



NbSeI の Nb K-edge EXAFS 測定

片山尚幸

名古屋大学大学院工学研究科 応用物理学専攻

キーワード：Jahn-Teller 転移、局所格子歪、フラットバンド

1. 背景と研究目的

スピネル型構造 (AB_2X_4) を基調とした骨格から A サイトが完全に欠損し、X サイトを 2 種類のアニオンが秩序的に占有する化合物、NbSeI は 2 件の合成報告[1,2]があり、Nb の電子数から軌道自由度をもつ金属状態が期待されていたが、その電子物性は明らかにされていなかった。最近、小島らによって電子物性および結晶構造に関する報告がなされ、約 100 K において Jahn-Teller 転移を示すこと、さらに第一原理計算により 100 K 以上では Nb のフラットバンドを含む金属的なバンド分散が存在すること、そして電気抵抗測定の結果、全温度域で熱活性型のバンド絶縁体であることが示された[3]。このように、理論計算が金属的性質を予測する一方、実測値は絶縁体的挙動を示しており、両者の間には矛盾が存在する。小島らはこの矛盾が局所的な格子歪に起因すると考察している[3]。

本課題では、NbSeI が有するとされる局所格子歪の詳細を、Nb K-edge の XAFS 測定によって明らかにすることを目的とする。NbSeI における局所歪は、おそらくフラットバンドの不安定性に起因しており、本研究によってその解消機構の理解が進むことが期待される。

2. 実験内容

BL11S2 ビームラインにて、NbSeI の Nb K-edge における XAFS 測定を行った。試料は先行研究者である小島氏より提供された高品質な単結晶を粉碎し、適量の BN と混合して成形することで、直径 $\phi 7$ mm のペレット試料を作製した。このペレットを、あいち SR のクライオスタット用に特注されたセルに固定し、測定日前日の午後にセルをクライオスタットにセットして冷却を開始した。測定当日は、20, 50, 80, 110, 120, 130, 160, 200, 250, 300 K の各温度において、 $k_{\max} = 20 \text{ \AA}^{-1}$ となるようなエネルギー領域で測定を実施した。各温度点で試料位置を微調整し、十分な統計精度を得るために複数回の測定を行い、積算を可能とした。

3. 結果および考察

まず XANES 領域における吸収端のエネルギー比較を行ったところ、80 K 以下と 110 K 以上の温度において、吸収端の立ち上がりエネルギーは一致していた。この結果は、先行研究において推測されていた通り、相転移（約 100 K）において Nb の価数変化が生じていないことを示している。次に、EXAFS 振動の補正、フーリエ変換により得られた擬動径分布関数（RDF）の温度依存性を調べた結果、相転移前後で Nb-Nb 間距離に対応するピーク形状に変化が生じていた。一方で、Nb-Se 間距離に対応するピークの形状には明確な変化がみられず、平均構造で観測されるような原子間距離の変化が局所的には生じていないことが確認された。この結果は、NbSeI における局所格子歪の観測には成功していることを意味しており、今後具体的な解析を通じて詳細を解明していく。

4. 参考文献

[1] V.E. Fedorov *et al.*, Zh. Neorg. Khim. **26**, 2701 (1981). [2] H. B. Yaich *et al.*, J. Less-Common Met. **102**, 9 (1984). [3] 小島慶太 他 日本物理学会 2025 年春季大会 20aH1-1.