

1T-TaS₂, 1T-TaSe₂ 中の¹⁸¹TaのNMRとNQR ——電荷密度波構造の微視的研究

東京大学工学部物理工学科, 物性研^A
内藤方夫, 西原弘訓^A, 田中昭二

§1. はじめに

層状化合物1T-TaS₂と1T-TaSe₂は、電荷密度波(CDW)転移を生ずる物質として有名であり、数年来いろいろな角度から研究が進められてきた。これら2つの物質において、最近特に興味をもたれている点は、両者が同じ結晶構造をもち、また同じ電荷密度波構造を有すると考えられているにもかかわらず、その低温での電氣的性質が非常に異なることである。つまり、1T-TaSe₂は低温でも金属的振舞いを示すのに対し、1T-TaS₂は半導性を示す。従来、両者はCDW転移を起した後も、単位胞に奇数個(13個)の電子を有すると考えられており(星形クラスター構造、図1参照)、通常のバンド描像では半導体となり得ない。このため、1T-TaS₂の半導性については、これまで多くの議論がなされてきた。すなわちDiSalvoらによるアンダーソン局在モデル、またFazekasらによるモット局在モデル等の議論である。しかし、この問題に関しては未だ明快な結論が得られていない。我々は今回、単結晶を用いたNMR及び粉末のNQRスペクトロスコピーによって、これまでの考えをくつがえす、いくつかの新しい知見を得た。特に1T-TaS₂のCDWのstackingについては、これまでに考えられていたような単純なものでないことが明らかになり、この結果をもとに1T-TaS₂の半導性に関して、新しい解釈を試みる。

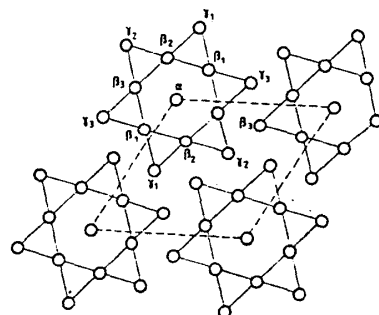


図 1

§2 測定法

¹⁸¹Ta核($I=7/2$, $\gamma_N/2\pi=0.5096$ kG/MHz, $Q=4.2\times 10^{-24}$ cm²)は非常に大きな核四重極モーメントをもっているため、通常のNMR測定と基本的に異なる側面をもっている。核スピンのレベルはまず核四重極と電場勾配との相互作用によって、2重に縮重した4つのレベルに分裂する。この零磁場での分裂したレベル間の遷移を観測するのがNQRである。また、この系に磁場を印加すると、縮重した2つのレベルが磁場に比例してさらなる分裂を生ずる。これら $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$, $+\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$, $+\frac{5}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2}$, $+\frac{7}{2} \leftrightarrow -\frac{7}{2}$ 4つのすべての遷移が可能であるが、最近西原らによって指摘されたように $+\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$ の遷移が比較的低磁場で観測され、かつ強度も強いので最も有利である(但し、 $+\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$ の遷移は電場勾配のasymmetry parameter η が0.1以下になると極端に強度が弱くなるので、そのようなサイトに対しては不利である)。このため、今回のNMR測定では $+\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$ の

遷移にのみ注目した。

§3 NMRの実験結果と解釈

図2, 3は22MHz, 磁場をC軸方向に印加して得られた1T-TaSe₂, 1T-TaS₂単結晶のNMRスペクトルである。これらのスペクトルから以下のような特徴が見出される。

3-1 1T-TaSe₂ 1T-TaSe₂には6本の比較的鋭いlineが観測される。遷移確率の補正を考慮すると(低磁場のline程 asymmetry parameterが小さく、それに伴ない遷移確率も小さくなる)、これら6本のlineはほぼ同程度の occupation ratioをもつ6つの非等価なサイトから生じていると結論できる。この事実は星形クラスターの中心(α サイト)が $q \approx 0$ のため、今の測定では観測され得ないことを考えると、stacking ($\vec{C}_0 + 2\vec{a}_0$ stacking と推論されている)を考慮した星形クラスターモデルで説明されうる。すなわち、1T-TaSe₂では $\vec{C}_0 + 2\vec{a}_0$ という単純な stackingにより星形クラスターが積み重なっているため、星形の中心 α サイトに反転中心があり、非等価なサイトは7個で、occupation ratio $\alpha:\beta_1:\beta_2:\beta_3:\gamma_1:\gamma_2:\gamma_3 = 1:2:2:2:2:2:2$ となる。我々のNMR測定は α を除いた6つのサイトを観測していることになる。

3-2 1T-TaS₂ 1T-TaS₂のスペクトルは1T-TaSe₂のような単純な stackingモデルでは解釈できない。なぜなら、このモデルでは非等価なサイトは α を除いて6つであり、スペクトル上にはこれより多くのlineが見えている。遷移確率の q による補正を行なうと、おそらくスペクトル上には occupation ratio の等しい12本の非等価なサイトが含まれていると解釈されうる。このようなスペクトルは、一つの可能性として単位胞に2つの星形クラスター("bicluster")が含まれており、その2つの星形クラスターの中心に反転対称中心があると考えて説明されうる(この考えは最近の中西らによる理論計算の見解とも合致している)。このように考えると1T-TaS₂は単位胞中に偶数個の電子を含む物質となり、バンド的な解釈によっても半導体になりうる。1T-TaS₂のスペクトルのもう一つの特徴は1T-TaSe₂に比べて、その線幅が広いことである。この結果は1T-TaS₂の commensurate 相のC軸方向の stacking に長距離秩序がないという最近のX線・電子線回折の見解とも一致している。

§4 NQRの実験結果と解釈

NQRの実験結果はおおむねNMRの結果と無矛盾である。詳細は講演でお話する。

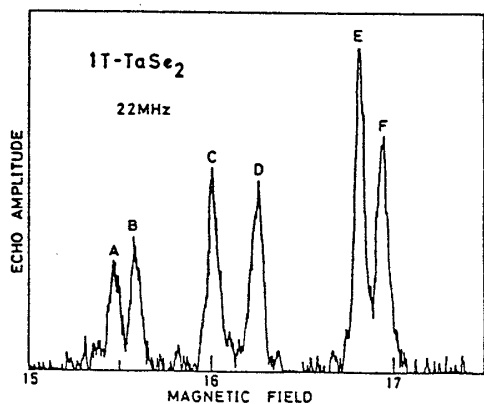


図2

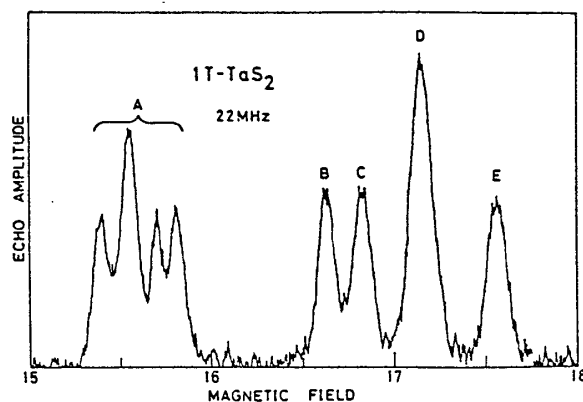


図3