

3d 遷移金属層間化合物 M_xTiS_2 の電子物性

広大理 井上 正

1. はじめに

われわれは、層状構造を有する遷移金属ダイカルコゲナイドのうち比較的ポリタイプのできにくい $1T-CdI_2$ 型 TiS_2 を宿主結晶とし、そのファン・デル・ワールス層間にゲスト原子として 3d 遷移金属 M を挿入（インターカレーション）した一連の層間化合物 M_xTiS_2 を作製し、X線回折による構造解析、電気的、磁氣的、熱的測定及び XPS・UPS などによる電子物性を多角的に調べている。これら物質系の特徴は、いわゆる“ホスト—ゲスト相互作用”が著しく、ゲスト原子の 3d 状態が宿主原子の $Ti\ 3d$ 、 $S\ 3p$ 状態と強い混成を生じることであり、多様な電子物性は全体として“局在モデル”よりも“遍歴電子（バンド）モデル”の立場から理解できる。一方、 TaS_2 、 $NbSe_2$ などの V 族遷移金属ダイカルコゲナイドでは、ゲストの 3d 原子は宿主結晶の部分的に満たされた d_{z^2} バンドに電子を供給し、2 価または 3 価イオンとなり、これらは局在した状態にある；このような物質群の電子物性は、局在モデルで比較的よく説明できる。¹⁾ ここでは、われわれの物質系の特徴のいくつかを報告した（これに関する理論的研究は文献 2、実験データは文献 3 に総合報告されている）。

2. 層間距離

宿主結晶 TiS_2 は $1T-CdI_2$ 型層状構造を有し（格子定数 $a=3.40$, $c=5.70\ \text{\AA}$ ）、これにゲストの 3d 原子 M を挿入すると、 M_xTiS_2 の面内距離 a は殆ど変化しないが、層間距離 c は M の種類及び濃度 x に著しく依存し、 x と共に c が伸びたり縮んだりする；特定の濃度（ $x=1/4$, $1/3$ ）では、 $2a \times 2a$ あるいは $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ などの超格子構造を形成する。このような層間距離 c の変化は、挿入されるゲスト原子のイオン半径の大小だけでは説明できず、宿主及びゲスト原子のイオン半径のみならず、各原子間距離、結合力定数、イオン性・共有性などを考慮し、ポーリングの導入した化学結合における“共鳴”の概念を用いると半現象論的に理解できる。⁴⁾ なお、本研究会では詳しく述べなかったが、 M_xTiS_2 は格子力学的性質（音響・光学フォノン）にも二次元性の強い物質系であることがポイント・コンタクト分光法より明らかにされている。⁵⁾

3. 輸送現象

ホストの TiS_2 は、主として Ti 3d 軌道からなる伝導帯 (L 点) と S 3p 軌道からなる価電子帯 (Γ 点) がバンドギャップ 0.2-0.3 eV だけ離れた間接型半導体であり、インターカレーションによりゲスト原子から伝導帯へ電子の供給 (電荷移動) が起こり、縮退半導体となる。その結果、電気抵抗は金属的振舞いを示し、また結晶構造を反映して抵抗率 ρ は a と c 軸方向とで強い異方性を持つ ($\rho_a/\rho_c \sim 10^{-2}$)。 M_xTiS_2 のホール係数は殆ど負であるが (キャリア濃度 $n=10^{21}\text{-}10^{22}\text{ cm}^{-3}$)、 Ni_xTiS_2 では x の増加と共に負から正への符号逆転も見られ、正孔も伝導に寄与する。なお、 Fe_xTiS_2 では異常ホール効果による見掛け上正のホール係数が現れる。伝導電子は、室温以下で主に音響フォノンによる谷内及び谷間散乱や不純物散乱を受け、更に磁氣的散乱に基づく負の磁気抵抗効果や抵抗極小など興味ある現象が見られる。⁶⁾ 電気抵抗に対応して熱電能も金属的振舞いを示し、上記の散乱機構のほかフォノンドラッグ効果を考慮すると合理的に説明できる。図1は、この解析から見積もった M_xTiS_2 のフェルミエネルギー E_F を示す。

4. 磁性

M_xTiS_2 の磁性もゲスト原子の種類や濃度により多様な振舞いを示す: V_xTiS_2 と Mn_xTiS_2 は常磁性、 Cr_xTiS_2 ($x \leq 3/4$) 及び Ni_xTiS_2 ($1/2 \leq x < 3/4$) は強磁性。特に、 Fe_xTiS_2 はゲスト濃度 x によりスピングラス ($x \leq 0.2$)、クラスターガラス ($0.2 < x \leq 0.4$)、強磁性 ($x > 0.4$) などの磁気秩序相を示し、また c 軸を磁化容易方向とする強い異方性をもつことも大きな特徴である。更に、この物質系の各秩序相での線形 (χ_0) 及び非線形磁化率 (χ_1 , χ_2 , ...) の温度依存性は、次のような振舞いを示す。⁷⁾ スピングラス相では、凍結温度 T_g 近傍で χ_0 はカusp形を示し、 χ_1 , χ_2 は鋭いピークをなす。クラスターガラス相でもほぼ同様の変化を示すが、 χ_2 は T_g よりも高温側にも小さいピークをもつ。強磁性相の各曲線は非対称な形をなし、特に χ_2 はキュリー温度 T_c 近傍ではピークを示さずそれよりも低温側にピークが現れ、 T_c 付近の極大は χ_4 以上の高次の成分によると考えられる。この物質系は、現象論的には多くの局在 (イジング・XY・ハイゼンベルク) 型の物質系とほぼ類似の振舞いを示すが、前述のとおり、磁性全体としては局在モデルよりも遍歴電子 (バンド) モデルの立場から理解できる。

5. バンド性

挿入されたゲスト原子の 3d 状態がバンド的であることは、低温比熱測定からもわかる。それによると、層間化合物の比熱の温度依存性は、電子比熱 γT 、格子比熱 βT^3 、磁気比熱

$C_m(T)$ の和で表せる: $C(T) = \gamma T + \beta T^3 + C_m(T)$ 。電子比熱係数 γ はゲスト原子の種類や濃度に依存するが、2-100 mJ/mole $\cdot$ K² 程度であり、一般の金属 (~ 1 mJ/mole $\cdot$ K²) や純粋な 3d 金属 (5-10 mJ/mole $\cdot$ K²) に比べて極めて大きいことが注目される。

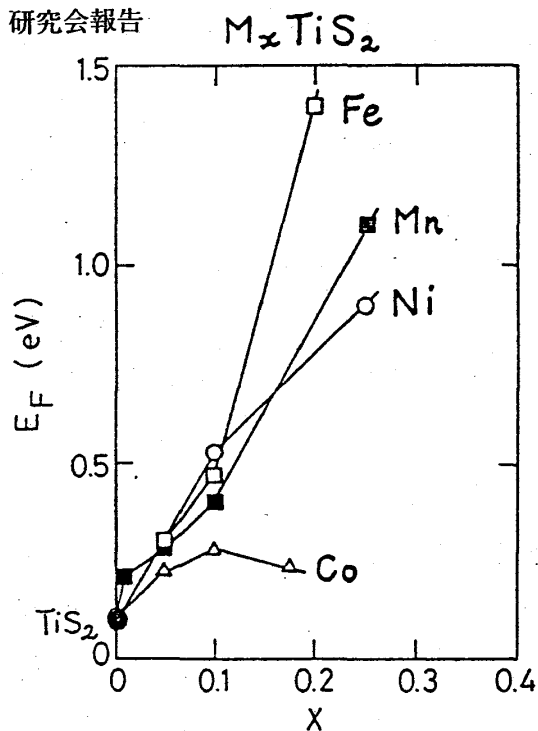
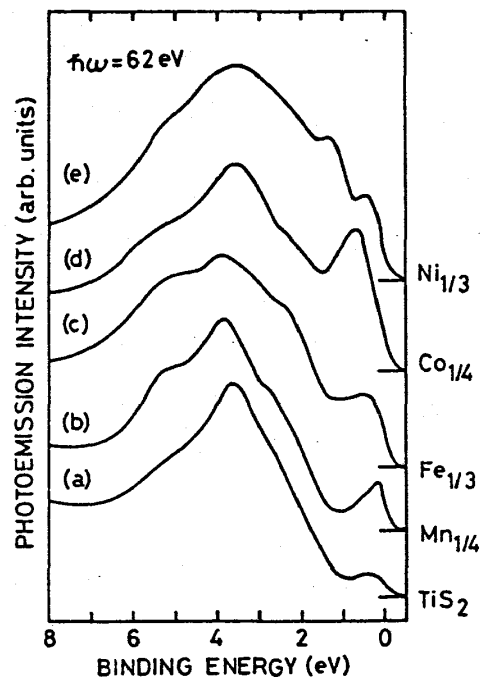
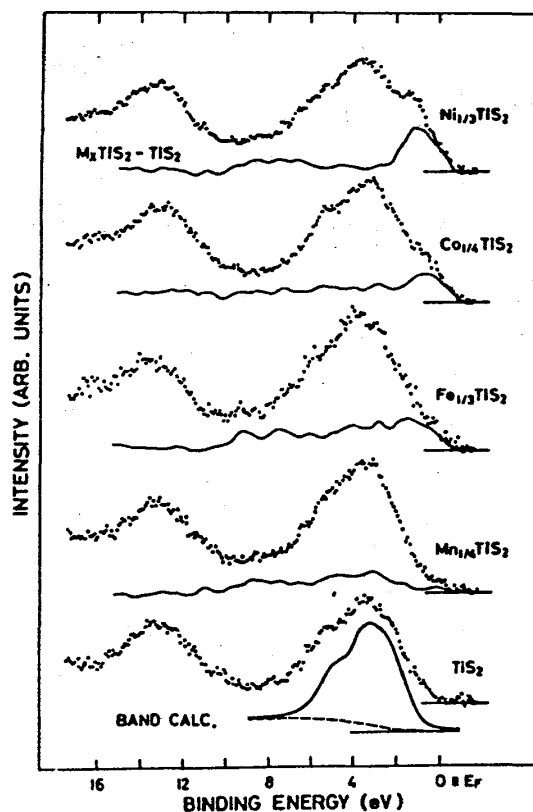
エネルギーバンドやフェルミエネルギー E_F 近傍の状態密度のより直接的情報は、紫外線 (UPS) や X 線 (XPS) 光電子分光から得られる。 M_xTiS_2 に対する UPS 及び XPS スペクトルの測定例をそれぞれ図 2、3 に示す。^{8,9)} 主な特徴は次のとおりである: 価電子帯は、結合エネルギー $E_B=0-8$ eV の Ti 3d-S 3p 結合バンドと、 $E_B=10-16$ eV の S 3s バンドからなり、インターカレーションにより E_F 付近には Ti 3d バンド (図 2)、 $E_B=0-10$ V にはゲスト原子の M 3d バンドの寄与が見られる。特に、共鳴光電子放出や XPS の差スペクトルから、すべてのゲスト原子の M 3d 準位の寄与がフェルミ準位 ($E_B=0$) から $E_B\sim 10$ eV の広い範囲に広がっていることが明らかにされた。なお、 $E_B > 6$ eV の XPS 構造には光電子放出に伴う多体効果 (電荷移動サテライト) が現れ、各原子内のクーロン・交換相互作用を取り入れた局在 (クラスター) モデルで理解される。

6. むすび

以上のことから、 M_xTiS_2 ではバンド的なホスト原子の Ti 3d 及び S 3p 状態と、電子相関が強く働いているゲスト原子の M 3d 状態とが、かなりよく混成していることがわかる。このような軌道混成が、ゲスト原子の種類と濃度によりその程度の大小はあるが、観測される伝導キャリアの磁氣的散乱、電子比熱、遍歴電子的な磁性など諸物性に敏感に反映していると考えられる。これらの結果は、望月らのバンド計算とかなりよく一致している。²⁾

終わりに、この研究は多くの共同研究者の協力によるものである。また本研究会の世話人を初め、参会者より有益な討論をしていただいた。これらの方々に厚く感謝の意を表する。

- 1) R.H. Friend and A.D. Yoffe: Adv. Phys. 36 (1987) 1.
- 2) K. Motizuki and N. Suzuki: Butsuri 44 (1989) 559 [in Japanese].
- 3) M. Inoue, H.P. Hughes, and A.D. Yoffe: Adv. Phys. (in press).
- 4) M. Inoue and H. Negishi: J. Phys. Chem. 91 (1986) 235.
- 5) H. Negishi, M. Marushita, M. Koyano, and M. Inoue: J. Low Temp. Phys. 73 (1988) 459.
- 6) M. Koyano, S. Orisaka, H. Negishi, M. Sasaki, M. Inoue, N. Suzuki, and K. Motizuki: J. Low Temp. Phys. (in press).
- 7) H. Negishi, H. Takahashi and M. Inoue: J. Magn. Magn. Mater. 68 (1987) 179.
- 8) Y. Ueda, K. Fukushima, H. Negishi, M. Inoue, M. Taniguchi, and S. Suga: J. Phys. Soc. Jpn. 56 (1987) 2471.
- 9) A. Fujimori, S. Suga, H. Negishi, and M. Inoue: Phys. Rev. B38 (1988) 3676.

図1. $M_x\text{TiS}_2$ フェルミエネルギーFig. 1. Angle-integrated photoemission spectra at $h\nu=62$ eV for (a) $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$, (b) $\text{Mn}_{1/4}\text{TiS}_2$, (c) $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$, (d) $\text{Co}_{1/4}\text{TiS}_2$ and (e) $\text{Ni}_{1/3}\text{TiS}_2$.図2. $M_x\text{TiS}_2$ のUPSスペクトル⁸⁾FIG. 12. XPS spectra of TiS_2 and $M_x\text{TiS}_2$ in the valence-band region. Difference spectra between $M_x\text{TiS}_2$ and TiS_2 are shown by solid curves below each of the $M_x\text{TiS}_2$ spectra. The TiS_2 spectrum is compared with a theoretical XPS spectrum calculated by using the energy-band density of states given by Yamasaki, Suzuki, and Motizuki (Ref. 10).図3. $M_x\text{TiS}_2$ のXPSスペクトル⁹⁾