

23. 層間化合物 Ag_xTiS_2 の電子帯構造

能 米 雅 信

遷移金属ダイカルコゲナイド TiS_2 は三角格子を作る Ti 層とこれを上下からはさむ S 層からなるサンドイッチが積層した層状化合物である。そのサンドイッチ間には他の原子を挿入（インターカレート）することができ、その結果できたいわゆる層間化合物 M_xTiS_2 (M: 挿入原子) は母体にはない様々な物性を示す。特に、M=3d 遷移金属の場合は実験的に最も精力的に研究されていて、M の種類や濃度 x の違いにより、変化に富んだ磁氣的、電氣的、光学的性質が観測されている。一方、理論的には我々の研究室で、 M_xTiS_2 (M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; $x=1/3, 1$) の電子帯構造が APW 法を用いて系統的に計算され、その結果 M 原子の違いによる物性の違いが統一的に理解されると同時に、M 原子と母体との結合の様子も明らかにされた。

遷移金属以外では、Ag の層間化合物 Ag_xTiS_2 が実験的に詳しく研究されており、遷移金属の層間化合物とはまた異なった次のような興味ある結果が得られている：

- a) $x=0.42$ までしか Ag を挿入できない。
- b) ステージ 1 ($x=1/3$) とステージ 2 ($x=1/6$) の 2 つのステージ構造をとる。
- c) Ag の原子配列は高温で無秩序であるが、約 300 K 以下では c -面内で $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ の超格子構造をとり、ステージ 1 構造の場合にはさらに低温で 3 次元秩序を示す。この実験結果は Ag と母体との結合が比較的弱いことを示す。

本研究では、上記の Ag_xTiS_2 の特徴的な物性を理解することを目的として、ステージ 1 の $\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$ についてその電子帯構造を LAPW 法で計算した。Ag 層の c -軸方向の積層構造に関しては、AB 積層と ABC 積層の二つの場合について計算を行なった。両積層構造に対して得られた電子帯構造の共通な特徴としては、以下の 2 点を挙げることができる：

- 1) Ti-3d 状態と S-3p 状態の混成は母体のそれと比べてかなり小さい。
- 2) Ag-4d 状態はフェルミレベル E_F 以下に幅の広いバンドを形成し、S-3p 状態とはよく混成しているが Ti-3d 状態とはあまり混成しない。

以上の結果から、まず第一に、母体では Ti-3d 状態と S-3p 状態の強い混成（共有性結合）によるエネルギー利得が大であったが $\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$ ではその利得が減少していることが推測される。第二に、Ag-4d 状態と S-3p 状態との混成は大きい、その混成バンドはほぼすべてが E_F 以下にあって電子に占有されているため Ag-4d 状態と S-3p 状態との混成によるエネルギー利得は小さく、Ag と母体との結合は弱いと考られる。電子帯構造の計算から得られたこれらの定性的結論は前述の $\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$ の特徴的な振る舞いと強く関連していると思われる。

最後に、AB 積層と ABC 積層の両構造に対して全エネルギーの計算を行なった結果、AB 積層構造がエネルギー的に安定であるという結論が得られた。なお、X 線構造解析から得られている Ag の積層構造は AB 型である。