

層状遷移金属ダイカルコゲナイドとそのインターカレーション化合物の電子状態と物性



技術解説

望月 和子*

1. はじめに

遷移金属ダイカルコゲナイド TX_2 は T として Ti, Zr, Hf (周期律表の IV 族元素), V, Nb, Ta (V 族), Cr, Mo, W (VI 族) と, X として S, Se, Te を組合せて作られる層状化合物である. 一つの層内では T 原子も X 原子もそれぞれ三角格子を作り, T 原子の層とこれを上下からはさむ X 原子の層からなるサンドイッチ状の三層が単位となって積み重なり三次元結晶ができあがっている (図 1). M 原子の周りの

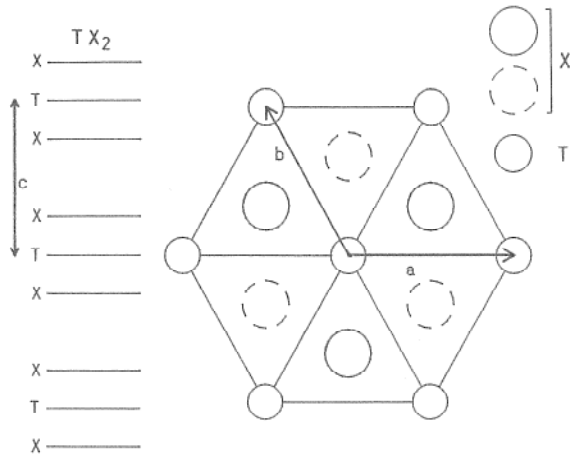


図1 1T型 TX_2 の結晶構造

X 原子の配置の仕方によって二種類のタイプに分れ, 八面体配置のものを T 型, 三角プリズム配置のものを H 型とよぶ. サンドイッチ間の結合は弱いので積層の仕方によりさまざまなポリタイプができるが, いずれも二次元性が強いという特色をもっている. TX_2 は電荷密度波の形成を伴う構造相転移や超伝導を示すものが多く興味ある物質群として我々を含む国内外の研究が

ループによって実験・理論両面から活発に研究されてきた. とりわけ我々のグループによる電子状態に基づく構造相転移や格子振動に関する微視的理論は注目を受け 1986 年には「Structural Phase Transition in Layered Transition Metal Compounds」(editor: 望月) の著書が Reidel 社から出版された. さらにこれらの層状物質は結合の弱いサンドイッチ間に種々の原子や有機分子を侵入させることが可能で, このようなインターカレーションによって作られる層間化合物は母体とは異なった物性を示し, 新しい機能をもつ物質の開発という応用的観点からも注目されている. 1991 年 5 月にフランスのオルレアンで「Intercalation Compound」に関する国際シンポジウムが 22 ヶ国からの参加者を得て開催され著者も参加して研究発表の機会を得た. この会議は 2 年毎に開催されるもので, 次回のソ連での会議に向けて, 各国での研究の進展が期待される. 本稿では層状遷移金属ダイカルコゲナイドおよびその層間化合物の電子状態と物性について, 研究の現状を紹介する.

2. 層状遷移金属ダイカルコゲナイドの特性

2.1 電気的性質と電子状態

層状遷移金属ダイカルコゲナイド TX_2 は変化に富んだ電気的性質を示す. 例として, 1T 型の化合物に注目すると金属原子 T が IV 族のものは狭いバンド・ギャップをもつ半導体もしくは半金属で, T 原子が V 族と VI 族のものはいずれも金属である. T 原子として Ta や Nb の場合には低温で超伝導を示すものが多い. これらの性質を理解するためには, T 原子の価電子である 3d 電子と X 原子の価電子である 3p 電子が結晶中でどのようなバンドを形成してい

* 望月 和子 (Kazuko MOTIZUKI), 大阪大学, 基礎工学部物性物理工学科, 物性教室, 教授, 理学博士, 物性理論

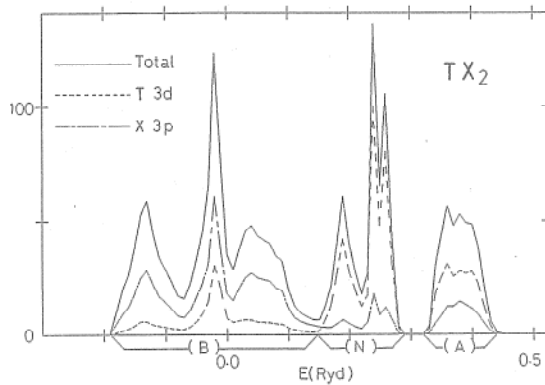


図2 1T型TX₂の状態密度

るかを明らかにすることが必要である。1T型TX₂では、X原子のp電子にはお互に直交する三方向に伸びた p_x 、 p_y 、 p_z 軌道を考え、T原子のd電子にはT原子を正八面体的に囲むX原子の方向に伸びた二つの d_{γ} 軌道とT原子をさけた方向に広がった三つの d_{ϵ} 軌道を考える。バンド計算を行い、状態密度を求めた結果によれば1T型TX₂のバンドは図2に示したように三つの部分からなる。即ち、低エネルギー領域に位置する主としてX原子のp軌道から作られるバンドB、高エネルギー領域に位置する主としてT原子の d_{γ} 軌道から作られるバンドA、BとAの中間に位置する主としてT原子の d_{ϵ} 軌道から作られるバンドNである。結晶中ではp軌道は d_{γ} 軌道とお互に交じりあうので、BとAはそれぞれX原子のp軌道とT原子の d_{γ} 軌道の作る結合バンドと反結合バンドに対応している。中間に位置するバンドNはp軌道の成分をほとんどもたないので非結合バンドとよばれる。このような各バンドの性格はバンド・オーダーとよばれる量を求めることにより明白となる。1T型のTiS₂ではBバンドとNバンドの間に僅かなエネルギー・ギャップがありフェルミエネルギー E_F がギャップの中に位置するため、この物質は半導体となる。TiSe₂ではBバンドとNバンドが僅かに重なり、 E_F がこの重なった部分にあるので半金属となる。又、T原子がV族やVI族のものでは E_F がNバンドの真ん中に位置するため金属となる。TaやNbの化合物が低温で示す超伝導性を議論するためには、バンドの性質に加えて次に述べる電子格子相互作用と格子振動に関する詳細な検

討が必要である。

2.2 電子格子相互作用と電荷密度波転移

層状遷移金属ダイカルコゲナイドの特色の一つは温度の低下に伴って起こる結晶変形の多様性である。基本構造の周期と無関係に電子状態の性質で決まる周期(波数ベクトル Q)をもった電荷密度の波(CDW)ができ、これにひきずられて原子の変位が生じて結晶構造の変化がおこることがある。このような構造相転移を電荷密度波転移と呼んでいる。1974年に英国のウィルソンたちによって遷移金属ダイカルコゲナイドの中に電荷密度波転移を起こすものがあることが実験的に見出されて以来、活発な研究がこれらの物質に集中した。1T型のTi化合物に注目すると半金属のTiSe₂は電荷密度波転移を起こし、低温で超格子構造を形成する。一方、半導体であるTiS₂は、このような転移を起こさず低温まで結晶構造が変わらない。我々は、このことは「結晶変形が電子のバンド状態と深く関わりをもっていることを示唆している」との考えのもとに、電子状態に基づいて電子格子相互作用を第一原理から導き、結晶変形のミクロな理論を展開した。

結晶の変形が起これば電子のバンド構造が変化する。これによる電子系のエネルギーの低下が結晶の弾性エネルギーの増加に打ち勝てば変形が実現することになる。結晶格子が変形した状態では電荷分布がもとの状態のそれからずれていて、変形を特徴づける波数の電荷密度の波ができています。この電荷密度波状態(CDW状態)でバンドに新しくできたエネルギー・ギャップ(CDWギャップ)がフェルミ面全体にわたってできれば結晶変形による電子系のエネルギーの下りはより大きくなり変形に対して有利である。

まず、どのような結晶変形が起こりやすいかを探るには、基本構造での格子振動を詳細に調べることにより、もとの格子の不安定性を議論すればよい。結晶変形による電子系のエネルギーの下り ΔF は、微小原子変位を考えると各原子の変位のベキ級数に展開して表わすことができる。フォノンの基準座標 $Q_{q\lambda}$ (q は波数、 λ はモード)で表わされる変形の場合には ΔF

は次式で与えられる：

$$\Delta F = -\frac{1}{2} \chi(q, \lambda) \times (Q_{q, \lambda})^2$$

$\chi(q, \lambda)$ は一般化感受率とよばれ、基本構造のバンドを用いて求めることができる。この $\chi(q, \lambda)$ は電子格子相互作用を媒介として生じる有効原子間力を与える。この力は複雑な距離依存性と方向依存性をもつ長距離力で、温度に依存する。イオン殻間に働く短距離力に加えてこの長距離力を取り入れて格子振動を求める。有効原子間力が温度に依存するために、格子振動の振動数は温度変化する。高温から温度を下げていった時に、一番先に振動数がゼロになる（フォノンのソフト化）振動のモードが何であるかを調べる。転移点以下ではそのモードの凍結した新しい構造に移るであろう。TiSe₂ について具体的な計算を行い、特定のモード（L₁(1), 横モード）の振動数が顕著なソフト化を示すという結果を得た。この結果はTiSe₂ の半金属的なバンド構造と電子格子相互作用の波数およびモード依存性から生じる有効原子間力の性質に起因している。同様な考察をTiS₂ に対しても行ったが振動モードのソフト化は得られず、構造相転移の可能性はないという結果を得た。このことは、TiS₂ が狭いバンドギャップをもつ半導体であるために、有効原子間力がほとんど温度に依存しないためである。

次に1T-TiSe₂ の転移点以下の電荷密度波状態のバンドを調べ、CDW ギャップの存在を明らかにした。このギャップの大きさは光吸収による観測値とよく一致している。また、フェルミ・レベル近傍での電子帯の状態密度は格子の歪みによって著しく減少し、その代わりにフェルミ・レベルの低エネルギー側に新しい状態密度のピークが生じることを我々は示した。この結果も後に光電子分光の測定で確認された。さらに全エネルギー（電子系のエネルギーと歪みによる弾性エネルギーの和）を最小とする条件からTi原子、S原子の変位の大きさを求めたが、中性子回折の測定結果との一致が極めてよく、TiSe₂ の結晶変形を定量的にも解明することができた。

最近、我々は以上に述べた「電子状態に基づ

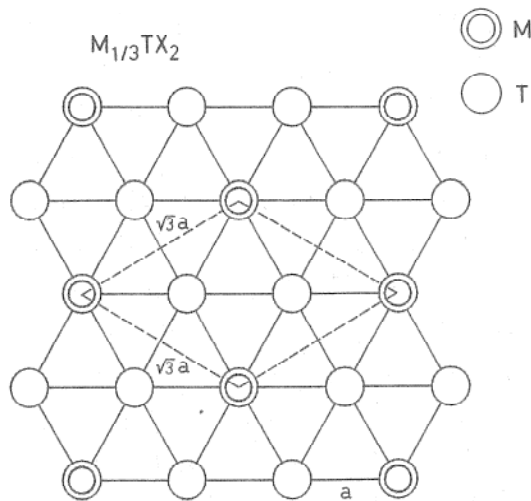
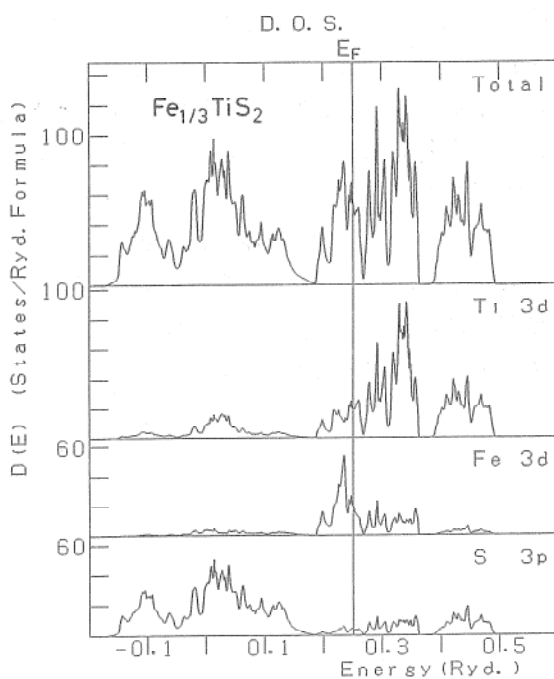
く電子格子相互作用と格子振動の理論」の枠組みを、cubic perovskite 型超伝導体 Ba_xK_{1-x}BiO₃ (BKB) に対しても適用して超伝導を詳細に議論した。T_c の値、T_c の同位元素効果、絶対零度における超伝導ギャップ、トンネルスペクトルなどの計算結果はいずれも実験結果とよい一致を示している。従ってBKBの超伝導はフォノンを媒介とする pairing mechanism で理解できる。

3. インターカレーション化合物の電子状態と物性

グラファイト・インターカレーションの研究は古くから盛んであるが、1T型、2H型層状遷移金属化合物に3d遷移金属原子を侵入させた層間化合物の実験的研究もかなり古くからおこなわれていて興味ある磁氣的、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バンド構造を変えることなく単に電子を供給するだけであるというリジッドバンド模型を用いた議論がなされるのが通常で、遷移金属層間化合物の電子状態の理解は不十分なものであった。我々のグループでは1T型TiS₂を母体とする一連の層間化合物M_xTiS₂ (Mは3d遷移金属原子)のバンド計算をセルフコンシステントAPW法を用いて行い、Mの違いによる電子状態の変化を系統的に調べてきた。さらに、MとしてLiやAg原子をインターカレートした場合の層間化合物はMが遷移金属原子の場合の層間化合物とは異なった性質を示す。これらの違いは最近、我々が行ったAg_xTiS₂のバンド計算の結果から定性的に理解できる。

3.1 M_xTiS₂ (M: 3d 遷移金属原子)

隣接する二つのS層の層間に入る侵入原子MはSによって正八面体的に囲まれた位置に入る。x=1/3ではMは図3に示したように面内で $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ の超格子を作り、c軸方向にはMの層がABCABCのように積み重なった構造をとる。M_{1/3}TiS₂の単位胞は菱面体で、M原子1個、Ti原子3個、S原子6個を含む。図4にはself-consistent APW法によるバンド

図3 $M_{1/3}TiS_2$ の結晶構造図4 $Fe_{1/3}TiS_2$ の状態密度

計算で求めた $Fe_{1/3}TiS_2$ の非磁性状態の状態密度を示す。全状態密度のほかにマッフィン・ティン球内の Ti の 3d 軌道, Fe の 3d 軌道, S の 3p 軌道からの寄与をそれぞれ分離して示した。 M_xTiS_2 の状態密度を母体である TiS_2 のそれと比較すると, インターカレーションによる電子帯構造の変化は著しく, 侵入原子 M の 3d 状態は TiS_2 の p-d 結合バンドと p-d 反結合バンドの間に新しいバンド (M バンドとよぶ) を形成し, フェルミ・レベルはこのバンドのところに位置する。 M バンドと p-d 結合バンドの

間のエネルギー間隔は V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni の順に狭く, M の 3d 状態と S の 3p 状態との混成は V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni の順に大きい。また, M バンドと Ti の非結合 d バンドとの混成の大きさは V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni の順に小さくなっている。これらの特徴は, M 原子の 3d レベルの位置が M の原子番号の増加と共に低エネルギー側にずれ, S 原子の 3p レベルに近づくためである。 TiS_2 の p-d 反結合バンドと M の 3d 状態との混成の程度は侵入原子の種類にはあまりよらない。

以上のように侵入原子 M の 3d 状態は S 原子の 3p 状態や Ti 原子の 3d 状態とかなり混成していて, M_xTiS_2 は共有結合性の比較的強い物質と考えられる。

$Fe_{1/3}TiS_2$, $Co_{1/3}TiS_2$, $Cr_{1/3}TiS_2$ はいずれも低温で強磁性となる。強磁性状態では侵入原子 M の d 成分は上向きスピと下向きスピバンドで大きな分裂を示す。しかし, M の d 成分と Ti の d 成分および S の p 成分との混成効果のためにこの分裂を非磁性状態のバンドのリジッドな分裂として表わすことはできない。強磁性モーメントは主として M 原子上に生じるが, Ti や S 上にもモーメントが誘起される。Ti 上のモーメントは S 上のそれよりもむしろ大きく, このことは M 原子の d 軌道と Ti の d 軌道との混成が大きいことに起因していると考えられる。

物質の電子比熱は低温で温度 T に比例する。その比例係数 γ はフェルミ・レベルにおける状態密度 $\rho(E_F)$ から求められる。 $M_{1/3}TiS_2$ (M = Ti, V, ..., Ni) の M 原子の違いによる γ の相対的な大きさに注目すると, 測定結果とバンド計算の結果はよい対応を示している。ただし, Mn を除く全ての物質に対して測定された γ はバンド計算から求めたものの数倍で, 電子格子相互作用および電子相関効果による γ の増大を示唆している。 $Mn_{1/3}TiS_2$ では γ の測定値と計算値の違いが極めて大きい。このことは, Mn 化合物ではスピンのゆらぎの効果が顕著で, それによる比熱の増大を示しているのかもしれない。

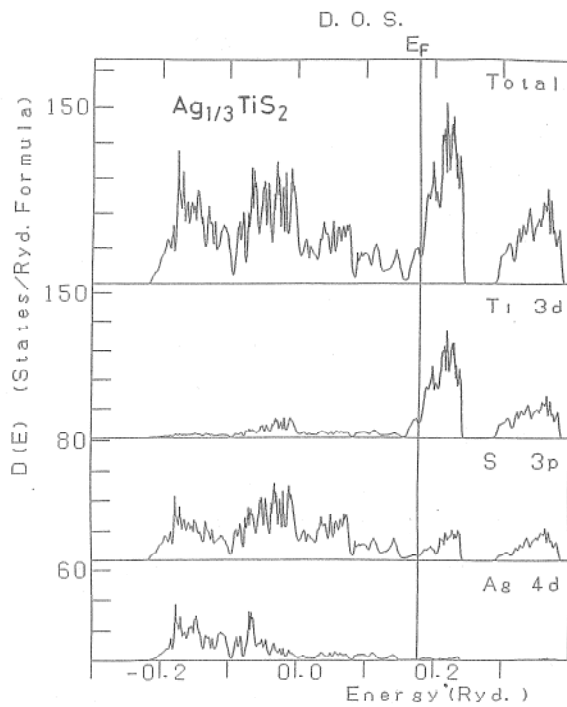


図5 $\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$ の状態密度

3.2 $\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$

$\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$ について Ag 原子の c 軸方向のスタッキングが ABCABC... の場合と ABAB... の場合について LAPW 法を用いてバンド計算を行った。状態密度の全体的な描像はスタッキ

ングの違いによってあまり変わらない。AB スタッキングの場合に得られた状態密度の結果を図5に示す。インターカレント Ag の 4d バンドは S の p バンドとほぼ同じエネルギー領域に広がっていて Ag-4d と S-3p の混成は強い。一方、Ti-3d と S-3p の間の混成の割合は減少し、Ti と S の間の共有性は Ag 原子によって弱められている。さらに注目すべきことは Ag-4d と S-3p の混成バンドはフェルミエネルギーより低エネルギー側にあって電子によって占有されているので Fe 原子をインターカレートした場合に比べて Ag 原子をインターカレートしたことによる電子系のエネルギーの大きな利得は期待できない。即ち、Ag 原子と母体との結合は弱いといえる。このことは、高温で観測されている Ag 原子の c 面内における order-disorder 転移や、Ag 原子の濃度 x が 0.42 以上の層間化合物が作れないこと、と関連しているように思われる。さらに、得られた電子帯を基にして全エネルギーを計算し、AB スタッキングの方が ABC スタッキングよりエネルギー的に安定であることを見出した。観測されているスタッキングは ABAB である。

