

層状化合物 CrSe_2 における逐次相転移

京都大学大学院理学研究科化学専攻

小林 慎太郎*

目次

1	序論	2
1.1	層状化合物	2
1.2	電荷密度波 (CDW)	3
1.3	軌道自由度と三角格子	6
1.4	逐次相転移を引き起こす層状化合物 CrSe_2	11
1.5	本研究の目的	12
1.6	本修士論文の概要	12
2	方法	13
2.1	CrSe_2 の合成	13
2.2	粉末 X 線回折測定	15
2.3	単結晶 X 線回折測定	15
2.4	エネルギー分散型 X 線測定 (EDX)	15
2.5	誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES)	16
2.6	磁化測定	16
2.7	電気抵抗測定	16
2.8	電子線回折測定	17
3	結果	17
3.1	K_xCrSe_2 の多結晶体の合成	17
3.2	CrSe_2 の粉末試料の合成	19
3.3	CrSe_2 の単結晶の合成	19

* s.kobayashi@kuchem.kyoto-u.ac.jp

3.4	磁化測定	22
3.5	電気抵抗測定	24
3.6	電子線回折測定	24
3.7	低温粉末 X 線回折測定	28
4	考察	34
4.1	CrSe ₂ の逐次相転移に伴う物性の変化	35
4.2	CrSe ₂ の低温相の構造	35
4.3	遍歴極限での CrSe ₂ の物性の考察：CDW 転移	37
4.4	局在性を取り入れた CrSe ₂ の物性の考察：軌道の秩序化	38
5	結論	40
	謝辞	40
	参考文献	41

1 序論

1.1 層状化合物

層状化合物は二次元性の高い結晶構造を有しており、イオンのインターカレーションやデインターカレーションが容易であることから電極材料として注目されている。物性研究においても、層状化合物が電気伝導性や磁性を有するとき、結晶の二次元性を反映した興味深い物性が観測されており盛んに研究されている。

低次元性ととともに電気伝導性を有する化合物においては、フェルミ面の不安定性に起因した電荷密度波 (CDW) がしばしば発現する。特に、二次元性の高い層状化合物は、結晶構造を反映した多様なフェルミ面を形成するため、様々な種類の CDW が観測され、それに伴い電気伝導性や磁性が大きく変化する。

また、スピン、電荷、軌道などの秩序化が起こりやすい三次元化合物と異なり、低次元化合物はそれらの秩序形成が起こりにくい。さらに三角格子には、その二次元性に加えて、様々な秩序状態の形成を抑制する作用がある。例えば、三角格子上に反強磁性相関をもつイジングスピンを配置すると、スピンの秩序状態が一意的に決まらなくなる (図 1.1)。そのため、三角格子を有する化合物は、非自明な基底状態を実現することがある。

同様に、軌道の自由度をもつ系も、低温では軌道が秩序化しようとするが、三角格子上

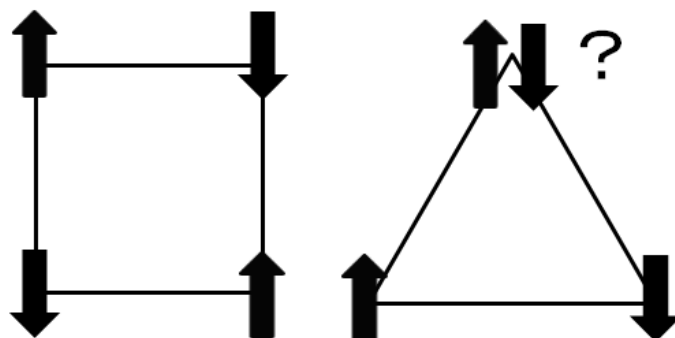


図 1.1 正方格子と三角格子におけるイジングスピン配置。

(左) 正方格子 (スピン秩序状態が一意的に決まる)。

(右) 三角格子 (スピン秩序状態が一意的に決まらない)。

では自明な秩序状態の形成が妨げられる。このような軌道のもつ自由度により引き起こされる物性に、近年注目が集まっている。

上記のような二次元性に由来する物性と三角格子上の軌道自由度に由来する物性が期待できる系として、1T 型遷移金属カルコゲナイド TX_2 (T : 遷移金属、 X : カルコゲナイド) がある (図 1.2)。この化合物は、 TX_6 八面体が辺を共有して二次元面を形成し積層した層状構造を有している。この構造においては、遷移金属元素 T がカルコゲナイド X に八面体配位されているため、立方対称場とみなすことができ、3 重縮退した t_{2g} 軌道と 2 重縮退した e_g 軌道を有している。このような縮退した軌道に電子が占有する際に、軌道占有の自由度が生じる。軌道自由度を有する系においては興味深い物性が数多く報告されている。特に遷移金属元素のもつ d 電子の局在性の高い化合物においては、軌道自由度に由来した特異な物性が数多く観測されている。

一方、電子の遍歴性の高い遷移金属カルコゲナイドは、結晶の二次元性を反映したフェルミ面を有しており、CDW 転移を引き起こすことがある。例えば、1T 型遷移金属カルコゲナイド TaS_2 では CDW 転移が観測されている [1]。

以下の章では、遍歴性の高い遷移金属カルコゲナイドでしばしば観測されている CDW 転移について説明する。その後、三角格子と軌道自由度を有する系で観測されている新奇な物性の一例を説明する。

1.2 電荷密度波 (CDW)

結晶中の電荷の密度分布が変化すると、それに伴い格子が変形する。電荷の密度分布の変化に伴い電子系のエネルギー利得が生じ、さらに格子変形による弾性エネルギーの損失が小さい場合には、電荷の密度分布が格子変形を伴いながら自発的に生じる。これを

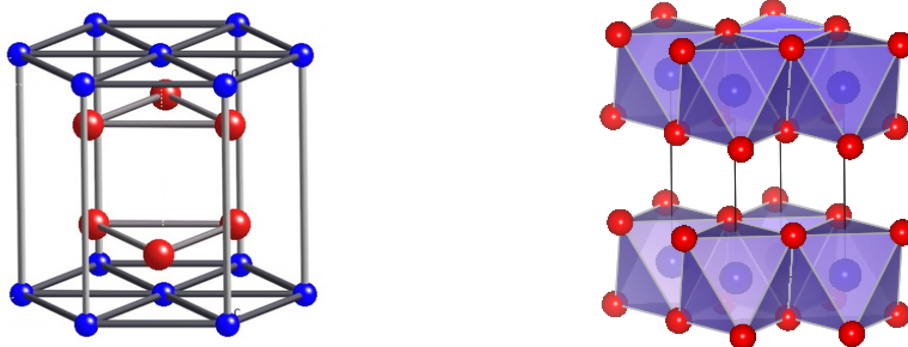


図 1.2 1T 型の遷移金属カルコゲナイド TX_2 の結晶構造。遷移金属 T を青、カルコゲナイド X を赤で示す。

CDW という。図 1.3 に CDW の模式図を示す。CDW が発現すると、右図のように電荷の密度分布の周期に合わせて格子が変形する。

フェルミ波数 k_F に相当する位置にエネルギーギャップが生じると電子系のエネルギーが低下する (図 1.4)。電荷の密度分布が波数 $\mathbf{Q} = 2k_F$ で変調するとき、この位置にエネルギーギャップが生じる。このとき生じるエネルギー利得はフェルミ面の形状に依存する。フェルミ面をこのベクトル $\mathbf{Q}$ で平行移動したとき、これがもとのフェルミ面と大きな面積で重なる場合には、その大きな面積の部分にギャップが生じるため、エネルギー利得は大きくなる。このような平行移動に対するフェルミ面の重なりを「ネスティング」と呼ぶ。結晶構造に低次元性を有する化合物は、ネスティングのよいフェルミ面をもち、エネルギー利得が大きくなるため CDW が発現する。

例えば、一次元系ではフェルミ面は平面になり、ネスティングによって平行移動したフェルミ面が、全面でもとのフェルミ面と重なるため、フェルミ面が消失し、系は絶縁化する (図 1.5(a))。一方、二次元系ではフェルミ面は円筒に近い形になることが多く、フェルミ面の重なりは面ではなく線となるため、フェルミ面は完全には消滅しない (図 1.5(b))。さらに、三次元系では、フェルミ面は球状に近く、フェルミ面の重なりが点となるため、ネスティングによるエネルギー利得が小さくなる。従って、一次元性の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化するが、層状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、低温相で金属的にふるまうことが多い。このように、結晶構造に低次元性を有する化合物においては、ネスティングによるエネルギー利得が大きくなるため、CDW 転移が起こりやすい。

また、CDW 転移は一般に結晶構造の変化を伴う。特に 1T 型構造を有する化合物は相転移に伴い、興味深い超構造を形成することが多い。表 1.1 に 1T 型化合物の CDW 転

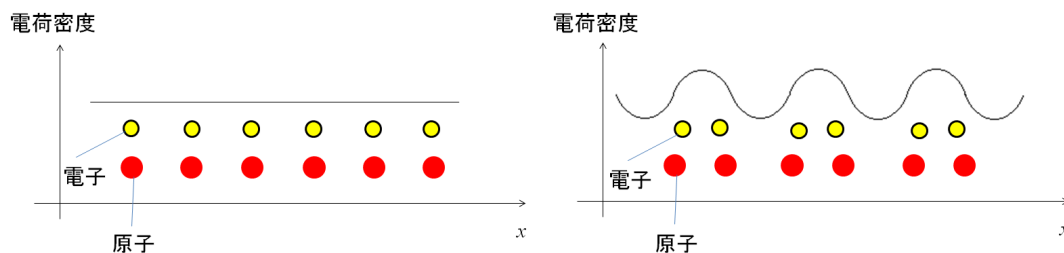


図 1.3 電荷密度波を表す模式図。(左) 金属状態の電荷密度を表す、(右) 電荷密度波が発生した際の電荷密度を表す。

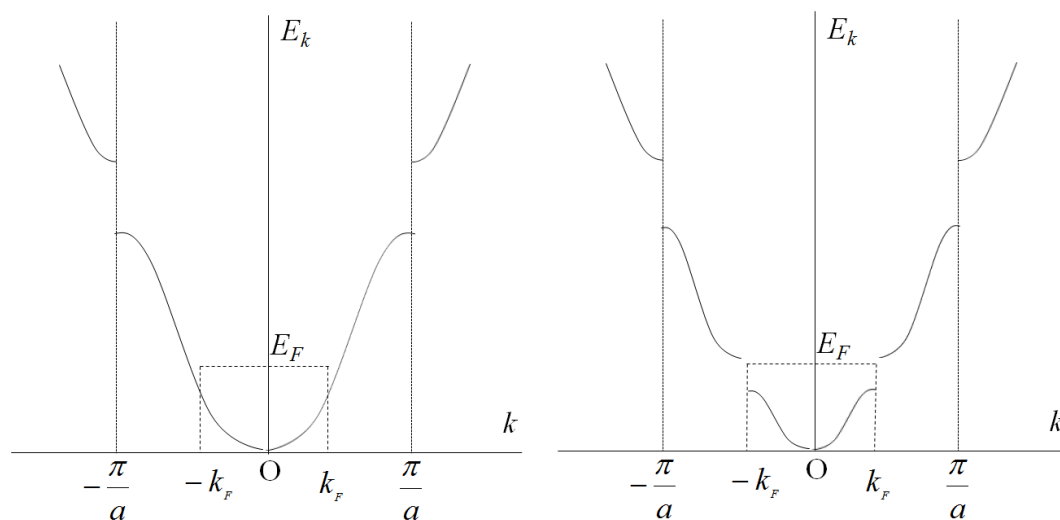


図 1.4 電荷密度波の発生に伴うバンド構造の変化。(左) 金属状態のバンドモデル、(右) 電荷密度が発生した際の絶縁体状態のバンドモデル。

移温度と低温で形成される超構造を示す。^{*1}例えば、1T-TaS₂ は 200 K での CCDW 転移 (CCDW : Commensurate CDW) に伴い、Ta₁₃ クラスターを形成して絶縁体化する。一方、1T-TaSe₂ では、90 K での CCDW 転移に伴い、同様の Ta₁₃ クラスターを形成するものの、低温相では金属的な伝導を示すことが知られている。同様に 2H 型の層状構造を有する遷移金属カルコゲナイドや NbSe₃ などの TX_3 の化学式であらわされる多くの遷移金属カルコゲナイドにおいて電荷密度波が観測されている [2]。このように結晶構造に低次元性を有する化合物において、電荷密度波がしばしば観測されている。

^{*1} TaS₂ と TaSe₂ における Normal-ICDW 転移温度は 600 K と推定されているが、これは Ti をドーピングした化合物から推定して得られた値である [3]。純粋な TaX₂ で温度を上げていくと ICDW 相から Normal 相へと転移する前にポリタイプ変態を起こしてしまい、実際にはこの相転移は観測されていない。

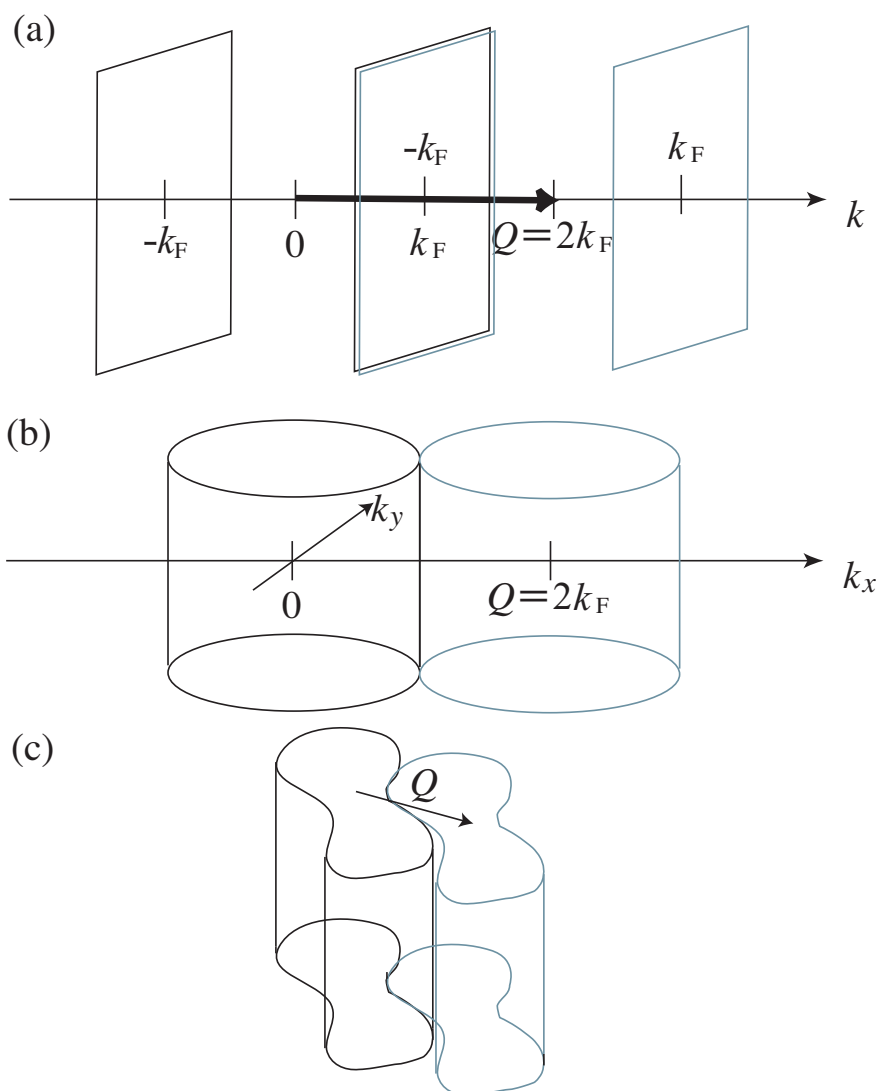


図 1.5 フェルミ面のネスティング。

(a) 一次元、(b) 等方的二次元、(c) ネスティングのよい異方的二次元の一例。

1.3 軌道自由度と三角格子

この章では、電子の遍歴性の高い場合に観測される物性を説明した前章とは異なり、電子の局在性の高い場合を考える。このとき、結晶中の電子状態を考える際の出発点となるのは、結晶場理論である。この結晶場理論からスタートし、軌道自由度について説明する。

立方対称場や三方対称場のもとで、結晶中に含まれる遷移金属元素のもつ軌道のエネルギー縮退の一部はとかれる。立方対称場のもとでは、遷移金属元素のもつ 5 重縮退した $3d$ 軌道は、3 重縮退した t_{2g} 軌道と 2 重縮退した e_g 軌道とに分かれる。さらに対称性が低下した三方対称場のもとでは、 t_{2g} 軌道は 2 重縮退した e'_g 軌道と非縮退の a_{1g} 軌道とに

表 1.1 CDW 転移温度と低温で形成される超構造。

(ICDW : Incommensurate CDW、CCDW : Commensurate CDW、NCCDW : Nearly Commensurate CDW)。

化合物	CDW	超構造	相転移温度 (K)	文献
1T-TaS ₂	CCDW	$\sqrt{13}a \times \sqrt{13}a$ (2D-CDW)	Normal $\xrightarrow{600}$ ICDW $\xrightarrow[1st]{352}$ NCCDW $\xrightarrow[1st]{200}$ CCDW	[2] [3]
1T-TaSe ₂	CCDW	$\sqrt{13}a \times \sqrt{13}a$ (2D-CDW)	Normal $\xrightarrow{600}$ ICDW $\xrightarrow[1st]{473}$ CCDW	[2]
1T-TiSe ₂	CCDW	$2a \times 2a \times 2c$ (3D-CDW)	Normal $\xrightarrow[2nd]{202}$ CCDW	[2]
1T-VSe ₂	ICDW	$4a \times 4a \times 3.3c$ (3D-CDW)	Normal $\xrightarrow[2nd]{112}$ ICDW	[2]
1T-VS ₂	ICDW	$3\sqrt{3}a \times 3\sqrt{3}a$ (2D-CDW)	Normal $\xrightarrow{305}$ ICDW	[14]

分かれる。図 1.6 に上記で説明した、3d 軌道の結晶場による分裂の様子を示す。

1T 型化合物中の遷移金属元素は、正八面体に近い配位をされており、立方対称場に近い配位環境に存在している。そのため、遷移金属元素のもつ 5 重縮退した 3d 軌道は 3 重縮退した t_{2g} 軌道と 2 重縮退した e_g に分裂する。以下では、立方対称場中における d 軌道への電子の占有パターンを考える。例えば、立方対称場中に存在する遷移金属元素が、2 個の d 電子を有する場合を考える。このとき、2 個の d 電子は、3 重縮退した t_{2g} 軌道のうち 2 つの軌道に占有する。このとき、軌道の占有の仕方に ${}^3C_2 = 3$ 通りの自由度が生じる。

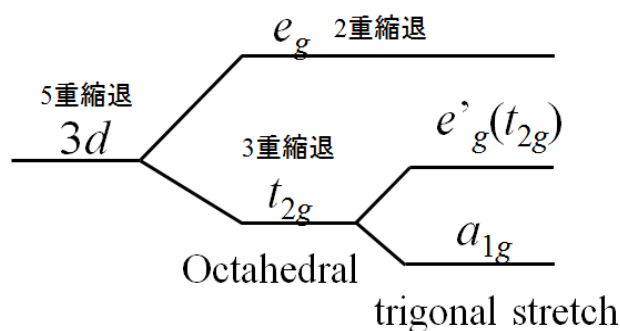


図 1.6 3d 軌道の結晶場による分裂。

一般に系のエントロピーは

$$S = k_B \ln W \quad (1.1)$$

となる。ここで、 W は状態数を表す。 t_{2g} 軌道に 2 個の d 電子を有する場合、軌道の自由度 3 からなる縮重度 $g = 3$ が存在する。結晶全体では、自由度の組み合わせの数 3^N だけ縮退している (N はアボガドロ数)。つまり、 $W = 3^N$ となり、電子系のエントロピーは理想的には

$$S = k_B \ln 3^N = R \ln 3 \text{ (J/mol} \cdot \text{K)} \quad (1.2)$$

となる。一方、熱力学第三法則により、絶対零度ではエントロピーが 0 になる。つまり、

$$S = 0 = k_B \ln 1^N \text{ (J/mol} \cdot \text{K)} \quad (1.3)$$

となる。つまり、系の取りうる状態は一意的に定まる。そのため、軌道の自由度を有する化合物は、温度を下げていく過程で軌道占有の自由度を失い、軌道の秩序化を起こす。

しかし、三角格子上ではエネルギー的に最安定な軌道の配列が無数に存在するため、軌道の配列が自明ではなくなる。図 1.8 に軌道の配列パターンの一例を示す。ここでは、隣接する原子の張り出した軌道同士に電子が占有されたときに、クーロン反発力が大きくなる場合を考える。このとき、電子はクーロン反発力を小さくするように、軌道へと占有しようとする。しかし、三角格子上においてはクーロン反発力が大きくなる軌道の配列を避けることができなくなり、図 1.8 のような等しいエネルギーをもつ軌道の配列パターンが存在する。結晶中ではこのような軌道の配列パターンが無数に存在している。低温では、格子や電荷等の自由度と結合を起こすことによって、軌道の配列を一意的に決めるような物性の変化を起こす。この過程で通常ではみられない特異な秩序化現象が生じることがある。そのような軌道秩序を示す化合物として、 LaMnO_3 や LiVO_2 等がよく知られている。

1.3.1 LiVO_2 の三量体スピンー重項

軌道自由度と三角格子を有する層状化合物の代表例として LiVO_2 がある。結晶構造を図 1.9 に示す [7]。 LiVO_2 は幾何学的にフラストレートした三角格子を形成する V を O が八面体配位した構造をもつ。この化合物中の V^{3+} 原子は八面体配位されており、3 重縮退した t_{2g} 軌道に 2 個の d 電子を有しており、軌道占有の自由度をもつ。以下で説明するように、 LiVO_2 は 500 K で軌道の秩序化を伴う相転移を示す。

LiVO_2 は 500 K で構造相転移を起こし、V 三量体を形成する [5, 8]。この三量体の形成により物性も変化する。500 K での相転移点より高温において、 LiVO_2 はキュリーワイス則に従う磁化率の変化を示し、そのキュリー定数から見積もられる有効磁気モーメントは、 $S=1$ に相当する値をもつ。このことは LiVO_2 の高温相で、電子が局在し、 V^{3+} 、 d^2

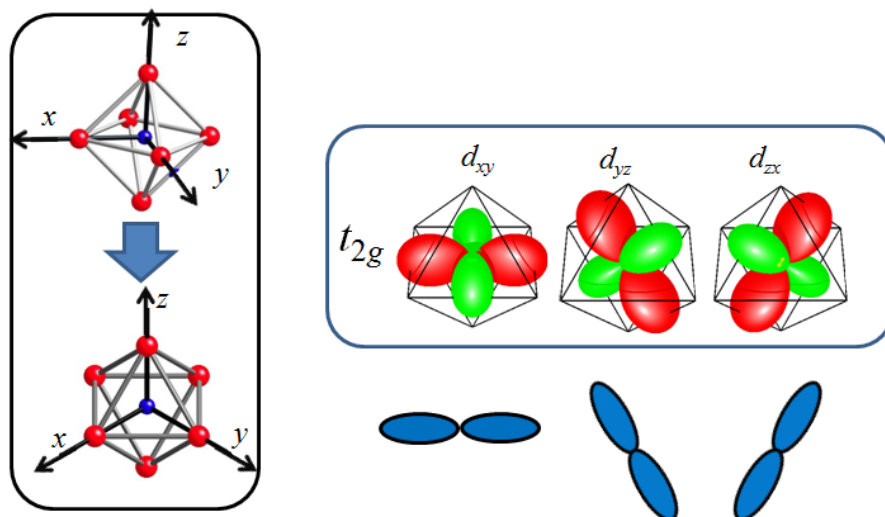


図 1.7 三角格子の直上からみた t_{2g} 軌道。赤色で表した軌道は、三角格子面内に張り出した軌道を表す。以降では、三角格子の面内方向に張り出した軌道のみを表して記述する。

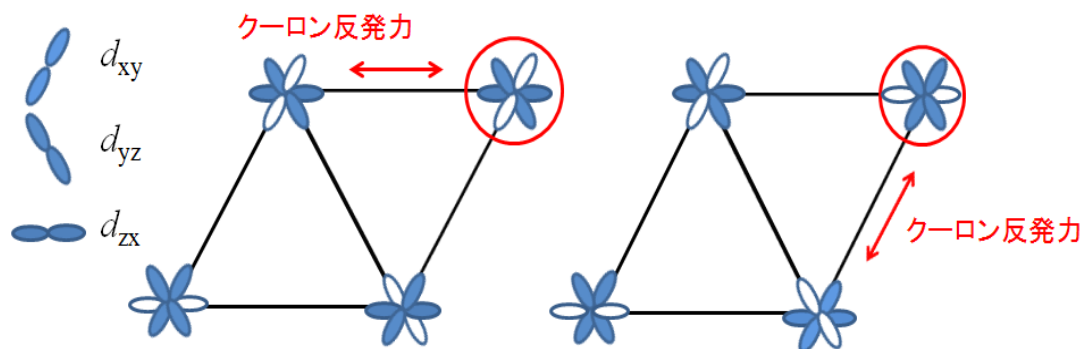
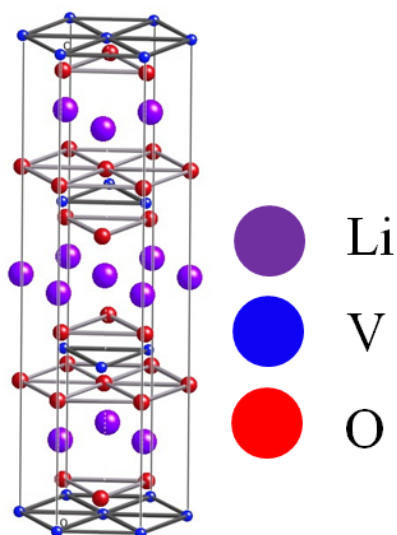
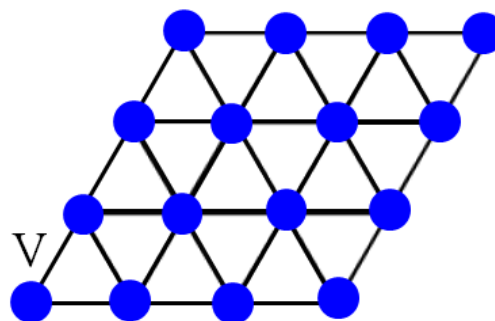


図 1.8 三角格子上で考えられる軌道の配列パターン。60° ずつ傾いた 3 つのローブはそれぞれ d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道を意味しており、青と白の軌道はそれぞれ占有軌道、非占有軌道を表す。

の電子状態をもっていることを示している。よって LiVO_2 の高温相は本質的に絶縁体であると考えられる。相転移での三量体の形成に伴い、磁化率は約 500 K で急激に減少し、これ以下の温度域では、ほとんど温度依存しない。このことから、500 K での相転移はキュリーワイス常磁性絶縁体—非磁性絶縁体転移と考えられる。この非磁性基底状態は、 ^{51}V -NMR によるスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の測定結果から、スピン—重項状態であることが明らかにされた [9, 10]。この V 三量体の形成を伴うスピン—重項転移の発現機構は、理論的にも注目され、盛んに研究されてきた。以下では、Goodenough によって提案された CDW(電荷密度波) モデル [11, 12] と、Pen らによって提案されたスピン・軌道秩序モ

図 1.9 LiVO_2 の結晶構造。図 1.10 LiVO_2 における V の形成する三角格子。

デル [6] を取り上げる。

CDW 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 [11, 12]。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し、三量体内部には 6 個の電子が捕獲される。これらがスピン一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、系は巨視的な伝導を示さず、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、高温相を本質的に金属と考えている。

スピン・軌道秩序モデル

Pen らは LiVO_2 を全温度領域でモット絶縁体であると考え、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 [6]。反強磁性的な相互作用をもつ電子を三角格子上に配置すると、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底状態とすることができなくなる。軌道自由度が存在する場合は、軌道の秩序化を伴うスピン一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できる。Pen らは平均場エネルギーの計算を行い、三量体モデルがエネルギー的に安定であることを示した。 LiVO_2 の高温相は絶縁体的であることから、Pen らによって議論された軌道秩序モデルが正しいと考えられている。

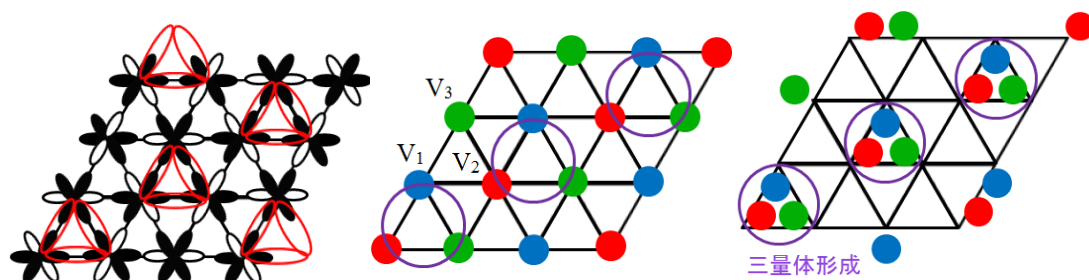


図 1.11 (左) LiVO_2 の軌道秩序パターン [6]。 60° ずつ傾いた 3 つのローブはそれぞれ d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道を意味している。(中) 相転移点以上での LiVO_2 の V の配置、(右) 転移点以下での LiVO_2 の V の配置。相転移点以上で 1 サイトだった V サイトは赤、青、緑の 3 サイトに分裂する。

一方、 LiVO_2 の O を S に置換し、遍歴性の高まった LiVS_2 については常磁性金属 (高温相)-非磁性絶縁体 (低温相) 転移を示し、スピン一重項状態を基底状態として取ることが報告されている [13, 14]。この化合物は従来のモット絶縁体と比べて、遍歴性が高く、スピン秩序由来のエネルギーギャップとしてはスピングャップが大きすぎる等の特徴をもつ。そのことから、スピン・軌道秩序によって三量体化しているとは考えづらく、弱相間領域からのアプローチとして、CDW を駆動力とした金属-絶縁体転移機構が提案されている [14]。

1.4 逐次相転移を引き起こす層状化合物 CrSe_2

以上のような背景から、本研究では三角格子と軌道自由度を有する層状化合物である遷移金属カルコゲナイド TX_2 に着目した。遷移金属元素 T として、 $4d$ や $5d$ 遷移金属を有する化合物は d 軌道間の重なりが大きいいため、遍歴性が高く、バンド理論を用いて物性が解釈されることが考えられる。一方、 $3d$ 遷移金属元素を用いた化合物は、軌道間の重なりが小さく、局在性が高くなり、軌道自由度の影響が大きく表れることが期待できる。従って、本研究には $3d$ 遷移金属を含む化合物が適している。 7 族以降の $3d$ 遷移金属元素を含む遷移金属カルコゲナイド TX_2 は立方晶系に属するパイライト型構造を有する。よって、三角格子を有する遷移金属カルコゲナイドでは、 $T=\text{Ti}$ 、 V 、 Cr を有する TX_2 にしぼられる。これらの化合物において遷移金属元素は 4 価であると考えられる。そのため、 $T=\text{Ti}$ である化合物については、 d 電子を有せず、軌道自由度の効果が期待できない。一方、 $T=\text{V}, \text{Cr}$ の化合物については、 t_{2g} 軌道に電子を有し、軌道自由度の効果が期待できる。しかし、 $T=\text{V}$ の化合物は遍歴性が高く、CDW 転移を示すという報告があり [2, 14]、軌道自由度に起因する物性の変化は起きていないと考えられる。そのため、本研究では三角格子と軌道自由度を有し、軌道自由度の効果が期待できる層状遷移金属カルコゲナイド CrSe_2 に着目し、研究を行った。

三角格子と軌道自由度を有する化合物は、軌道の秩序化に伴う相転移を起こす可能性があり、 CrSe_2 においてもそのような相転移が期待できる。実際 CrSe_2 は 186 K 及び 164 K で二段階の相転移を引き起こすことが報告されている [4]。これらの相転移に伴い、磁化が変化する。また、DTA 測定において、これらの相転移で熱量の授受が確認されているため、これらは一次相転移である。さらに低温の粉末 X 線回折測定から、相転移に伴い構造が変化し、低温で超構造が出現することが報告されているが、構造の詳細は明らかになっていない。

また、電気抵抗率の信頼できるデータは得られていない。先行論文で行われた圧粉体を用いた電気抵抗率の温度変化においては、この相転移に伴う異常はほとんど見られない [4]。圧粉体を用いた測定では、結晶粒界の抵抗の影響が大きく出るため、本質的な電気抵抗率が得られていない可能性がある。また、 CrSe_2 は 600 K で Cr_2Se_3 と Se に分解する不安定な化合物であり、焼結体を作ることができないため、電気抵抗率測定を行うことは困難である。

純良な試料を用いた詳細な物性測定が行われていないのは、合成が困難であるからだと考えられる。 CrSe_2 は Cr^{4+} という異常原子価の元素を有し、他の異常原子価の Cr を有する化合物と同様に固相反応では合成ができない [15]。 K_xCrSe_2 の K を溶液反応で引き抜くことにより CrSe_2 は合成される。溶液反応を用いた複雑な合成経路を経るため、不純物が生じやすく、結晶性等のコントロールも難しいと考えられる。

1.5 本研究の目的

これまで述べてきたように、 CrSe_2 は三角格子と軌道の自由度を有しており、軌道の秩序化に伴う相転移を起こす可能性がある。この化合物の詳細な物性を調べることで、三角格子と軌道の自由度を有する化合物に対して、新たな知見を得られることが期待できる。また、 Cr^{4+} を含む化合物は異常原子価に起因すると考えられる特異な物性が報告されており、 CrSe_2 においても今まで見つかっていない新奇な物性の発現が期待できる。一方、 CrSe_2 の純良な試料を作ることは困難であり、詳細な物性は明らかになっていない。そこで、 CrSe_2 の示す物性の詳細を明らかにし、相転移の起源を解明することを目的に研究を行った。

1.6 本修士論文の概要

この章では、本修士論文の概要を記述する。

- 合成

固相反応法によって合成した多結晶体 K_xCrSe_2 ($x \sim 0.9$) を、ヨウ素のアセトニ

トリル溶液に加え、攪拌することによって CrSe_2 の粉末試料を合成した。さらに、フラックス法で合成した単結晶 K_xCrSe_2 ($x \sim 0.9$) を前駆体として用いることで、 CrSe_2 の単結晶の合成に初めて成功した。一般にイオン引き抜き法を用いて合成した単結晶の結晶性は低く、本研究で合成した単結晶の結晶性も同様に低かった。そのため、単結晶を用いた構造解析を行うことはできなかった。

- 物性測定

合成した粉末試料を用いて磁化率の温度変化を、単結晶を用いて電気抵抗率の温度変化を測定した。それぞれの測定において、相転移に伴う明瞭な二段階の異常を観測した。特に電気抵抗率測定においては、先行研究と異なり、低温部で金属的に振舞うことが明らかになった。また、電子線回折測定及び低温粉末 X 線回折測定により構造の解析を行った。その結果、低温部で超構造を形成することが明らかとなり、その超構造から低温部での構造を考察した。また、 CrSe_2 は二段階の構造の変化を伴う相転移を起こすことが明らかとなった。

以降では方法、結果、考察、結論の順で記述する。

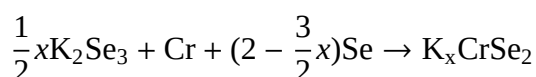
2 方法

2.1 CrSe_2 の合成

Cr と Se を原料とした固相反応法では CrSe_2 を合成することはできない。 K_2Se_3 と Cr と Se を原料とした固相反応法により前駆体である K_xCrSe_2 を合成し、溶液反応法を用いて K をデインターカレートすることで、目的とする CrSe_2 を合成した。以下に詳細な合成方法を記述する。

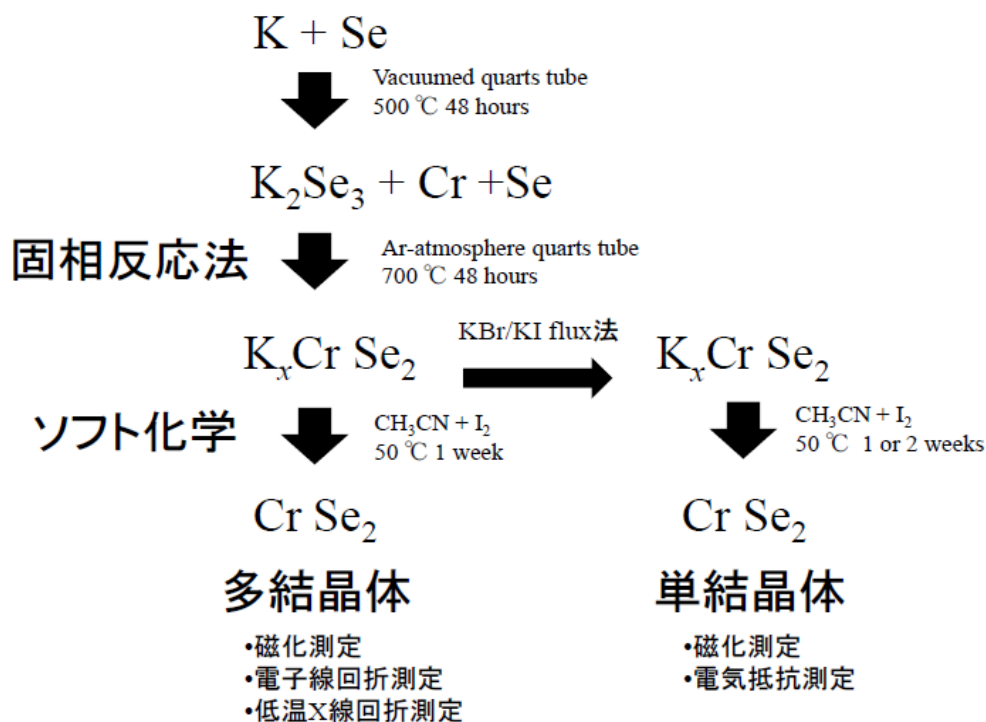
2.1.1 K_xCrSe_2 の多結晶体の合成

K_xCrSe_2 を K_2Se_3 , Cr, Se を原料とした固相反応法により合成した。化学反応式は次のようになる。



試料の調製は窒素雰囲気下のグローブボックス中で行った。

まず、前駆体である K_2Se_3 を K(塊状) と Se(粒状) を化学量論比で混合し、石英管に真空封入し、 500°C で熱処理を行うことで合成した。次に、合成した K_2Se_3 、Cr(粉末、200 mesh)、Se(粉末) を化学量論比に従って秤量し、混合、成型を行った。成型したペレットを 0.8 気圧のアルゴン下で石英管に封入した。その後、縦型の管状炉を用い、 700°C で 48 時間熱処理を行った。

図 2.1 本研究における $CrSe_2$ の合成経路。

2.1.2 $CrSe_2$ の粉末試料の合成

多結晶体 K_xCrSe_2 をヨウ素のアセトニトリル溶液に加え、攪拌し、K をデインターカレートすることで、 $CrSe_2$ の粉末試料を合成した。

粉末化した K_xCrSe_2 と K_xCrSe_2 に対し約 2 当量のヨウ素を含む 30~40 mmol/L のヨウ素のアセトニトリル溶液をアンプル管に封入し、50 °C に保った恒温槽中で 1 週間程度攪拌した。このようにして合成した試料を、吸引濾過により回収し、温めたアセトニトリル、アセトンで洗浄した。

2.1.3 K_xCrSe_2 の単結晶の合成

K_xCrSe_2 の単結晶を KBr/KI フラックス法により合成した。

固相反応法により合成した多結晶体 K_xCrSe_2 と KBr と KI を、それぞれモル比で K_xCrSe_2 : KBr : KI = 1.5 : 1 : 2 になるように秤量、混合した後、0.8 気圧のアルゴン下で石英管に封入した。フラックスとして KBr と KI を 1:2 に混ぜた共融混合物を用いた理由は、フラックスの融点を低くするためである。熱処理は縦型の管状炉を用いて行い、最高

温 850 °C で数時間保持した後、600 °C まで 5 °C/h の速さで徐冷した。得られた試料のフラックスは分離せず、そのまま溶液反応を行った。

2.1.4 CrSe₂ の単結晶の合成

フラックス及び K_xCrSe₂ の単結晶と、それらと同じ重さのヨウ素を含む 30~40 mmol/L のヨウ素のアセトニトリル溶液をアンプル管に封入し、50 °C に保った恒温槽中で 2 週間程度攪拌することで、CrSe₂ の単結晶を合成した。

2.2 粉末 X 線回折測定

合成した試料の相同定及び格子定数の算出を行うために粉末 X 線回折測定を行った。X 線発生装置として、Mac Science 社製の回転対陰極式ユニット (M18XHF) を使用した。X 線のターゲットとして Cu を用い、グラファイトの単結晶の回折モノクロメーターにより CuK_α に単色化させて測定を行った。使用した X 線の波長は 1.5418 Å である。

本研究では、CrSe₂ の構造相転移の詳細を調べるため、低温粉末 X 線回折測定を行った。ヘリウムを冷媒とした冷凍機を用いて、10 K から 300 K までの範囲で温度コントロールを行い、粉末 X 線回折測定を行った。

2.3 単結晶 X 線回折測定

育成した単結晶の結晶性を評価するために、イメージングプレート (IP) を用いた振動写真法により、単結晶 X 線回折測定を行った。X 線発生装置としては Mac Science 社製の回転対陰極式ユニット (DIP-3200) を使用した。X 線のターゲットとして Mo を用い、グラファイトの単結晶の回折モノクロメーターにより MoK_α に単色化させて測定を行った。X 線の波長は 0.7107 Å である。

2.4 エネルギー分散型 X 線測定 (EDX)

合成した試料の組成比を調べるため、エネルギー分散型 X 線分析測定 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy : EDX) を行った。測定には日本電子株式会社 (JEOL) 製の走査型電子顕微鏡に付属する EDX(JED-2200) を使用した。

単結晶及び粉末試料を、導電性のカーボンテープを張り付けた試料台にセットし、室温、真空下で測定を行った。組成分析においては、特性 X 線として、Cr、Se の K 線を使用した。

2.5 誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES)

誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) により CrSe_2 の組成分析を行った。測定には東京大学物性研究所の共同利用装置を用いた。

ここで、ICP-AES の原理を簡単に記述する。まず、放電管 (トーチ) に巻きつけた誘導コイルに、高周波電流を流すことで誘導電場を発生させ、そこにアルゴンガスを導入してプラズマ状態とする。そこにネブライザなどで霧状にした溶液試料を、アルゴンプラズマ中に導入して、溶液中に存在していた元素を原子化させるとともに励起させ、基底状態に戻るときに発生する各元素固有の波長の光を観測する。その際に観測される光の発光強度を比較することで、試料に含まれる元素の比率を算出することができる。

CrSe_2 の粉末試料を秤量し、硝酸に溶かすことで溶液調整を行い、ICP-AES 測定を行った。K, Cr, Se の標準溶液 (K と Cr は $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液、Se は SeO_2 水溶液) との比較により濃度を求め、その結果から組成比を算出した。

ICP-AES では不純物なども含めた試料全体の平均の組成比を測定できるのに対し、EDX では一つ一つの結晶の組成比を測定することができる。両者の実験結果を比較することで CrSe_2 の組成比を見積もった。

2.6 磁化測定

試料の巨視的な磁氣的性質を調べるため、Quantum Design 社製の SQUID 磁束計 (MPMS) を用いて磁化を測定した。測定温度は $2\text{ K} \leq T \leq 350\text{ K}$ 、測定磁場は 1 T とした。粉末状の多結晶体をラップフィルムにくるみ、ストローに固定して測定を行った。得られた磁化のデータから、あらかじめ測定しておいたラップフィルムなどによる反磁性寄与分を差し引くことで、試料の磁化を見積もった。単結晶についても同様の方法で測定を行った。 CrSe_2 の示す物性は温度履歴を有するため、昇温過程と降温過程の測定を行った。

2.7 電気抵抗測定

電気抵抗の温度依存性を、四端子法を用いて測定した。電気抵抗測定には単結晶を用いた。これは多結晶を用いた場合、結晶の粒界の影響により正しく電気抵抗が測定できない可能性があるからである。特に CrSe_2 については 600 K 付近で Cr_2Se_3 と Se に分解するため、焼結体を作ることができない。よって電気抵抗率測定には単結晶を用いる必要がある。

リード線として金線を使用し、試料とリード線との接着には金ペーストを用いた。単結

晶の ab 面に平行に電流を流し、測定を行った。測定温度は $4.2\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ とした。

2.8 電子線回折測定

透過型電子顕微鏡 (TEM) では、試料の拡大像を得て、形態学的な観察をすることができるだけでなく、電子線回折装置として試料の結晶学的な内部構造を研究することができる。つまり、電子顕微鏡による電子線回折測定では、試料を観察して特定の結晶を選び出し、その結晶の回折像を得ることができる。そのため、X 線回折測定では粉末回折像しか得られないような微結晶からでも、単結晶としての電子線回折像を得ることができる。従って、試料を形態学的に観察すると同時に、結晶学的に研究することができる有用な分析手法である。

本研究では、イオン引き抜き法により CrSe_2 を合成したため、結晶性の高い大きな結晶を合成することが困難であった。電子線回折測定では、結晶成長したごく一部の結晶から回折像を得ることができるため、 CrSe_2 のような結晶粒の小さい試料でも回折像を得ることができる。

CrSe_2 の低温での結晶構造を調べるため、透過型電子顕微鏡を用いて電子線回折測定を行った。測定には、東京大学物性研究所の電界放出型透過型電子顕微鏡 (JEM-2010F、日本電子製) を用いた。加速電圧は 200 kV であり、カメラ長は 100 cm 、 150 cm 、測定温度は 120 K と 300 K とした。低温での測定は、液体窒素冷却ホルダーを用いた。2 軸方向に傾斜させることで、複数の入射方向からの電子線回折像を得て、構造の解析を行った。

3 結果

3.1 K_xCrSe_2 の多結晶体の合成

仕込み組成の K の量 x を変化させた多結晶体 K_xCrSe_2 を合成した。得られた K_xCrSe_2 の多結晶体はいずれも黒く、光沢をもった微結晶をペレット中に含んでいた。 $x = 1$ と $x = 0.9$ の試料の粉末 X 線回折パターンを図 3.1 に示す。 $x = 1$ の試料の粉末 X 線回折パターンのピーク位置は文献 22 のデータの空間群 $R\bar{3}m$ 、 $a = 3.80\text{ \AA}$ 、 $c = 22.19\text{ \AA}$ でシミュレーションしたものと一致した。得られた粉末 X 線回折パターンにおいては、 $00l$ の指数に相当するピークの強度が強く観測された。これは、層状構造を有する結晶では、平らな形をしているため、試料が配向しやすいためだと考えられる。

図 3.1 から分かるように、 $x = 1$ と $x = 0.9$ の仕込み組成で合成した試料では粉末 X 線回折パターンが異なっている。12 度付近で観測される 003 ピークの 2θ 値の変化に着目すると、 $x = 1$ の試料に比べて、 $x = 0.9$ の試料の 2θ 値が小さいことが分かる。これは $x = 0.9$ の試料の方が c 軸長が長いことを表している。層間距離が変化した理由としては、結晶構

造に含まれる K の量の減少に従い、層間の Se 同士のクーロン反発力が大きくなったためだと考えられる。

$K_{0.9}CrSe_2$ の粉末 X 線回折パターンに現れた全てのピークを、 $KCrSe_2$ と同じ空間群 $R\bar{3}m$ で指数付けすることを試みたが、指数付けできなかった。 $K_{0.9}CrSe_2$ は斜方晶に属するという報告はあるが [17]、詳細な構造は報告されていない。この化合物は K の欠損により、超構造を形成したり、 Na_xCoO_2 の系でみられるように [18]、単斜晶等にひずむなどして、複雑な構造を有している可能性がある。この化合物の粉末 X 線回折パターンの主要なピークは、 $R\bar{3}m$ もしくは $P\bar{3}m1$ を仮定してシミュレーションした X 線回折パターンと一致した。そのときに算出した格子定数を表 3.1 に示す。このことから、 $K_{0.9}CrSe_2$ の構造は、 $KCrSe_2$ と同じ空間群の $R\bar{3}m$ もしくは $CrSe_2$ と同じ空間群の $P\bar{3}m1$ のどちらかの対称性から低下した構造を有している可能性が高い。本研究では、 $K_{0.9}CrSe_2$ の詳細な構造を決定することはできなかった。

$KCrSe_2$ 及び $K_{0.9}CrSe_2$ を前駆体として $CrSe_2$ を合成した。その結果、 $K_{0.9}CrSe_2$ を前駆体として用いた場合、結晶性のよい $CrSe_2$ を合成できることが明らかとなった。そのため、 $CrSe_2$ の合成には、前駆体として $K_{0.9}CrSe_2$ を用いた。

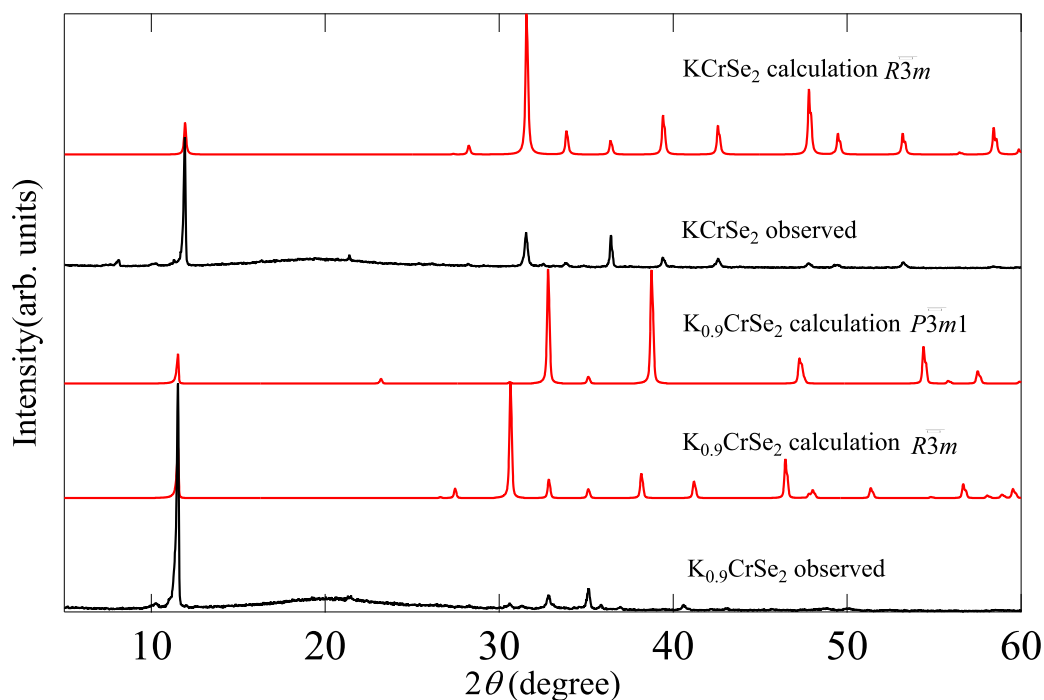


図 3.1 多結晶体 K_xCrSe_2 ($x = 1, 0.9$) の粉末 X 線回折パターン。

表 3.1 $K_x\text{CrSe}_2$ の格子定数。 $K_{0.9}\text{CrSe}_2$ については空間群を仮定して格子定数を算出した。

化合物	空間群	格子定数		文献
		a(Å)	c(Å)	
KCrSe_2	$R\bar{3}m$	3.80	22.24	this work
$\text{K}_{0.9}\text{CrSe}_2$	$R\bar{3}m$	3.91	22.99	this work
$\text{K}_{0.9}\text{CrSe}_2$	$P\bar{3}m1$	3.37	7.66	this work
$\text{K}_{0.8}\text{CrSe}_2$	$R3m$	3.633	23.45	[19]
$\text{K}_{0.6}\text{CrSe}_2$	$R3m$	3.600	23.71	[19]

3.2 CrSe_2 の粉末試料の合成

多結晶体 $\text{K}_{0.9}\text{CrSe}_2$ から K イオンを引き抜くことで、 CrSe_2 の粉末試料を合成した。合成した CrSe_2 の粉末試料は均一な黒色だった。

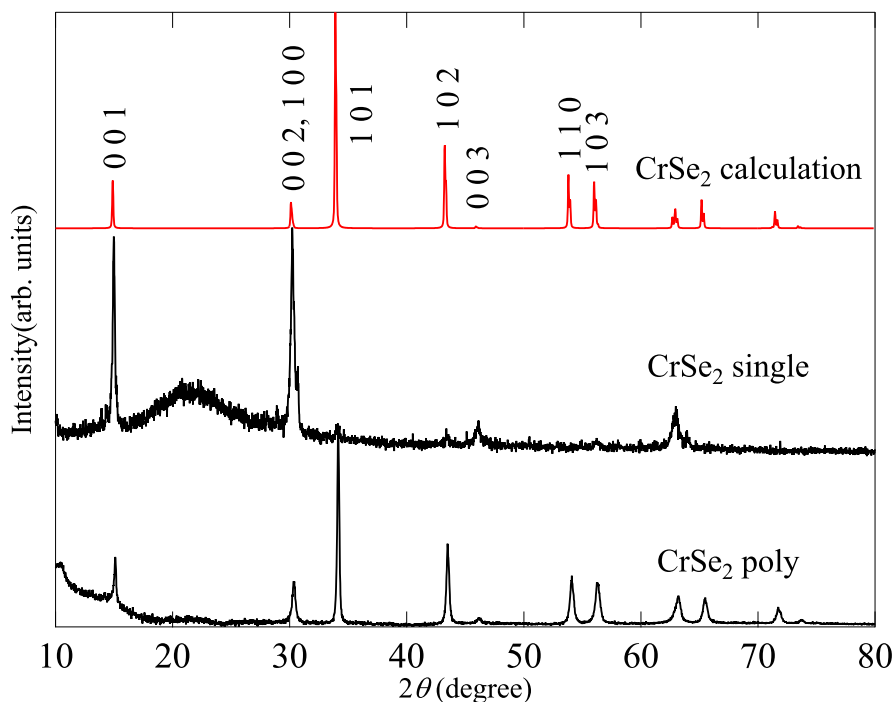
CrSe_2 の粉末 X 線回折測定をブラッグ-ブレンターノ光学系を用いて行くと、 $K_x\text{CrSe}_2$ と同様に、001 ピークの強度が強くなり、配向した粉末 X 線回折パターンとなった。そのため、 CrSe_2 の粉末 X 線回折測定には、デバイシェラー光学系を用いた。具体的には、試料をカプトン製の円筒状のキャピラリーに充填し、透過法を用いて測定を行った。得られた X 線回折パターンを図 3.2 に示す。測定結果から、 CrSe_2 を単相とする試料が得られていることが分かる。得られた粉末 X 線回折パターンは、空間群 $P\bar{3}m1$ でシミュレーションした結果とよく一致した。この粉末 X 線回折パターンから、格子定数、原子座標は表 3.2 のように決定された。

3.3 CrSe_2 の単結晶の合成

単結晶 $\text{K}_{0.9}\text{CrSe}_2$ から K イオンを引き抜くことで、図 3.3 に示すような $0.3\text{ mm} \times 0.3\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ 程度の大きさの単結晶を合成した。得られた単結晶は、黒色で、六角形のプレート状であった。

X 線回折測定

小さな微結晶をガラスプレート上に並べて測定した X 線回折パターンを図 3.2 に示す。図 3.2 の X 線回折パターンでは、空間群 $P\bar{3}m1$ で指数付けした場合の (001)、(002)、(003)、(004) 面によるピークが主に観測されている。さらに、得られた結晶の形状が六角

図 3.2 CrSe₂ の粉末 X 線回折パターン。表 3.2 CrSe₂ の粉末 X 線回折パターンから見積もったパラメータ。

空間群 $P\bar{3}m1$			
a 軸長	3.40 Å		
c 軸長	5.91 Å		
原子座標			
	x	y	z
Cr	0	0	0
Se	1/3	2/3	0.254

形のプレート状であることを加味すると、得られた結晶は単結晶であり、図 3.3(左)の結晶の写真に表れている面は (0 0 1) 面であると考えられる。この試料を用いて単結晶 X 線回折測定を行ったが、斑点ではなく、広がったスポットが観測された。よって本研究で合成した単結晶の結晶性は低いと考えられる。結晶性が低いことは図 3.3 の単結晶の写真からも確認できる。図 3.3(右) から分かるように、この単結晶はゆがんで積層している。また、試料にも複数のクラックがあることが分かる。これは CrSe₂ の合成の際に K_{0.9}CrSe₂

からイオン半径の大きい K イオンを引き抜いたことにより、結晶がゆがんだからだと考えられる。

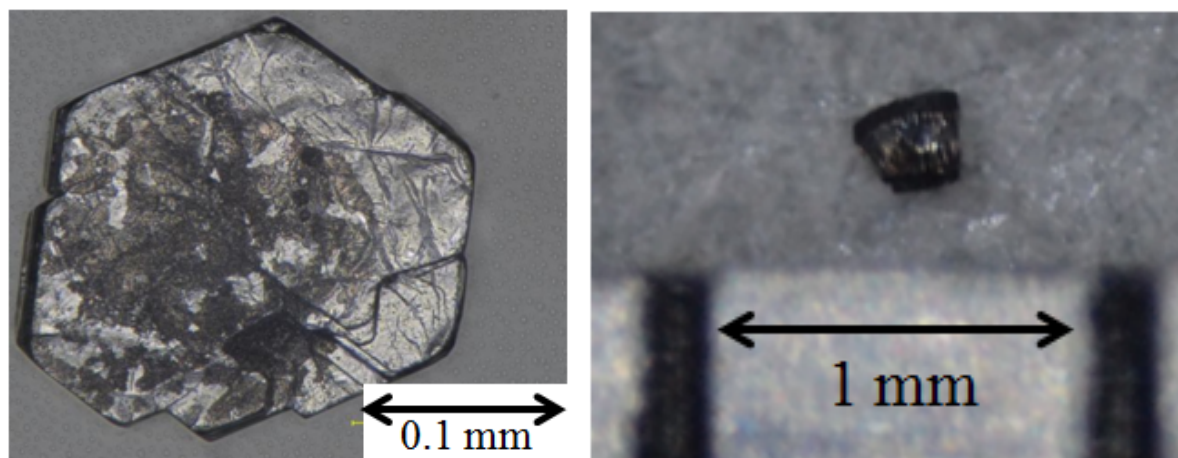


図 3.3 CrSe_2 の単結晶の写真。

多結晶体及び単結晶の CrSe_2 組成分析

ICP-AES によって決定した CrSe_2 の多結晶体の組成比を表 3.3(左) に示す。不純物の少ない、異なるバッチの試料を用いて、組成分析を行った。その結果、Cr と Se の組成比がほぼ 1:2 であることが分かった。また、K に由来する信号は観測されなかったため、合成において K のデインターカレートは十分に行われていると考えられる。

CrSe_2 の多結晶体及び単結晶の組成比を EDX により見積もった。単結晶については、異なるバッチの 2 種類の試料を用いて組成分析を行った。結果を表 3.3(右) に示す。その結果、多結晶体及び単結晶はそれぞれ Cr と Se の比がおよそ 1:2 であることが分かった。また、K や I などの他の元素は観測されなかった。

ICP-AES 測定と EDX の結果から、本研究で得られた CrSe_2 の Cr と Se の比は 1:2 であることが分かった。また、溶液反応により K_xCrSe_2 中の K イオンを十分引き抜くことができていることが確認された。

表 3.3 ICP-AES(左) 及び EDX(右) による CrSe_2 の組成分析の結果。

ICP-AES	Se/Cr
多結晶体 A	1.96 ± 0.023
多結晶体 B	1.97 ± 0.033

EDX	Se/Cr
単結晶 A	2.04 ± 0.01
単結晶 B	1.96 ± 0.01
多結晶体	1.96 ± 0.01

3.4 磁化測定

CrSe₂ の多結晶を用いて、磁化率の温度変化を測定した。図 3.4 に 1 T の磁場下における磁化率の温度変化を示す。

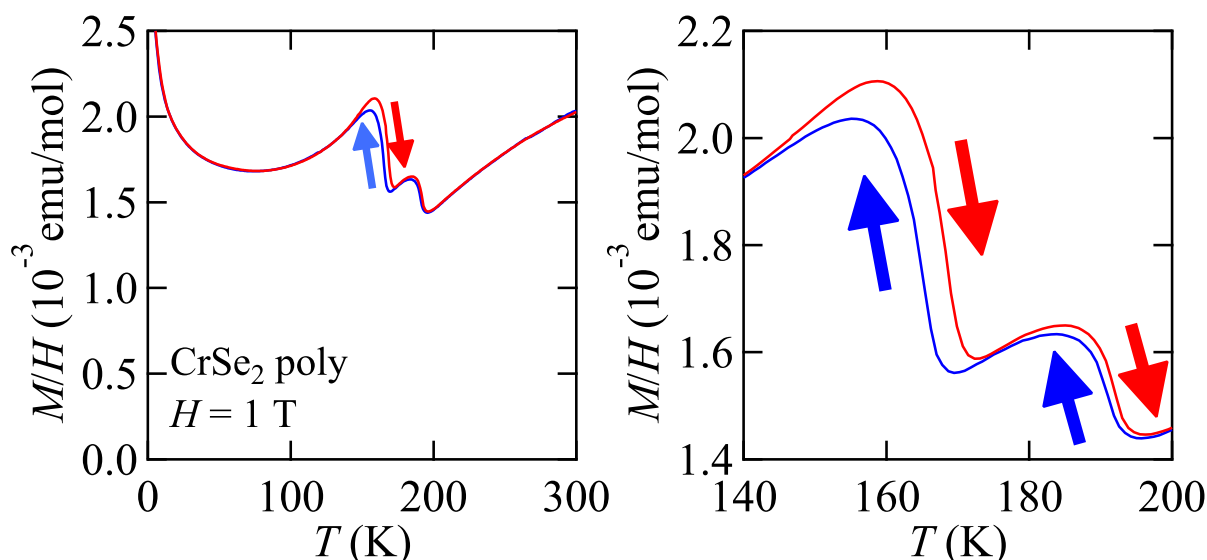


図 3.4 多結晶 CrSe₂ の磁化率の温度変化 (左)、相転移点近傍の拡大図 (右)。

磁化率の温度変化において、文献 4 と同様に $T_{t1}=195$ K 付近及び $T_{t2}=170$ K 付近で、温度履歴を伴う相転移を観測した。これらの相転移において、冷却に伴って磁化が増加した。また、相転移点近傍を除く温度領域で、温度を下げると磁化率が減少し、低温部ではキュリーワイス的に磁化率が上昇した。この低温部における磁化率の増加は、試料依存していたため、不純物もしくは、CrSe₂ 層間に自己インターカレートされた Cr⁴⁺ ($S = 1$) から生じる局在磁気モーメントに起因するものだと考えられる。実際、遷移金属カルコゲナイド TX_2 においては、層間に自己インターカレートされた遷移金属元素 T の有する局在モーメントによる磁化率の増加が、しばしば観測されている [2]。そこで、CrSe₂ 層間に Cr⁴⁺ ($S = 1$) が含まれていると仮定し、低温部の磁化率の増大を、その孤立イオンの磁気モーメントに起因すると考え、その量を見積もった。具体的な方法として、5 から 20 K における領域の磁化率を、式 (3.1) で表すキュリーワイス則を用いてフィッティングし、フィッティングパラメーターであるキュリー定数 C からその Cr⁴⁺ の量を見積もった。

$$M/H = \frac{C}{T - \theta} + \chi_0 \quad (3.1)$$

ここで χ_0 は磁化率の温度に依存しない定数項、 θ はワイス温度、 C はキュリー定数を表す。フィッティングの結果を表 3.4 に示す。その結果から、層間に存在する Cr⁴⁺ の量は 1

%以下であると見積もられた。この層間の Cr^{4+} に起因すると考えられるキュリー項の寄与を除いた磁化率の温度変化を図 3.5 に示す。このグラフから、相転移点近傍を除く領域で、 CrSe_2 の磁化率は温度の低下にともない、緩やかに減少することが分かった。

CrSe_2 の磁化率の温度変化はキュリーワイス則に従わないため、電子は完全には局在していないと考えられる。電気伝導性を示す化合物の中でも、 CrSe_2 は 10^{-3} emu/mol という高い磁化率を示す。以下では CrSe_2 の磁化の起源を考察する。

表 3.4 キュリーワイスフィッティングに用いたパラメーター。

χ_0 :磁化率の温度に依存しない定数項、 θ :ワイス温度、 C :キュリー定数、 p_{eff} :有効ボーア磁子数。

$\chi_0 (\times 10^{-3} \text{ emu/mol})$	1.57
$\theta (\text{K})$	-3.61
$C (\times 10^{-3} \text{ emu K/mol})$	8.44
p_{eff}	0.260
層間の Cr^{4+} の割合 ($S = 1$) (%)	0.845

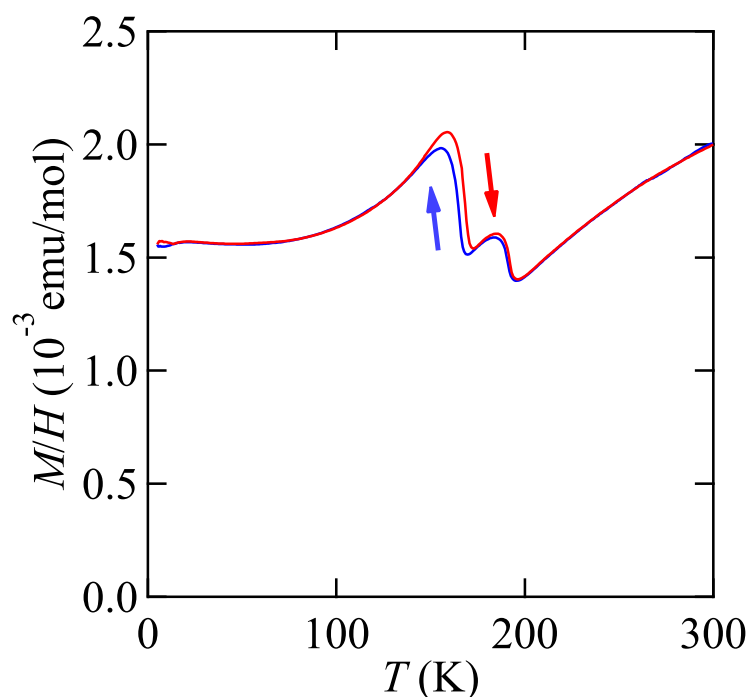


図 3.5 キュリー項の寄与を除いた CrSe_2 の磁化率の温度変化。

CrSe₂ の磁化の起源の考察

電気伝導性を示す遍歴電子系化合物の磁化率は通常、次の形で与えられる。

$$\chi = \chi_P + \chi_d + \chi_{\text{orb}} + \chi_d^{\text{ion}} \quad (3.2)$$

χ_P はパウリ常磁性、 $\chi_d < 0$ はランダウ-パイエルの反磁性、 χ_{orb} は軌道常磁性の項を表す。 χ_d^{ion} は構成原子のイオン芯の反磁性で、構成原子の種類とイオン状態にのみ依存する。軌道常磁性の項は、Cr については 10^{-4} emu/mol のオーダーであり、CrSe₂ の 10^{-3} emu/mol の磁化率に比べると一桁小さい [21]。よってこの化合物の磁性には、第一項の寄与が最も大きいと考えられる。 10^{-3} emu/mol という磁化率は d 電子系のパウリ常磁性磁化率と比べると大きい (cf. Pd : 5.6×10^{-4} emu/mol)。このことから、CrSe₂ の構成するバンドにおける状態密度は大きいと考えられる。

3.5 電気抵抗測定

単結晶を用いて測定した電気抵抗率の温度変化を図 3.6 に示す。磁化測定で観測した相転移点 $T_{t1} = 195$ K と $T_{t2} = 170$ K において、電気抵抗率にも異常が観測された。 $T_{t1} < T$ の高温相では、温度が下がるにつれて、電気抵抗率が増加し、 $T = T_{t1}$ の相転移に伴い、電気抵抗率は減少する。その後、 $T < T_{t2}$ の低温相では、電気抵抗率が再び増加し、100 K 付近で極大をもち、低温部では金属的に減少する。この結果は、電気抵抗率が全温度域で半導体的にふるまい、相転移に伴う異常がほとんど見られない文献 4 の実験結果と大きく異なる。

文献の電気抵抗率測定は、粉末試料をプレスにより固めた圧粉体を用いて行われており、結晶の粒界の影響を受けやすい。文献で報告された低温部での半導体的な磁化率の増大は、結晶の粒界の影響によるものだと考えられる。

電気抵抗率測定の結果から、CrSe₂ は低温部で金属的にふるまうことが明らかになった。

3.6 電子線回折測定

磁化率と電気抵抗率に大きな変化を起こす相転移が観測されたことから、これらの相転移に伴い、CrSe₂ の結晶構造が変化している可能性が高い。そのため、多結晶体の CrSe₂ を用いて、電子線回折測定を行った。測定温度は 300 K (高温相)、120 K (低温相)、電子線の入射方向は、 $[0\ 0\ 1]$ 、 $[1\ \bar{1}\ 2]$ 、 $[0\ 1\ \bar{1}]$ である。この章では、電子線回折測定の結果を記述し、実験結果から低温相における対称性を考察する。

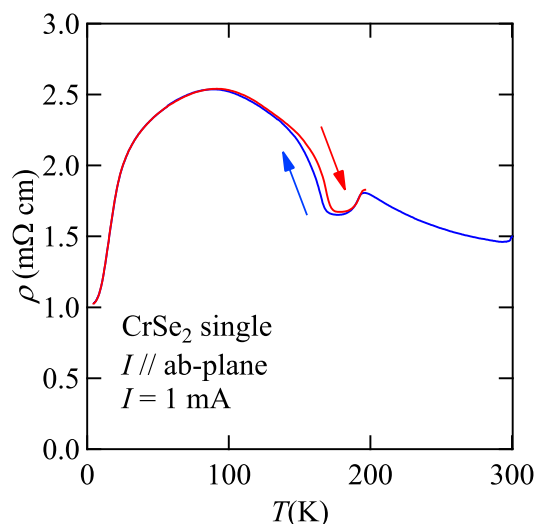


図 3.6 CrSe₂ の電気抵抗率の温度変化。

[0 0 1] 入射の電子線回折像

[0 0 1] 入射の電子線回折像を図 3.7(a,b) に示す。 T_t よりも十分高温である 300 K では二次元三角格子に由来する三回対称に起因する基本反射のみ現れている (図 3.7(a))。 T_t よりも十分低温である 120 K では、図 3.7(b) に示すように、 $1/3\ 1/3\ 0$ などの位置に超格子反射が新たに出現している。このことは、面内で超構造を形成していることを示している。

[1 $\bar{1}$ 2] 入射の電子線回折像

[1 $\bar{1}$ 2] 入射の電子線回折像を図 3.7(c,d) に示す。120 K で観測された電子線回折像には、300 K で観測された基本反射や、[0 0 1] 入射で観測された $1/3\ 1/3\ 0$ 等の超格子反射に加えて、 $\bar{1}/3\ 1/3\ 1/3$ などの位置に新たに超格子反射が観測された。このことは、実格子空間で $[\bar{1}\ 1\ 1]$ 方向に 3 倍周期の超構造を形成していることを示している。

[0 1 $\bar{1}$] 入射の電子線回折像

[0 1 $\bar{1}$] 入射の電子線回折像を図 3.7(e,f) に示す。120 K において、300 K で観測された基本反射に加えて、[0 0 1] 入射で観測された $1/3\ 1/3\ 0$ 等の超格子反射及び [1 $\bar{1}$ 2] 入射で観測された $\bar{1}/3\ 1/3\ 1/3$ 等の超格子反射が観測された。

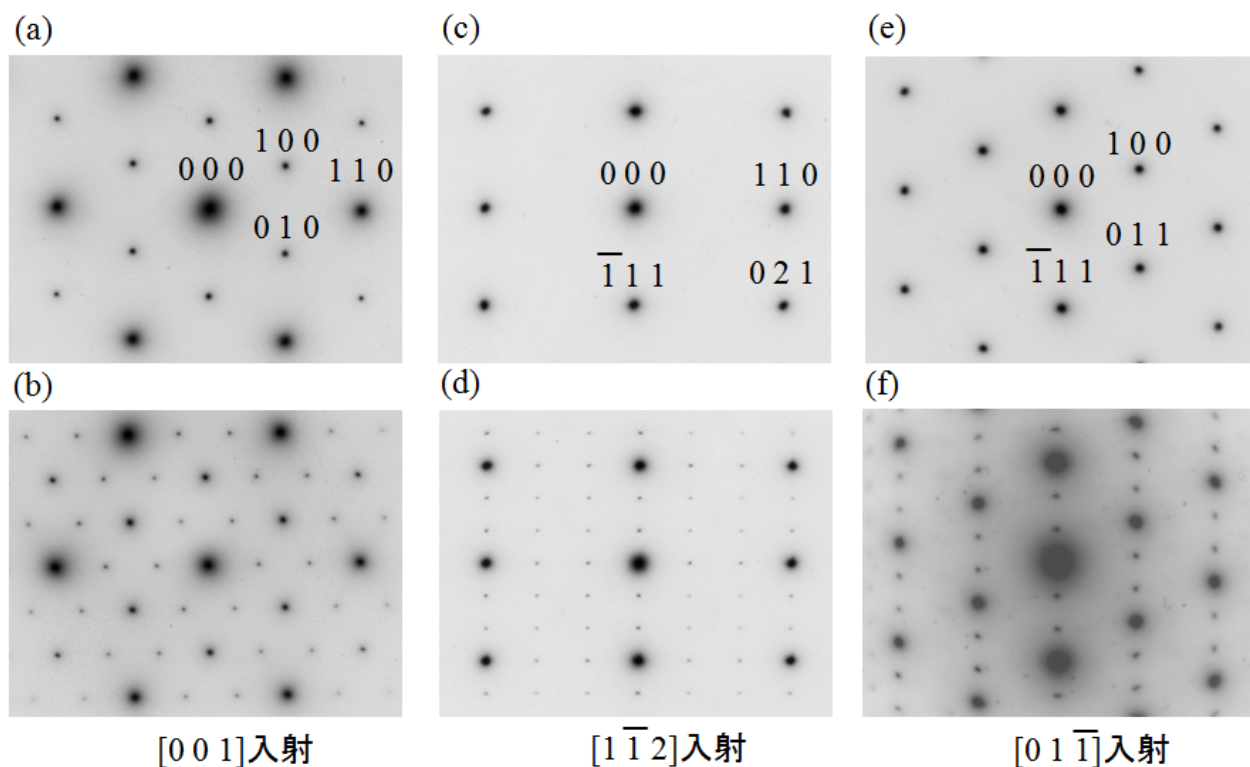


図 3.7 CrSe₂ の電子線回折像。上段は 300 K、下段は 120 K。
(左)[0 0 1] 入射、(中)[1 1̄ 2] 入射、(右)[0 1 1̄] 入射。

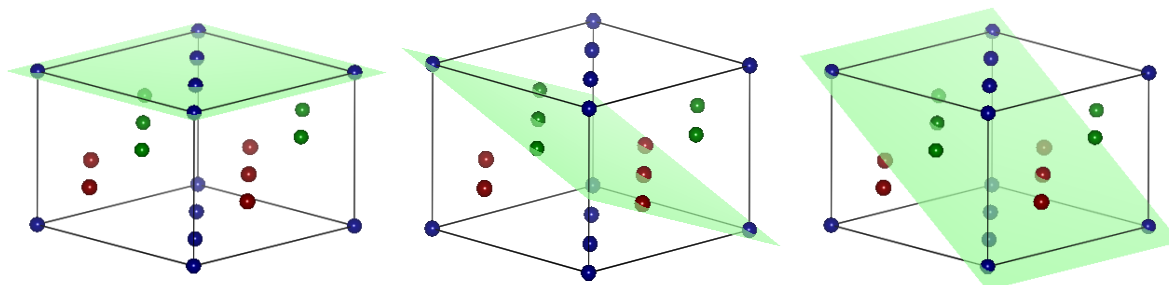


図 3.8 電子線回折測定で観測された逆格子。青:一層目の原子、緑:二層目の原子、赤:三層目の原子。(左)[0 0 1] 入射で観測される逆格子面、(中)[1 1̄ 2] 入射で観測される逆格子面、(右)[0 1 1̄] 入射で観測される逆格子面。

これら 3 方向の電子線回折測定の結果から、図 3.8 に示すような逆格子を考えることができる。この逆格子から低温相の対称性を考察する。

低温相の対称性の決定

120 K での電子線回折像から、低温相における CrSe₂ の対称性を考察する。

まず、図 3.9(左) に示すような方向に実格子ベクトル $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ を取る。 $\mathbf{a}_3$ は紙面垂

直方向に伸びたベクトルである。このとき、逆格子ベクトル $\mathbf{a}_1^*$ 、 $\mathbf{a}_2^*$ 、 $\mathbf{a}_3^*$ は実格子ベクトルに対して次の関係にある。

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1^* &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \\ \mathbf{a}_2^* &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \\ \mathbf{a}_3^* &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}\end{aligned}$$

これらのベクトルを図 3.9(中) に示す。120 K は低温相であり、超格子が観測されている。この超格子を考えた逆格子ベクトル $\mathbf{b}_1^*$ 、 $\mathbf{b}_2^*$ 、 $\mathbf{b}_3^*$ を以下のようにとることができる。

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1^* &= \frac{1}{3}\mathbf{a}_1^* + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2^* \\ \mathbf{b}_2^* &= \frac{2}{3}\mathbf{a}_1^* - \frac{1}{3}\mathbf{a}_2^* \\ \mathbf{b}_3^* &= -\frac{1}{3}\mathbf{a}_1^* + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2^* + \frac{1}{3}\mathbf{a}_3^*\end{aligned}$$

これらの逆格子ベクトルから実格子ベクトルを求める。すると以下の結果が得られる。

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= \mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{b}_2 &= -2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{b}_3 &= \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3\end{aligned}$$

これらのベクトルを図 3.10 に表す。これらの三本のベクトルの長さ及びベクトル間の角度は等しい。よって低温相での CrSe₂ の対称性は、菱面体晶系であることが分かる。一般に、構造相転移では、冷却過程で相転移に伴い、対称性が低下する。従って、CrSe₂ は高温相で $P\bar{3}m1$ の空間群に属することから、低温相ではこの部分群である $R\bar{3}m$ へと対称性

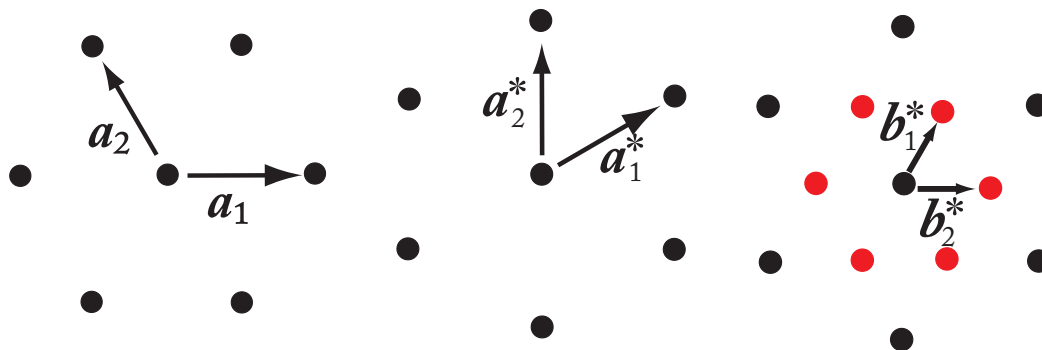


図 3.9 三方晶における ab 面内の実格子ベクトル (左)、逆格子ベクトル (中)、低温相の超格子 (赤) を考慮した逆格子ベクトル (右)。 $\mathbf{a}_3$ 、 $\mathbf{a}_3^*$ 、 $\mathbf{b}_3^*$ は紙面垂直方向。

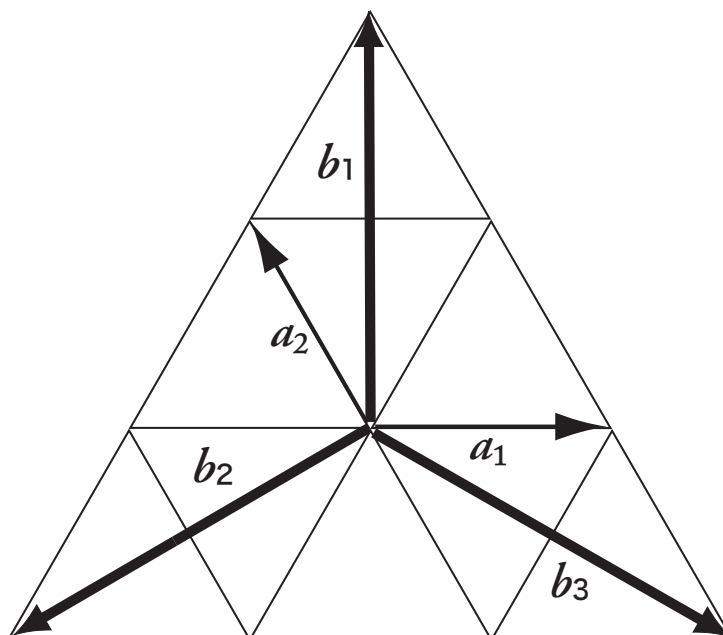


図 3.10 超構造が現れた後の ab 面内に射影した実格子ベクトル。 b_1, b_2, b_3 は長さが等しく、ベクトル間の角度も等しい。

が低下していると考えられる^{*2}。

$R\bar{3}m$ の空間群における単位格子は、菱面体晶系、六方晶系の二通りの方法で表すことができる。六方晶系において、単位ベクトルは以下のように表せる。

$$b_1^h = 3a_1$$

$$b_2^h = 3a_2$$

$$b_3^h = 3a_3$$

以降の議論では、六方晶系の格子で考える。 $R\bar{3}m$ の六方晶系の軸における CrSe_2 の低温相での結晶構造及び Cr の原子座標を図 3.11 に示す。 $R\bar{3}m$ の空間群のもとでは Cr は 3 サイトに分かれる。

3.7 低温粉末 X 線回折測定

電子線回折測定より、 CrSe_2 は低温相で $R\bar{3}m$ の対称性をとることが明らかになった。中間相での構造の詳細を調べるため、多結晶体 CrSe_2 を用いて、粉末 X 線回折測定を行った。測定温度範囲は 10 K から 300 K であり、最低温の 10 K に冷却した後、昇温過程で

^{*2} 実際には $R\bar{3}m$ だけでなく、その部分群へと対称性が低下している可能性もある。今回の測定では、 $R\bar{3}m$ より低い対称性に低下している実験結果が得られなかったため、 $R\bar{3}m$ の対称性に低下したとして議論を進める

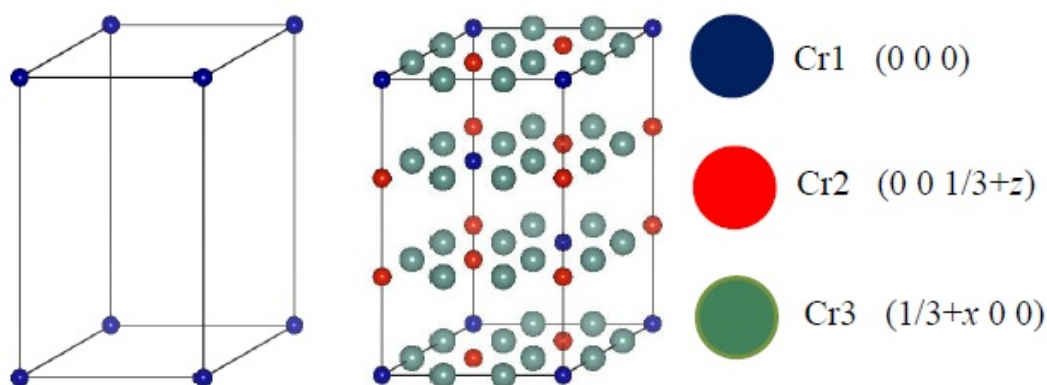


図 3.11 CrSe₂ の結晶構造 (左)300 K(高温相)、(右)120 K(低温相)。Se を除外し、Cr のみ図示した。

測定を行った。まず、20 K で測定した粉末 X 線回折パターンを図 3.13 に示す。

サンプルホルダーとして Cu 板を使っており、Cu に由来するピークが 43 度及び 50 度付近に現れている。また、試料に含まれる微量の Se に由来するピークが 23 度付近に観測されている。これらの他に不純物ピークは観測されなかった。低温相では、高温相においては観測されなかった超格子ピークが観測された。これらの超格子ピークは空間群 $\bar{R}3m$ で指数付けが可能であり、電子線回折測定の結果と一致する。観測された超格子ピークの 2θ 値と $\bar{R}3m$ の六方晶系の軸で指数付けしたミラー指数を表 3.5 に示す。空間群 $\bar{R}3m$ のもとでは多くのピークが出現するため、観測された超格子ピークに相当するミラー指数の候補も複数存在し、一意的に決定することができなかった。

表 3.5 観測された超格子のピーク位置と空間群 $\bar{R}3m$ におけるミラー指数 (六方晶系で表す)。

	ピーク位置	ミラー指数
A	22.68 度	1 0 4, 2 0 2
B	27.34 度	0 1 5, 2 1 1
C	35.42 度	1 1 6, 2 2 0
D	37.32 度	1 2 5, 1 3 1
E	52.22 度	1 3 7, 2 3 5, 0 5 1
F	53.14 度	1 0 10, 5 0 2
G	58.70 度	5 1 1, 2 1 1, 5 0 5

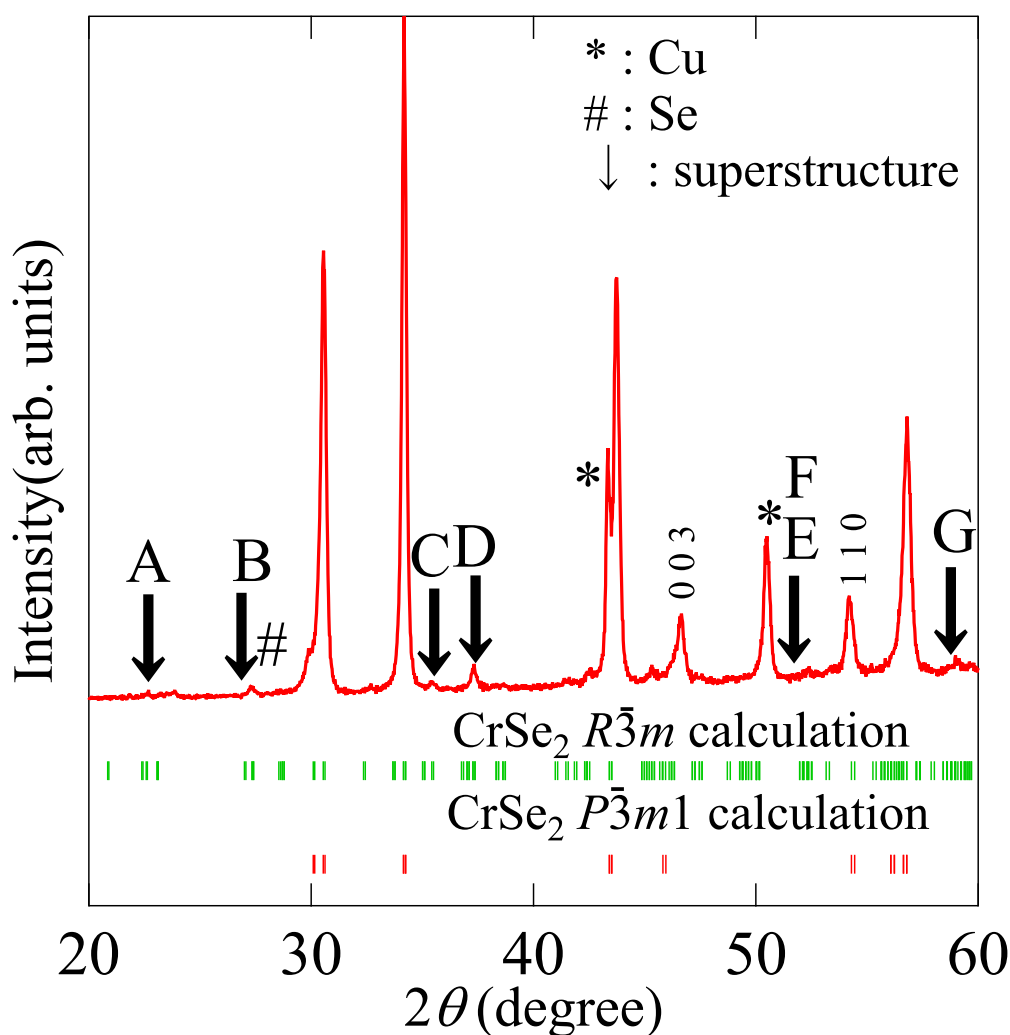


図 3.12 多結晶 CrSe_2 の 20 K での粉末 X 線回折パターン。

超格子ピークの温度変化

$T_{t_2} < T < T_{t_1}$ の中間相における構造相転移の詳細を調べるため、表 3.5 の A~G の超格子ピークの温度変化を測定した。測定温度は 150 K から 210 K の範囲で昇温過程で 2.5 K おきに測定した。得られた粉末 X 線回折パターンを図 3.13 に示す。超格子 A、B、D、E、F、G は超格子ピークが $T_{t_1} < T$ である 195 K 付近で消滅した。一方、超格子 C は $T_{t_2} < T$ である 170 K 付近で超格子ピークが消滅した。これらの結果は、 CrSe_2 が $T = T_{t_1}$ と T_{t_2} の両方の温度において構造の変化を起こしていることを示唆している。

次に、超格子ピーク強度の温度変化を見積もった。測定結果を図 3.14 に示す。その結果、超格子ピーク強度の温度変化は以下の 3 種類に分類された。

1. 超格子 A、B、G

低温相から中間相への相転移で超格子ピーク強度が増加し、高温相で超格子が消滅する。

2. 超格子 D、E、F

低温相から中間相への相転移で超格子ピーク強度はほとんど変化せず、高温相で超格子が消滅する。

3. 超格子 C

低温相から中間相への相転移で超格子が消滅する。

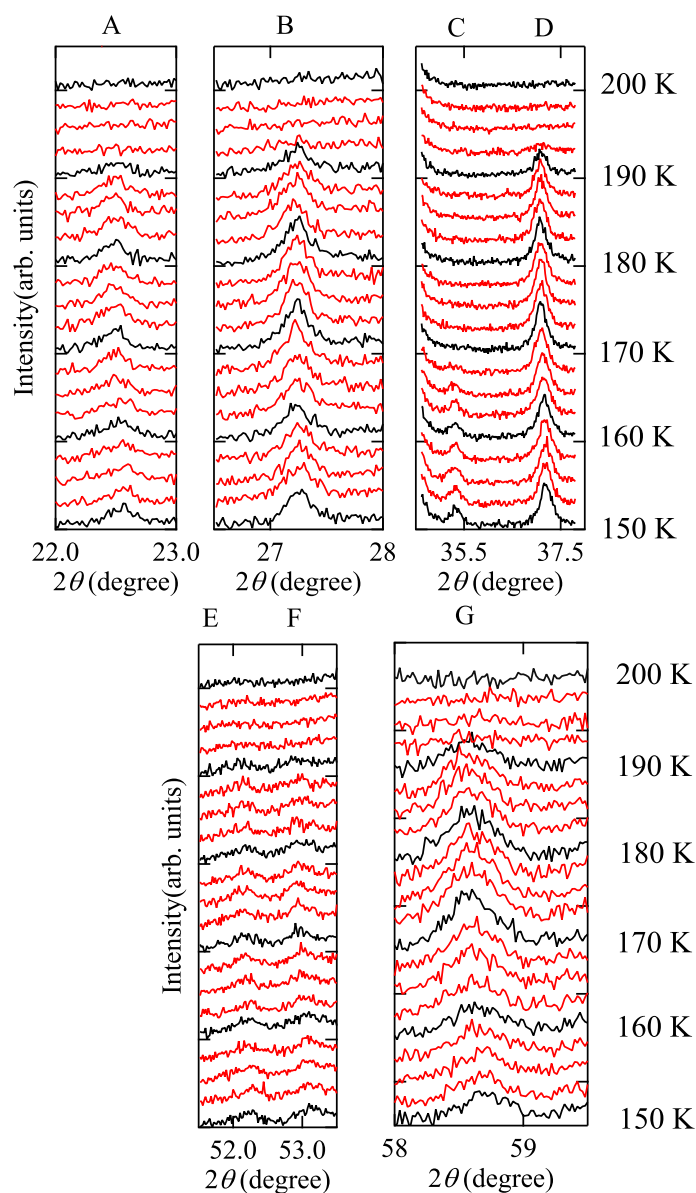


図 3.13 超格子ピークの温度変化。

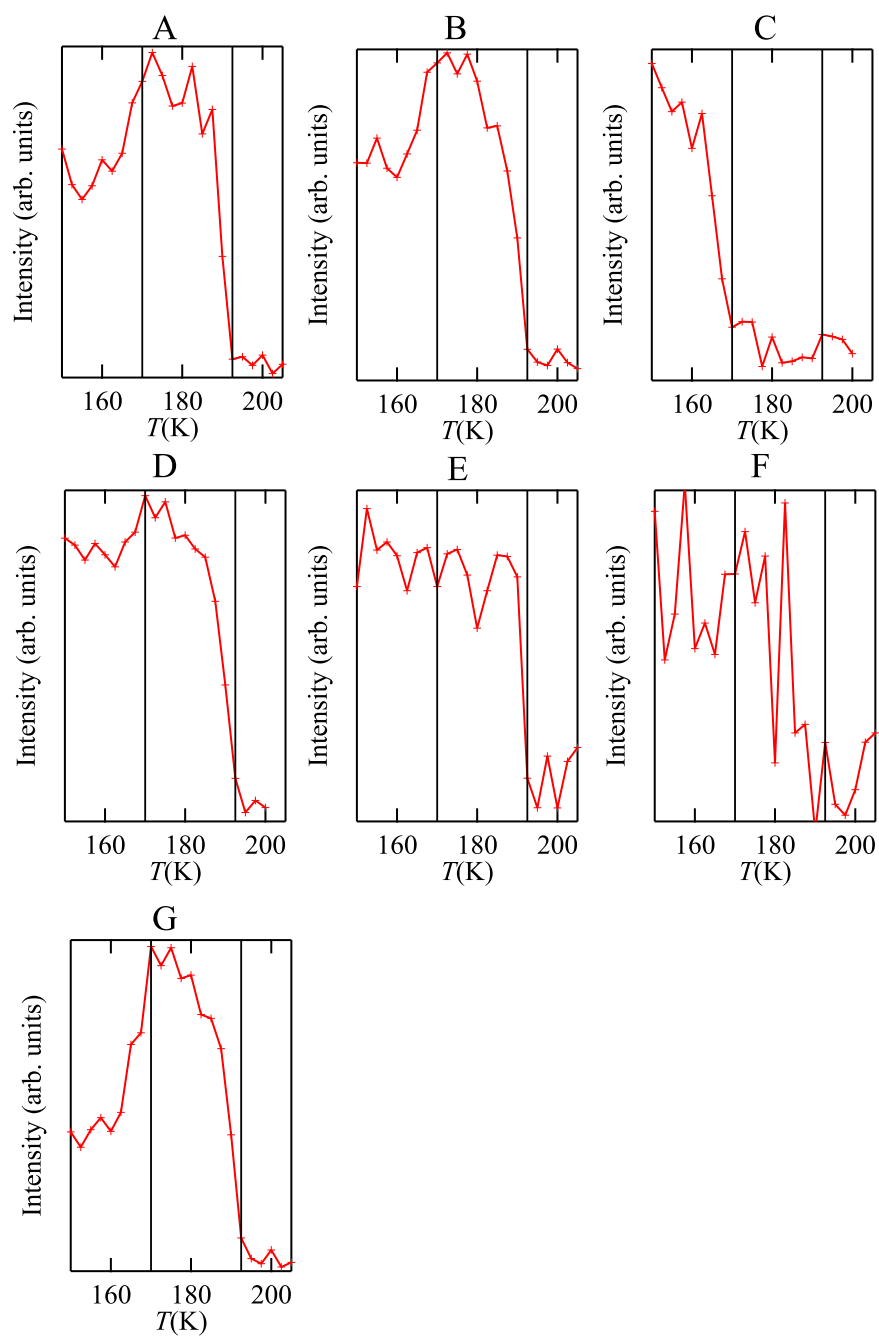


図 3.14 超格子ピーク強度の温度変化。

これらの結果は CrSe_2 が二段階の構造相転移を起こしていることを示唆している。格子定数の温度変化においても二段階の異常を観測した。

格子定数の温度変化

図 3.15 に 110 ピーク及び 003 ピークの昇温過程における温度変化を示す。110 ピーク及び 003 ピークからそれぞれ a 軸長及び c 軸長及び半値全幅を見積もった。図 3.16 に温度上昇に伴う c 軸長、 a 軸長、体積 V 及び 003 ピーク、110 ピークの半値全幅の変化を示す。以降では、 c 軸長、 a 軸長、体積 V の温度変化について記述する。

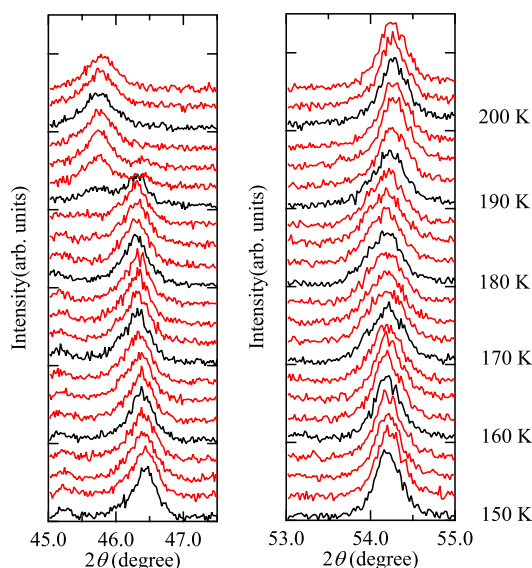


図 3.15 110 ピーク (左) と 003 ピーク (右) の温度変化。

c 軸長の温度変化

低温相において c 軸長は温度の上昇に伴い、緩やかに増大する。低温相から中間相への相転移に伴い、 c 軸長の増加の割合が緩やかになる。中間相から高温相への相転移に伴い c 軸長は急激に増大する。高温相では温度の上昇に伴い、 c 軸長が減少する。このように c 軸長の温度変化においても二段階の異常を示した。

a 軸長の温度変化

低温相において a 軸長は温度上昇に伴い、緩やかに増大する。低温相から中間相への相転移に伴い、 a 軸長には大きな変化は現れないが、110 ピークの半値全幅は増大し、中間相においてこの半値全幅は増大したままである。中間相から高温相への相転移に伴い、 a 軸長は急激に減少し、それに伴い、110 ピークの半値全幅は減少する。高温相においては半値全幅は小さいままである。その後、高温相において a 軸長は温度が上がると増大する。

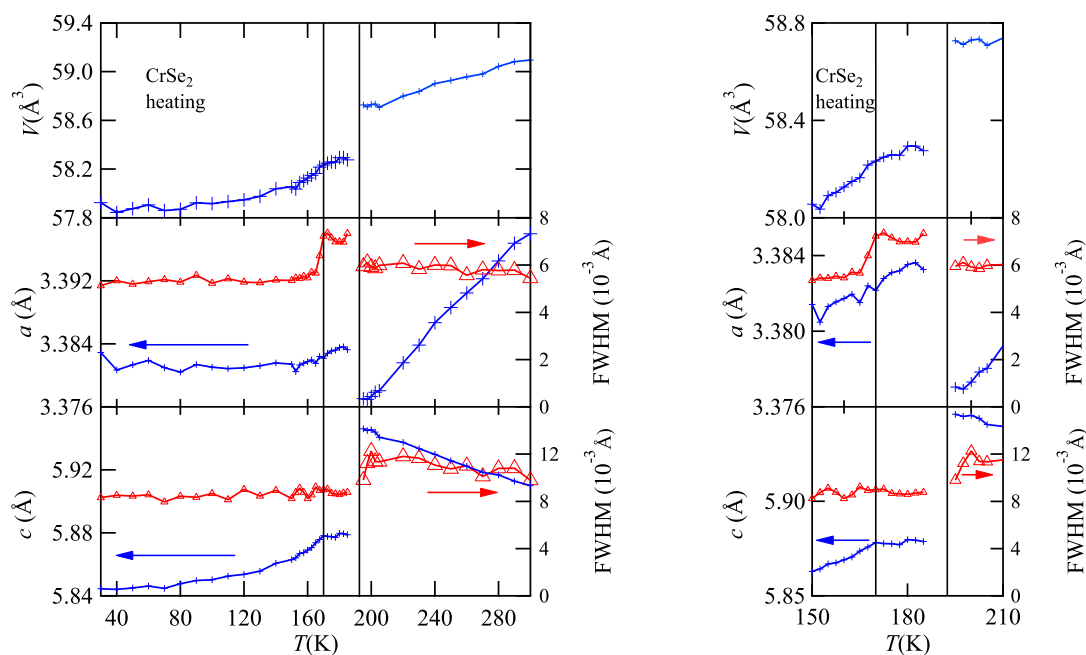


図 3.16 体積 V 、 a 軸長、 c 軸長の温度変化。110 ピークの半値全幅は中段に、003 ピークの半値全幅は下段に示す。右は相転移点近傍の拡大図。

中間相において 110 ピークの半値全幅は増大するのに対し、003 ピークの半値全幅は変化しない。このことから考えると、この中間相での 110 ピークの半値全幅の増大は、一次相転移に伴う、 a 軸長の異なる二相の共存では説明がつかない。その他の可能性としては、 $a \neq b$ の単斜晶等の構造への低対称化が考えられる。この場合、110 ピークが二つのピークに分裂するため、半値全幅は大きくなる。このことから CrSe_2 が二段階の構造相転移を起こすことが示唆された。

体積 V の温度変化

体積 V の温度変化を図 3.16(左) に示す。温度の上昇に伴い、体積は低温相、中間相で緩やかに増大し、中間相から高温相への相転移で急激に増大する。中間相から高温相への相転移に伴い、 CrSe_2 の体積は約 0.8 % 増加する。高温相において温度が上がると、体積は増大する。

4 考察

これまでの実験結果から、 CrSe_2 は二段階の構造の変化を伴う相転移を起こすことが明らかになった。本章で、相転移の起源について議論する。

4.1 CrSe₂ の逐次相転移に伴う物性の変化

ここで、これまでに得られた CrSe₂ の物性を高温相、中間相、低温相に分けてまとめる。また、図 4.1 に磁化率と電気抵抗率の温度変化を改めて図示する。いずれも温度を下げた場合について記述する。

1. 高温相 $T_{t_1} < T$

構造 a 軸長が短くなり、 c 軸長が伸びる。

磁化率 磁化率は減少する。

電気抵抗率 電気抵抗率は増加する。

2. 中間相 : $T_{t_2} < T < T_{t_1}$

構造 高温相から中間相への相転移に伴い、 a 軸長が伸び、 c 軸長が縮む。この相転移に伴い、超構造が出現し、 $a \neq b$ の斜方晶等の低対称の構造へと相転移する。中間相において a 軸長、 c 軸長ともに緩やかに減少する。

磁化率 高温相から中間相への相転移に伴い、磁化率は急激に増加した後に、中間相において減少する。

電気抵抗率 高温相から中間相への相転移に伴い電気抵抗率は減少する。

3. 低温相 : $T < T_{t_2}$

構造 中間相から低温相への相転移に伴い、CrSe₂ は $a \neq b$ の斜方晶等の構造から、 $a = b$ の空間群 $R\bar{3}m$ の対称性をもつ構造へと変化する。中間相から低温相への相転移では a 軸長、 c 軸長に大きな変化は見られない。 a 軸長、 c 軸長は緩やかに減少する。

磁化率 中間相から低温相への相転移に伴い、磁化率は急激に増加した後に、低温相において減少する。

電気抵抗率 中間相から低温相への相転移に伴い、電気抵抗率は増加する。その後 100 K 付近で極大をとり、低温部で金属的に減少する。

相転移の起源を議論する上で、構造の変化を考えることが重要である。そこで、次章では低温相での構造について考察する。その後遍歴電子及び局在電子の描像から相転移の起源を議論する。

4.2 CrSe₂ の低温相の構造

電子線回折測定及び低温粉末 X 線回折測定から、CrSe₂ は低温相において $R\bar{3}m$ の対称性に低下していることが明らかになった。この章では、CrSe₂ の低温相における構造を考察する。

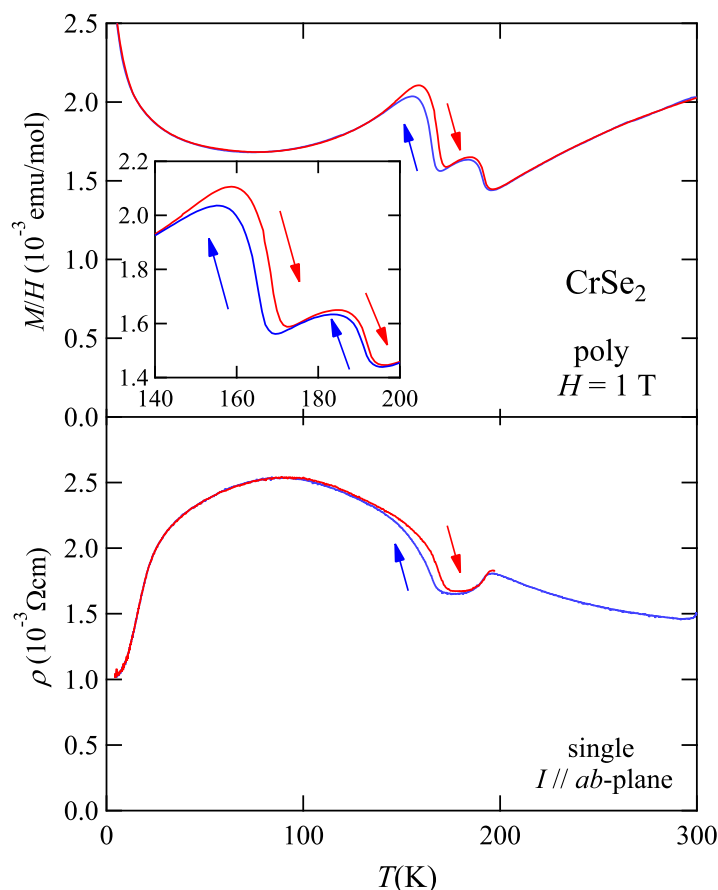


図 4.1 磁化率と電気抵抗率の温度変化。

$\bar{R}3m$ の対称性において考えられる構造

表 4.1 に $T < T_{t_2}$ の低温相と $T_{t_1} < T$ の高温相における CrSe_2 の Cr と Se の原子座標を示す。低温相の原子座標は、高温相から原子が変位していないと仮定して見積もった。相転移に伴い CrSe_2 の磁化が大きく変化することから、磁性原子である Cr の原子座標の変化に着目し、低温相の考察を行った。

$\bar{R}3m$ の空間群のもとでは、 CrSe_2 は 3 種類の Cr のサイトを有する。その中で、 CrSe_2 は二次元性の高い結晶構造を有することから、 ab 面内に変位する自由度を有する Cr3 の原子座標の変化に着目した。この Cr3 の原子座標が変化した場合、図 4.2 に示すような 2 種類の ab 面内の構造が考えられる。一つは Cr3 の原子座標の x 成分が小さくなる構造である。この場合、Cr1 原子に Cr3 原子が近づき、図 4.2(中) で示すような Cr 原子が 7 個集まった七量体のクラスターを形成する。もう一つは、Cr3 の原子座標の x 成分が大きくなる構造である。この場合、Cr1 原子から Cr3 原子が遠ざかり、Cr3 原子同士が互いに近づ

き、二量体を形成する (図 4.2(右))。このように $R\bar{3}m$ の空間群においては、 CrSe_2 における Cr のサイトは 3 サイトに分かれ、 ab 面内の構造として 2 通りの構造が考えられる。

Cr のクラスターもしくはダイマーの形成の起源としては CDW もしくは軌道の寄与が考えられる。それぞれの観点から考察を行う。

4.3 遍歴極限での CrSe_2 の物性の考察 : CDW 転移

遍歴性の高い層状構造を有する遷移金属カルコゲナイドの多くで、CDW 転移が観測されている。一般に、CDW 転移ではネスティングにより、フェルミ面の一部が消失し、伝導電子が減少する。その結果、電気抵抗率が増加し、磁化率は減少する。 CrSe_2 で観測された中間相から低温相への相転移に伴う電気抵抗率の増加を、CDW 転移により説明する

表 4.1 CrSe_2 における Cr と Se の原子座標。(左) 高温相 : $T_t < T$ 、(右) 低温相 : $T < T_2$ 。太字は変化する自由度を有する座標。

高温相:空間群 $P\bar{3}m1$				
	x	y	z	
Cr	0	0	0	$1a$
Se	$1/3$	$2/3$	0.254	$2d$

実格子ベクトル : a_1 、 a_2 、 a_3

低温相:空間群 $R\bar{3}m$				
	x	y	z	
Cr1	0	0	0	$3a$
Cr2	0	0	$1/3$	$6c$
Cr3	$1/3$	0	0	$18f$
Se1	$8/9$	$1/9$	0.751	$18h$
Se2	$5/9$	$4/9$	0.418	$18h$
Se3	$8/9$	$1/9$	0.418	$18h$

実格子ベクトル : $d_1=3a_1$ 、 $d_2=3a_2$ 、 $d_3=3a_3$

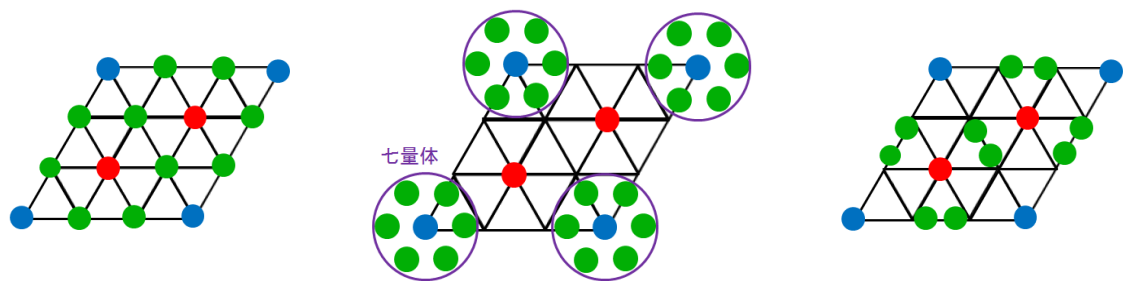


図 4.2 Cr3(緑) の原子座標の変化による構造の変化 (Cr1:青、Cr2:赤)。
(左) $T_t > T$ (高温相)、(中)Cr1 が Cr3 に近づく (七量体モデル)、(右)Cr1 が Cr3 から遠ざかる (二量体モデル)。

ことは可能である。また、 CrSe_2 は低温部で金属的なふるまいを示すことから、遍歴極限から考察することが適しているようにも思われる。しかし、高温相から中間相における相転移において、電気抵抗率は減少しており、CDW によるふるまいと反する。さらに、これらの相転移に伴い冷却に伴い磁化率が増加していることも、CDW に伴うふるまいに反している。従って CrSe_2 における相転移は、フェルミ面のネスティングに起因する CDW 転移ではないと考えられる。

4.4 局在性を取り入れた CrSe_2 の物性の考察：軌道の秩序化

CrSe_2 の電気抵抗率が通常の金属に比べると大きいことも加味すると、 CrSe_2 の物性を考える上で、局在性を高めた立場からのアプローチも重要であると考えられる。その際に、この化合物の有する軌道の役割が重要になる。そこで、以下では局在性を高めた立場から、軌道自由度を加味して CrSe_2 の相転移について議論する。まず、 $R\bar{3}m$ の対称性のもとで考えられる軌道の秩序パターンを考える。

軌道秩序パターンの推定

CrSe_2 の Cr^{4+} は t_{2g} 軌道に 2 個の d 電子を有し、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道の占有の際に自由度を有する。ここで、 ab 面内方向に原子座標が変化する Cr3 における d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} の軌道の占有パターンを考える。その際に、Cr のもつ軌道も $R\bar{3}m$ の対称性に従って配列されるものとする、図 4.3 で示すような軌道秩序が考えられる。Cr1 と Cr2 は三回軸上に存在する原子であり、 $R\bar{3}m$ の対称性のもとで軌道の占有パターンを考えることはできない。この軌道の占有パターンのもとだと、Cr1 のまわりで、Cr3 同士が共有結合的なクラスターをつくり、七量体を形成するのが妥当であると考えられる。

七量体クラスターと物性

この七量体クラスターの形成を考え、 CrSe_2 の物性を考察する。 CrSe_2 は金属的なふるまいを示すことから、物性の変化がバンド構造の変化により生じると考えた。一方、軌道間の相互作用により構造変化の起源を考察した。以下では、高温相、中間相、低温相に分けて考察する。

1. 高温相： $T_t < T$

温度が下がると、 a 軸長が縮み、 c 軸長が伸びる。これは Cr の軌道間の相互作用により、近距離で弱い共有結合が形成され、Cr-Cr 間距離が短くなり、 a 軸長が縮むからだと考えられる。このとき、結晶はポアソン比を保とうとして c 軸長が伸びることが考えられる。温度が下がるにつれて、 a 軸長が縮み、その結果 Cr 間で形成される近距離の弱い結合に電子が束縛されやすくなるため、伝導電子が層内で流

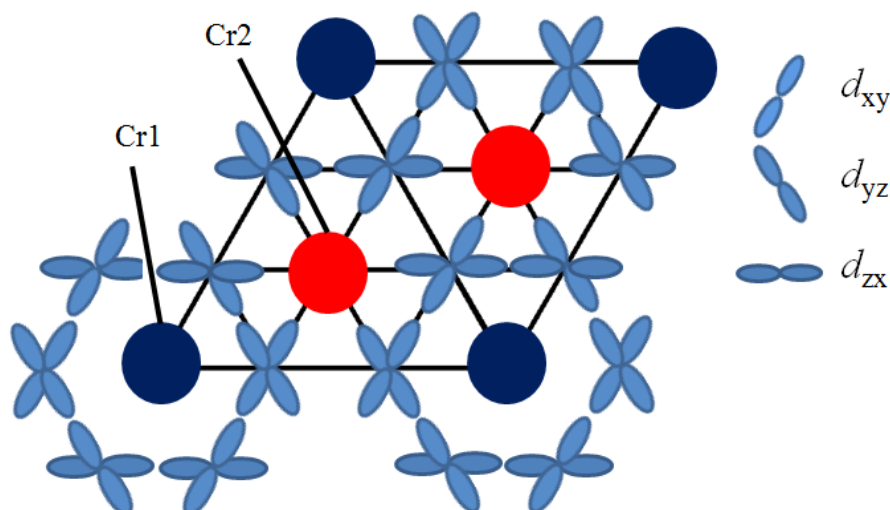


図 4.3 $\bar{R}3m$ で考えられる有力な軌道秩序パターンの候補。

れにくくなり、電気抵抗率が増加する。また、 a 軸長が小さくなるため、Cr-Cr 間距離は短くなり、バンド幅が広がるため、状態密度は減少する。この状態密度の減少により、磁化が抑制される。

2. 中間相

高温相から中間相への相転移に伴い、 $a \neq b$ の非対称な構造へと変化する。このとき、軌道が秩序化している可能性がある。軌道の秩序化により、Cr が形成する弱い共有結合間に電子が束縛されやすくなり、負に帯電することが考えられる。この際、積層方向で、クーロン反発を軽減するように軌道が秩序化すると、エネルギー利得が得られる。この場合、 ab 面全体で近距離の Cr-Cr 間の結合が形成され、 ab 面内全体で平均的に負に帯電している高温相よりも、部分的に負に帯電した部分が生じる中間相において c 軸長が短くなることが可能となる。 c 軸長が短くなるため、 a 軸長は伸びる。

中間相の構造に関する情報は少なく、現在のところどのような構造の変化及び軌道秩序が実現しているかは分からない。本研究の実験結果から推察すると、この軌道秩序に伴い、電気伝導性を担う軌道の配列が実現し、そのために、中間相で電気抵抗率が下がっている可能性がある。考えられる軌道秩序パターンとしては、 $a \neq b$ であることを考慮すると、一軸方向にそろった軌道秩序パターンが考えられる。

この相転移に伴い、 a 軸長は長くなっているため、バンド幅が狭くなり、状態密度が大きくなることが考えられる。このため、高温相から中間相へと相転移する際に磁化率が増加している可能性がある。

3. 低温相

低温相において CrSe_2 は空間群 $R\bar{3}m$ の対称性を有する。この際に前述した七量体へと軌道が秩序化する。この軌道の秩序化に伴い、七量体クラスターの Cr-Cr 間の弱い共有結合に電子が束縛されやすくなるため、電気抵抗率は上昇する。また、この軌道の秩序化に伴い、バンド構造が大きく変化する可能性がある。中間相から低温相への相転移における磁化の増加の原因として、バンド構造の変化が考えられる。

以上の考察から、 CrSe_2 の二段階相転移において軌道の秩序化が駆動力となっている可能性が示唆された。

5 結論

1. デインターカーレーションにより純良な CrSe_2 の粉末試料の合成した。また、フラックス法で合成した単結晶 $\text{K}_{0.9}\text{CrSe}_2$ を前駆体として用いることで、 CrSe_2 の単結晶の合成に初めて成功した。
2. CrSe_2 の物性測定において 190 K 及び 165 K 付近で二段階の逐次相転移を観測した。この逐次相転移に伴い構造も二段階に変化し、中間相及び低温相で超構造をもつことが明らかとなった。また、単結晶を用いた電気抵抗率の温度変化においても、二段階の異常を観測し、低温部で金属的に電気抵抗率が減少することが明らかになった。
3. CrSe_2 は中間相で $a \neq b$ の斜方晶等の低対称な構造へと変化していることが分かった。
4. CrSe_2 は低温相で $R\bar{3}m$ の対称性に低下していることが明らかとなった。基底状態としては七量体のクラスターの形成が示唆された。
5. CrSe_2 の物性は CDW の形成によっては説明がつかない。 CrSe_2 の Cr^{4+} の有する軌道間の相互作用が相転移に関与していると考えられる。

謝辞

本研究を行うに当たり、多くの方々のご指導とご協力を頂きました。お世話になった皆様に深く御礼申し上げます。

指導教員である吉村一良教授、植田浩明准教授、道岡千城助教には本研究を進めるにあたり総合的なご指導を頂き、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、電子線回折測定、ICP-AES 測定は東京大学物性研究所の共同利用装置を利用さ

せて頂きました。電子線回折測定では、浜根大輔博士に、ICP-AES 測定では、磯部正彦博士、小池正義技術専門職員にご協力を頂きました。また、東京大学物性研究所上田研究室所有の電気抵抗測定装置を利用させて頂き、山内徹博士、上田寛教授にご協力を頂きました。その際に、有用な助言を頂きました。深く感謝しております。

金相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。心より感謝しております。最後に、筆者を金銭面、精神面、健康面において援助し支え続けてくれた家族に感謝を申し上げます。

参考文献

- [1] J. A. Wilson, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
- [2] 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).
- [3] F. J. Di Salvo, J. A. Wilson, B. G. Bagley, J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **12**, 2220 (1975).
- [4] C. F. van Bruggen, R. J. Haange, G. A. Wiegers and D. K. G. de Boer, *Physica B*, **99**, 166 (1980).
- [5] W. Tian, M.F. Chisholm, P.G. Khalifah, R. Jin, B.C. Sales, S.E. Nagler, D. Mandrus, *Mater. Res. Bull.* **39**, 1319 (2004).
- [6] H.F. Pen, J. van den Brink, D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1323 (1997).
- [7] W. Rudorff and H. Becker, *Zeitschrift fur Naturforschung section B-A Journal of chemical Sciences* **9**, 614 (1954).
- [8] K. Imai, M. Koike, H. Sawa, H. Takei, *J. Solid State Chem.* **114**, 184 (1995).
- [9] M. Onoda, T. Naka, H. Nagasawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 2550 (1991).
- [10] J. Kikuchi, S. Kambe, H. Yasuoka, Y. Ueda, K. Tomimoto, J. Akimitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3620 (1991).
- [11] J.B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, Interscience and John Wiley, N.Y. 1963, p269.
- [12] J.B. Goodenough, G. Dutta, A. Manthiram, *Phys. Rev. B* **43**, 10170 (1991).
- [13] N. Katayama, M. Uchida, D. Hashizume, S. Niitaka, J. Matsuno, D. Matsumura, Y. Nishihata, J. Mizuki, N. Takeshita, A. Gauzzi, M. Nohara, H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 146405 (2009).
- [14] 片山尚幸, 平成 20 年東京大学大学院 新領域創成科学研究科物質系専攻 博士論文.
- [15] R. Blachnik, P. G. Gunia, M. Fischer, H. D. Lutz, *Journal of the Less Common Metals*, **134**, 169 (1987).

- [16] C. M. Fang, P. R. Tolsma, C. F. van Bruggen, R. A. de Groot, G. A. Wiegers, C. Haas, J. Phys.: Condens. Mater, **8**, 4381 (1996).
- [17] K. G. Nikiforov, Prog. Crystal Growth and Charact. **39**, 25 (1999).
- [18] J. T. Hertz, Q. Huang, T. McQueen, T. Klimczuk, J. W. G. Bos, L. Viciu, R. J. Cava, Phys. Rev. B, **77**, 075119 (2008).
- [19] C.F. van Bruggen, G.A. Wiegers, R.J. Haange, P. Tolsma, Coll. Abstr. VI Intern. Conf. Solid Compounds Trans. Elem., Stuttgart p.242 (1979).
- [20] K. Takada, Hiroya Sakurai, Eiji Takayama-Muromachi, Fujio Izumi, Ruben A. Dilanian and Takayoshi Sasaki, Nature **422**, 53 (2003).
- [21] B. Coqblin, A. Blandin : Adv. in Phys. **17**, 281 (1968).
- [22] C M Fang, C F van Bruggen, R A de Groot, G A Wiegers, C Haas, J. Phys.: Condens. Mater, **9**, 10173 (1997).