



# バナジウムカルコゲナイドの構造解析

片山尚幸  
名古屋大学 工学研究科

キーワード：三角格子系，スピン，軌道，電荷，自己組織化，三量体

## 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<sub>6</sub>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を完全に除外したVS<sub>2</sub>はVがd<sub>1</sub>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<sub>2</sub>では、Vがd<sub>2</sub>電子状態を持つ。我々はこのVS<sub>2</sub>-LiVS<sub>2</sub>の間、Li<sub>x</sub>VS<sub>2</sub>(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<sub>0.33</sub>VS<sub>2</sub>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]。前回(実験番号201802042)の測定では、Li量にズレが生じてしまい、量論比Li<sub>0.5</sub>VS<sub>2</sub>の構造データを得ることができなかったが、今回、Li量の再調整を行ったため、再測定に挑んだ。

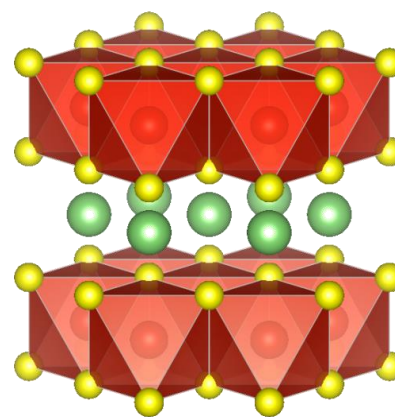


図1 Li<sub>x</sub>VS<sub>2</sub>の結晶構造

## 2. 実験内容

Li量xが0.5付近の幾つかのLi<sub>x</sub>VS<sub>2</sub>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<sub>0.5</sub>VS<sub>2</sub>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付近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たことを示している。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。奇妙なことに、Li量はほぼ0.5にチューニングされているにも関わらず、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。前回の測定でも同様の結果が得られており、Li量のチューニングに不備があったためと結論づけたが、Li<sub>0.5</sub>VS<sub>2</sub>の本質である可能性がある。今回の成果を踏まえて、今後は物性測定やICP-AES測定を合わせて行い、Li<sub>0.5</sub>VS<sub>2</sub>の物性の本質に迫りたい。

## 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).