

# 1T-Ta<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>S<sub>2</sub> のアンダーソン局在

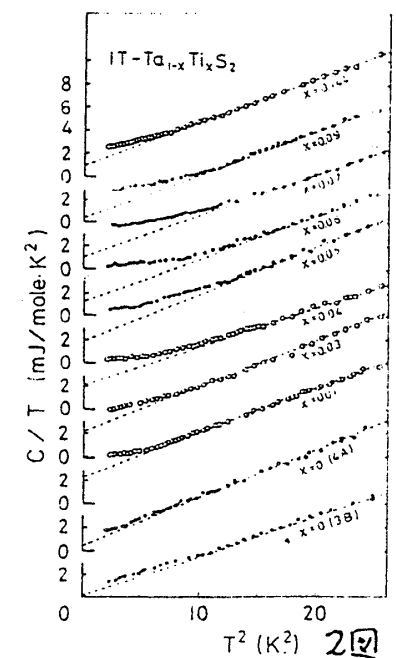
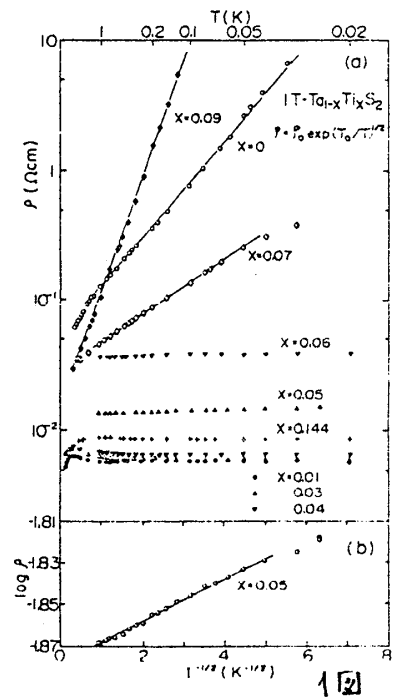
東北大・金沢 小林典男, 西尾豊, 武藤芳雄

層状化合物 1T-TaS<sub>2</sub> は、準=二次元的結晶構造を持ち、フェルミ面が nesting 条件を満足するために、約 600 K で incommensurate Ti charge density wave (CDW) を形成する。この CDW は、350 K で nearly commensurate (NC) 相へ、さらに 200 K 近くで commensurate (C) 相へ転移し、フェルミ面はほとんど消滅してしまう。このために、金属的性格を失い、1 K 以下で電気抵抗は  $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/2}$ ,  $m=2$  となる、に従い、アンダーソン局在状態にあると考えられている。

この 1T-TaS<sub>2</sub> の Ta の一部を Ti で置きかえた 1T-Ta<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>S<sub>2</sub> 系では C 相への転移は消え、低温まで NC 相が継続する。(E 光で 2 フェルミ面の消滅が少なく、Ti 濃度の低い ( $0.01 \leq x \leq 0.04$ ) 試料では、1 K 以下で電気抵抗は温度に依存せず一定値をとり、金属的性格を示す。(1 図) Ti 濃度が増加し、 $x=0.05$  を越え、電気抵抗は低温で増加し、非金属的性格を示す。その温度依存性は 1T-TaS<sub>2</sub> と同じく  $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/2}$ ,  $m=2$  に従う。さらに Ti 濃度を増した  $x=0.144$  では再び金属的になる。このように 1T-Ta<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>S<sub>2</sub> 系は複雑な金属-非金属転移を示すが、これは、CDW の形成によるフェルミ面の消失の度合と Ti 濃度の増加に伴うキャリアの減少、不規則性の増大とがからみあ、た結果であると考えられる。

我々はこれらの試料の極低温比熱を測定し、比熱の異常をみいだした。その結果を報告し、最近の Kamimura の理論との比較を試みる。

2 図は 1.5 ~ 5 K で測定した各試料の比熱である。3.5 K 以上では  $C = \gamma T + \beta T^3$  ( $\gamma$ : 電子比熱係数,  $\beta$ : 格子比熱係数) に従うが、3.5 K 以下では比熱の増加がみられる。この比熱の異常を Schottky タイプのもものと仮定し、その高温近似  $\delta T^{-2}$  を加え、 $C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{-2}$  と (2 最少自乗法) により、 $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  を求めた。図中の点線は  $\gamma T + \beta T^3$  を示す。比熱の異常はすべての試料でみられるが、Ti 濃度を増すとともに増加し、非金属試料  $x=0.06 \sim 0.07$  で最も大きくなり、金属試料  $x=0.144$  では再び小さくなる。このような Ti 濃度依存性は試料中の磁性不純物や層間に入った Ta や Ti イオンの磁気モーメントによるものと考えられている。異常比熱の大きさや、オムニ図に示す  $\delta/\gamma$  の値の



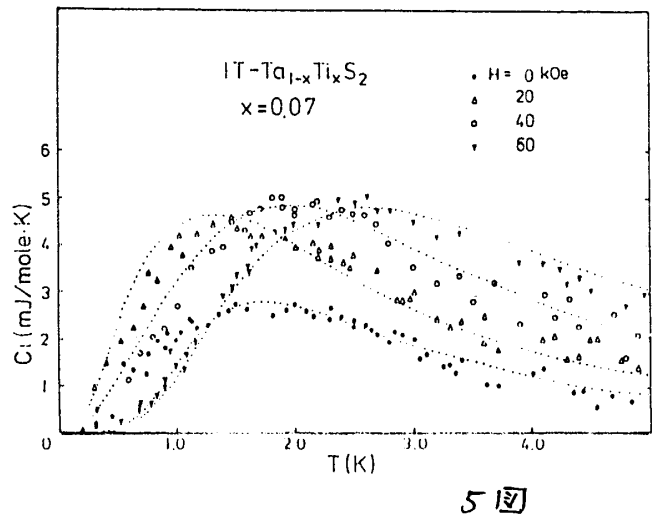
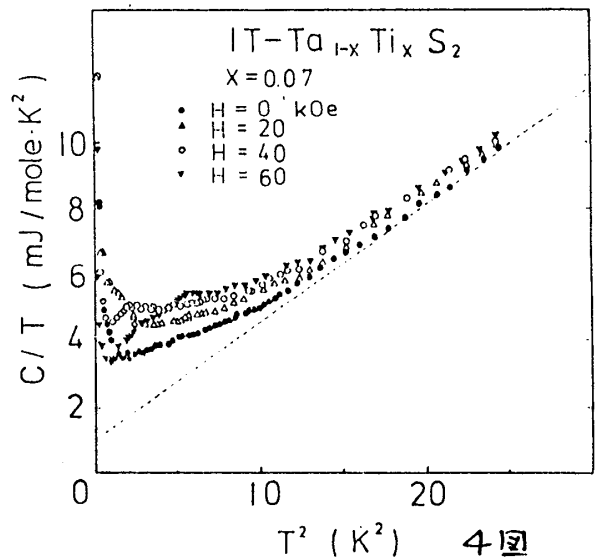
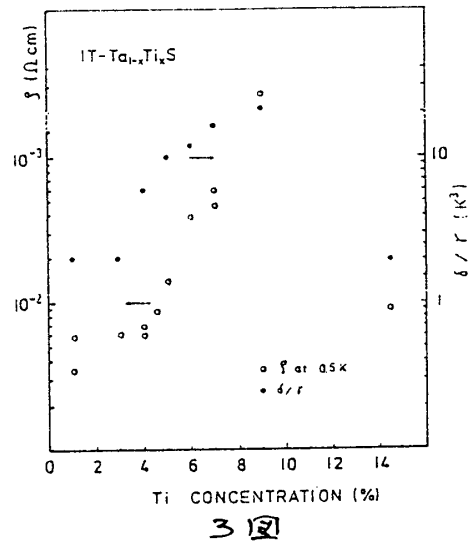
電気抵抗値との間の強い相関は、この異常比熱がアンダーソン局在による、2 重に 1 電子のみによる、2 占められた状態 (singly occupied state) の局在スピントと関係したものであることを示唆する。

我々は金属試料  $x=0.01$  と非金属試料  $x=0.07$  の代表的な 2 つの試料について、60 kOe までの磁場で 0.1 K まで比熱の測定を行った。4 図は  $x=0.07$  の試料の測定結果である。1 K 以下で比熱の急激な増加が見られるが、これは  $T_a$  の核四重極比熱と考えられる。これより高い温度の比熱は明らかに磁場に依存する。40, 60 kOe では比熱のピークがみられる。同様の結果が  $x=0.01$  の試料についても得られた。

先に述べた解析にしたがって、零磁場中の高温部分の比熱から  $\gamma$ ,  $\beta$  を決定し、全比熱から  $\gamma T + \beta T^3$  を差し引く。さらに測定された最低温度付近の温度依存性を  $\delta/T^2$  にフィットさせることにより、核四重極比熱の寄与を差し引く。その結果を 5 図 ( $x=0.07$ )、6 図 ( $x=0.01$ ) に示す。異常比熱の  $\delta$  は、 $x=0.07$  が  $x=0.01$  の 2 倍ほどになり、これは、定性的には同じ傾向を示す。この異常比熱は次のような特徴を持つ。i). 低磁場で比熱の大きさが急激に変化し、磁場を 10 kOe かけると比熱は 2 倍程度になる。さらに磁場を強くしても大きさの変化はあまりない。

ii). ピークの位置は、低磁場で低温側にシフトする。磁場を増すと逆に高温側に移る。このような磁場依存性は単純な Schottky 比熱では理解できない。

結果を singly occupied state 間の相互作用を考えた Kamimura<sup>1,2)</sup> の理論と比較してみる。彼らによれば、状態間相互作用の支配項は  $U_{\alpha\beta}$  ( $\alpha, \beta$  は局在した固有状態) のタイプの直接交換相互作用と  $U_{\alpha\alpha\beta}$  のタイプのものであり、singly occupied state の局在スピントに、前者は強磁性的、後者は



反強磁性的相互作用を与える。さらに局在スピンは最隣接スピンスピンペアを形成し、全スピンをスピンスピンペアの集まりと考える。するとスピンスピンペアは基底状態が $S=1$ 及び $0$ の二つの状態に分かれる。このように考えると系の自由エネルギーは

$$F = -kT \sum_{\text{pair}} \ln \sum (J_{\alpha\beta})$$

$$\sum (J_{\alpha\beta}) = 1 + 2 \cosh\left(\frac{g\mu_B H}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{J_0}{kT}\right)$$

で与えられる。 $J_{\alpha\beta}$ はスピンスピン間相互作用の強さである。

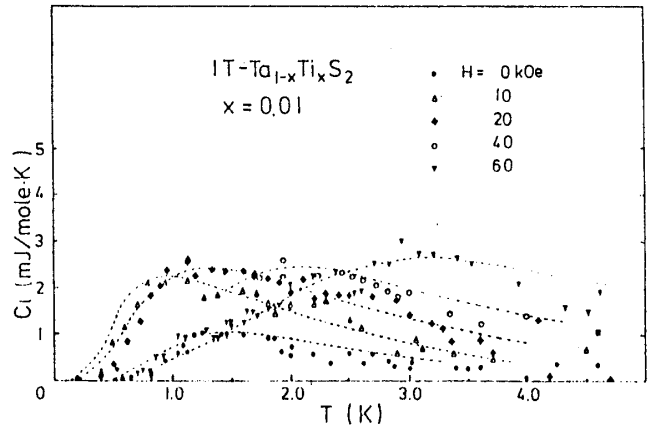
本来 $J_{\alpha\beta}$ と $\alpha, \beta$ の分布を考えるべきであるが、ここでは $J_{\alpha\beta} = \pm J_0$ とする。全ペア数 $N_{\text{pair}}$ 、全ペアに占める強磁性的ペアの割合 $N_+/N_{\text{pair}}$ 、 $J_0$ 及び $g$ をパラメータとして、上の式から比熱を計算することが出来る。その結果を5, 6図の点線として示す。best fitを与えるパラメータの値は、 $x=0.07$ の場合 $N_{\text{pair}} = 1.7 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ,  $N_+/N_{\text{pair}} = 0.75$ ,  $J_0 = 4.7\text{K}$ ,  $g = 1.1$ ,  $x=0.01$ では $N_{\text{pair}} = 9.3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ,  $N_+/N_{\text{pair}} = 0.82$ ,  $J_0 = 3.7\text{K}$ ,  $g = 1.6$ である。これらの値は非常識な値ではない。

以上のように、我々の測定結果はKamimuraらの理論で一応説明できる。しかし、理論を適用する妥当性、使用したパラメータの妥当性、金属材料でも異常比熱があらわれる問題、などさらにチェックが必要である。

比熱の異常を理解するために、上村先生及び竹森、黒部両氏に多くのことを教えていただきました。感謝致します。

#### 文献

1. H. Kamimura, T. Takemori and A. Kurobe; in Anderson Localization, ed by Y. Nagaoka and H. Fukuyama (Springer-Verlag 1982) p. 156
2. T. Takemori and H. Kamimura; Solid State Commun. 41 885 (1982)



6 図