標である。実験には19 keVの光を用い、低温吹き付けを利用して実験を行った。

3. 結果および考察

実験の結果、過去の文献[2]で報告されていた345 Kよりもやや低い335 K程度で構造相転移が現れた。Li量が正確に0.5にチューニングできておらず、組成にズレが生じたことが原因と考えられる。345 Kよりも高温では $P-3m1$ の空間群を持つ、歪のない三角格子が実現しており、345 K以下では $C2/m$ の空間群を持つ単斜晶の構造が実現している。この単斜晶構造では、層間のLiは一次元鎖上に秩序化しており、Liイオンのクーロンポテンシャルを避けるようにVはジグザグ鎖を形成している。すなわち、Liイオンの秩序をドライビングフォースとして、Vの電子構造の低対称化が生じたと結論づけられる。さらに低温に下げていくと、過去の文献[2]で報告されていた150 Kで相転移は現れず、100 K付近で構造相転移の兆候を示した。残念ながら、本実験での最低到達温度では相転移の最中であり、現時点で低温相の信頼できる構造データは得られていない。今後、Li量をより0.5に近づけた試料を作成し、再測定を行う予定である。

4. 参考文献

- [1] N. Katayama et al., *Phys. Rev. B* **98**, 081104(R) (2018).
- [2] D.W. Murphy et al., *Inorg. Chem.* **16**, 3027 (1977).