

"Misfit Layer Compounds"

不整合積層構造を持つ層状カルコゲナイド

東京工業大学・理学部 鈴木和也

1. 序

近年、 AMX_3 あるいは AM_2X_5 に近い組成を持つ三元系カルコゲナイドの中で、モノカルコゲナイド AX ($A=Sn, Pb, Bi, \text{rare earth metal}, X=S, Se$) とダイカルコゲナイド MX_2 ($M=Nb, Ta, Cr, V$) が交互に積層した結晶構造を持つ層状化合物が見いだされた。¹⁻⁵⁾ これらの化合物の特徴は、カルコゲナイド AX と MX_2 の結晶の対称性がそれぞれ立方対称、六方対称であるため、交互積層構造をとったときに、層に平行方向に不整合性を生じることである。例として図1にMeetsmaら³⁾によって構造解析のなされた $SnTaS_3$ の結晶構造を示す。 TaS_2 の結晶格子を六方 ($a_H=b_H=3.31\text{\AA}$) の代わりに斜方 ($a_0=a_H, b_0=3a_H$) ととったとき、 SnS の格子定数(a_T, b_T)は、 b_0 とほぼ等しく、この方向に SnS と TaS_2 はやや強い結合を作る。一方、 SnS と TaS_2 がそれぞれ完全な立方、六方格子である場合には、 $a_T/a_0=3$ となり、この方向に不整合性を持つことになる。現実の化合物では、結晶格子の整合性を保つためにもとの結晶格子が歪み、 a_T/a_0 が特定の有理数をとるものと考えられる。3に近い有理数としては、 $5/3, 7/4, 12/7, 16/9, 17/10$ などが考えられ、 $SnTaS_3$ の場合には図1に示すように、 a_T/a_0 が $17/10$ に近い。しかしながら、X線回折の結果では、 $a_T:a_0$ は簡単な整数比になっておらず、電子線回折で観測されるような部分的な領域で格子が整合したドメイン構造をなしているものと考えられる。他の化合物も同様な結晶構造を持ち、モノカルコゲナイドの結晶格子の大きさにより a_T/a_0 は様々な値をとる。これらの化合物は MX_2 の層間に AX が挿入された層間化合物と見なすことができ、 AMX_3, AM_2X_5 はそれぞれ第一、第二ステージ化合物に対応する。

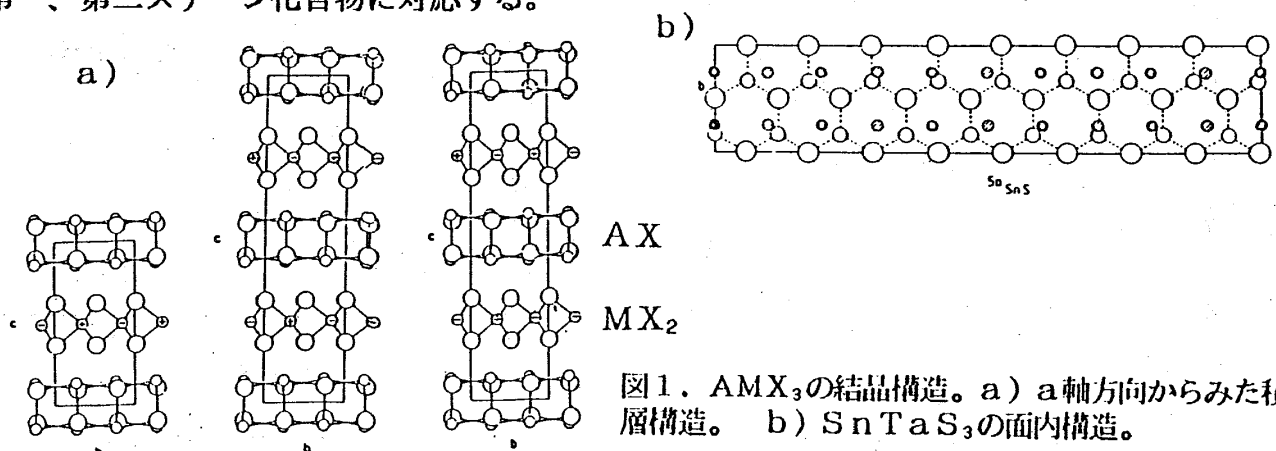


図1. AMX_3 の結晶構造。a) a 軸方向からみた積層構造。b) $SnTaS_3$ の面内構造。

我々は MX_2 と希土類金属との層間化合物の合成過程においてこれらの化合物を得た。本稿では、希土類金属、特にCeとTa、Sの三元系化合物の電気的、磁氣的性質について紹介する。

2. 伝導物性

$ATaS_3$ ($A=La, Ce, Nd, Sm, Gd, Yb, Y$) および ATa_2S_5 ($A=La, Ce, Y$) の面内方向の電気抵抗率はいずれも温度に比例する単純な金属的挙動を示す。室温での電気抵抗率、残留抵抗比は希土類金属によらずほぼ一定であり、伝導電子の磁気モーメントによる散乱が小さいことを示す。(図2) これは電気伝導は主に MX_2 上のキャリアによって担われていることを示唆する。電気抵抗率の異方性 ρ_c/ρ_a は室温において10-50程度であり擬二次元的伝導体であるといえる。 ρ_a の残留抵抗比(RRR)は2-5と小さい。これは希土類金属のスピン量子数と相関がなく、局在電子による散乱というよりはむしろ、結晶の整合性を保つために伝導 MX_2 層の原子が微小変位を起こし、結晶ポテンシャルに乱れが生じた結果によるものと解釈できる。これらの化合物の中には、2-3K付近から電気抵抗率の現象がみられる試料がある。この抵抗率減少は、室温の抵抗率、残留抵抗比、磁性イオンの種類によらず、試料、電流密度に強く依存する。このような性質は、部分的な乱れた超伝導体に観測されるもので、 $ATaS_3$ 、 ATa_2S_5 における抵抗減少は、ドメイン境界に残存する TaS_2 による部分的超伝導であると考えられる。熱電能は負の値を示し伝導担体が電子であることを示す。その温度変化は希土類金属を変えてもほとんど同じ振舞いを示し、これも主な伝導担体が TaS_2 層上にあることを支持している。またMeetsmaらは、 $SnTaS_3$ のホール効果、熱電能の測定により、電子、ホールの両キャリア存在を示している。

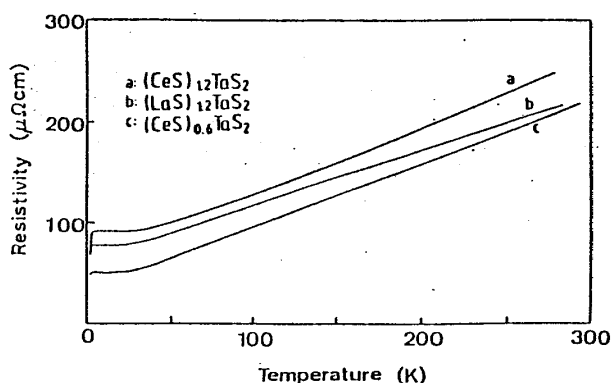


図2. 電気抵抗率の温度変化

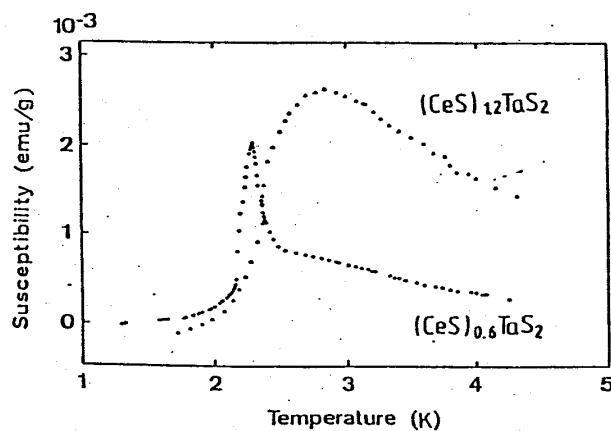


図3. 交流帯磁率の温度変化

3. 磁性

交流法及び直流帯磁率、及び磁化の測定結果を図3、4、5に示す。 CeTaS_3 の交流帯磁率 (20e) の温度変化は、2.7Kに極大を示した後、急激に減少する。この帯磁率は2D-Ising反強磁性体の温度変化によく類似している。一方、 CeTa_2S_5 の帯磁率には2.3Kにおいて急激な発散異常がみられ、自発磁化の発生を示唆する。転移温度以下での帯磁率の臨界指数 γ' は1.5と見積られ、2D及び3D-Ising系の計算値、それぞれ1.75, 1.25の中間の値をとる。高温の直流帯磁率 (8kOe) から見積られるCe 1原子当りの有効磁気モーメントは $2.59\mu_B$ で、自由なCeイオンの値 $2.54\mu_B$ と誤差範囲で一致する。50K以下で帯磁率はCurie Weiss則からはずれて発散傾向を示し、1.3Kまで反強磁性転移は観測されなくなる。これは、8kOe以下で磁気相転移の存在を示唆している。磁化測定では、2.3K以下で弱い自発磁化が観測され、これは交流帯磁率の発散に対応している。層に垂直方向に磁場をかけた場合には、2.5kOeを臨界磁場とする磁気相転移 (メタ磁性転移) が観測される。また、磁化は45kOeでほぼ飽和し、その値はCe 1原子当たり約 $0.6\mu_B$ となる。

これらの磁氣的性質は結晶場の効果によってよく説明される。結晶構造からは1つのCe原子は、CeS層にある5つの最近接S原子と、TaS₂層にある3つのS原子が配位している可能性があるが、図1bに示されるように、Ce原子は不整合構造を反映してTaS₂の3つのS原子に対してランダムな位置に存在している。そこで結晶場として平均的に六配位の立方対称場を仮定する。立方対称場ではCeの4f状態 ($^2F_{5/2}$) は2重縮退の Γ_7 と4重縮退の Γ_8 状態に分裂するが、ここで飽和磁化の値から Γ_7 状態 (飽和磁化の計算値0.71

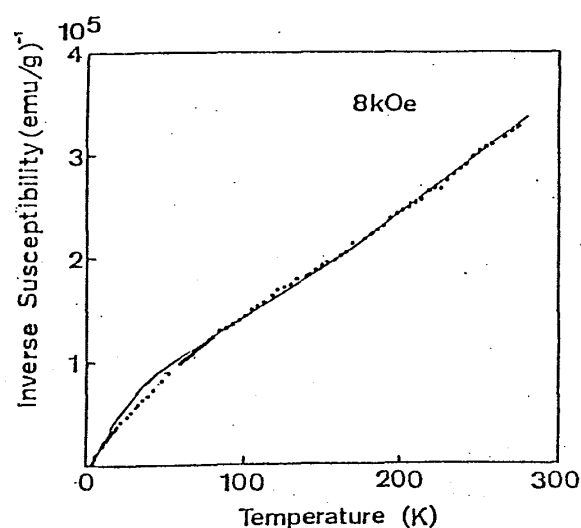


図4. CeTa_2S_5 の直流帯磁率 (測定磁場 8kOe) の逆数の温度依存性。実線は $J=5\text{K}$, $E=240\text{K}$ の計算値

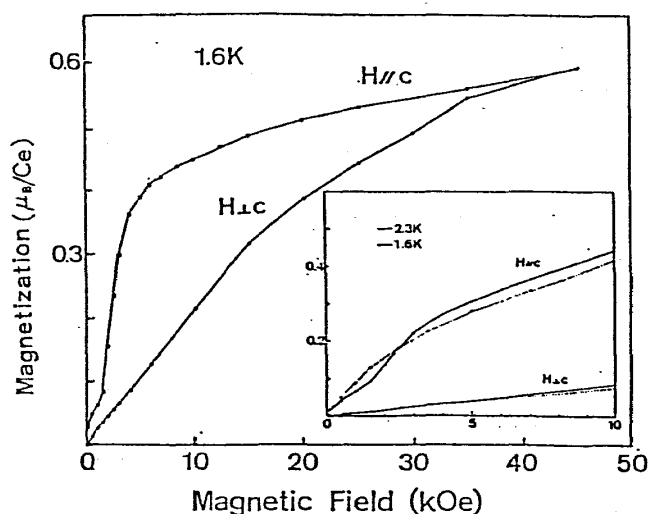


図5. CeTa_2S_5 の磁化曲線。

μ_B) を基底状態と考えると、全角運動量 J の固有関数を用いて帯磁率の温度変化が計算できる。なお、交換相互作用を取り入れた場合には、分子場近似の範囲では帯磁率の逆数 χ^{-1} を上下にシフトさせる。強磁性交換相互作用を 5 K, $\Gamma_7-\Gamma_8$ 間のエネルギー差を 240 K として計算した結果が図 4 の実線であり、実験結果をよく再現する。この強磁性的相互作用は層内の Ce イオン間の直接交換相互作用によるものと考えられる。また、交流帯磁率の温度変化、磁気相転移のから、異なる層間にある Ce のスピンは反強磁性的に弱く結合しており、この反強磁性的相互作用は Ce S 層間に挟まれた Ta S₂ 層の伝導電子を媒介とした RKKY 型交換相互作用と考えられる。

Ce の 4 f 軌道は f 電子数が少ないため他の希土類金属と比較して空間的にひろがっている。このため伝導電子と相互作用しやすく、Ce 金属間化合物ではしばしば価数揺動や高濃度近藤効果が観測されている。これに対し、CeTaS₃、CeTa₂S₅ における Ce の 4 f 電子は XPS の測定からよく局在した状態にあることがわかっている。伝導物性からも常磁性スピンによる散乱や、磁気転移温度における抵抗率の異常が現れておらず、伝導電子と Ce との相互作用は小さい。

不整合積層構造を持つカルコゲン化合物の構造および物性の研究は最近始められたばかりである。弱い層間の結合からみて超伝導と磁気秩序との共存や、不整合性を反映したスピン波が励起される可能性があり、今後一層の研究の発展が期待される。

なおこの稿で述べられた実験は、京都大学 寺嶋、丸山、美馬、小島、辻川の各氏、および東京工業大学 榎氏との共同研究によるものである。

文献

- 1) Von K. Kato and I. Kawada, Acta Cryst. B33(1987)3437
- 2) K. Suzuki, N. Kojima, T. Ban and I. Tsujikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)1299, J. Phys. Soc. Jpn. 54(1990) in press
- 3) A. Meetsma, G. A. Wiegers, R. J. Haange and J. L. de Boer, Acta Cryst. A45(1989) 285
- 4) G. A. Wiegers, A. Meetsma, R. J. Haange and J. L. de Boer, Solid State Ionics 32/33(1989)183
- 5) A. Meerschaut, P. Rabu and J. Rouxel, J. Solid State Chem. 78(1989)35