

1 Tおよび2 H型遷移金属層間化合物の電子状態と磁性

大阪大学基礎工学部 望月和子、鈴木 直

層状遷移金属ダイカルコゲナイド TX_2 (T: 遷移金属, X: カルコゲン) の層間に 3d 遷移金属原子を侵入させた層間化合物の実験的研究は古くから行われ、興味ある磁氣的、光学的、電氣的性質が観測されている。しかし、それらの物性の解析にあたっては、インターカレントである遷移金属原子は母体の電子帯にその分散を変えることなく単に電子を供給するのみであるというリジッドバンド (Rigid Band) 模型を用いた議論がなされることが多く、遷移金属層間化合物の電子状態の理解は不十分な段階にあった。最近我々のグループによって¹⁻⁴⁾ 1T-TiS₂ の層間化合物 M_xTiS_2 ($M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$; $x=1/3, 1$) のバンド計算がなされて、M 原子の種類の違いによる電子状態の変化が系統的に調べられると同時に、ボンドオーダーの考察から侵入原子と母体の結合の様子が明らかにされた。また、2H-TaS₂ の層間化合物 $Mn_{1/4}TaS_2$ のバンド計算もなされ M_xTiS_2 との相違点も明らかにされている。得られた電子帯構造と結合様式の特徴を以下に示す。

[I] 1T-TiS₂ の層間化合物 M_xTiS_2 ($M: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$; $x=1/3$)

- 1) 侵入原子 M の 3d 状態は Ti の 3d あるいは S の 3p 状態と強く混成し、母体の価電子帯および伝導帯を著しく変形させる。従って、リジッドバンド模型は成立しない。
- 2) M の d_{xy} 状態と S の 3p 状態は結合および反結合状態を形成し、一方、c-軸方向にのびた M の d_{xz} 状態は c-軸方向にある最隣接の Ti 原子の d_{xz} 状態と比較的強く混成する。
- 3) S の 3p 原子レベルと M の 3d 原子レベルの相対的变化を反映して、M の 3d 状態と S の 3p 状態との混成は V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni の順に大きくなる。
- 4) M の 3d 状態と S の 3p 及び Ti の 3d 状態との混成の効果は強磁性状態にも反映される。例えば、 $Fe_{1/3}TiS_2$ の強磁性状態では、Fe 原子のモーメントは自由な 2 価イオンと考えた場合より大きさが著しく減少しており、また Ti および S イオン上にもモーメントが誘起されている。なお、 $Fe_{1/3}TiS_2$ の磁化単位胞当り $2.4\mu_B$ である。

計算結果と実験結果との比較は以下の通りである。

a) 比熱⁵⁾

電子比熱係数 γ の測定値から求めたフェルミレベルでの状態密度 $\rho(E_F)$ および我々のバ

バンド計算から得られた $\rho(E_F)$ はオーダー的にはよい一致を示している。また物質の違いによる $\rho(E_F)$ の大小関係、および M_xTiS_2 の濃度 x の違いによる $\rho(E_F)$ の相対的な大きさの関係をながめると、測定結果とバンド計算の結果は矛盾していないといえる。しかし、測定から得られた $\rho(E_F)$ の大きさは、すべての物質に対してバンド計算から求めたものの数倍になっている。このくい違いは、電子格子相互作用や電子間相互作用によるものと考えられる。

b) 光電子放出

光電子放出の実験は UPS⁶⁾ および XPS⁷⁾ がともになされており、インターカレントである遷移金属の 3d 状態が S の 3p 状態や Ti の 3d 状態と強く混成していることが確認されている。藤森たちは⁷⁾、S の 3s バンドと p-d 結合バンドの間のエネルギー領域における $Ni_{1/3}TiS_2$ の XPS スペクトルがバンド計算の結果では説明できないのに注目し、バンド計算では取入れられていない電子相関の重要性を指摘している。

c) 磁化測定⁸⁾

$T=4.2\text{ K}$ で $H=160\text{ KOe}$ の磁場をかけて求められた $Fe_{1/3}TiS_2$ の飽和磁化の大きさは約 $2.5\mu_B$ で、計算で得られた値と良い一致を示している。

以上の結果から考えて、層間化合物 M_xTiS_2 の示す物性のかなりの部分はバンド計算で求められた電子帯構造に基づいて定性的には理解されると言える。

[II] $2H-TaS_2$ の層間化合物 $Mn_{1/4}TaS_2$

- 1) Mn 3d 状態のバンド巾は M_xTiS_2 の M 3d バンド巾よりかなり狭く、 $Mn_{1/4}TaS_2$ の Mn 3d 状態は比較的局在性が強い。
- 2) Mn 3d 状態は S 3p 状態とはあまり混成しないが、c-軸上の上下にある Ta の $5dz^2$ 状態とは強く混成している。従って、c-軸に沿った Mn イオン間には、Ta の 5d 状態を媒介とした強い相互作用が期待される。
- 3) 強磁性状態に対する予備的計算結果によれば、モーメントの大きさは Mn 当り $4\mu_B$ 以上である。また、Ta 上には Mn モーメントの数%程度の大きさのモーメントが誘起されているが、S 上のモーメントは非常に小さい。

実験で得られている磁化の大きさは Mn 当り約 $4\mu_B$ である⁹⁾。また、Ta 上にはモーメントが誘起されているが、S 上のモーメントはほとんど零であることが中性子散乱の実験で明らかにされている¹⁰⁾。非弾性中性子散乱を用いたスピン波の測定によれば¹¹⁾、面内の分散よりも c 軸方向の分散が非常に大きく、c 軸方向の磁氣的相互作用が面内のそれよりも大きいことを示唆している。このことは、2) で述べた Mn 3d 状態と Mn の上下にある Ta 5d 状態の強い

混成を反映した結果であると推測される。なお、リジッドバンド模型を仮定した RKKY 相互作用の計算によれば¹²⁾、c軸方向の RKKY 相互作用は面内のそれよりも1桁以上小さく、実験結果を説明することはできない。

参考文献

- 1) T.Yamasaki, N.Suzuki and K.Motizuki: J. Phys. C 20 (1987) 395.
- 2) N.Suzuki, T.Yamasaki and K.Motizuki: Magn. Magn. Mat. 70 (1987) 64.
- 3) N.Suzuki, T.Yamasaki and K.Motizuki: J. Phys. C. 22 (1989) 21 (1988) 6133.
- 4) N.Suzuki, T.Yamasaki and K.Motizuki: J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 3280.
- 5) M.Inoue, U.Muneta, H.Negishi and M.Sasaki: J. Low. Temp. Phys. 63 (1986) 235.
- 6) Y.Ueda, K.Fukushima, H.Negishi, M.Inoue, M.Taniguchi and S.Suga: J. Phys. Soc. Jpn. 56 (1987) 2471.
- 7) A.Fujimori, S.Suga, H.Negishi and M.Inoue: Phys. Rev. B38 (1988) 3676.
- 8) H.Negishi, A.Shoube, H.Takahashi, Y.Ueda, M.Sasaki and M.Inoue: J. Magn. Magn. Mat. 67 (1987) 179.
- 9) Y.Onuki, K.Ina, T.Hirai and T.Komatsubara: J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 347.
- 10) S.S.P.Parkin, E.A.Marseglia and P.J.Brown: J. Phys. C16 (1983) 2749.
- 11) L.D.Cuseen, E.A.Marseglia, D.McK.Paul and B.D.Rainford: Physica B 156&157 (1989) 712.
- 12) N.Suzuki, Y.Yamazaki, T.Teshima and K.Motizuki: Physica B 156&157 (1989) 286.