



Title	赤外・ラマン散乱分光法を用いた複合層状化合物の研究
Author(s)	木曾田, 賢治
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3132544
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

赤外・ラマン散乱分光法を用いた複合層状化合物の研究
Studies on Misfit Layer Compounds by Infrared and
Raman Spectroscopies

1 9 9 7 年

木曾田 賢治

Kisoda Kenji

目次

目次

1. 序論	1
1. 1. 層状物質と複合層状化合物の特徴	1
1. 2. 複合層状化合物研究の現状	7
1. 3. 本論文の目的と構成	9
参考文献	11
2. 複合層状化合物を構成する遷移金属ダイカルコゲナイドと金属カルコゲナイドの性質	12
2. 1. 遷移金属ダイカルコゲナイド TX_2 及びその層間化合物の性質	12
2. 1. 1. 遷移金属ダイカルコゲナイド TX_2 の性質	13
2. 1. 2. 遷移金属ダイカルコゲナイドの層間化合物の性質	17
2. 1. 2. 1. 有機物の層間化合物の性質	17
2. 1. 2. 2. アルカリ金属, 3d遷移金属の層間化合物の性質	19
2. 2. 金属カルコゲナイド MX の性質	20
参考文献	23
3. 複合層状化合物の赤外・可視・紫外反射分光とラマン散乱分光	25
3. 1. 試料作製方法	25
3. 2. 試料の評価	27
3. 3. 測定方法	30
3. 3. 1. ラマン散乱分光	30
3. 3. 1. 1. ラマン散乱の原理	30
3. 3. 1. 2. ラマン散乱の実験	32
3. 3. 2. 赤外・可視・紫外反射分光	33
3. 3. 2. 1. 中赤外反射分光	33
3. 3. 2. 2. 近赤外・可視・紫外反射分光	34

目次

3. 4. 実験結果の解析	3 4
3. 4. 1. 格子力学モデルとフォノンスペクトルの解析	3 4
3. 4. 2. 格子振動の群論解析	3 5
3. 4. 3. Drude-Lorentzモデルによる反射スペクトルの解析	3 8
参考文献	4 0
4. 複合層状化合物における電荷移動の解析	4 1
4. 1. 電荷移動	4 2
4. 2. 複合層状化合物における電荷移動量の評価	4 3
4. 3. 光反射分光による電荷移動量の混晶比依存性の解析	5 1
4. 4. 電荷移動と層間相互作用	6 1
4. 5. 本章のまとめ	6 4
参考文献	6 6
5. 複合層状化合物における電荷移動と格子振動	6 8
5. 1. ステージ1構造を持つ複合層状化合物のラマン散乱	6 8
5. 1. 1. NbS ₂ とTaS ₂ 層の層内振動モードに及ぼす電荷移動の影響	6 8
5. 1. 2. 電荷移動による層内振動モードの振動数シフトに関する考察	7 7
5. 1. 3. 層内振動モードに見られる面内異方性	8 4
5. 1. 4. (CeS)NbS ₂ と(CeS)TaS ₂ における電子ラマン散乱	8 8
5. 1. 5. RS層の層内振動モード	8 9
5. 2. ステージ2構造を持つ複合層状化合物のラマン散乱	9 1
5. 3. ラマン散乱分光による格子振動の混晶比依存性の解析	9 7
5. 4. 本章のまとめ	1 0 4
参考文献	1 0 6
6. 複合層状化合物における電荷密度波相転移の抑制	1 0 8

目次

6. 1. 複合層状化合物における高次フォノン	1 0 8
6. 2. 母体結晶と複合層状化合物のラマン散乱の温度変化	1 1 1
6. 2. 1. 2H-NbSe ₂ と(MSe)NbSe ₂ (M=Pb, La)のラマン散乱の温度変化	1 1 2
6. 2. 2. 2H-TaS ₂ と(CeS)TaS ₂ のラマン散乱の温度変化	1 1 9
6. 3. 本章のまとめ	1 2 2
参考文献	1 2 3
7. 結論	1 2 4
謝辞	1 2 6
著者発表論文	1 2 7

1. 序論

1. 1. 層状物質と複合層状化合物の特徴

層状物質は、電子的・光学的に強い異方性を示し、2次元系と見なされる物質群の代表的な例である。層内の原子は、お互いに強い結合（共有結合、イオン結合）によって結びつけられている。一方、層と層にはvan der Waals力のような弱い力が、作用している。この弱い力が媒介となり、層状物質が、出来上がっている。実際、粘着テープなどにより積層方向に容易に剥がせるものも多い。このような構造上の特徴のため層内と積層方向の電子的または光学的な性質は、著しく異なるのである。代表的な層状物質である2硫化遷移金属（遷移金属ダイカルコゲナイド）では、低次元物質の特徴である電荷密度波相転移が観測され、大いに注目された[1]。このほか、遷移金属ダイカルコゲナイドは、第2種超伝導体として知られ、現在でも 2H-NbSe_2 の超伝導状態における磁束の分布や超伝導エネルギーギャップの空間分布について研究されている[2]。

これまでは、擬2次元構造が物質全体の電子的・光学的性質をどのように支配するかに主眼をおいた研究が、盛んに行われた。その研究の中で層間距離を大きくすると、隣接する層の層間相互作用の影響を抑えられ、より純2次元系に近づくであろうと考えられ、層間の距離を離すため層と層との間に有機分子、アルカリ金属原子や遷移金属のインターカレーションが行われた[3]。しかしインターカレーションは、層間の距離を上げると同時にゲストである有機分子や金属原子から電子が、ホストである遷移金属ダイカルコゲナイドに移動する電荷移動を誘起した。このため系全体の電子的性質は、大きく変化した。例えば、 TaS_2 の超伝導転移温度は、 $T_c=0.6\text{K}$ からインターカレーションにより数Kにまで上昇している。本論文の対象となる層状物質も擬2次元インターカレーション物質と見なされ、低次元系の研究の一環として研究が始まった。

層状物質として遷移金属ダイカルコゲナイドの他にもグラファイトとそのインターカレーション化合物（以下では層間化合物で統一する）、雲母、 SnS_2 、 GaSe 、 CdI_2 、 PbI_2 や半導体ヘテロ接合等様々な物質が知られている。

本論文の対象となる層状物質は、misfit layer compoundまたはincommensurate layer compoundと呼ばれている。適当な邦訳は、今のところないので本論文では複合層状化合物という名称で統一する。複合層状化合物は、 $(\text{MX})_n(\text{TX}_2)_m$ という化学式で表される一群の化合物である。ここに、化学式に使った記号は、それぞれ

M: Sn, Pb, Bi, 希土類元素,

T: Ti, V, Nb, Ta, Cr,

X: S, Se,

$1.08 < x < 1.23$,

$m=1, 2, 3$,

を意味する.

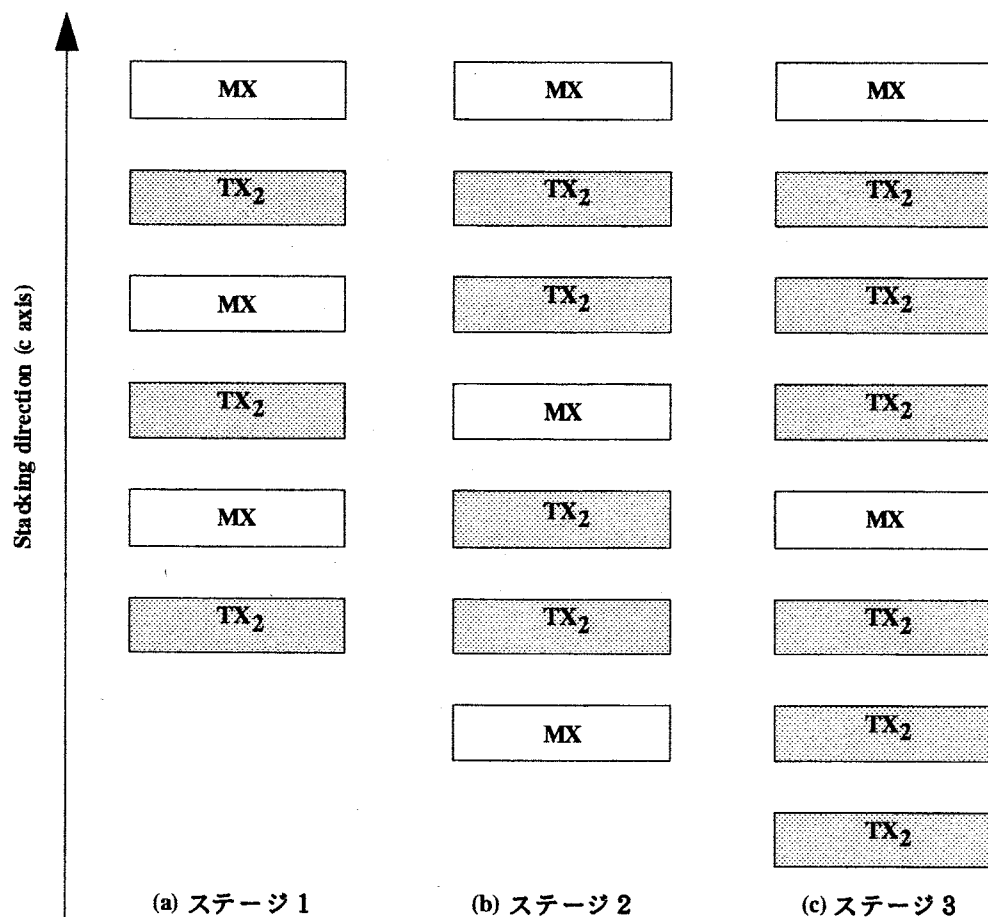


図1.1 複合層状化合物の模式図

図1.1に複合層状化合物の構造についての模式図を示す. 図1.1(a)は, MX層と遷移金属ダイカルコゲナイドTX₂層が積層方向(c軸とする)に交互に積み重なった構造でステージ1の化合物と呼ばれる. 化学式(MX)_n(TX₂)_mに現れるmが, 1の場合に相当する. 以下同様に, TX₂層2層おき, 3層おきにMX層が, 挿入された化合物をそれぞれステージ2 (

$m=2$; 図1.1(b)), ステージ3 ($m=3$; 図1.1(c)) と呼ぶ. この命名法は, グラファイトのステージ化合物の場合と同じである. そして, 複合層状化合物のことを, 層状の TX_2 化合物に, MX が挿入されたと見なすことが出来る. 遷移金属ダイカルコゲナイドに銅, 銀や有機物質を挿入した層間化合物の物性についてはFriendらによって詳しく取り扱われている [3]. 以下では簡単のために $(\text{MX})(\text{TX}_2)_m$ と表記する (但し, $m=1$ の場合は, TX_2 の括弧を省略する. すなわち, $(\text{MX})\text{TX}_2$ と表す.).

MX 層は, 歪んだ岩塩型構造を(100)面方向に2原子層切り出した構造をとる. 元素 X は, VIB族に属し2価の陰イオンになりやすいので, 金属 M の価数に応じて TX_2 層に電荷が移動する. MX 層は, 電気伝導の測定結果から電気伝導には寄与しない絶縁層を形成していると考えられる. 電気伝導に寄与しないと考えられる理由は, 積層方向の電気抵抗が積層方向に垂直な平面内の抵抗の 10^4 倍ほどの違いがあるためである. 元素 M が希土類の場合, 複合層状化合物は希土類元素の4f軌道の電子の存在により磁性を持つ.

一方, TX_2 層は, 母体結晶である 2H-TX_2 または 1T-TX_2 の構造を比較的よく保持している. 結晶の電気伝導は, 主に TX_2 層からの寄与である. TX_2 層の電子バンド構造は, 母体結晶内の電子バンド構造をほぼ保っていると考えられる. 複合層状化合物の電子バンド構造においては, MX 層から電子の移動によって伝導帯 (T 元素のdバンド) を占有する電子数が多くなっていると考えられる. バンド構造に変化なくバンドを占める電子の比率のみが変化していると考えられる電子バンドモデルは, リジッドバンドモデルと呼ばれる.

図1.2(a), (b)に複合層状化合物の構造の概略図と各層の立体構造を $(\text{SnS})\text{NbS}_2$ を例として示す [4]. 図1.2(a)に示すように MX 層及び TX_2 層各々において, 積層方向を共有する結晶軸を定義する. すなわち, MX 層と TX_2 層の a , b 軸の格子定数をそれぞれ a_{MX} , b_{MX} と a_{TX_2} , b_{TX_2} とする. 複合層状化合物に対する, X線結晶回折・電子線回折の結果から次の関係式が成立する.

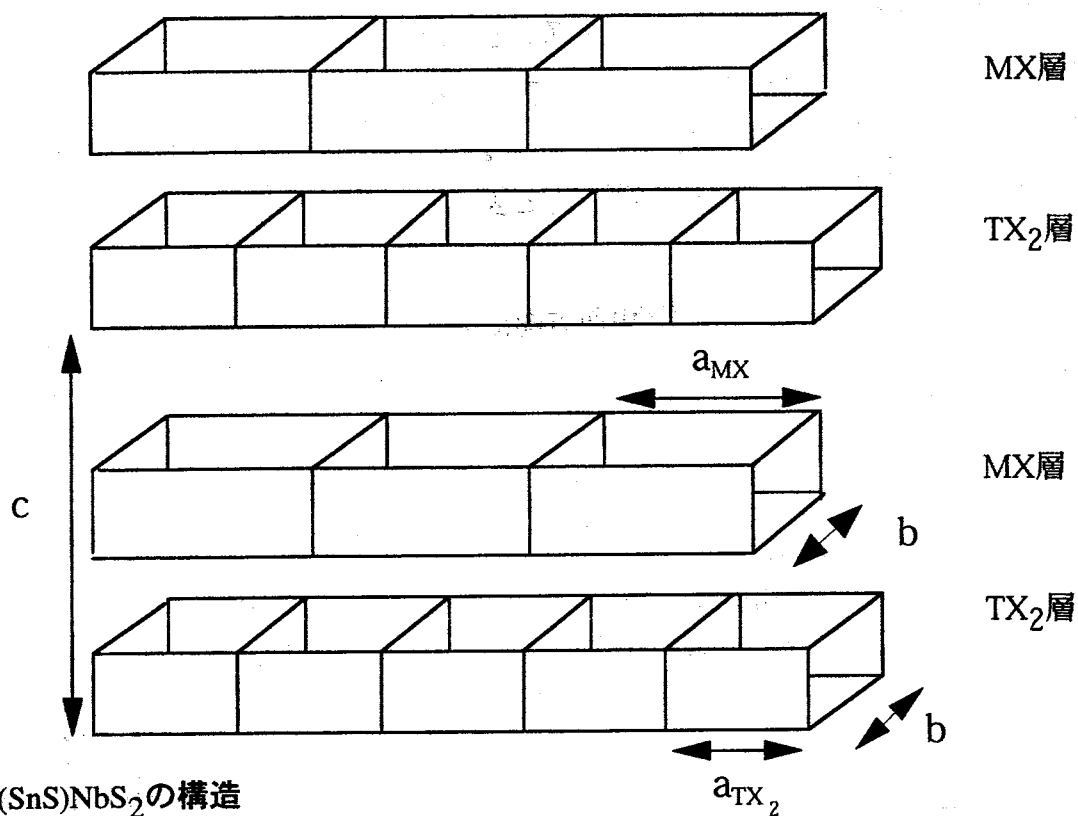
$$a_{\text{MX}} \neq a_{\text{TX}_2}, b_{\text{MX}} = b_{\text{TX}_2} = b \quad (1.1.1)$$

すなわち, 2つの層の b 軸方向の格子定数は一致しているのに対して, a 軸方向の格子定数は一致していない. これは, 特定方向には格子不整合を取るが, 別の方向では格子整合があるという異方性が見られるということである. しかし電気伝導等の輸送特性において, a 軸方向と b 軸方向に顕著な違いは見出されていない [4, 5]. a 軸方向の格子不整合は,

$$\frac{a_{\text{MX}}}{a_{\text{TX}_2}} \approx 1.7 \quad (1.1.2)$$

程度である. ヘテロ構造の半導体超格子では, 隣り合う層の格子定数の比はたかだか1.1

(a) 複合層状化合物の概略図



(b) (SnS)NbS₂の構造

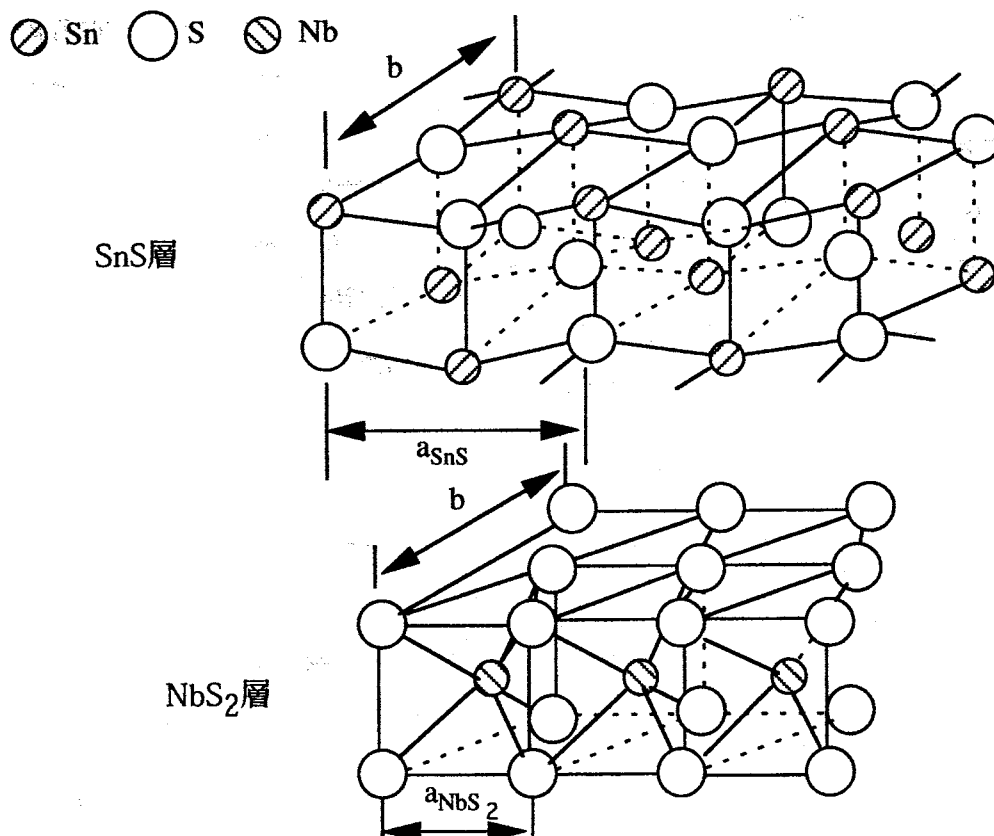


図1.2 ステージ1 複合層状化合物の構造図(a)と(SnS)NbS₂の結晶構造(b).

ぐらいのものである。半導体においては格子不整合が大きい場合、単結晶薄膜を成長させる事は困難である。この様に大きな格子不整合比を持つ層構造結晶が安定に存在する例は、目下のところ複合層状化合物の他に見出されていない。

ホール効果の測定は、複合層状化合物のキャリアが、ホールであること示している。母体結晶 TX_2 の伝導帯は、主としてT原子のdバンドからできている。dバンド内のホールが、多数キャリアである。MX層から移動してきた電子が、 TX_2 層の伝導帯を埋めると言う描像が確立している。母体結晶MXと TX_2 との電気伝導度の比較によって電気伝導に寄与するのは、 TX_2 層と考えられている。

この物質で特徴的なのは、構成元素の組合せを変えることにより、半導体的な電気伝導物質から金属・超伝導物質までが得られる点にある。このような幅広い物性を示す物質群は、Mo酸化物・ブロンズ [6] や酸化物高温超伝導体 [7] を除いて存在しない。また、層状化合物であることを反映して、c軸とab面内の電気抵抗の比は、 $\rho_c/\rho_{ab} \approx 10^4$ 程度で、大きな異方性を示している。複合層状化合物のab面内において格子不整合のあるa軸方向と不整合のないb軸方向があるにも関わらず、電気抵抗や光学的な測定等でa, b軸方向に対する原子間結合力の異方性を示した物理量は見出されていない。

他方、複合層状化合物で研究の盛んな分野は、磁性の研究である [4, 5]。対象となるのは、M元素が、希土類元素の場合である。希土類元素は、4f軌道に複数個の電子を持つ。軌道上の電子数の違いが、化合物の磁性を支配することになる。

複合層状化合物は、Li電池用材料（ステージ2）や潤滑剤として研究されてきた [4]。また、転移温度は低いものの、いくつかの物質で超伝導が確認されている [5, 8, 9, 10]。この一群の物質は、絶縁体・半導体（遷移金属TがVの場合）から金属更に超伝導物質に至る幅広い物性を構成元素を変えることによって得られる点で興味深い。また、複合層状化合物は、電荷移動により電気伝導をコントロール出来る点及び層状化合物であるという点で、酸化物高温超伝導体と類似した物質と見ることができる [11]。複合層状化合物とその他の物質の特徴の比較を表1.1に示し、複合層状化合物の位置付けを概観できるようにした。

表1.1 複合層状化合物の特徴と類似の性質を持つ物質の比較

複合層状化合物の特徴	対応する物質
(a)電荷移動	酸化物高温超伝導体 有機金属錯体 Moブロンズ
(b)層状物質	酸化物高温超伝導体 遷移金属ダイカルコゲナイド
(c)電子構造の低次元性	半導体超格子 遷移金属ダイカルコゲナイド 有機金属錯体 酸化物高温超伝導体
(d)キャリア密度の制御	酸化物高温超伝導体 半導体超格子
(e)物性の多様さ (組成を変えることによって 絶縁体から金属まで得られる)	Mo酸化物・ブロンズ 酸化物高温超伝導体

1. 2. 複合層状化合物研究の現状

格子不整合構造を持つ複合層状化合物として認識されたのは、 LaCrS_3 [12]が最初であろう。この物質の表記は、当時の表記法を用いた。その後この一群の物質は、あまり注目を浴びることはなかった。しかし、構造解析手段の進歩によりその不整合構造が明らかになり注目をされるようになった。1987年以降フランスのA. Meerchautら、オランダのG. A. Wiegersら、日本の小野田ら、後藤らによって複合層状化合物の合成と構造解析が、行われるようになった。

複合層状化合物 $(\text{MX})(\text{TX}_2)_m$ の構成要素である TX_2 層のみからなる母体結晶（T：遷移金属，X：S，Se）は、電荷密度波相転移や超伝導相転移を示すとともに、貴金属や有機分子とで層間化合物を作る。 TX_2 の層間化合物は、母体結晶には見られない新しい現象、例えば、挿入された金属イオンによる高速イオン伝導を示す。もう一つの構成要素MXの母体結晶は、金属の種類によって半導体（ SnS ， SnSe ， PbS ， PbSe ）となったり、金属（ RS ， RSe ；Rは、希土類元素）となったりする。複合層状化合物は、ある意味で TX_2 の層間化合物とみなされる。そこで、母体である TX_2 の性質が、複合層状化合物において反映されるか否か、あるいはどのように変更を受けるのかという問題点に興味を持たれている。

複合層状化合物は、2つの構成要素間で相互不整合構造を取っている。結晶学的になぜこの様に結晶化し、何がこの物質を安定に存在させているのかという点も注目されている。またその相互不整合構造がどのような物理量に反映されるかと言う点にも興味を持たれている。

電荷移動が、複合層状化合物の安定性に関連して注目されている。グラファイト層間化合物[13]や遷移金属ダイカルコゲナイド層間化合物[3]では、インターカレーションに伴いインターカラントからホスト（グラファイトまたは遷移金属ダイカルコゲナイド）へ電荷が移動し、その物性を大きく変化させる。 MX 層から TX_2 層への電荷移動により複合層状化合物の物性はどのようにに変化するか興味あるところである。

X線や電子線を使った複合層状化合物の構造解析とともに、電気伝導が盛んに研究されている。これまでの研究から、遷移金属TとしてTi，NbやTaを含む複合層状化合物は、金属的であり、ホール効果の測定からはホール係数が正であり複合層状化合物のキャリアは、ホールであると結論されている。キャリア密度 p はホール係数 R_H の値から関係式

$$R_H = \frac{1}{pe|e|} \quad (1. 2. 1)$$

を使って見積もられている。ここに c は、光速度、 e は素電荷 ($-4.80 \times 10^{-10} \text{esu}$) である。求めたキャリア密度から遷移金属一個当たりのキャリア数に換算した量を h_T と表す。遷移金属 T がV族に属する場合、 d バンドに1個の伝導電子がある。従って、 h_T を用いるとMX層から TX_2 層への電荷移動量は、 $1-h_T$ で与えられる。

遷移金属 T がNbまたはTaの場合の複合層状化合物(MX) TX_2 で、ホール効果の測定から電荷移動量が見積もられている。例えば、(LaS)NbS₂の場合では、平均0.9個電子が、移動したと見積もられている。MがLa以外の希土類元素の場合でも平均1個に近い電荷移動量 (0.9 ± 0.05 個) が、あると見積もられている。MがSnまたはPbでは電荷移動量は小さいか、またはない、と考えられている。しかし、大野による光電子分光による測定では、電荷移動量は小さいものの確かに電荷移動していることは確認されている [14]。

複合層状化合物の電気伝導は、リジッドバンドモデルを用いて説明される。遷移金属ダイカルコゲナイドの d_{xy} バンドが、MX層からの電子の移動により埋まる。これが、電荷移動によりキャリアであるホールが複合層状化合物で減少する所以である。

複合層状化合物に対する面間電気抵抗率 ρ_c と面内電気抵抗率 ρ_{ab} との比 ρ_c/ρ_{ab} は、 10^4 程度と報告されている。しかしながら ρ_c の測定は、2端子法で行われることが多く、測定値に対する信頼性は低い。寺嶋らは(LaS)NbS₂の面内・面間電気抵抗率を4端子法の1種であるSchnabel法を用いて測定し ρ_c/ρ_{ab} を40程度と見積もった。更に面内抵抗率のうち a 軸に沿った抵抗率 ρ_a と b 軸に沿った抵抗率 ρ_b を測定した。その結果、280Kで $\rho_a/\rho_b = 1.02$ 、4Kで $\rho_a/\rho_b = 0.98$ であった。電気抵抗率の面内の異方性は、顕著ではないが、後に示すように、偏光ラマン散乱測定においては、原子間結合力の異方性が、明確に現れる。

遷移金属ダイカルコゲナイドは、電荷密度波相転移 (2H-NbS₂を除く) とともに10K以下において超伝導相転移を示す第2種超伝導体である。有機分子を挿入した遷移金属ダイカルコゲナイドにおいても超伝導相転移は、保持される。複合層状化合物においても超伝導相転移が期待される。実際 (MX) TX_2 (M=Sn, Pb, Bi; T=Nb, Ta) と (LaS) NbS₂において超伝導相転移が確認された [5,8]。転移温度はいずれも母体の遷移金属ダイカルコゲナイドよりも低い。寺嶋らの測定において希土類元素を含む複合層状化合物でも5K以下の温度で電気抵抗の急激な減少が見出され、試料全体ではなく試料の一部で超伝導状態が実現されているものと解釈された。(SnS)NbS₂と(PbS)NbS₂における比熱の測定から超伝導ギャップパラメータ $2\Delta/k_B T_c$ は、約2.4と見積もられた [4]。この値は、BCS理論における弱結合近似における値3.5より若干小さいが、複合層状化合物の超伝導は、

BCS的な超伝導と考えられる。

Mが希土類元素の場合の複合層状化合物について磁化率の測定が行われている。殆どの場合Currie - Weiss則

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1. 2. 2)$$

に従う。ここにCは定数、Tは温度、 θ はCurrie温度である。(CeS)NbS₂では、有効磁気モーメント μ_{eff} が、求められた[15]。磁場とab面が、垂直な場合 $H_{\perp}$ と平行な場合 $H_{\parallel}$ とでそれぞれ $2.76\mu_B$ と $3.36\mu_B$ である。ここに μ_B は、Bohr磁子である。理論計算による予測では、Ce³⁺イオンだけからの寄与と考えると $2.54\mu_B$ となり、Ce²⁺からの寄与と考えると $3.58\mu_B$ となる。 μ_{eff} の値がどちらの値とも一致しないことは、CeS層からの電荷移動が完全ではなくCe³⁺イオンとCe²⁺イオンが混在するためであると解釈された。この磁化率の値を電荷移動の考えである程度定量的に解釈できる。

光反射スペクトルの測定が、寺嶋ら[16]によってステージ1の(CeS)NbS₂とステージ2の(CeS)(NbS₂)₂に対して初めて行われ、キャリアの有効質量の見積もりやab面内異方性の見積もりが行われた。面内異方性については、a軸方向の反射率スペクトルとb軸方向の反射率スペクトルの間の明確な差は見出されていない。反射率の最小値(プラズマエッジ)を与えるフォトンエネルギーは、母体結晶2H-NbS₂に比べて減少している。プラズマエッジの低エネルギーシフトは、キャリア密度の低下を意味する。寺嶋らは反射スペクトルの結果をDrude-Lorentzモデルを用いて解析し、自由キャリアのプラズマ振動数を求めた。更にプラズマ振動数 ω_p とホール測定から見積もられたキャリア密度から、ステージ1の(CeS)NbS₂とステージ2の(CeS)(NbS₂)₂におけるキャリアの有効質量を算出している。

1. 3. 本論文の目的と構成

複合層状化合物に対する従来の研究は、主として合成、X線・電子線を使ったその構造の解析、電気抵抗率の測定に限られていた。電荷移動のバンド構造に及ぼす影響や格子振動への影響、並びにa軸方向において2層間の格子定数の不整合が格子振動に及ぼす影響が明らかになっていない。

本論文の目的は、複合層状化合物の構造の安定性を電荷移動を中心に分光学的測定から理解することにある。また、複合層状化合物におけるMX層からTX₂層への電荷移動

第1章

量を見積もり、電気伝導層である TX_2 層のキャリア密度と金属元素Mの種類やステージとの関連を明らかにし、更に進んで電荷移動量をコントロールすることにある。酸化物高温超伝導体では、超伝導転移温度を最も高くするキャリア密度（酸素欠損量）が経験的に存在する。表1.1に示した共通点を鑑みて複合層状化合物においてもキャリア密度のコントロールを行うことで酸化物高温超伝導体と同様に超伝導転移温度が上昇する可能性がある。更に、電荷移動によるMXと TX_2 層との層間相互作用を反射スペクトルやラマン散乱の結果を用いて検討する。層間相互作用を研究することにより複合層状化合物の安定性や低次元物質の物性を明らかにすることを目的とする。

本論文は、以下のように構成される。複合層状化合物の特徴について概説した第1章に引き続いて、第2章では、複合層状化合物を構成する母体結晶MXと TX_2 及びその層間化合物についての性質をまとめる。第2章の目的は、複合層状化合物の物性を理解するための基礎データを提供することにある。第3章では、試料の作製方法、測定手段（ラマン散乱と赤外可視反射）、及び結果の解析方法についてまとめる。また、第4章以降の議論で用いる記号や測定手段などを本章で説明する。第4章では、複合層状化合物における原子種やステージ数によるキャリア密度の違いを赤外反射スペクトルから見積もる。その見積もりの結果を踏まえてMX層を2価の陽イオン、3価の陽イオンと硫黄の混晶化合物にすることでキャリア密度を制御できることを反射スペクトルの解析から明らかにする。第4章の目的は、（1）2価の陽イオンと3価の陽イオンによる電荷移動量の違い・ステージ数による電荷移動量の違いを明らかにし、（2）電気伝導層である TX_2 層のキャリア密度を混晶化により制御する事、である。第5章では、電荷移動による影響を格子振動の立場から眺めてみる。第6章では、 TX_2 層の電荷密度波（CDW）相転移が、抑制される理由について考察する。層状化合物では、CDW相転移を起こすことが多い。しかし、複合層状化合物ではCDW相転移は、見出されていない。複合層状化合物におけるab面内の電気抵抗率とc軸方向の電気抵抗率の比は、遷移金属ダイカルコゲナイドと同程度であり、擬2次元性は、十分成立している。また、遷移金属ダイカルコゲナイドで観測される2フォノンラマン散乱スペクトルは、CDWの出現と密接な関連を持っている。複合層状化合物において、2フォノンラマン散乱が観測される物質と観測されない物質とを比較することで電荷密度波相転移が抑制される理由を明らかにする。第7章では、本論文の結果を総括する。

参考文献

- [1] J. A. Wilson, F. J. DiSalvo and S. Mahajan, *Advan. Phys.* 24, 117(1975).
- [2] M. Marchevsky, L. A. Gurevich, P. H. Kes, and J. Aarts, *Phys. Rev. Lett.* 75, 2400(1995).
- [3] R. H. Friend and A. D. Yoffe, *Advan. in Physics*, 36, 1(1987).
- [4] G. A. Wiegers and A. Meerschaut, *MISFIT LAYER COMPOUNDS (MS)_nTS₂ (M=Sn, Pb, Bi, RARE EARTH METALS; T=Nb, Ta, Ti, V, Cr; 1.08<n<1.23): STRUCTURES AND PHYSICAL PROPERTIES*, in *Materials Science Forum*, Vol. 100 & 101, ed. A. Meerchaut, (Trans Tech; Switzerland) p. 101.
- [5] T. Terashima and N. Kojima, *J. Phys. Soc. Jpn.* 63, 658(1994).
- [6] C. Schlenker ed., *LOW-DIMENSIONAL ELECTRONIC PROPERTIES OF MOLYBDENUM BRONZES AND OXIDES*(Kluwer, Dordrecht, 1991).
- [7] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* 2nd ed., (Mcgraw-Hill, New York, 1996).
- [8] D. Reefman, J. Baak, H. B. Brom and G. A. Wiegers, *Solid State Commun.* 75, 47(1990).
- [9] Y. Oosawa, Y. Gotoh, J. Akimoto, T. Tsunoda, M. Sohma and M. Onoda, *J. J. Appl. Phys.* 31, L1096(1992).
- [10] P. Monceau, J. Chen, O. Laborde, A. Briggs, C. Auriel, R. Roesky, A. Meerschaut and J. Rouxel, *Physica B* 194-196, 2361(1994).
- [11] R. J. Cava, *Science* 247, 656(1990).
- [12] K.Kato, I. Kawade and T. Takahashi, *Acta Crystallograph. B* 33, 3437(1977).
- [13] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Advan. in Physics* 30, 139(1981).
- [14] Y. Ohno, *Solid State Commun.* 79, 1081(1991).
- [15] G. A. Wiegers, *Prog. Solid St. Chem.* 24, 1(1996).
- [16] T. Terashima, N. Kojima, H. Kitagawa, H. Okamoto and T. Mitani, *J. Phys. Soc. Jpn.* 62, 2166(1993).

2. 複合層状化合物を構成する遷移金属ダイカルコゲナイドと金属カルコゲナイドの性質

本章では、複合層状化合物の構成要素である金属カルコゲナイド及び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（層間化合物）について述べる。本章の目的は、複合層状化合物の構成要素としての TX_2 と MX についての性質をまとめ、複合層状化合物の物性を理解するための比較材料を提供することにある。

2. 1. では、遷移金属ダイカルコゲナイド及びその層間化合物の光学的な性質（赤外反射スペクトルやラマン散乱スペクトル）についてまとめる。反射スペクトルから見積もられる TX_2 のキャリア密度あるいは遷移金属元素1個当たりのキャリア数は、複合層状化合物における電荷移動量の議論に用いられる。 TX_2 のラマン散乱の結果は、複合層状化合物における結合力に対する電荷移動の影響を考察する際に用いる。更に、有機分子や金属と遷移金属ダイカルコゲナイドとの層間化合物について述べる。電荷移動や電荷移動による格子振動の影響を複合層状化合物と比較するため、赤外反射やラマン散乱の結果をここに述べる。2. 2. では、 MX 化合物について主として陽イオン M の価数に関連した物性についてまとめる。例えば M の価数は、 MX 化合物の格子定数に反映される。また複合層状化合物における M の価数は、電荷移動量と密接に関連する。複合層状化合物の MX 層の構造は母体結晶と同じく岩塩型なので、 MX における格子定数と価数の関係は、複合層状化合物中の M 原子の価数の予測に適用できる。

2. 1. 遷移金属ダイカルコゲナイド TX_2 及びその層間化合物の性質

遷移金属ダイカルコゲナイド TX_2 は、遷移金属原子 T の層をカルコゲン原子 X の層が上下から挟んだ単位構造を積み重ねた層状構造をとる [1, 2]。単位構造間の結合は、弱いvan der Waals力による。 TX_2 は、いくつかの結晶多形を持つ。代表的なのは、 T 原子に隣接する X 原子が、三角柱状に配置する1T型（図2.1(a)）と上下互いに60度ねじれた三角形を底面とする八面体状の配置をとる2H型（図2.1(b)）である。複合層状化合物中では、ほぼ2H型の構造を保持する場合（ NbX_2 , TaS_2 ）と1T型をほぼ保持している場合（ TiS_2 ）がある。層間（van der Waalsギャップとも言う）には、アルカリ金属や3d遷移金属など [3, 4, 5] 及び種々のルイス塩基 [6, 7] が、挿入され、層間化合物を形成する [8]。

2. 1. 1. 遷移金属ダイカルコゲナイド TX_2 の性質

遷移金属ダイカルコゲナイド TX_2 における積層方向の結合は弱い。積層方向の結合

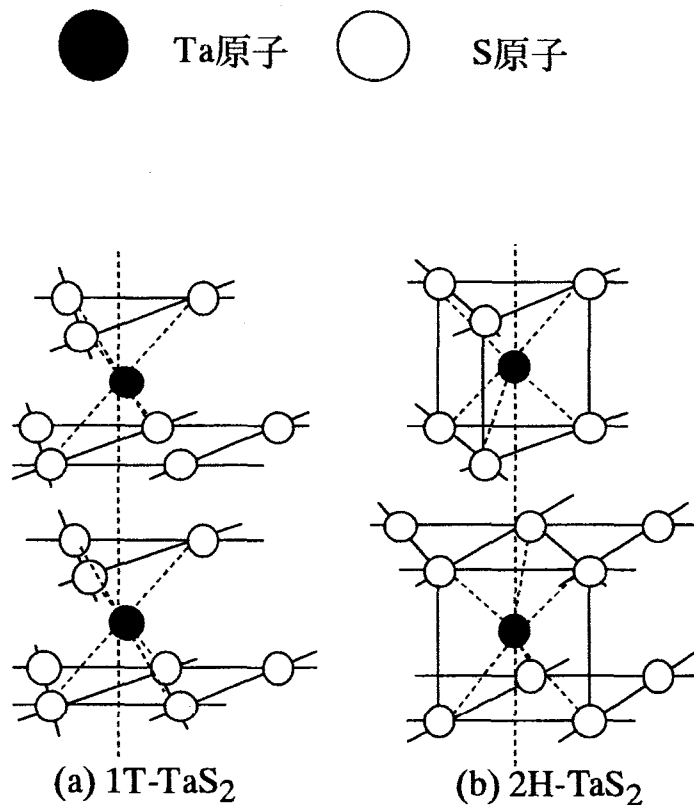


図2.1 遷移金属ダイカルコゲナイドの代表的な構造
(a) 1T構造, (b) 2H構造. ここでは, TaS_2 を例とした.

の弱さを反映して、積層方向(c軸)とそれに垂直な面(ab面)での電気伝導度 σ_c, σ_{ab} (あるいは電気抵抗率) は、数十倍程度異なる ($\sigma_{ab}/\sigma_c > 10$) [9]. この異方的な電気伝導は、 TX_2 の電子構造が2次元的と見なせることを意味する. 実際、低次元電子系に特有な電荷密度波(CDW)相転移が、1T-TiSe₂, 2H-NbSe₂, 1Tと2H-TaS₂および1Tと2H-TaSe₂で見出されている [10, 11].

本論文で取り扱う複合層状化合物は、TiS₂, NbS₂, NbSe₂ならびにTaS₂層を含む化合物である. 従って、この4種類の遷移金属ダイカルコゲナイドを中心に反射スペクトルとラマン散乱の結果について述べる.

1T-TiS₂は、図2.1(a)に示した構造を持つ. 1T-TiS₂は、バンドギャップ約0.3 eVの間接

遷移型半導体である [12] .

NbとTaは共に周期律表のVA族に属し、それぞれ4d軌道 ($(4d)^3$) と5d軌道 ($(5d)^4$) に価電子を持つため、 NbX_2 と TaX_2 ($X=S, Se$) は、互いに類似した電子バンド構造を持つ [13] . NbまたはTaのd軌道が、伝導帯を形成する. 複合層状化合物の電気伝導は、T原子のdバンドの電子によって起こっており、母体結晶である遷移金属ダイカルコゲナイドの電気伝導帯と同じである.

一般に、 TaX_2 は、1Tポリタイプに結晶化する. 通常の結晶成長法では直接2H- TaS_2 と2H- $TaSe_2$ に結晶化しない. 2H型は、1T- TaS_2 と1T- $TaSe_2$ を作製してから熱処理を行い固相におけるポリタイプ間転移によって得られる. NbX_2 は、2Hポリタイプのみが得られる. 2H型の1電子エネルギーは、1T型の1電子エネルギーよりも低く、エネルギー的には、2Hポリタイプのほうに、結晶化しやすい [14] . 1Tポリタイプと2Hポリタイプは、電気的な特性において大いに異なる. 上記の4種類の中で1T- TiS_2 と2H- NbS_2 以外はCDW転移が、観測されている.

超伝導特性としてそれぞれ、2H- NbS_2 ($T_c=6.0K$ 以下同様), 2H- $NbSe_2$ (7.2K), 2H- TaS_2 (0.8K), 2H- $TaSe_2$ (0.15K) は、0内に示した転移温度以下で超伝導状態に転移する [8].

(a) 反射スペクトル

2H- NbS_2 , - $NbSe_2$, - TaS_2 および - $TaSe_2$ の反射スペクトルは、Parkinらによって測定されている. この4つの遷移金属ダイカルコゲナイドの反射スペクトルは、バンド構造の類似性を反映して似たプロファイルを示している [3, 15] . 2H- $NbSe_2$ は比較的大きな面積の結晶が得られるため、定量的な反射スペクトルの解析が可能である.

反射率の最小になる (プラズマエッジ) エネルギーは、2H- $NbSe_2$ では約1eV, 2H- NbS_2 で1.1eV, 2H- TaS_2 で1.3eV程度である. Drude-Lorentzモデル (第3章で述べる) を使った定量的な解析により2H- $NbSe_2$ のプラズマ振動数は、3.9eVと見積もられた [3] . この値とホール測定から求められているキャリア密度からキャリアの有効質量 m^* は、 $1.4m_e$ と算出された. ここに、 m_e は、電子の静止質量である. バンド構造がお互いに似ているから伝導帯の底付近の曲率 $\partial^2 E / \partial k^2 \propto (m^*)^{-1}$ も2H- NbS_2 , 2H- TaS_2 において大きくずれていないであろう. 従って、この有効質量の値($1.4m_e$)は、2H- NbS_2 と- TaS_2 においてもある程度成り立つと考えられる. この有効質量の値は、本研究でもキャリア密度の見積もりを使用する.

Julienらは温度を変えて1T- TiS_2 の赤外反射スペクトルを測定した [16] . 室温におけ

る反射スペクトルをDrudeモデルを用いて解析した結果、プラズマ振動数 ω_p は、 1200cm^{-1} ($=0.15\text{eV}$)と見積もられた。この値は、ホール効果の測定で求めたキャリア密度から算出したプラズマ振動数と矛盾しない。Julienらと独立にSudharsananらも1T-TiS₂の反射スペクトルを測定している [17]。Sudharsananらは、 $\omega_p=8410\text{cm}^{-1}(=1.0\text{ eV})$ と異なる結果を与えている。Sudharsananらは、この結果を約1.5%余分のTi原子がTiS₂に含まれているためと考えている。

反射率スペクトルの測定から提案されたバンドモデルについては、第4章以下に複合層状化合物における電荷移動のところで説明する。

(b) ラマン散乱スペクトル

まず2Hポリタイプについて述べる。2Hポリタイプの空間群は、 D_{6h}^4 であるから、因子群解析の結果、 Γ 点でのフォノンは、

$$\Gamma = A_{1g} + 2B_{2g} + E_{1g} + 2E_{2g} + 2A_{2u} + B_{1u} + 2E_{1u} + E_{2u} \quad (2. 1. 1)$$

のように分類される。このうち、c面を用いた後方散乱配置でラマン活性な振動は、 A_{1g} 、 E_{1g} と E_{2g} の対称性を持つ。転移温度よりも高温におけるラマンバンドのピーク振動数の結果を表2.1にまとめておく。2H-NbS₂では、 309cm^{-1} と 379cm^{-1} とにそれぞれ E_{2g}^1 と A_{1g} フォノンモードが観測される [7]。McMullanらは、約 31cm^{-1} に E_{2g}^2 モードを見出している [18]。また、 260cm^{-1} を中心にしてブロードな2フォノンラマンバンドがある。2H-NbSe₂では、 29.6 、 230.9 及び 238.8cm^{-1} にそれぞれ E_{2g}^2 、 A_{1g} 及び E_{2g}^1 のフォノンモードが見出されている [19]。2フォノンラマンバンドは、約 180cm^{-1} (全半値幅FWHM 約 50cm^{-1})を中心に見出される。この2次フォノンバンドの強度は、1フォノンバンドの強度の半分程度であり、他の遷移金属ダイカルコゲナイドに比べて強い。2H-TaS₂では、 27 、 286 及び 400cm^{-1} にそれぞれ E_{2g}^2 、 E_{2g}^1 および A_{1g} のフォノンが見出される [20]。195 cm^{-1} を中心に幅の広い2次フォノンバンドが観測される。

強い2次フォノンバンドの存在は、文献 [21, 22] で指摘されているように、遷移金属ダイカルコゲナイドにおけるCDW転移と関係がある。2次フォノンバンドの強度が、Kohn異常モードのソフト化を引き起こすのと同じ感受率 $\chi(q, \omega)$ に関係しているからである。ここにKohn異常とは電子-格子相互作用 (結合定数を g とする) により波数 $2k_F$ の

フォノンの振動数 ω_q^* が減少することで、電子-格子相互作用を無視した($g=0$)ときの振動数 ω_q と感受率を使って

$$\omega_q^* = \omega_q - 2g^2 \omega_q \chi(q, \omega_q) \quad (2.1.2)$$

と表せる。複合層状化合物における2次フォノンバンドと電荷移動量との関連および複合層状化合物における電荷密度波相転移の抑制については、それぞれ第5章と第6章で議論する。

1T構造(空間群 D_{3d})の化合物の因子群解析の結果、 Γ 点($k=0$)でのフォノンは、既約表現に従って次のように分類される：

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u \quad (2.1.3)$$

後方散乱配置のラマン散乱では A_{1g} と E_g の対称性のフォノンが観測可能となる。実際、1T-TiS₂のラマンスペクトルで、 A_{1g} モードが、335cm⁻¹に、 E_{1g} モードが、235cm⁻¹に観測された[11]。このバンドのピーク振動数の値は、他の3つの化合物の結果とともに表2.1にまとめる。

表2.1 1T-と2H-TX₂ (T=Ti, Nb, Ta; X=S, Se) における
ラマン活性な光学フォノンのピーク振動数(単位：cm⁻¹)

結晶	振動の様式			
	A_{1g}	E_{2g}^1 (E_g)	E_{2g}^2	two-phonon
1T-TiS ₂ [11, 23]	335	235		
2H-NbS ₂ [7, 18]	379	309	31	~260
2H-NbSe ₂ [19]	230.9	238.8	29.6	~180
2H-TaS ₂ [20]	400	286	27	~195
2H-TaSe ₂ [24]	237	210	23	~140

2. 1. 2. 遷移金属ダイカルコゲナイドの層間化合物の性質

遷移金属ダイカルコゲナイドは、その層間にルイス塩基などの有機物質または鉄・銀・銅及びアルカリ金属などが挿入されて、層間化合物を形成する。有機分子の層間化合物では、層間の距離がインターカレーションにより広がる。一方、アルカリ金属または遷移金属を挿入された場合には金属イオンから TX_2 へT原子1個当たり平均1個の電子がホスト側に移動する。

V族に属する遷移金属の場合、1T型構造の層間化合物では、一般にCDW相転移が、観測されている。しかしながら、超伝導転移は観測できなくなり、低温での電気伝導度は小さくなる。一方、2H型の層間化合物では、CDW相転移が消失しているかわりに超伝導相転移が確認されている。2H遷移金属ダイカルコゲナイドの層間化合物においてCDW相転移が抑制されているという結果は、以下のように説明されている。電荷移動によって母体結晶の d_{z^2} バンドに電子が注入されて、フェルミ準位が、電子状態密度 $D(E)$ の大きいところから小さいところに移動する。それゆえフェルミ面のネスティングできる領域が、減少もしくは消失すると考えられる。この効果により2H型層間化合物のCDW相転移は、抑制される [8]。

ここで層間化合物を取り上げる理由は、本論文の主題である複合層状化合物を層間化合物と見なすことができ、インターカラントからの母体への電荷移動が起きる、異なるステージの化合物がある、電荷密度波相転移が抑制される等という共通点が見いだせるからである。

2. 1. 2. 1. 有機物の層間化合物の性質

有機物の遷移金属ダイカルコゲナイドへのインターカレーションは、ピリジン、アニリンなど（液体でも気体状態でもよい）を母体結晶と共にガラスアンプルに封入し200℃程度に熱して数日間放置することにより得られる [8]。有機分子は、ホストのVan der Waals ギャップ内に挿入される。インターカラントの分子量が小さい場合、一般にその分子の側鎖は、層に平行になるが、分子量の増加と共に側鎖は、層にたいして平行でなくなり最終的に、ほぼ垂直になる。例えば、1T-TaS₂では、nオクタデシルアミン (n-octadecylamine) が完全に挿入された場合、層間距離が約 5.7 Å にも及ぶ。

(a) 光吸収スペクトル

電子構造のインターカレーションによる変化は、光吸収・電気伝導などの方法で調べられている。ここでは、光吸収スペクトルについてまとめる。通常インターカレーションに使われる有機分子は、窒素を含んでいる。窒素は、その軌道に不対電子をもつ。そのため有機分子は比較的容易にイオン化され、有機分子内の不対電子は、ホストのT原子のdバンドに移動して電子バンドを満たす。インターカレーションによる電子の移動で、ホスト（遷移金属ダイカルコゲナイド）の電子バンド構造は、変化しない。インターカレートする前に伝導帯である遷移金属原子のdバンドは半分電子で占有されているので、電荷移動により占有されていない部分が減少しキャリア（ホール）密度が減少する。2H-NbSe₂に対する光吸収率とシクロプロピルアミンをインターカレートした場合の光吸収率を比べると（図2.2）[25]，光吸収率が最小となるエネルギーが、0.2から0.3eV程度減少することでキャリア密度の減少が確認されている。光吸収スペクトルの解析から求めら

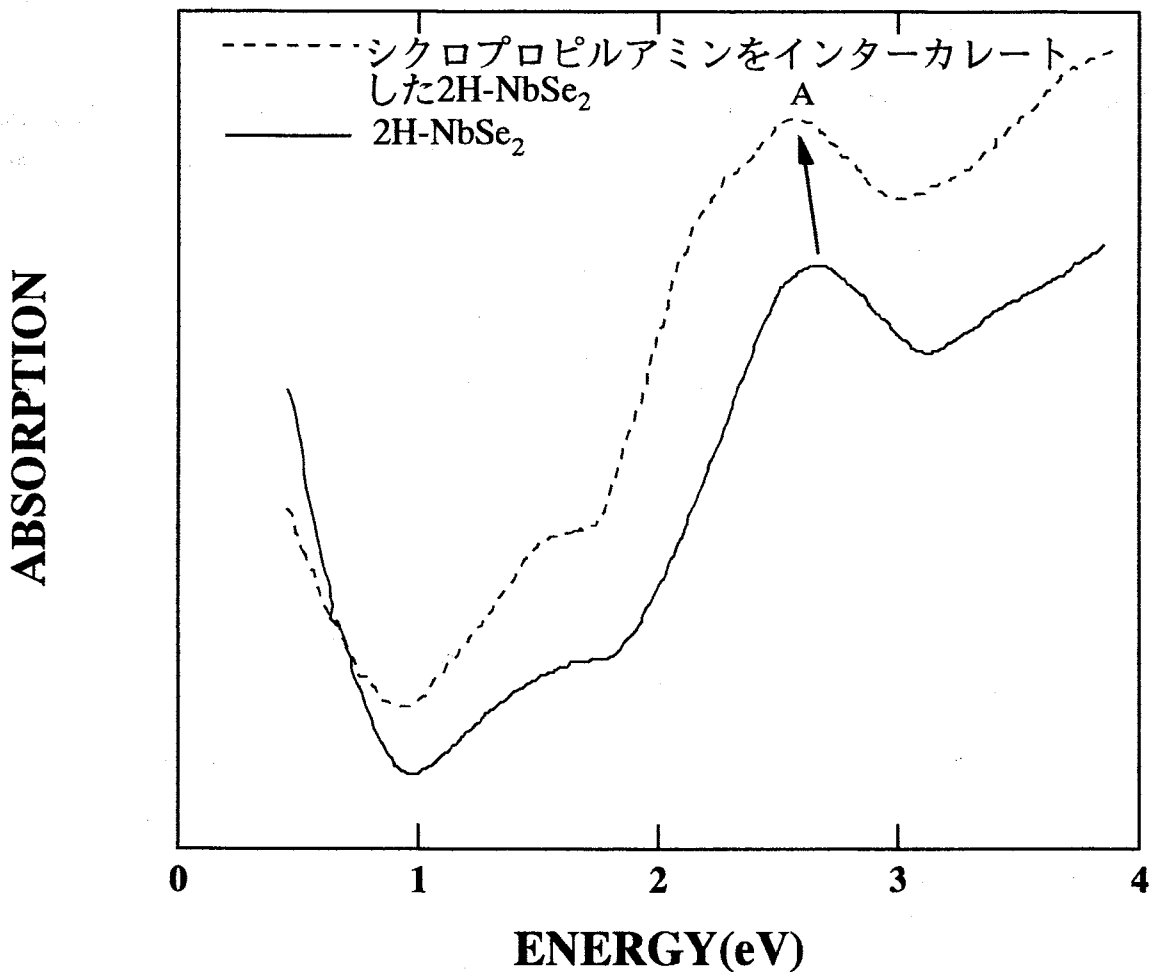


図2.2 2H-NbSe₂とシクロプロピルアミンをインターカレートした2H-NbSe₂の光吸収スペクトル [25] .

れたNbの伝導帯への電荷移動量は、Nb原子1個当たり平均0.2から0.5個程度である。電荷移動による自由キャリアの減少は、超伝導特性にも影響を与える。電荷移動により超伝導転移温度は低下する。

図2.2のピークAは、 d_{z^2} から高エネルギー側のバンドへのバンド間遷移に対応する。このピークの低エネルギー側への移動は、インターカレーションにより d_{z^2} バンドのホール数の減少（電子数の増加）を意味し、電荷移動の存在を裏付けている。

(b) ラマン散乱

有機分子をインターカレートした遷移金属ダイカルコゲナイドのラマンスペクトルは、Tsangら、中島ら、及び萩行らによって測定された[6, 7, 27]。層間相互作用やインターカレーションの格子振動に及ぼす影響が調べられた。これらの研究に共通するのは、室温において層間化合物の TX_2 層の層内振動Eモードの振動数が、母体結晶の対応するモードよりも高エネルギーシフトするのに対して、Aモードの振動数は、大きなシフトを示さないことである。 TX_2 と有機分子との間の結合により分極したX原子間による層間相互作用が強められ、その結果生じるイオン結合と歪んだ双極子モーメントが、Eモードの振動数を上げるためと考えられる[7]。

2. 1. 2. 2. アルカリ金属, 3d遷移金属の層間化合物の性質

層間化合物を作製する方法は、例えば、アルカリ金属塩を含む無水溶媒にホストを電極（マイナス側）として溶媒に浸けて電流を流すことで作製できる。得られた層間化合物の電子構造の変化は、光反射や電気抵抗の測定で調べられている[3]。

たとえば、アルカリ金属を挿入した場合について述べる。アルカリ金属の最外殻s軌道の電子は、容易にホスト側のdバンドに移動する。よって、ホストの $2H-NbSe_2$ は金属で超伝導体となるが、 K_xNbSe_2 では、超伝導性は消失する。 $x=1$ の場合、すなわち、 $KNbSe_2$ では、半導体となる。

(a) 反射スペクトル

3d遷移金属をインターカレートした遷移金属ダイカルコゲナイド(NbS_2 , $NbSe_2$, TaS_2)の反射率の測定は、Parkinらによって行われた。彼らは、Drude-Lorentzモデルを用いて反射スペクトルを定量的に解析した。その結果、確かに3d遷移金属から電子が、ホスト TX_2 のT原子のdバンドに移動し4または5dバンドを埋めて自由キャリアを減少させていることを確かめた。VとCrのインターカレーションによるキャリア密度の減少は、MnやFeの

インターカレーションの場合に比べて大きく、 V^{3+} 、 Cr^{3+} や Mn^{2+} 、 Fe^{2+} の価数の違いに対応している。また、反射率の最小値近傍の解析からキャリアの有効質量がインターカレーションされない場合の有効質量より小さいことが分かった。このことから3d遷移金属の層間化合物には、単純なリジッドバンドモデルを適用できないと考えられる。ここに、リジッドバンドモデルとは、ホストである TX_2 の電子帯構造は、インターカレーションによって変化しない、という仮定に基づく考え方である。このモデルでは、金属から移動してきた電子が伝導帯を埋めるだけである。

(b) ラマン散乱

Ag_xTiS_2 と $Fe_{1/4}TSe_2$ ($T=Nb, Ta$)についてのラマン散乱が行われている [5, 27]。

Ag_xTiS_2 では、群論で予言されている A_g と E_g モード以外の新しいラマンバンドが、室温以下で観測されている。これらのバンドは、銀のインターカレーションによる超格子構造形成によってBrillouinゾーンが折り返されて生じた折り返しモードと考えられている [28]。銀からの電荷移動による A_g と E_g モードの振動数シフトは、報告されていない。

同様に $Fe_{1/4}TSe_2$ ($T=Nb, Ta$)におけるラマンスペクトルもインターカレーションにより母体結晶 $2H-NbSe_2$ のラマンバンド以外に新しくバンドが見出されている。これらの新しいバンドもBrillouinゾーンの折り返しによるものと解釈されている [5]。

$Fe_{1/4}TSe_2$ ($T=Nb, Ta$)のEモードの振動数は、対応する母体の E_{2g}^1 モードの振動数に比べて高エネルギーシフトする。Aモードの振動数は、対応する母体の A_{1g} モードの振動数とほぼ同じである。PereiraとLiangは、この理由を電荷移動に帰着させて解釈している。

2. 2. 金属カルコゲナイドMXの性質

複合層状化合物を構成する金属カルコゲナイドMXには、 SnX 、 PbX ($X=S, Se, Te$)や希土類カルコゲナイドRX ($R=$ 希土類元素, $X=S, Se, Te$)が知られている。複合層状化合物中では、金属カルコゲナイド層MXは、歪んだ岩塩型構造の(00 l)面に平行に2原子層切り出した形で、遷移金属ダイカルコゲナイド層 TX_2 の間に挿入されている。複合層状化合物ではMXから TX_2 へ電荷移動する。電荷移動の際には、金属Mの価数が、重要である。Mが希土類元素Rの場合には、価数とRXの格子定数に1対1の対応がある。ここでは、Mの価数と格子定数について述べる。

PbS 、 $PbSe$ は、岩塩型構造の半導体で、バンドギャップ E_g が狭く、狭いバンド

ギャップ半導体 (narrow band gap semiconductor) と呼ばれている。SnS, SnSeは、歪んだ岩塩型の斜方晶系の結晶で2次元と3次元と中間の層状の化合物(半導体)である[29]。ただし, SnSeの薄膜は, 岩塩型となる。PbX (X=S, Se, Te) では, 一分子あたりPbの最外殻に4電子, Xの最外殻に6電子存在する。PbXは, 閉殻配置の X^{2-} イオンと完全に満たされたs殻を持つ Pb^{2+} イオンから出来ている[30]。Pb, Snは, 化合物中で(MXの形では) 2価の正イオン Sn^{2+} , Pb^{2+} となっている。PbSとPbSeの格子定数は, それぞれ5.97と6.14Åである[31]。

RXの結晶構造は, 岩塩型構造を示すが, R元素の4f軌道の電子数により金属または半導体のどちらにもなりうる。RXは, 価電子揺動や金属-半導体転移(代表例は, SmS)の現象を中心に研究されている。例えば, SmX (X=S, Se, Te)では, Smの4f電子の遷移(全角運動量 $J=0$ から $J=1$)のラマン散乱を用いたスピン-軌道相互作用などの研究も盛んである[32]。

RX内のR元素が, R^{2+} の場合半導体であり, R^{3+} または混合状態(R^{2+} と R^{3+} が結晶中に混在している状態)の場合金属である。例えば, R^{3+} イオンは, それぞれ1個から13個までの4f軌道の電子を有する:

$Ce^{3+}:(4f)^1$, $Pr^{3+}:(4f)^2$, $Nd^{3+}:(4f)^3$, $Pm^{3+}:(4f)^4$, $Sm^{3+}:(4f)^5$, $Eu^{3+}:(4f)^6$, $Gd^{3+}:(4f)^7$, $Tb^{3+}:(4f)^8$, $Dy^{3+}:(4f)^9$, $Ho^{3+}:(4f)^{10}$, $Er^{3+}:(4f)^{11}$, $Tm^{3+}:(4f)^{12}$, $Yb^{3+}:(4f)^{13}$.

Rの価数については, 格子定数が一つの指標となる。図2.3にXがSまたはSeの時の格子定数の変化を横軸にR原子, 縦軸に格子定数をとって示す[33]。Rの原子量の増加に伴って格子定数が減少するのはランタノイド収縮による。図2.3で, RがSm, Eu, 及びYbの時, 格子定数が, 著しく長くなっている。他のRXにおいては R^{3+} であるのに対し, これら SmX , EuX , YbX においては, Sm, Eu, Ybは常圧下で全て2価イオンとして存在し, これらの化合物は半導体となる。特に, EuSでは強磁性, EuSeでは3種類の反強磁性, EuTeでは反強磁性を示す[34]。この様に, RXの磁氣的性質・光学的性質は, R元素の4f電子に支配される[32]。従って, R元素の価数を知るとは, RXの物理的な性質を研究する上で重要である。Rの価数を知るための手法として, R^{3+} の電子ラマン散乱を利用できる[35]。 R^{3+} の4f電子準位が詳細に求められていて, この電子状態への励起エネルギーをラマン散乱で調べることが出来る。

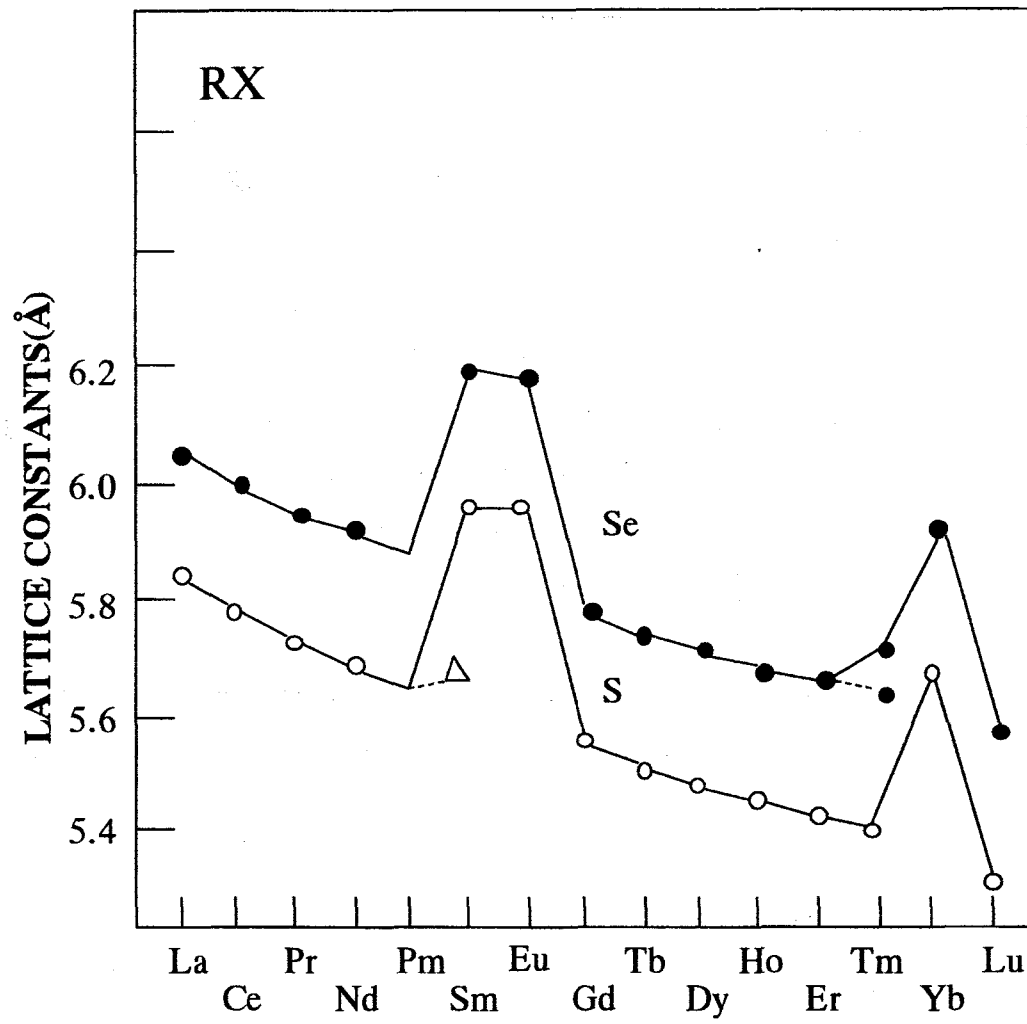


図2.3 RX(R=希土類元素；X=S, Se)の格子定数 [33] .

参考文献

- [1] J. A. Wilson and A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* 18, 193(1969).
- [2] 松永義夫, 物性化学, (裳華房, 東京, 1981) .
- [3] S. S. P. Parkin and A. R. Beal, *Phil. Mag. B* 42, 627(1980).
- [4] W. G. McMullan and J. C. Irwin, *Can. J. Phys.* 62, 789(1984).
- [5] C. M. Pereira and W. Y. Liang, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18, 6075(1985).
- [6] M. Hangyo, S. Nakashima and A. Mitsuishi, *Ferroelectrics* 52, 159(1983).
- [7] S. Nakashima, Y. Tokuda, A. Mitsuishi, R. Aoki and Y. Hamaue, *Solid State Commun.* 42, 601(1982).
- [8] R. H. Friend and A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* 36, 1(1987).
- [9] F. J. Di Salvo, Jr and T. M. Rice, *Physics Today* April 1979, p32.
- [10] J. A. Wilson, F. J. Di Salvo and S. Mahajan, *Adv. Phys.* 24, 117(1975).
- [11] S. Sugai, *phys. stat. sol. (b)* 129, 13(1985).
- [12] C. H. Chen, W. Fabian, F. C. Brown, K. C. Woo, B. Davies , B. Delong and A. H. Thompson, *Phys. Rev. B* 21, 615(1980).
- [13] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* 8, 3719(1973).
- [14] J. E. Inglesfield, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 13, 17(1980).
- [15] A. R. Beal H. P. Hughes and W. Y. Liang, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 8, 4236(1975).
- [16] C. Julien, J. Ruvalds, A. Virosztek, and O. Gorochoy, *Solid State Commun.* 79, 875(1991).
- [17] R. Sudharsanan, K. K. Bardhan, B. P. Clayman and J. C. Irwin, *Solid State Commun.* 62, 563(1987).
- [18] W. G. McMullan and J. C. Irwin, *Solid State Commun.* 45, 557(1983).
- [19] C. S. Wang and J. M. Chen, *Solid State Commun.* 14, 1145(1974).
- [20] S. Sugai, K. Murase, S. Uchida and S. Tanaka, *Solid State Commun.* 40, 399(1981).
- [21] P. F. Maldague and J. C. Tsang, *Proc. Int. Conf. On Lattice Dynamics*, ed. M. Balkanski, (Flammarion, Paris 1978), p602.
- [22] M. V. Klein, *Phys. Rev. B* 24, 4208(1981).
- [23] M. Hangyo, S. Nakashima, Y. Hamada, T. Nisio and Y. Ohno, *Phys. Rev. B* 48, 11291 (1993).
- [24] S. Sugai and K. Murase, *Phys. Rev. B* 25, 2418(1982).
- [25] A. R. Beal and W. Y. Liang, *Phil. Mag.* 27, 1397(1973).
- [26] J. Tsang and M. W. Shafer, *Solid State Commun.* 25, 999(1978).
- [27] R. Leonelli, M. Plischke, and J. C. Irwin, *Phys. Rev. Lett.* 45, 1291(1980).

- [28] S. Jiménez Sandoval, X. K. Chen, and J. C. Irwin, Phys. Rev. B 45, 14347(1992).
- [29] H. R. Chandrasekhar, R. G. Humphreys, U. Zwick and M. Cardona, Phys. Rev. B 4, 2177(1977).
- [30] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids. The Physics of the Chemical Bond*, (W. H. Freeman and Company, San Francisco 1979).
- [31] T. S. Moss, *Optical properties of semi-conductors*, (Butterworth Scientific publications, London, 1959).
- [32] G. Güntherrot and R. Merlin, In *Light Scattering in Solids IV*, ed. By M. Cardona and G. Güntherrot (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1984) p243.
- [33] P. Wachter, Intermediate Valence and Heavy Fermions: eds. K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G. H. Lander, G. R. Choppin, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths vol. 19, (North Holland, Amsterdam, 1993).
- [34] Y. Ousaka, O. Sakai and M. Tachiki, J. Phys. Soc. Jpn. 48, 1269(1980).
- [35] I. Mörke, E. Kaldis and P. Wachter, Phys. Rev. B 33, 3392(1986).

3. 複合層状化合物の赤外・可視・紫外反射分光とラマン散乱分光

本章では、試料の作製方法とその評価そして実験とその解析について述べる。本章の目的は、第4章以降に述べる測定した試料や測定方法・解析方法を説明することにある。3. 1では、試料の作製方法について述べ、続く3. 2では、作製した試料の評価手段について述べる。3. 3では本研究で用いた実験装置と測定原理について述べる。3. 4では結果の解析に用いた手法について記述する。

3. 1. 試料作製方法

表3.1に本研究に使用した試料の一覧を示す。ここに挙げた試料は同一の方法で作製した。電気炉は、自作したものでアルミナの燃焼管（外径60mm内径50mm）に直径1mmのカンタル線を巻き付けさらに外径約50mmの燃焼管を内側に通した。温度制御は、プログラマブル温度コントローラーを使って半導体スイッチング素子のオンオフによって行った。

表3.1 測定に使用した試料

$(RS)NbS_2$	$R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Yb$
$(RS)(NbS_2)_2$	$R=La, Ce$
$(Sn_xLa_{1-x}S)NbS_2^*$	$x=0, 0.3, 0.5, 1$
$(Pb_xLa_{1-x}S)NbS_2^*$	$x=0, 0.4, 0.5, 1$
$(MS)(NbS_2)_m$	$M=Sn, Pb; m=1, 2$
$(RS)TaS_2$	$R=La, Ce, Sm, Eu, Gd$
$(MSe)NbSe_2^*$	$M=Pb, La, Ce$

*印を付けた試料は、自作した試料である。

実験に用いた複合層状化合物の試料は、化学気相輸送(Chemical Vapor Transport)法を

用いて作製した。概略を以下に示す。容積約40mlの石英アンブル（外径18mm，肉厚1.9mm，長さ約180mm）の中に，原料（純度99.99%以上）の元素をモル比で金属M:遷移金属T:カルコゲンX=1:1:3（ステージ1），1:4:8（ステージ2）となるように秤量して，輸送剤のヨウ素（5mg/cc）とともに真空中で封じきった。封じ切りの際の真空度は，約 5×10^{-5} torr程度である。この石英アンブルを温度コントロールした電気炉に約1カ月おいておいた。電気炉の設定温度は，金属元素Mの種類によって異なる。MがSn, Pb, Biの場合，温度勾配が，850-750°C（高温側-低温側）となるように設定した。Mが希土類元素の場合，温度勾配が，1200-900°Cとなるように設定した。ただし実際に結晶を成長させる場合，室温から上に述べた温度になるまでプログラマブル温度コントローラーで調節しながら加温した。すなわち，硫黄（融点95.5°C，沸点119°C），セレン（融点220.2°C，沸点685°C）その他の元素の融点と沸点を通過するときには温度上昇率（温度/時間）を抑えて急激な反応を起こさせないようにした。図3.1に，例として(SnS)NbS₂の写真を載せた。数mm角厚さ数十μmの層状の結晶が，多くの場合電気炉の原材料に近い側に成長する。

複合層状化合物の外観は，金属光沢を示している。更に，表面に複数の線が，平行に走っている。この線は，結晶のb軸と一致する。図3.2に，倍率20倍の顕微鏡写真を示す。また，層状化合物であることを反映して容易に，粘着テープなどで表面を剥がすことが出来る。

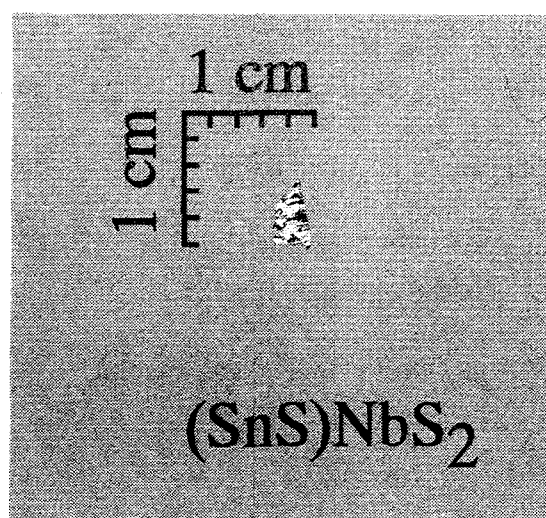


図3.1 複合層状化合物(SnS)NbS₂の外観

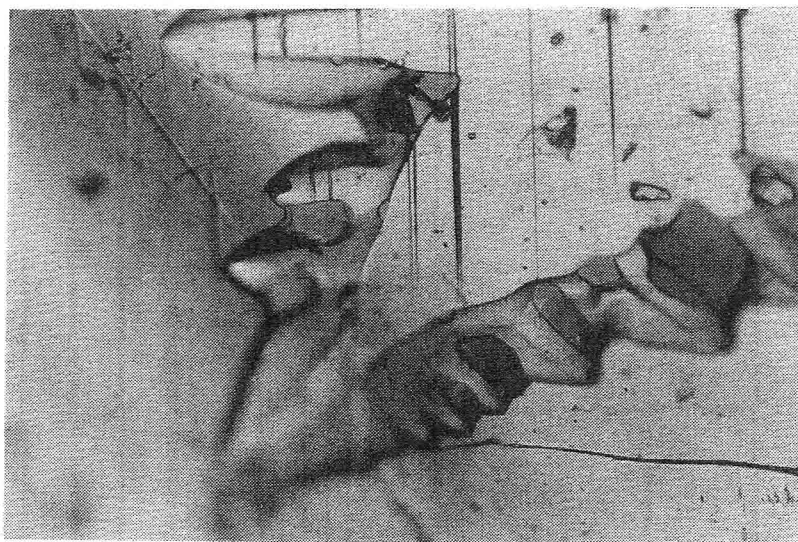


図3.2 複合層状化合物(PbSe)NbSe₂の顕微鏡写真像（20倍）

3. 2. 試料の評価

試料の評価は、X線回折（理学電機RU200 PL）と電子線プローブマイクロアナリシス（EPMA；日本電子JXA-8600）を使って行った。図3.3 (a), (b)に、それぞれ混晶($M_x\text{La}_{1-x}\text{S}$)NbS₂ (M=Sn, Pb)と(MSe)NbSe₂ (M=Pb, La, Ce)のX線回折(001)パターンを示す。図3.3を見ると、どの試料も(001)の反射が明確に観測されステージ1の複合層状化合物が成長していることが確認できる。

EPMAの結果から、原料として用いた3種類の元素のみから成る化合物が生成されていることを確認した。定量分析の標準物質としてそれぞれ表3.2に示した物質を使用した。

検出する2次X線は、それぞれLa(Ce), Pb, Sn, Nbに対しては、 L_{α} 線を用い、S(Se)に対

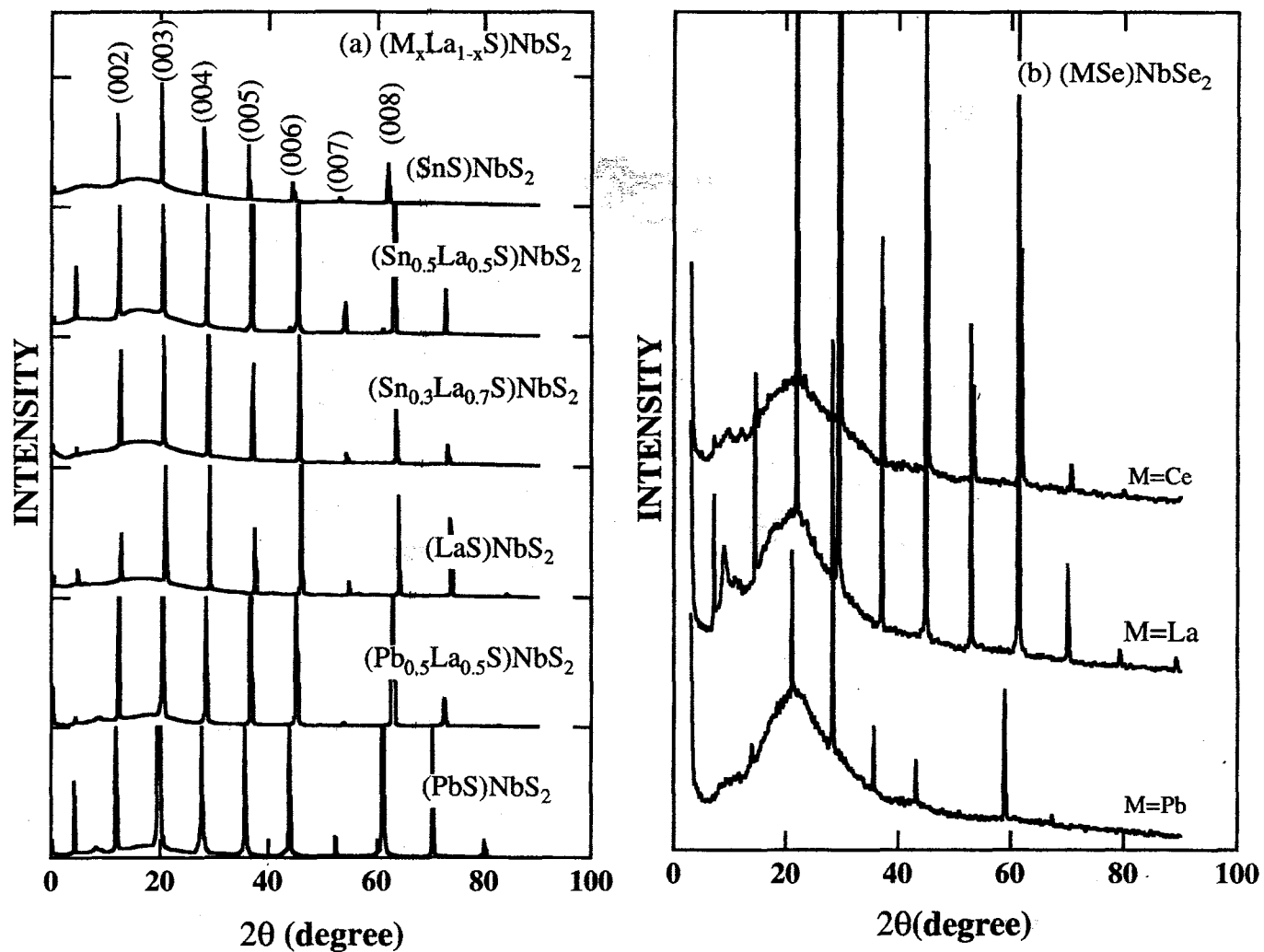


図3.3 複合層状化合物のX線回折パターン
: (a) 混晶 $(M_xLa_{1-x}S)NbS_2$, (b) $(MSe)NbSe_2$.

表3.2 検出対象物質と標準物質

検出対象元素	標準物質
La(Ce)	La(Ce)B6
Pb, S	PbS
Sn, Se	SnSe
Nb	Nb

表3.3 電子線プローブマイクロアナリシス (EPMA) による組成分析結果
(($\text{Sn}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$) NbS_2 , ($\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$) NbS_2 , (PbSe) NbSe_2 , (LaSe) NbSe_2)

$(\text{Sn}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$	組成比 La: Sn: Nb: S	仕込み組成比 La: Sn: Nb: S
x=0	1.09: 0: 1: 3.24	1.14: 0: 1: 3.14
x=0.3	0.68: 0.29: 1: 3.07	0.80: 0.35: 1: 3.15
x=0.5	0.49: 0.41: 1: 2.89	0.59: 0.57: 1: 3.16
x=1	0: 1.06: 1: 3.05	0: 1.17: 1: 3.17
$(\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$	組成比 La: Pb: Nb: S	仕込み組成比 La: Pb: Nb: S
x=0	1.09: 0: 1: 3.24	1.14: 0: 1: 3.14
x=0.4	0.82: 0.60: 1: 3.35	0.46: 0.68: 1: 3.14
x=0.5	0.66: 0.57: 1: 3.25	0.57: 0.57: 1: 3.14
x=1	0: 0.97: 1: 2.63	0: 1.14: 1: 3.14
$(\text{PbSe})\text{NbSe}_2$	組成比 Pb: Nb: Se	仕込み組成比 Pb: Nb: Se
	1.19: 1: 3.02	1.14: 1: 3.16
$(\text{LaSe})\text{NbSe}_2$	組成比 La: Nb: Se	仕込み組成比 La: Nb: Se
	1.01: 1: 3.64	1.2: 1: 3.2

表3.4 作製した試料のX線回折から求めた積層方向の面間距離.

試料	面間距離 (Å)	文献値 (Å)
(SnS) NbS_2	11.78	11.761
($\text{Sn}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$) NbS_2	11.65	
($\text{Sn}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{S}$) NbS_2	11.55	
(LaS) NbS_2	11.50	11.52
($\text{Pb}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$) NbS_2	11.65	
(PbS) NbS_2	11.95	11.90
(PbSe) NbSe_2	12.53	12.470
(LaSe) NbSe_2	12.09	
(CeSe) NbSe_2	11.99	

しては、 K_α 線を用いた。表3.3に我々が作製した試料に対するEPMAで求めた組成比の結果を示す。仕込み値とEPMAの結果に若干の不一致が見られる。一般に、アンプル内の全ての原料が、反応して結晶化されることはない。そのため条件によって仕込み値と若干ずれることがある。このずれを解消するため経験的にいずれかの原料を多めに秤量したり等工夫の必要な場合があった。

X線回折結果から算出したc軸方向の格子定数すなわち面間の距離（3個の同一バッチ試料の平均値）を表3.4にまとめた。面間距離が、既知の試料については、文献から引用した値を併せて載せた。Laの濃度の増加に伴い面間距離が、単調に減少していることがわかる。

3. 3. 測定方法

3. 3. 1. ラマン散乱分光

3. 3. 1. 1. ラマン散乱の原理

ラマン散乱の測定方法を述べるに先立って、ラマン散乱の原理、ラマン散乱の偏光則を古典的な描像で説明する [1, 2]。ここでは固体のラマン散乱、すなわち、固体内の素励起による光の非弾性散乱を取り扱う。

ラマン散乱の測定にかかる素励起（本論文では光学型フォノン）は、散乱過程における運動量保存則のためBrillouinゾーン中心（ Γ 点、 $\vec{k}=0$ ）近傍のモードである。ラマン散乱から、 Γ 点近傍の光学フォノンのエネルギーを高い分解能でもって測定できる。

今、規準振動数 ω_{ph} で固体内の原子が振動しているものとする。原子の振動により分極率 α は、変調を受けて

$$\alpha = \alpha_0 + 2\alpha_1 \cos(\omega_{ph}t) \quad (3. 3. 1)$$

と表される。ここに α_0 、 α_1 は、それぞれ原子振動のない場合の分極率と振動数 ω_{ph} で時間変化する分極率の振幅である。ここに、 $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$ で表される電場の光が考えている固体に入射すると双極子モーメントは、 $\vec{P} = \alpha \vec{E}$ で与えられるから

$$\vec{P} = [\alpha_0 + 2\alpha_1 \cos(\omega_{ph}t)] \vec{E}_0 \cos(\omega t) = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \alpha_1 \vec{E}_0 \{ \cos[(\omega - \omega_{ph})t] + \cos[(\omega + \omega_{ph})t] \} \quad (3. 3. 2)$$

という誘起双極子モーメントを生じる。この時間的に変動する双極子により光が放射される。第1項から、振動数 ω のレイリー散乱が観測され、第2項から振動数 $\omega \pm \omega_{ph}$ のラマン散乱が観測される。

分極率 α は、一般にテンソル量であり、 $\vec{P}$ は、入射光の電場ベクトルを $\vec{E}_i$ とすると $\vec{P} = \alpha \vec{E}_i$ である。この分極による放射光の電場ベクトル $\vec{E}_s$ は、

$$\vec{E}_s \propto \vec{r} \times \frac{\vec{r} \times \frac{d^2 \vec{P}}{dt^2}}{r^3} \quad (3.3.3)$$

で与えられる。ここに $\vec{r}$ は、双極子から観測している位置への位置ベクトルで $r = |\vec{r}|$ である。同様に分極による放射光の磁場は、

$$\vec{B}_s \propto -\frac{\vec{r} \times \frac{d^2 \vec{P}}{dt^2}}{r^2} \quad (3.3.4)$$

で与えられる。電磁波の単位面積当たりのエネルギーの流れは、ポインティングベクトル $\vec{S}(t) = (c/4\pi) \vec{E}_s \times \vec{H}_s$ ($\vec{B}_s = \mu \vec{H}_s = \vec{H}_s + 4\pi \vec{M}$; $\vec{M}$ は、磁化)を求めればよい。ポインティングベクトルの大きさ $S(t)$ は、

$$S(t) \propto |\vec{E}|^2 \propto \left| \vec{r} \times \left(\vec{r} \times \frac{d^2 \vec{P}}{dt^2} \right) \right|^2 \quad (3.3.5)$$

となる。いま、 $\vec{r} \times (\vec{r} \times \frac{d^2 \vec{P}}{dt^2})$ 方向の単位ベクトルを $\vec{e}_s$ と書くと

$$S(t) \propto \left| \frac{d^2 \vec{P}}{dt^2} \cdot \vec{e}_s \right|^2, \quad (3.3.6)$$

と書き換えられる。入射電場の(単位)偏光ベクトルを $\vec{e}_i$ とし、入射光の振動の周期にわたって上式を積分した平均値 S は、

$$S \propto \omega^4 E^2 |\vec{e}_s \cdot \tilde{\alpha}(\omega) \vec{e}_i|^2 \quad (3.3.7)$$

となる。一般に散乱光強度は、ラマンテンソル $\tilde{R}$ を用いて

$$I \propto |\vec{E}_i \cdot \tilde{R} \cdot \vec{E}_s|^2 \quad (3.3.8)$$

の様に表される。ここで、 $\vec{E}_i, \vec{E}_s$ は、入射光と散乱光の電場ベクトルである。ラマンテンソルの各成分は、分極率テンソル $\tilde{\alpha}$ の対応する成分の基準座標に関する1回微分に比例する。

ラマンテンソル $\tilde{R}$ の成分は、結晶の対称性からきまる。ラマン散乱テンソルの成分は、32種類の結晶族について求められている[3]。この表を用いて、実際に得られる偏光ラマンスペクトルと群論による解析から予測される振動モードとの対応がつけられる。例を上げて説明を試みる。本論文に出てくる遷移金属ダイカルコゲナイド2H-TX₂の空間群は、D_{6h}⁴である。座標系は、結晶のc軸をz軸にとる。通常2H-TX₂のラマン散乱測定は、劈開面であるab面を用いた後方散乱配置で行われる。偏光ベクトルを $\vec{e}_i = (1, 0, 0)$ 、 $\vec{e}_s = (0, 1, 0)$ とする。 A_{1g} と E_{2g}^1 の対称性の振動のラマン散乱テンソルは、それぞれ

$$\tilde{R}(A_{1g}) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad \tilde{R}(E_{2g}^1) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.3.9)$$

で与えられる。ここに、a, bは、0でないラマン散乱テンソルの要素である。今例として A_{1g} について $\vec{e}_i \cdot \tilde{R} \cdot \vec{e}_s$ を計算すると0となる。従って、この偏光配置でラマン散乱を測定しても A_{1g} モードは、検出されない。一方、入射光と散乱光の偏光ベクトルが平行の場合（ $\vec{e}_i \parallel \vec{e}_s$, $\vec{e}_i = \vec{e}_s = (1, 0, 0)$ ）, $\vec{e}_i \cdot \tilde{R} \cdot \vec{e}_s$ は、0とならない。すなわち、 A_{1g} の振動は、観測にかかることが分かる。ラマン散乱の偏光配置に依存する性質を使って第5章以降では得られた振動のモードの帰属を行う。

3. 3. 1. 2. ラマン散乱の実験

ラマン散乱の測定は、Ar⁺イオンレーザーの4800または5145 Åを励起光源として用いた。散乱光は、ダブルモノクロメーター（焦点距離0.85 m, 回折格子1800 line/mm）を用いて分光した。分光された散乱光は、電荷結合素子（CCD）または光電子増倍管（PM）を用いて検出した。スペクトルの分解能は、4800 Åを励起光源とする場合、約4cm⁻¹であ

る。主として、CCDは、おおむね 250cm^{-1} 以上の領域に対して使用した。 250cm^{-1} 以下の低波数領域の測定には、光電子増倍管を用いた。低温の測定は、Heガスを冷媒とする循環式小型冷凍機内の試料ホルダーに試料を固定し10K程度から測定した。

測定は、ab面に対して準後方散乱配置で行った。室温におけるラマン散乱の測定は、2種類に分かれる。一つは、無偏光測定と、他方は、偏光ラマン散乱測定である。固体のラマン散乱の測定配置には次の記号を用いる。座標を実験室系に取り、試料に対して垂直かつ試料に向かう方向をZ方向とし、試料から遠ざかる方向を $-\bar{Z}$ と表記する)とする。X, Y方向は、それぞれ実験室に対して水平と垂直方向と定める。ラマン散乱では、

$$\vec{k}_i(\vec{e}_i, \vec{e}_s)\vec{k}_s \quad (3. 3. 10)$$

という書き方で測定の実験配置を表す。ここで $\vec{k}_i$, $\vec{k}_s$, $\vec{e}_i$, $\vec{e}_s$ は、それぞれ入射光の進行方向、散乱光の進行方向、入射光の偏光方向、散乱光の偏光方向を表す。この記法と座標系を使うと(準)後方散乱配置の無偏光測定は

$$Z(X+Y, X+Y)\bar{Z} \text{ または } Z(*, *)\bar{Z} \quad (3. 3. 11)$$

と表される。偏光ラマン散乱では、例えばX方向に偏光させた光を入射させ散乱光をY方向に偏光した成分のみを取り出す場合、準後方散乱配置は、

$$Z(X, Y)\bar{Z} \quad (3. 3. 12)$$

と表される。本論文では、Z方向は、試料のc軸方向と定め、X, Y方向は、試料のaまたはb軸方向と定まるので例えば

$$c(a, b)\bar{c} \quad (3. 3. 13)$$

の様に表す。偏光ラマン散乱測定の際には、分光器の入射スリット前に偏光解消子(スクランブラー)を置き直線偏光を円偏光に変換させた。通常分光器は、回折格子の刻線に平行な成分と垂直な成分では反射率が異なるので、その影響を避けるために偏光解消子を使用した。また、測定の直前に粘着テープで表面を剥いて清浄な面に対して測定を行った。

3. 3. 2. 赤外・可視・紫外反射分光

3. 3. 2. 1. 中赤外反射分光

中赤外領域の反射スペクトル測定には、フーリエ変換赤外分光計を用いた。このシステムでは、400から 7000cm^{-1} (0.05から0.87 eV) の領域をカバーできる。赤外光の光源は、熱線光源を採用している。測定の条件は、波数精度は 0.5cm^{-1} 以下、分解能は 4cm^{-1} で

ある。

複合層状化合物のプラズマエッジは、通常中赤外から近赤外領域に入る。ここに、プラズマエッジとは、反射率スペクトルの最小反射率を与えるエネルギーである。

3. 3. 2. 2. 近赤外・可視・紫外反射分光

近赤外より高エネルギーの反射スペクトルは、近赤外・可視・紫外領域分光光度計を使用した。この分光光度計は、光源からの光を分光しその分光後の光を試料に照射してその反射光を検出する方式である。入射角は、 5° である。光源は、ハロゲンランプと重水素ランプを用いている。検出器（光電子増倍管とPbS）や回折格子は、波長によって自動的に切り替えられる。波長分解能は、 $1 \text{ \AA}$ である。波長精度は、紫外可視域で $3 \text{ \AA}$ 、近赤外域で $16 \text{ \AA}$ である。本研究における測定範囲は、約 3000 から 50000 cm^{-1} (0.37 から 6.2 eV)である。

測定したエネルギー範囲では、測定に用いたシステムの分解能や波長精度で我々の目的である電子構造を研究するには十分である。

3. 4. 実験結果の解析

3. 4. 1. 格子力学モデルとフォノンスペクトルの解析

層状化合物に対して適用される格子力学モデルについて簡単に述べる。ここに述べるモデルは、遷移金属ダイカルコゲナイドに対して用いられた。第5章で電荷移動とラマン散乱スペクトルの振動数シフトの関連を考察する際に用いるバレンスフォースモデルについて述べる。

(a) バレンスフォースモデル [4, 5, 6]

このモデルは、共有結合性結晶によく用いられる。また、 2H-MoS_2 の非弾性中性子線散乱の実験結果を解釈するため及びフォノンの分散曲線を計算するために使われた。このモデルでは、ポテンシャルエネルギーは結合距離、結合角などの内部座標の関数として表される。一例として MoS_2 のポテンシャルエネルギーを求める。図3.4に MoS_2 の3角柱型の配置の場合の概略図を結合距離、結合角とともに示す。ポテンシャルエネルギーは、5

つのバネ定数 K_r , K_θ , K_ϕ , K_ψ , K_r^ϕ を用いて与えられる [6] . 例えば, 2種類の原子を想定してポテンシャルエネルギーを書き下してみると,

$$2V = K_r(\Delta r)^2 + K_\theta(r_0\Delta\theta)^2 + K_\phi(r_0\Delta\phi)^2 + K_\psi(r_0\Delta\psi)^2 + K_r^\phi\Delta r\Delta r' \quad (3.4.1)$$

で与えられる. ここに, r_0 は, Mo-Sの平衡状態における結合距離である.

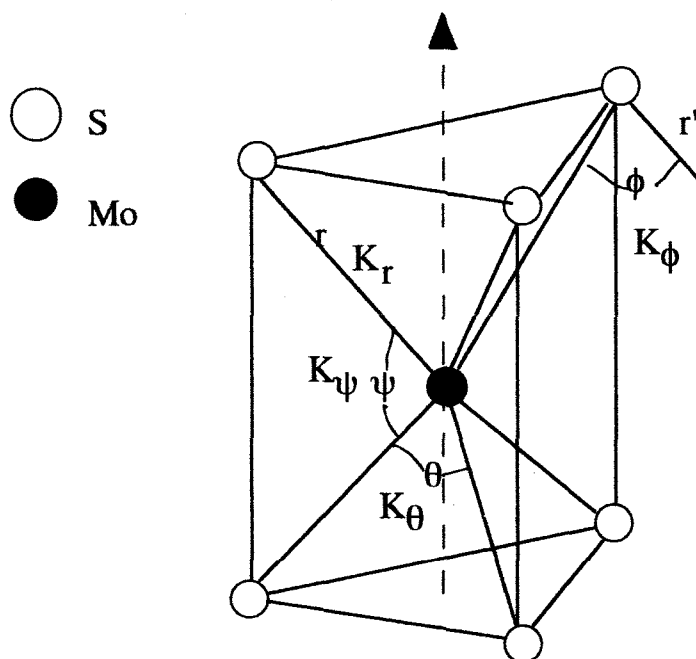


図3.4 MoS₂の構造図.

3. 4. 2. 格子振動の群論解析

複合層状化合物は, 1章でも述べたように2種類の層MXとTX₂から構成される. いま仮に複合層状化合物のラマンスペクトルは, 各層のラマンスペクトルの単純な重ね合わせと考える. 各層を孤立した層と考えて, 後方散乱配置で検出される格子振動モードを考察する.

MX層は, 岩塩型構造から2原子層切り出した形である. 簡単のため, MX層を正方晶(D_{4h})の対称性を持っているとする [7] . 図3.5にc軸方向から眺めたMX層の単位胞

を示す。図3.5のように単位胞（格子ベクトル $\vec{a}_1'$ と $\vec{b}_1'$ ）を取ると後方散乱配置で、 Γ 点のフォノンは、

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2E_g + 2A_{2u} + 2E_u \quad (3.4.2)$$

の様に分類される。ラマン活性なモードは、 $2A_{1g} + 2E_g$ であるが、ラマンテンソルを考慮すると後方散乱配置では、2つのラマン活性なフォノン（ $2A_{1g}$ ）が観測されることになる。その2つのフォノンの振動様式を図3.6(a), (b)に示す。A1モードは、図3.5(a)に示すように、2つの原子が同方向に変位することから、振動数が近似的にMとXの質量の和に依存することが予測される。また、A2モードは、図3.6(b)に示すように、2つの元素が互いに逆方向に変位する。原子変位の様式からA2モードの振動数が、MとXの換算質量に依存することを予測できる。以後簡単のために(a)と(b)の振動をそれぞれA1とA2と呼び、その振動数をそれぞれ $\omega_{A1}(M)$ と $\omega_{A2}(M)$ で表す。引数のMは、原子の種類を表し、Mは、Sn, Pb, Bi, 希土類元素を表す。

一方、複合層状化合物の TX_2 層は、母体結晶の1T (TiS_2 , $TiSe_2$, $TiTe_2$) または2H (NbS_2 , $NbSe_2$, TaS_2 , $TaSe_2$, MoS_2) 多形のいずれかと同じ原子配置になる。この層は、複合層状化合物内では、単一の TX_2 という単位で存在し、単位胞の中に3つの原子を含む。孤立した TX_2 層を考えるとこの系の対称性は、 D_{3h} である。従って、 Γ 点のフォノンは、

$$\Gamma = 2A_2'' + A_1' + 2E' + E'' \quad (3.4.3)$$

のように分類される。ここで、音響モードは、 $A_2'' + E'$ で表される。 A_2'' （2本のうちの1本）は、赤外活性である。 A_1' （赤外活性でない方）と E'' は、ラマン活性である。2本のうち1本の E' は、赤外活性かつラマン活性である。 E'' と A_1' の原子変位は、それぞれab面内とc軸に沿う方向に変位する。同様に1T構造の場合、 Γ 点のフォノンは、

$$\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u \quad (3.4.4)$$

の様に分類される。音響モードは、 $A_{2u} + E_u$ で与えられる。 A_{1g} と E_g モードだけがラマン活性である。

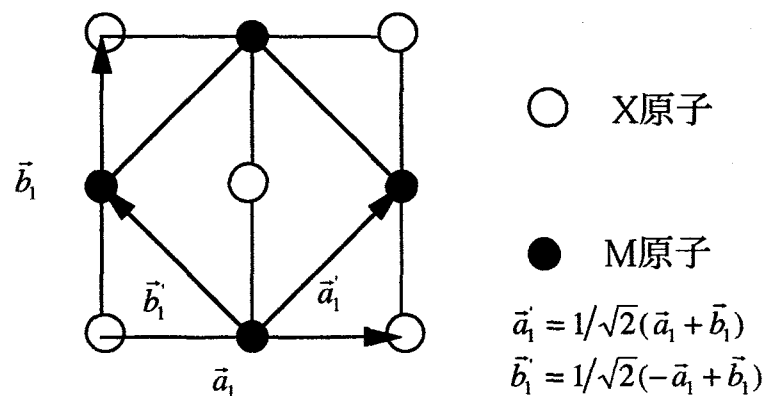


図3.5 格子振動の群論による解析に使ったMX層の単位胞.

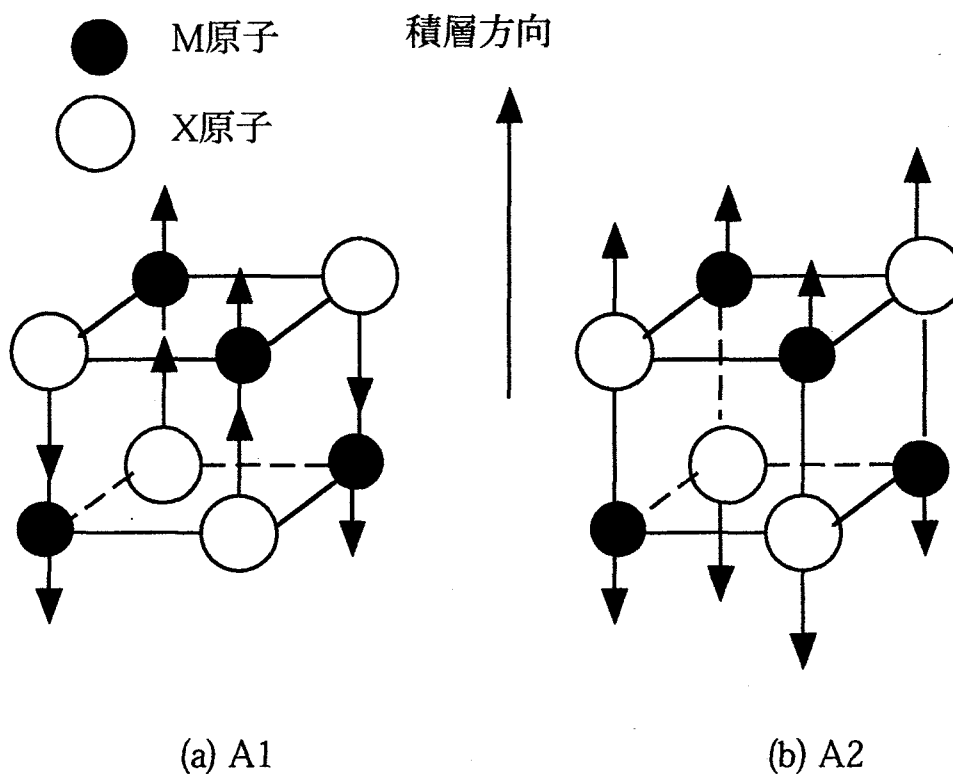


図3.6 群論から予測されるMX層の層内振動の原子変位の様子.
(a) A1 モード, (b) A2モード. 記号の意味は, 本文に示した.

3. 4. 3. Drude-Lorentzモデルによる反射スペクトルの解析

本研究における複合層状化合物の反射スペクトルの解析に、Drude-Lorentzモデルを用いる [8, 9, 10] . Drude-Lorentzモデルでは、金属の誘電応答関数は自由キャリアの応答関数とバンド間遷移による応答関数の和として与えられる. バンド間遷移による誘電応答は、減衰項を含む振動子としてモデル化し算出される. 今簡単のためにバンド間遷移を1つだけ考える. 金属の誘電関数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ は、それぞれ次式で与えられる：

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} + \frac{A(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2} \quad (3. 4. 5)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{1/\tau}{\omega(\omega^2 + 1/\tau^2)} + \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2} \quad (3. 4. 6)$$

ここに、 τ と ϵ_∞ は、それぞれ伝導電子の平均衝突時間と内殻電子からの寄与による誘電率であり、また、プラズマ振動数 ω_p は、

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m^*} \quad (3. 4. 7)$$

で与えられる. m^* は、電子の有効質量である. A, Γ, ω_0 は、それぞれ振動子強度、振動子の減衰定数、振動子の振動数を表す. 金属の反射率 R は、垂直入射の場合、複素誘電関数 $\epsilon(\omega)$ を用いると

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (3. 4. 8)$$

で与えられる. 複合層状化合物の反射率の実験データ解析に際して、式 (3. 4. 8) で反射スペクトルを再現できるようにパラメータ $\omega_p, \tau, \epsilon_\infty, A, \Gamma, \omega_0$ を調節して値を決める. さらに複合層状化合物におけるキャリア密度を決定する際に、キャリア（ホール）の有効質量 m^* を文献 [11] から $m^* = 1.4m_e$ と置いて式 (3. 4. 7) に代入して求める. ここに、 m_e は、電子の静止質量である. この値は、2H-NbSe₂の光学反射率の解析から求められた有効質量である.

第3章

遷移金属1個あたりのホール数の導出方法をここに述べておく。複合層状化合物では、遷移金属T1個あたりのキャリア（ホール）数（以下 h_T と表記する）を議論するからである。また、母体結晶の電子バンド（ d_z ）は、半分だけ電子で占有されているから電荷移動量は、 $1-h_T$ で与えられる。複合層状化合物の TX_2 層のab面の格子定数は、それぞれa, b（Å単位）で与えられているとする。また、面間距離をc（Å単位）とする。TX₂層の単位胞内のT原子の数は、2H型の場合、

$$1 \times 4 \times \frac{1}{4} = 2 \text{ 個}$$

であるから、単位体積（1 cm³）あたりのT原子の数 n_T は、

$$n_T = 2/(a \times b \times c) \quad (3.4.9)$$

となる。プラズマ振動数の値を使って式（3.4.7）から求められたキャリア密度nと n_T との比 n/n_T が、遷移金属1個あたりのキャリア数 h_T となる。

誘電応答函数 $\epsilon(\omega)$ に振動子の項が含まれない場合（振動子強度 $A=0$ ）をDrudeモデルと呼び、自由キャリアのみによる反射率の解析などに用いられる。バンド間遷移やフォノンの影響を無視できる場合に有効な近似モデルである。

参考文献

- [1] 大成誠之助, 固体スペクトロスコピー (裳華房, 東京, 1994).
- [2] 柴田文明, 固体物理, 20, 181(1985); *ibid* 20, 253(1985)
- [3] R. Loudon, *Adv. Phys.* 13, 423(1964).
- [4] P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiment I*(Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [5] N. Wakabayashi, H. G. Smith, and R. M. Nicklow, *Phys. Rev. B* 12, 659(1975).
- [6] S. Jiménez Sandoval, D. Yang, R. F. Frindt and J. C. Irwin, *Phys. Rev. B* 44, 3955(1991).
- [7] M. Hangyo, S. Nakashima, Y. Hamada, T. Nishio and Y. Ohno, *Phys. Rev. B* 48, 11291(1993).
- [8] F. Stern, *Solid State Phys.* 15, 299(1963).
- [9] J. R. Dixon, in *Optical Properties of Solids*, ed. by S. Nudelman and S. S. Mitra(Plenum, New York, 1969).
- [10] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*(Academic Press. New York, 1971).
- [11] S. S. P. Parkin and A. R. Beal, *Phil. Mag. B* 42, 627(1980).

4. 複合層状化合物における電荷移動の解析

第1章において複合層状化合物では、MX層からTX₂層に電荷移動が起きることを述べた。Wieggersらは、電氣的測定（電気抵抗率、ホール効果など）から複合層状化合物の電気伝導は主としてTX₂層で起きていることを明らかにした。また、一般にMX層のMとして2価の陽イオン（Sn, Pb）よりも3価の陽イオン（希土類元素）である場合に、電荷移動量が多いことを明らかにした。この事実は、TX₂層のキャリア数を2価と3価の陽イオンを混合することによって制御できることを示唆する。

銅酸化物高温超伝導体の超伝導は、CuO₂面で生じている。La_{2-x}Sr_xCuO₄やYBa₂Cu₃O_{7-δ}の超伝導転移温度は、酸素欠損量δやSr置換量xに依存している。すなわち、δやxの変化は、CuO₂面のキャリア（ホール）数の変化と直接結びついている。CuO₂面へのホールのドーピングは、CuO₂面からCuO₂面以外の層への電子の移動により行われる。複合層状化合物と銅酸化物高温超伝導体とを対比すると、TX₂層とCuO₂面、MX層とCuO₂面以外の層という対応がある。銅酸化物高温超伝導体とのアナロジーから複合層状化合物の超伝導転移温度上昇もキャリア密度のコントロールにより達成できる可能性がある。そこで、本章の主たる目的は、MX層を2価と3価の陽イオンの混晶から作ることによりTX₂層のキャリア密度をコントロールすることにある。

4. 1では、電荷移動について述べる。電荷移動は、複合層状化合物固有の現象ではなく、酸化物高温超伝導体や分子化合物など様々な物質においてみられる。ここでは、実例を含めて本論文で述べる電荷移動について説明する。4. 2では、複合層状化合物(MX)(TX₂)_n(n=1, 2)の赤外反射スペクトルの測定結果からキャリア密度を算出する。4. 3では4. 2の結果を参考にして混晶の複合層状化合物の反射スペクトルを測定し、その結果を第3章で説明したDrude-Lorentzモデルを使って解析する。ここでは、反射スペクトルの解析から混晶比の変化で電荷移動量をコントロールできることを示す。4. 4では、電荷移動量と面間距離（本章以降では、c軸方向の格子定数から格子定数ではなく面間距離に統一する）に強い相関があり複合層状化合物においては電荷移動量の指標としてc軸方向の面間距離を用いることを示す。4. 5でこの章をまとめる。

4. 1. 電荷移動

まずここで本論文で用いる電荷移動の概念について明確にしておく。電荷移動は、分子間あるいは分子内の原子団間で生じる電子の移動を指す。電荷移動を容易に起こす系では、電荷移動後の構造に対する分子間距離のポテンシャルエネルギーは、電荷移動前の構造に比べると低い。複合層状化合物の場合、原子団MXから原子団TX₂に電荷移動して(MX)TX₂として安定化したと考えられる。

電荷移動は、有機物質 [1]，酸化物高温超伝導体 [2]，金属ドーピングしたC₆₀やグラファイト [3] など様々な物質に見られる。電荷移動によって物理特性が、劇的に変化する物質もある [1]。例えば、分子化合物を電子構造が変化する例に取り上げる。2種類の安定な分子が単純な整数比で表されるように結晶化した化合物を分子化合物と呼ぶ。特に、電荷移動によって出来る分子化合物を電荷移動錯体と呼ぶ。この時電荷移動吸収帯が、化合物の電子構造に出現する。よく知られた電荷移動錯体の例は、ピレン（無色透明）とポリニトロ化合物（無色または淡い黄色；例えば、s-トリニトロベンゼン）等との組合せである。ピレンとs-トリニトロベンゼンとの化合物は、橙色となる。成分となる2つの分子は可視域において透明であるにも関わらず結合した化合物が橙色になる原因は、まさしく電荷移動による。ピレンは、有機分子としては比較的小さなイオン化電位（7.72eV）を持つ。逆に、ポリニトロ化合物などは、比較的大きな電子親和力を持つ。イオン化電位の小さい分子を電子供与体Dといい、電子親和力の大きい分子を電子受容体Aという。分子化合物DAの電子構造は、2つの状態



間の共鳴で与えられる。そのため、比較的低い励起状態にD⁺A⁻で表されるような電子状態が現れる。電子励起に伴う光吸収は、電荷移動吸収帯と呼ばれる。電荷移動吸収帯の出現で分子化合物DAが、有色となる。外観（色）の違いは、すなわち電子帯構造における違いを意味する。このように全く異なる電子構造が、電荷移動により実現される。

次の例としてグラファイトインターカレーション化合物（以下GIC）を取り上げる。GICにおける電荷移動は、GICの物理的性質を明らかにするため詳しく調べられている [3]。グラファイトで電荷移動が起こり電子がグラファイトに供給されると炭素原子間距離は、伸びる。逆に、グラファイトからインターカラントに電子が移動した場合、炭素原子間距離は収縮する。この事実を踏まえて、PietroneroとSträsslerは、GICにおけるC原子とC原子との距離d_{c-c}とアルカリ原子からグラファイトへの電荷移動量f_cとは、イン

ターカラントの種類に依存しない普遍的関係があることを指摘した [4] . 彼らは, 最近接炭素原子間の1結合当たりの全エネルギー E^T を σ 電子と π 電子のエネルギーの和として表した. σ 電子と π 電子のエネルギーは, 原子間距離 (r) の関数である. 更に, 電荷移動で生じたグラファイト層の余分の電子により次のような効果が, グラファイト層に生じると考えた. : (a) π 状態の占有確率の変化, (b) 原子ポテンシャルの変化による最近接原子間における p_z 軌道間の重なりの変化, (c) 帯電することに伴うクーロン反発力によるエネルギーの変化.

全エネルギーを電荷移動の無いときの平衡状態の原子間距離 (r_0) からのずれ u ($=r-r_0$) についてテイラー展開する. r_0 において $(\partial E^T/\partial r)_m = 0$ という条件からステージ1のGICに対して電荷移動量 f_c と炭素原子の変位 u との間の関係式として次式が得られる. :

$$u(1) = 0.157f_c + 0.146|f_c|^{3/2} + 0.236f_c^2 \quad (\text{単位}\text{\AA}) \quad (4. 1. 2)$$

ここに, $u(1)$ は, ステージ1の場合の電荷移動による炭素原子の変位である. PietroneroとSträsslerは, 電荷移動するのはインターカラントに隣り合う層のみとし, 電荷移動による結晶の歪みは, 全ての層で受け持つと仮定して, ステージ s (s は, 正の整数) のGICに対して, 次のような関係式

$$u(s) = \frac{2}{s}u(1) \quad (s \geq 2) \quad (4. 1. 3)$$

を得た. NixonはカリウムをドーブしたGICにおいて d_{c-c} が, ノンドープの d_{c-c} よりも短いことをX線回折の解析から指摘している [5] . Chan らは, 電子帯構造の理論計算からGICにおける電荷移動の影響を考察し, 電荷移動と炭素原子間の距離が普遍的な関係にあるというPietroneroらの仮説を支持する結果を得た [6] . グラファイトに電子が供給され (取り去られ) て d_{c-c} が増大 (縮小) する事と, フォノンの低 (高) エネルギー側への振動数シフトとは一対一に対応する [3] .

4. 2. 複合層状化合物における電荷移動量の評価

本節では, 種々の複合層状化合物のキャリア (ホール) 密度 N , 遷移金属1原子当たりのキャリア (ホール) 数 h_T または電荷移動量 $1-h_T$ を赤外反射スペクトルの解析から見積もる.

図4.1-4.3に、それぞれ $(MS)NbS_2$ ($M=Sn, Pb$, 希土類元素), $(RS)(NbS_2)_2$ ($R=La, Ce$; ステージ2) および $(LaSe)NbSe_2$ の赤外反射スペクトルを示す。実線は、実験で得られたスペクトルである。赤外領域では、自由キャリア（ホール）が、反射スペクトルの形状に寄与する。各スペクトルは、全て金属的なプロファイルとなっており、明確なプラズマエッジが存在する。プラズマエッジの位置は、 $(MS)NbS_2$ ($M=Sn, Pb$)とステージ2の化合物では、0.45eV程度である。また、 $(RS)NbS_2$ ($R=La, Ce, Pr, Nd, Yb$)及び $(LaSe)NbSe_2$ のプラズマエッジの位置は、おおよそ0.2-0.3eV程度である。Rが希土類元素の場合の複合層状化合物のキャリア密度が、プラズマエッジの位置からMがSnまたはPbの場合の複合層状化合物におけるキャリア密度に比べて小さいことを判断できる。

これらのスペクトルに対してDrudeモデル（Drude-Lorentzモデルでバンド間遷移を無視したモデル）を用いて解析を行った。図4.1-4.3中の破線は、Drudeモデルを使ったフィッティング曲線である。フィッティングパラメータは、Drudeモデルの場合、プラズマ振動数 ω_p 、平均衝突時間 τ 及び振動数に依存しない誘電率 ϵ_∞ の3つである。しかしながら、面積の小さい試料については反射率強度が低く、定量的解析を行えない場合があるので、更にスケーリング定数Cをフィッティングパラメータとして導入した。すなわち、測定した反射率を R_M 、Drudeモデルから得られる反射率を R_D とすると、 $R_M = C \times R_D$ としてフィッティングを行い、 ω_p を正確に決めるようにした。

図4.4は、こうして得られたプラズマ振動数（eV単位）を金属Mまたは希土類元素R毎に示した図である。同時に参照物質として $2H-NbSe_2$ のプラズマ振動数[7]を併せて載せている。ParkinとBealは、 $2H-NbSe_2$ の他に $2H-NbS_2$ 、 $-TaS_2$ の反射スペクトルも測定しているが、試料の表面状態が悪いことと面積が小さいため定量的な解析を行っていない。しかし、4種類の $2H-TX_2$ ($T=Nb, Ta$; $X=S, Se$)の電子バンド構造は、お互いに類似している[8]のでわれわれは、 $2H-NbSe_2$ を参照物質として適切と判断した。 $2H-NbSe_2$ のプラズマ振動数は、バンド間遷移を考慮に入れたDrude-Lorentzモデルによる解析で求められた。

プラズマ振動数 ω_p とキャリア密度の関係は、式(3.4.7)に与えられる。図4.4におけるプラズマ振動数の比較は、自由キャリア密度を比べていることと等価である。まず、ステージ1の化合物のプラズマ振動数の金属元素に関する依存性について述べる。MがSn, Pbの複合層状化合物の場合、 ω_p の値は、Mが希土類元素の複合層状化合物の ω_p と比べて1eV近く高い。このことは、MがSn, Pbの場合における自由キャリア密度が、Mが希土類元素の場合における自由キャリア密度より多いことを示している。MがSn, Pbの場合

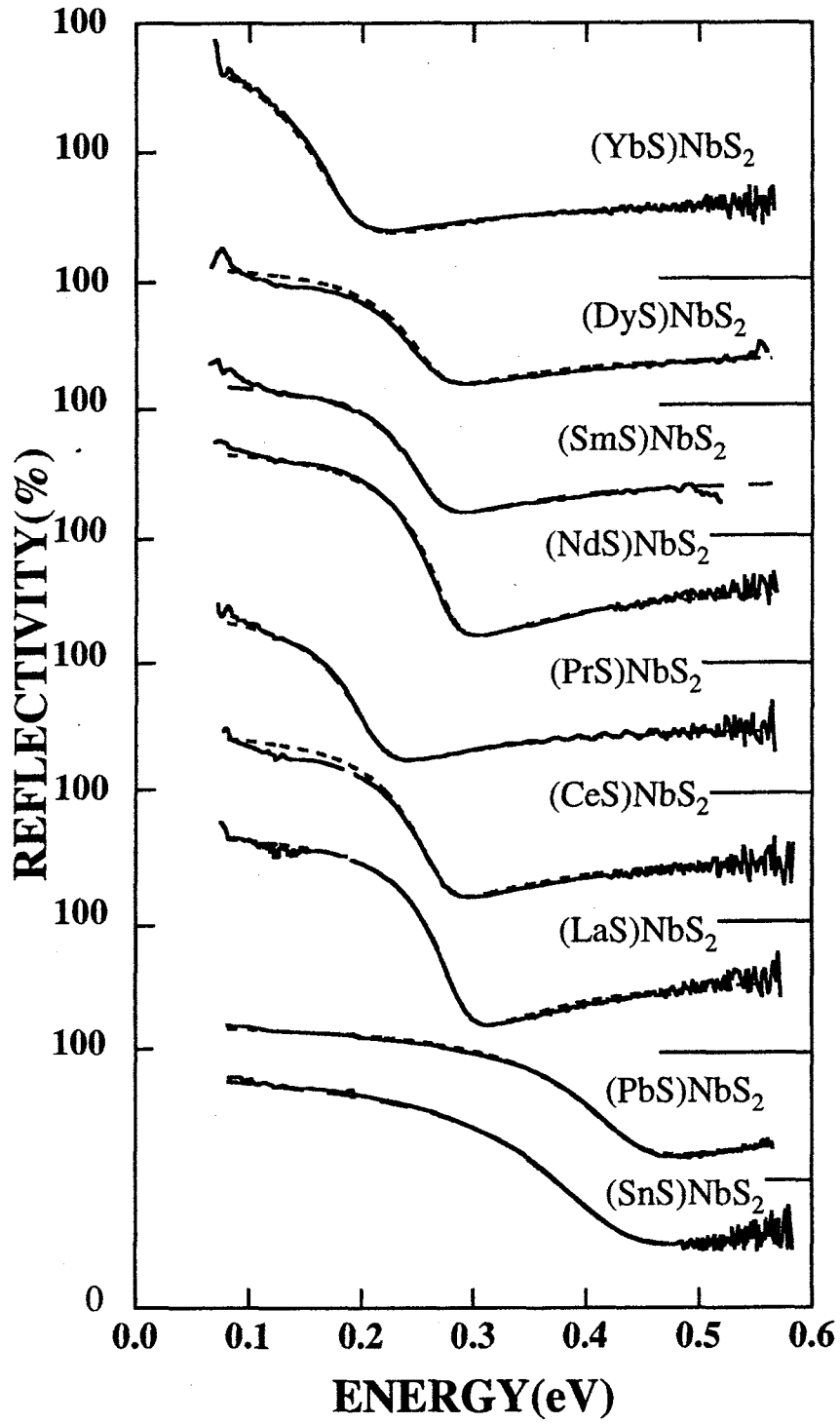


図4.1 複合層状化合物の赤外反射スペクトル。
実線は、実験データ、破線は、Drudeモデルによる
フィッティング曲線。

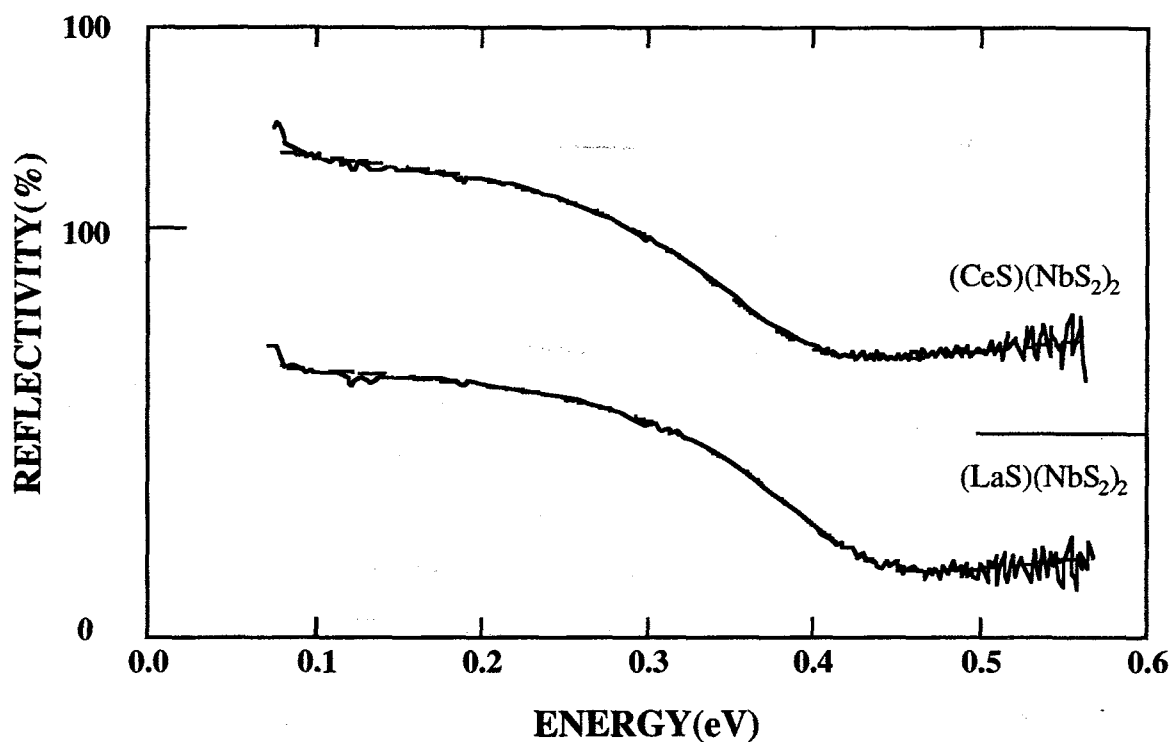


図4.2 複合層状化合物（ステージ2）の赤外反射スペクトル. 実線は実験データ，破線はDrudeモデルによるフィッティング曲線.

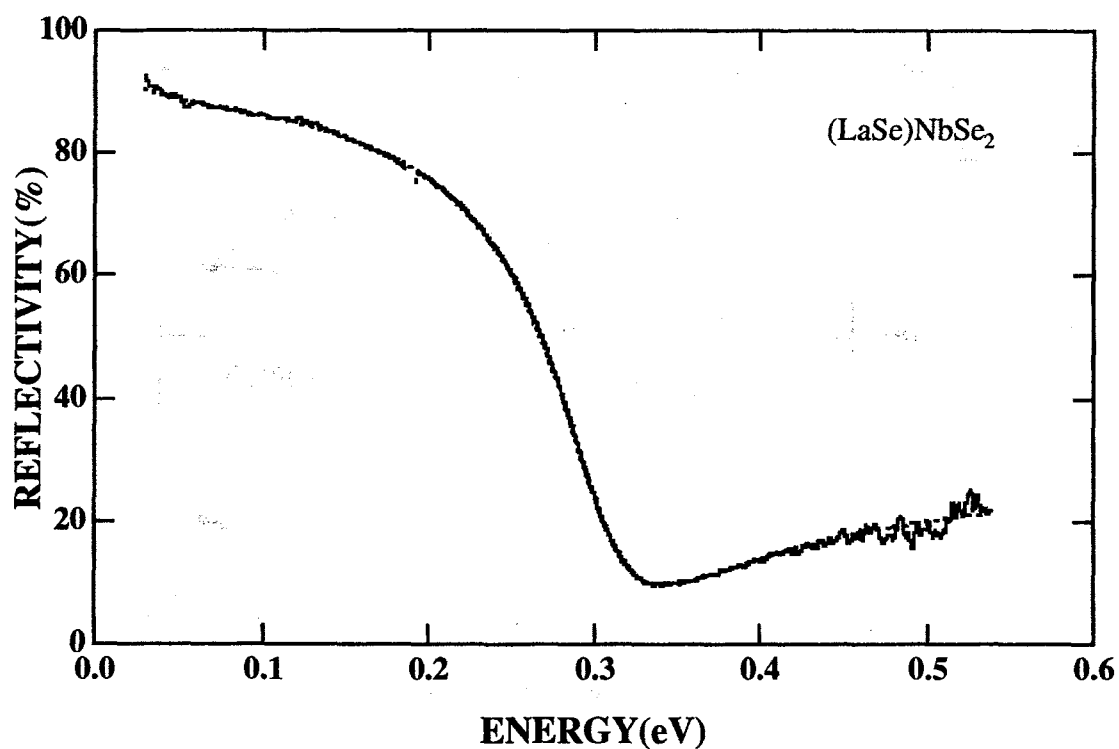


図4.3 複合層状化合物(LaSe)NbSe₂の赤外反射スペクトル. 実線は実験データ，破線はDrudeモデルによるフィッティング曲線.

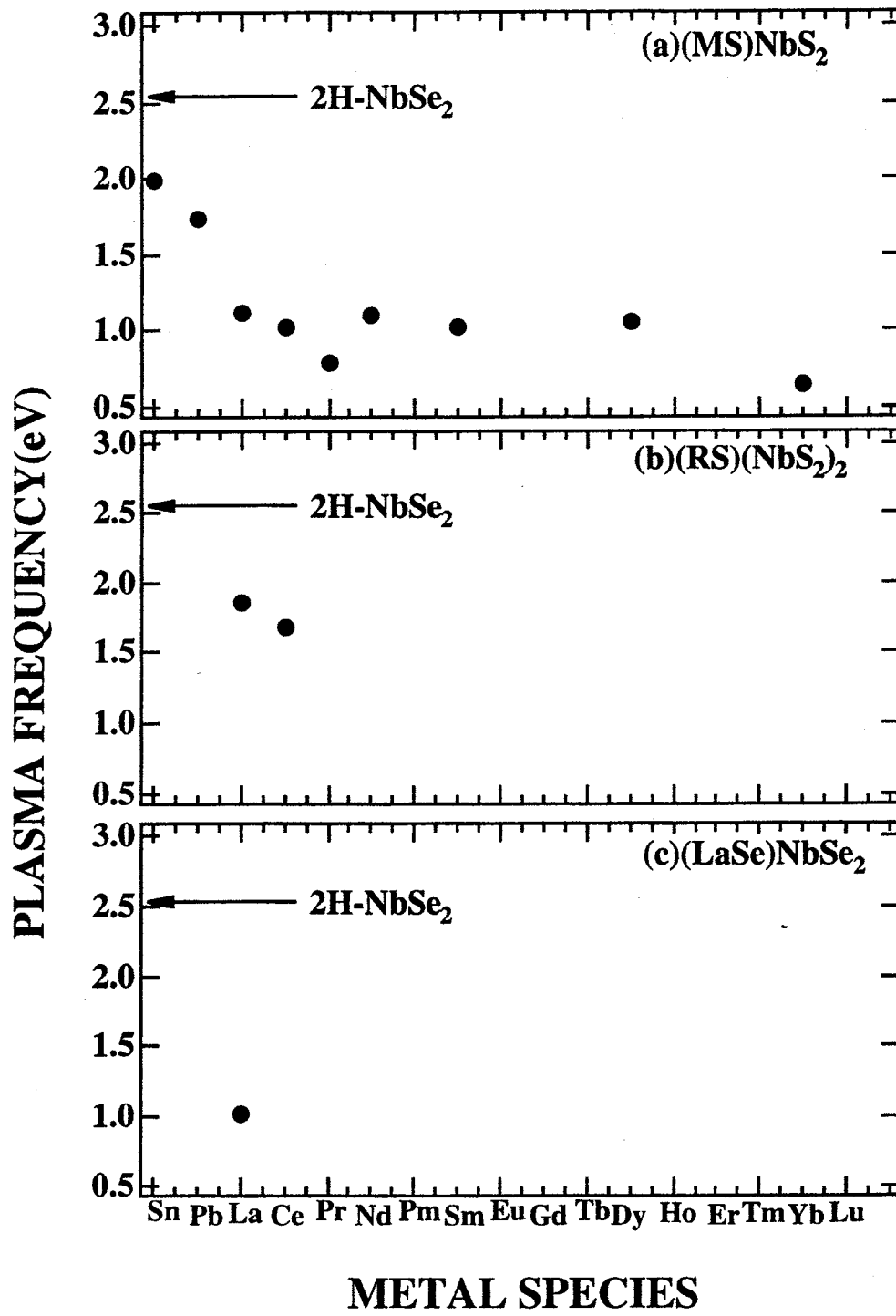


図4.4 複合層状化合物のプラズマ振動数.

の ω_p は、参照物質2H-NbSe₂の ω_p の値とも近く、複合層状化合物を形成することによって自由キャリア密度の減少幅が小さいことを示唆する。一方、Mが希土類元素の複合層状化合物の ω_p では、2H-NbSe₂の ω_p から減少幅が大きいので、複合層状化合物の形成による自由キャリアの減少が多い。ステージ2の複合層状化合物の ω_p は、ステージ1のMがSn, Pbの場合の ω_p と同程度の値である。

表4.1にフィティングから求めた3つのパラメータ (ω_p , τ , ϵ_∞) と ω_p から算出したキャリア密度N, 遷移金属原子1個当たりのキャリア数 h_T を示す。Nの算出に際してキャリアの有効質量 m^* の値が必要となる。ここでは複合層状化合物中での有効質量が求められていないため $m^*=1.4m_e$ を採用する。 m_e は電子の静止質量である。この値は、電子帯構造の類似性から2H-NbS₂や-TaS₂の場合にも用いられており、リジッドバンドモデルを適用して、複合層状化合物においてもこの値が妥当であると考えた。式(3.4.9)から h_T を算出する際に必要な面間距離は、文献[9]に与えられている値を採用した。定性的にMがSn, Pb及びステージ2の化合物のNは、Mが希土類元素の場合より数倍程度多い。金属SnとPbは、複合層状化合物中では2価の陽イオンとなり、希土類元素は、3価の陽イオンとして存在すると考えると定性的にキャリア数Nの違いを説明できる。すなわち、希土類元素Rは、電子を軌道から3個出して R^{3+} となり、そのうち電子2個は、カルコゲン原子Xに移り、閉殻配置の X^{2-} となる。余った電子1個は、TX₂層内のT原子の d_z^2 軌道に納まる。一方、例えば、Pbは、2個の電子を出し完全に満たされたs殻を持つ Pb^{2+} となり、その2個の電子は、Xに移り X^{2-} となる。この時余分の電子はないから(PbX)TX₂では、PbX層からTX₂層に電荷移動しないことになる。

RX結晶の格子定数は、2章で述べたようにRの価数に応じて変化する。複合層状化合物のRX層についてもRの価数に依存した格子定数になることが、期待される。図4.5に文献[9]から取った(MS)NbS₂(M=Sn, Pb, 希土類元素)のMS層の格子定数(a軸方向とb軸方向の平均値)を示す。同時にRS結晶の格子定数とPbS結晶の格子定数を黒三角印で示す。RS結晶ではR=Sm, Eu, とYbの時に R^{2+} となり結晶の格子定数は不連続に増大している。一方、ランタノイド収縮による減少以外にはRS層の格子定数は、希土類元素を別の希土類元素と置換しても連続的に変化している。もし希土類元素の価数が+2の場合と+3の場合では希土類元素の置換により格子定数に不連続な飛びがあることが期待される。

表4.1 Drudeモデルに基づくフィッティングから
求めた光学パラメータ.

結晶	プラズマ振動数 $\hbar\omega_p(\text{eV})$	(衝突時間) $^{-1}$ $\hbar/\tau(\text{eV})$	誘電率 ϵ_∞	キャリア密度 $N \times 10^{21}(\text{cm}^{-3})$	キャリア数/T原子 h_T
(SnS)NbS ₂	2.0	0.15	21.6	9.5	1.1
(PbS)NbS ₂	1.7	0.10	15.6	7.2	0.82
(LaS)NbS ₂	1.1	0.051	14.7	3.0	0.33
(CeS)NbS ₂	1.0	0.059	14.0	2.5	0.27
(PrS)NbS ₂	0.79	0.066	13.2	1.5	-
(NdS)NbS ₂	1.1	0.054	14.8	2.9	0.31
(SmS)NbS ₂	1.0	0.059	13.9	2.5	0.27
(DyS)NbS ₂	1.1	0.063	15.8	2.7	0.28
(YbS)NbS ₂	0.64	0.090	15.8	0.99	0.10
(LaS)(NbS ₂) ₂	1.9	0.13	19.0	8.3	0.70
(CeS)(NbS ₂) ₂	1.7	0.15	18.4	6.7	0.56
(LaSe)NbSe ₂	1.0	0.072	10.7	2.5	0.31

従って、そのような飛びがRS層の格子定数に見られないことから複合層状化合物中ではRの価数は、全て同じ価数と考えられる。Ettemaらは、いくつかの(RS)NbS₂(R=La, Ce, Sm)の光電子スペクトルからRがLa, Ce, Smの複合層状化合物では、R³⁺状態であると決定している[10]。よって、これまで合成されている(RS)NbS₂のR元素は、すべて+3価であると考えられ、RS層からNbS₂層に移る電荷移動量は、平均1個程度と思われる。(RS)NbS₂における電荷移動量は、 $1-h_T$ で与えられるから、表4.1から得られる値平均0.9-0.7個とよく一致している。

(SnS)NbS₂においては、遷移金属1個当たりのキャリア数 h_T は、1を越えている。これらの物質において $h_T > 1$ となる原因は、一つにはキャリアの有効質量の与え方に曖昧さが残っている点にあると考えられる。従って $h_T > 1$ となることをNbS₂層からSnS層へ電荷移動したと考えるのではなく、これらの複合層状化合物では、電荷移動が殆ど起きていないと考えるのが妥当であろう。

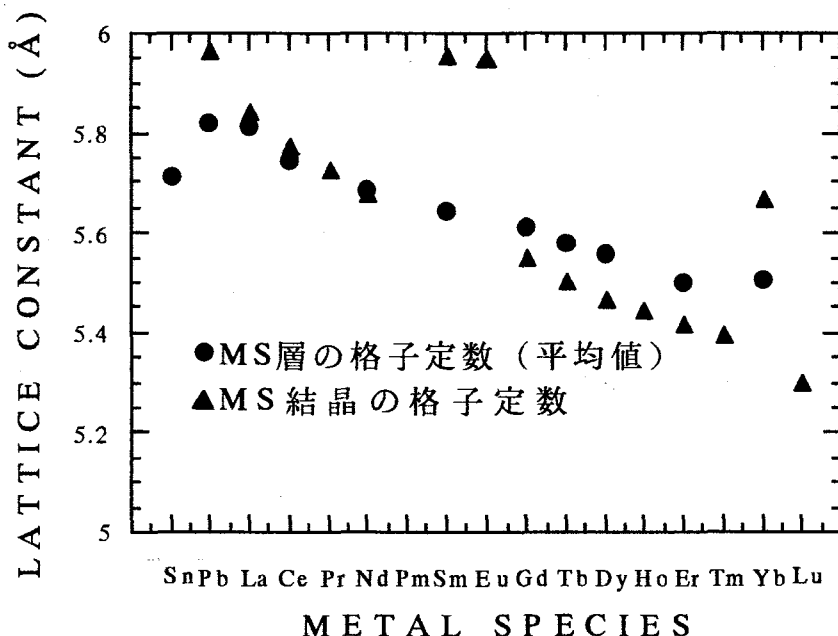


図4.5 複合層状化合物(MS)NbS₂におけるMS層の格子定数とMS結晶の格子定数.

ステージ2の化合物(LaS)(NbS₂)₂と(CeS)(NbS₂)₂では、図1.1に示したように電荷移動してきた電子を受け取るNbS₂層は、La(Ce)S層の上下にありステージ1の複合層状化合物

と比べると単純に2倍存在する。よって、電荷移動によるキャリア数の減少分は、ステージ1よりも少なくなると考えられる。実際、 $1-h_T$ は、ステージ1で0.67($R=La$)、ステージ2で0.3($R=La$)でこの単純な予測と一致している。

ここでは、赤外反射スペクトルから複合層状化合物(MS) NbS_2 ($M=Sn, Pb$, 希土類元素;)のキャリア数(または遷移金属1個当たりのキャリア数)をバンド間遷移を考慮しないDrude-Lorentzモデルを用いて見積もった。 M を2価の金属とした場合と3価の希土類元素とした場合ではキャリア密度が異なる。また、 M として同じ希土類元素を使った場合でもステージ1とステージ2の複合層状化合物ではキャリア密度が異なる。このことは、 M の原子種またはステージングにより複合層状化合物のキャリア密度を制御できることを示唆する。

4. 3. 光反射分光による電荷移動量の混晶比依存性の解析

前節では、反射スペクトルの解析から複合層状化合物のキャリア密度を評価した。原子種を変えることやステージングにより複合層状化合物のキャリア密度を変えられる可能性のあることが分かったので、ここではキャリア密度と(金属 M と希土類元素 La との)混晶比との関連を明らかにし、混晶化によってキャリア密度のコントロールが可能であることを示す。

$(Sn_xLa_{1-x}S)NbS_2$ と $(Pb_xLa_{1-x}S)NbS_2$ の単結晶は、3章で述べたように化学気相輸送法で作製した。 Sn (または Pb)と La の比 x は、秤量による仕込み値を採用しEPMAを使って確認した(表3.3)。c軸の面間距離は、X線回折パターン(図3.3と表3.4参照)から算出した。

図4.6に室温における $(M_xLa_{1-x}S)NbS_2$ ($M=Sn, Pb$)の赤外反射スペクトルを示す。この図から $(LaS)NbS_2$ のプラズマエッジを与えるエネルギーから混晶比 x の増加と共に徐々にプラズマエッジを与えるエネルギーが、高エネルギー側へ移動して行くことが分かる。

この赤外反射スペクトルに対してDrudeモデルを用いてフィッティングを行った。フィッティング結果は、図4.6の破線で示されている。フィッティングにより求めたパラメータ(プラズマ振動数、誘電率、平均衝突時間)を表4.2に示す。プラズマ振動数から求めたキャリア密度 N と Nb 原子1個当たりのホール数 h_{Nb} 、電気抵抗率も併せて載せた。表4.2から混晶比 x の増加に対する N と h_{Nb} の値の増加が読みとれる。

$(SnS)NbS_2$, $(PbS)NbS_2$, $(LaS)NbS_2$ に対するここで求めたパラメータ(ϵ_∞ , ω_p , τ)の値と4.2で得たパラメータの値とは多少異なっている(プラズマ振動数で0.1-0.3eV;

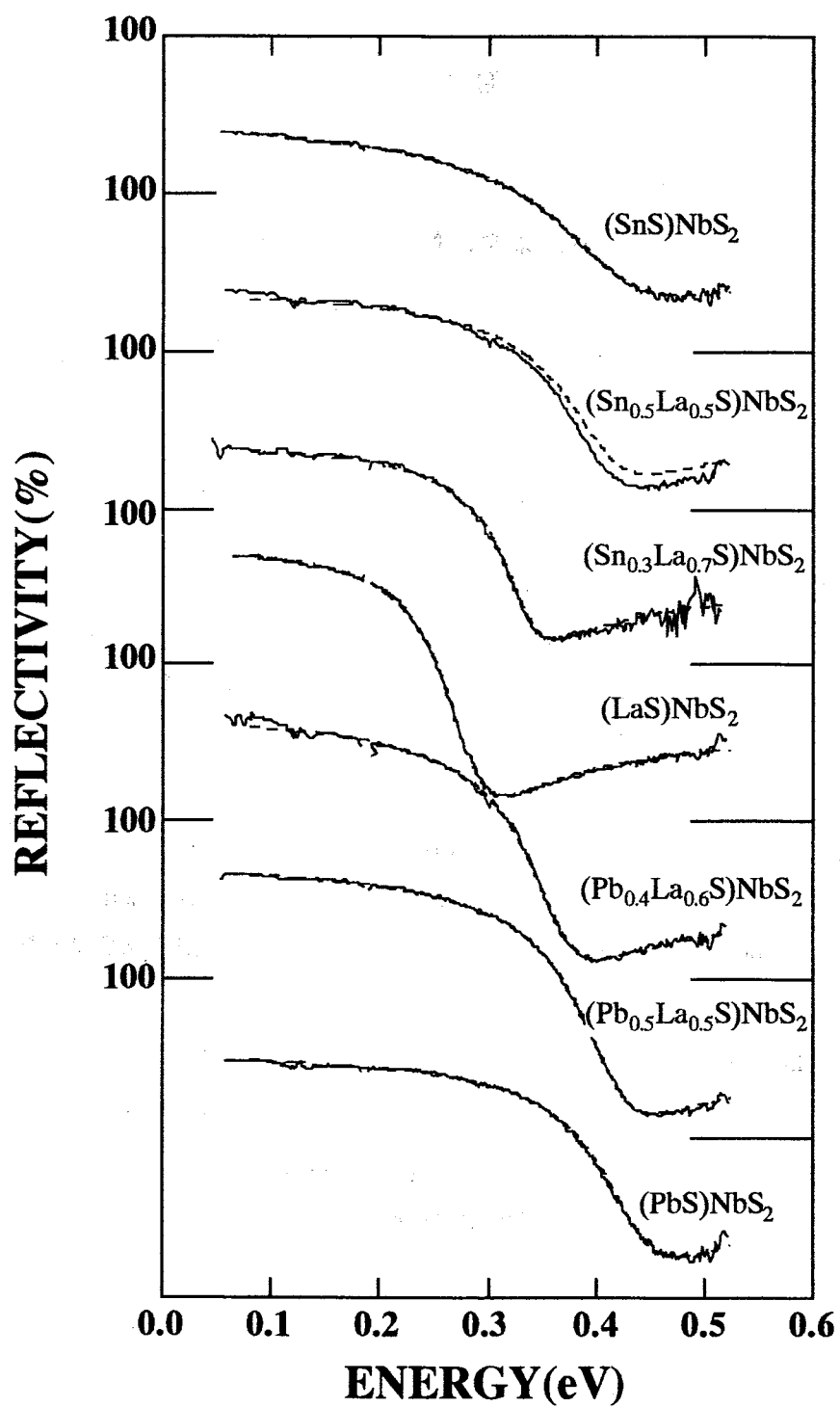


図4.6 複合層状化合物 $(M_xLa_{1-x}S)NbS_2$ ($M=Sn, Pb$)の赤外反射スペクトル. 実線と破線は、それぞれ実測値とDrudeモデルを用いたフィッティング曲線を表す.

表4.2 Drudeモデルに基づくフィッティングにより得られた光学パラメーター.

結晶	パラメーター					
	$\hbar\omega_p(\text{eV})$	$\hbar/\tau(\text{eV})$	ε	キャリア密度	ホール数	抵抗率
				N $\times 10^{21}(\text{cm}^{-3})$	n_{Nb}	ρ $\times 10^{-6}(\Omega\text{m})$
(SnS)NbS ₂	1.9	0.14	19.9	8.6	0.97	1.9
(Sn _{0.5} La _{0.5} S)NbS ₂	1.7	0.087	17.3	7.1	0.79	1.4
(Sn _{0.3} La _{0.7} S)NbS ₂	1.4	0.054	17.0	4.7	0.52	1.3
(LaS)NbS ₂	1.0	0.050	12.6	2.5	0.28	2.3
(Pb _{0.4} La _{0.6} S)NbS ₂	1.3	0.069	11.4	3.8	0.42	2.1
(Pb _{0.5} La _{0.5} S)NbS ₂	1.5	0.073	12.7	5.4	0.61	1.6
(PbS)NbS ₂	2.0	0.078	20.8	9.9	1.1	0.93

10^{-2} の桁を四捨五入したため見かけ上大きな差となった)。試料依存性があり、誤差範囲内と考えられる。続いて近赤外-可視-紫外反射スペクトルを考察する。この場合、バンド間遷移の寄与が入るので、最初に母体結晶の反射スペクトルについてまとめておく。母体結晶 2H-NbS_2 の反射スペクトルは、ParkinとBealによって測られている[7]。図4.7にその結果を引用する。 2H-NbS_2 の表面は多くの場合凹凸が激しく、更に面積が小さい試料しか得られないので反射率の絶対値は、正確なものではない。

約1eV以下の低エネルギー領域における急峻な反射率の上昇は、主として自由キャリアによる電磁波の遮蔽に起因する。反射率最小となる領域の反射率スペクトルは、1eV以下のスペクトルを含めてDrudeモデルで説明できる。反射率最小を与えるエネルギーから高エネルギー側の急な立ち上がりは、バンド間遷移による。伝導帯は、Nb原子の d_{z^2} バンドであり、このバンド間遷移は、彼らによって d_{z^2} バンドから更に高いエネルギーのdバンドへの遷移であると同定されている[7]。

2H-NbS_2 の電子帯(図4.8)は、S原子のp軌道とNb原子のd軌道との混成と考えられる価電子帯(p/dバンドと書く)、部分的に電子で占有されたNb原子の d_{z^2} 状態からなる伝導帯、および伝導帯より高エネルギー側にある空のNbのd伝導帯(一部カルコゲン原子のp軌道の寄与を含むのでd/pバンドと呼ぶ)からなる。価電子帯のp/dバンドと伝導帯の d_{z^2} バンドは、一部重なり合っている。 d_{z^2} バンドの中にフェルミ準位 E_F が存在する。反射スペクトルにおける約1.0eV付近のピークは、p/dバンドから d_{z^2} バンドのフェルミ準位より高いエネルギー準位への遷移である(図4.8の矢印A)。ピークAの矢印は、リジッドバンドモデルから予測されるおよそその位置を示すために付けた。 d_{z^2} バンドが電子で次第に満たされていくと、伝導帯の空の電子準位密度が減少する。約2.7eVのピークは、 d_{z^2} またはp/dバンドからd/pバンドへのバンド間遷移(矢印B)の寄与である。d/pバンドは、幅広いバンドでそれが全て空であるため半値幅の広いピークとなる。

図4.9と4.10に $(\text{Sn}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ と $(\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ の室温における近赤外-可視-紫外反射スペクトルを示す。反射率の基準は、Alを用いた。実線は、測定結果を表す。図中の水平線は、ゼロ点の位置を表している。複合層状化合物の反射スペクトルの形状は、母体結晶 2H-NbS_2 のスペクトルの形状と似ている。エネルギーが増加するにつれて急激に反射率が減少し、最小値を経て再び反射率が増加しピークAを経て高エネルギー側に幅の広いピークBを持っている。全ての反射スペクトルは、明確なプラズマエッジとそれに伴う反射率の最小値を持つ。プラズマエッジを与えるエネルギー値は、0.48eV($x=0$)から0.73eV($x=1$)へと混晶比 x の増加と共に高エネルギー側へ移動している。これらの値は、 2H-

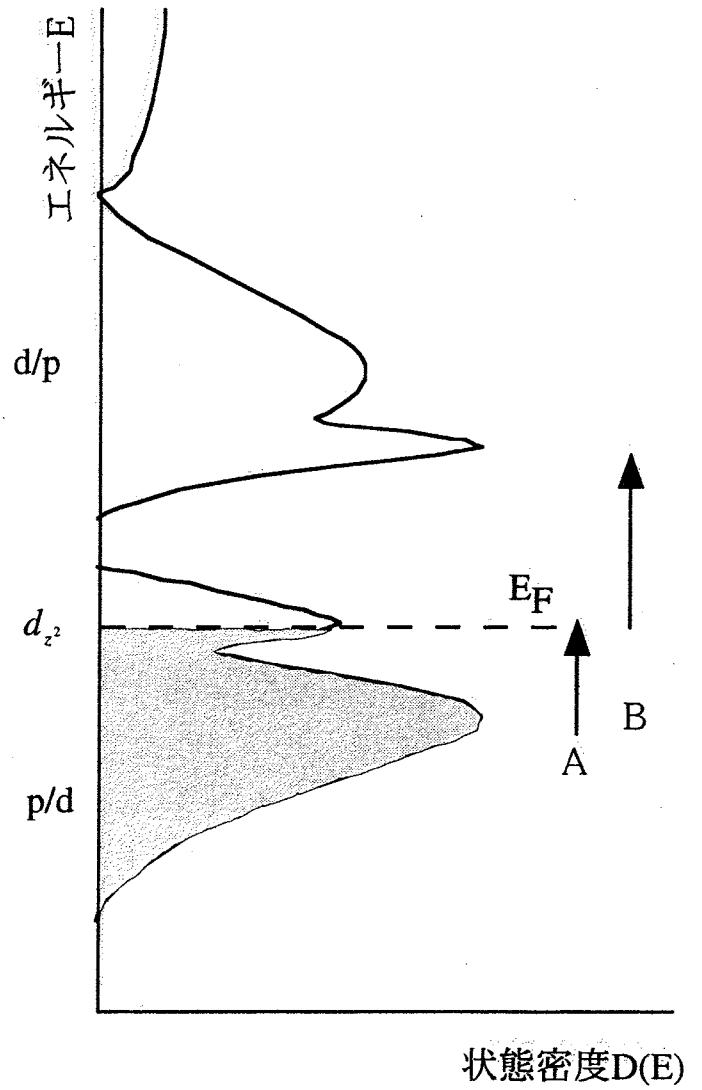
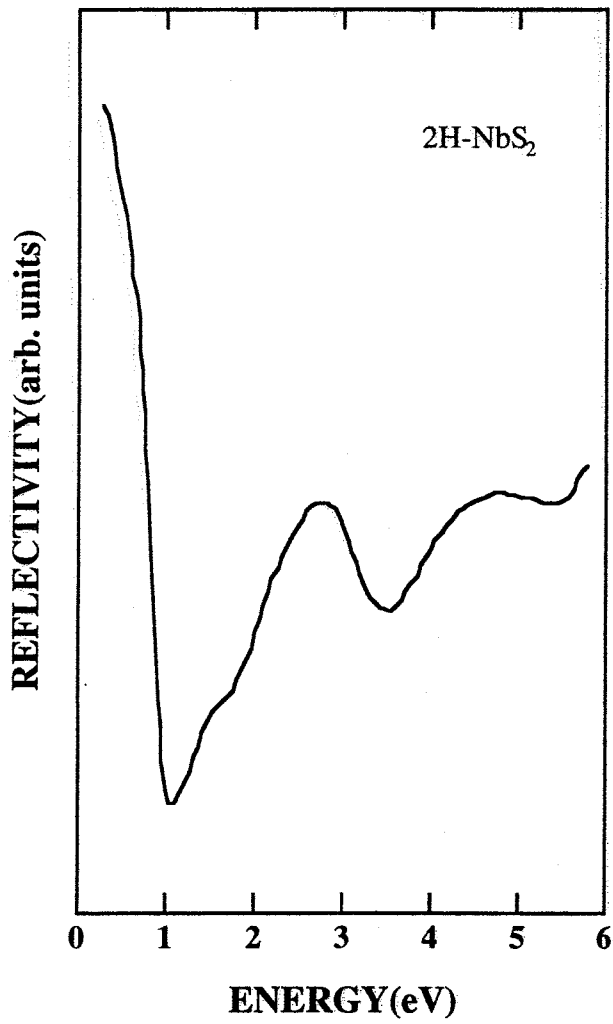


図4.7 2H-NbS₂の反射スペクトル [8] . 図4.8 2H-NbS₂のエネルギー状態密度の概念図.

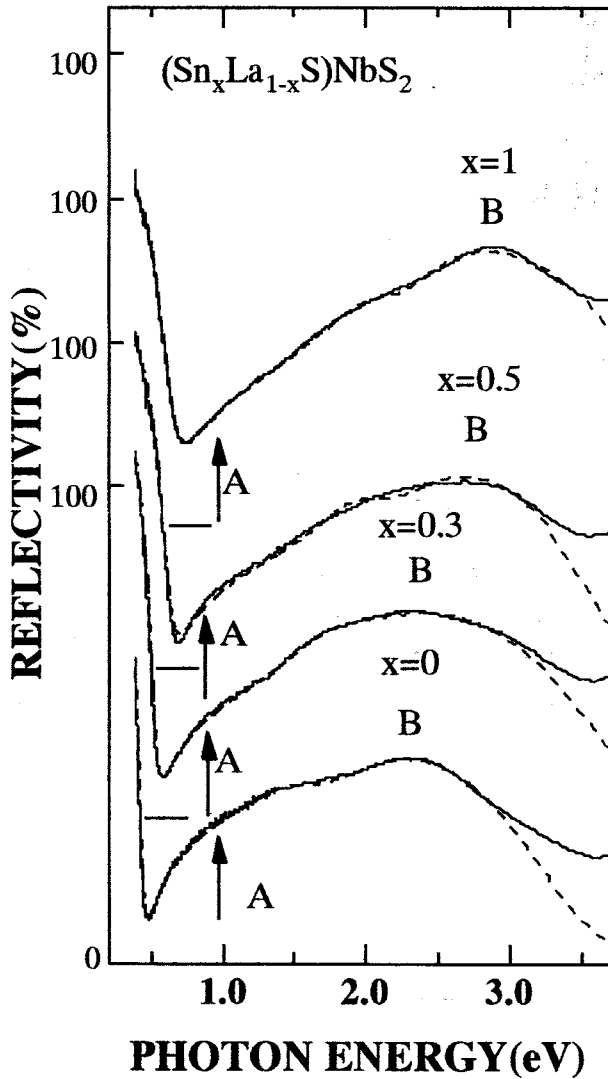


図4.9 複合層状化合物 $(\text{Sn}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ の反射スペクトル.

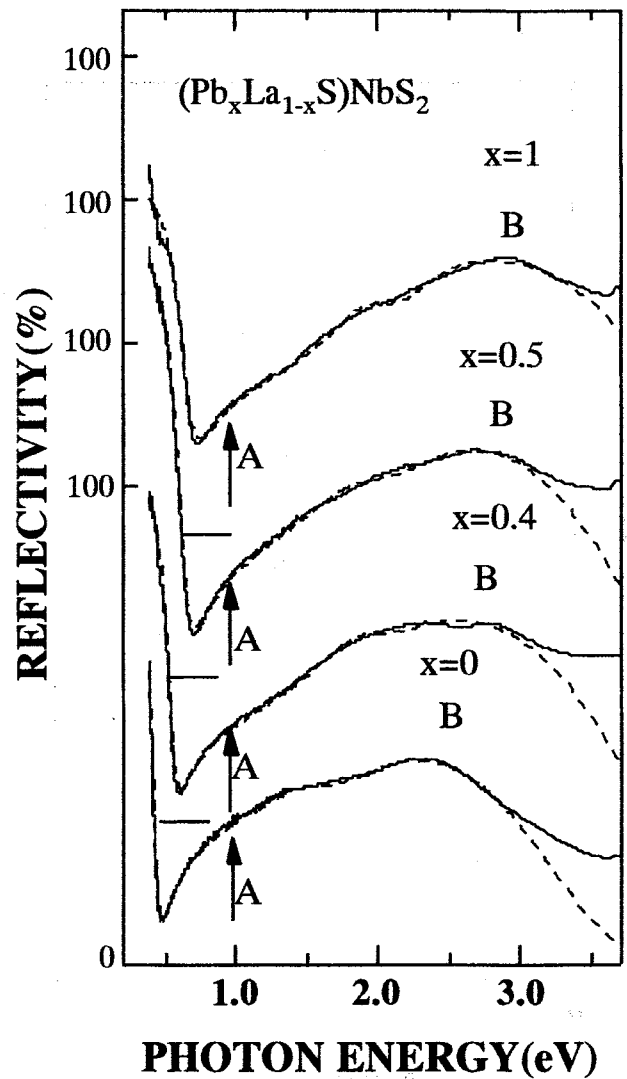


図4.10 複合層状化合物 $(\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ の反射スペクトル.

NbS_2 (1.1eV)に比べて小さくなっている。これは、電荷移動によりキャリアが、減少したことを示唆する。同時に混晶比 x の増加すなわちLa組成比の減少に伴い、Bと記したバンドのピークが、高エネルギー側に移動している。

4. 2で示したように、 SnS と PbS において、 Sn と Pb の価数は、+2である。一方、 LaS 中で La の価数は、+3である。価数の違いにより La から、電子1個分多く NbS_2 層へ電荷移動する。従って、混晶化する事によって La 原子の減少する量だけ、電荷の移動量は、減少することになる。アクセプターである NbS_2 層における多数キャリアはホールであるか

ら、電荷の移動量の減少は、ホール密度の増加を意味する。SnまたはPbの増加により、多数キャリア（ホール）密度は増加し、それに伴って、プラズマエッジが、高エネルギー側にシフトしたことになる。

プラズマエッジよりも高エネルギー側に着目すると、図4.9と4.10にA及びBと記した幅の広いピークが、観測される。これらのピークは、バンド間遷移による寄与と考えられる。複合層状化合物のバンド図もほぼ図4.8で与えられると仮定すると、図4.9、4.10のピークAは、p/dバンドから d_{z^2} バンドへの遷移（図4.8矢印A）と考えられる。 $x=0$ のときの d_{z^2} バンドは、 $x=1$ の時に比べて電子によってより多く占有されている。従って、図4.8に示したAの遷移に要するエネルギーは多くなる（バンドフィリング効果）。 x の増加に伴い、 d_{z^2} バンドの占有率は減少するから、ピークAに要するエネルギーも減少する。一方、ピークBは、 d_{z^2} バンドのフェルミ準位近傍から更に高エネルギーのd/pバンドへの遷移（図4.8矢印B）によるものと解釈できる。ピークBは、混晶比 x の増加と共に高エネルギー側にシフトしている。 $x=0$ のときの d_{z^2} バンドの状態は、 $x=1$ の時に比べ電子によって多く占有されている。そのため、 $x=0$ の時の方が、電子は、 d_{z^2} バンドのより高い準位を占有している。従って、空のd/pバンドへの遷移に要するエネルギーは、少なくなる。 x の増加に伴ってピークBが高エネルギー側にシフトするのは、この様な理由によるのである。

反射率最小を与えるエネルギーやピークBのエネルギー位置のシフト量は、混晶比に対してほぼ線型の増加をしており本質的なバンド変化が見られない。バンド構造の変化が少ないのは、反射スペクトルの母体結晶との比較からも予測された。すなわち、この系ではリジッドバンドモデルが、よく成り立っている。リジッドバンドモデルが、複合層状化合物(CeS)NbS₂, (CeS)(NbS₂)₂でも成立するという寺嶋らの主張とも矛盾しない[11]。

反射率スペクトルを定量的に解析するためDrude-Lorentzモデルを用いたフィティングを行った。この場合、2つのバンド間遷移を考慮して、誘電関数は、

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} + \sum_{j=1}^2 \frac{A_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j\omega} \quad (4.3.1)$$

で与えられる。ここに、 ε_{∞} 、 ω_p 、 τ 、 A_j 、 $\hbar\omega_j$ 、及び Γ_j は、それぞれ周波数に依存しない内殻電子による誘電率、プラズマ振動数、キャリアの衝突時間、ローレンツ振動子の強度、ローレンツ振動子の共鳴エネルギー、振動子の減衰定数を表す。ここでは、2つのバンド間遷移を考慮し、 $\hbar\omega_1$ はピークAのバンド間遷移、 $\hbar\omega_2$ はピークBのバンド間遷移に対応させた。本来更に高エネルギー側にあるバンド間遷移も考慮すべきである。しかしながら、更に多くのローレンツ振動子をつけ加えるとフィッティングパラメータが多くなりす

ぎ物理的な意味付けが曖昧になるので、2つのバンド間遷移のみを考慮した。約3eV以下のデータを再現出来ていることやプラズマ振動数（とキャリアの衝突時間）が比較的他のパラメータの影響を受けないことからフィッティングは、信頼を置けるものと思われる。図4.9と4.10の破線は、Drude-Lorentzモデル式（4. 3. 1）と（3. 4. 8）を用いた反射率のフィッティング結果である。得られたフィッティング曲線は、約3eV以下で実験結果をほぼ再現している。表4.3にフィッティングにより得られた光学パラメータを示す。各パラメータのオーダーは、寺嶋らの結果と同程度であった [11]。求めたプラズマ周波数から、式（3. 4. 7）を用いてキャリア密度N、Nb1原子あたりのキャリア（ホール）数 h_{Nb} 及び公式

$$\rho = \frac{4\pi}{\omega_p^2 \tau} \quad (4. 3. 2)$$

から求めた電気抵抗率も併せて表4.3に入れた。

表4.3から見て取れるように金属の混晶比xの増加に伴いプラズマ振動数 ω_p が、単調に増加している。図4.11(a)と(b)に混晶比xを横軸に取り縦軸にキャリア密度NをとってそれぞれSnとPbの場合についてプロットした（●：M=Sn, ■：M=Pb）。混晶比にほぼ比例してキャリア（ホール）密度が、増加している。電気的な測定から得られるキャリア密度と比較するため式（3. 4. 9）を用いてNb原子1個当たりのキャリア数 h_{Nb} を算出した。(SnS)NbS₂, (PbS)NbS₂と(LaS)NbS₂の場合、a, b軸方向の格子定数は、文献値 [9] を採用し、c軸方向の面間距離は、表3.4に示した測定値を用いた。混晶の場合ab面内の格子定数が得られていないので、ab面の格子定数をa, bと書くと、

$$a = xa_M + (1-x)a_{La}; b = xb_M + (1-x)b_{La} \quad (4. 3. 3)$$

が成り立つと仮定した。ここに、 $a_M(b_M)$ は、MがSn, Pb時のa(b)軸方向の格子定数である。複合層状化合物内のNbS₂層の格子定数は、母体の格子定数と比べて最大0.4%の違いしかない。従って、式（4. 3. 3）の仮定は、妥当であると考えられる。求めた h_{Nb} の値は、混晶比xの増加に伴い増加する（図4.11(a), (b); ○：M=Sn, □：M=Pb）。4.2Kにおけるホール測定の結果から求められた(SnS)NbS₂, (PbS)NbS₂, 及び(LaS)NbS₂の h_{Nb} は、それぞれ0.87, 0.20, 0.10である [9]。本研究の結果と比べると(PbS)NbS₂の h_{Nb} (=0.64)が、かなり食い違っている。しかし混晶比に対してほぼ線型の変化であることから判断して本研究の結果は、妥当な値と思われる。電荷移動量は、 $1-h_{Nb}$ で与えられるからxの増加と共に減少していくことになる。これは金属原子とLaの価数の比較から得た電荷移動量の定性的な評価と矛盾しない。これまでの結果からNbS₂層のキャリア密度は、混晶比に依

表4.3 Drude-Lorentzモデルに基づくフィッティングにより得られた光学パラメーター.

結晶	パラメーター										抵抗率 ρ $10^{-6}(\Omega\text{cm})$
	$\hbar\omega_p(\text{eV})$	$\hbar/\tau(\text{eV})$	ε	$\hbar\omega_1(\text{eV})$	$A_1(\text{eV}^2)$	$\Gamma_1(\text{eV}^2)$	$A_2(\text{eV})$	$\hbar\omega_2(\text{eV})$	$A_2(\text{eV}^2)$	$\Gamma_2(\text{eV})$	ホール数 n_{Nb} $10^{21}(\text{cm}^{-3})$
(SnS)NbS ₂	2.4	0.18	3.3	2.0	26	0.74	2.4	2.4	14	0.69	6.2
(Sn _{0.5} La _{0.5} S)NbS ₂	1.9	0.11	3.2	1.9	11	0.58	2.4	2.4	17	0.89	3.8
(Sn _{0.3} La _{0.7} S)NbS ₂	1.6	0.049	2.4	1.7	12	0.74	2.1	2.1	12	1.2	2.7
(LaS)NbS ₂	1.4	0.032	2.8	1.4	7.0	0.76	2.0	2.0	16	1.1	2.1
(Pb _{0.4} La _{0.6} S)NbS ₂	1.8	0.054	2.7	1.8	15	0.60	2.2	2.2	10	0.89	3.1
(Pb _{0.5} La _{0.5} S)NbS ₂	2.1	0.076	3.0	1.8	10	0.70	2.3	2.3	18	0.99	4.3
(PbS)NbS ₂	2.4	0.13	3.2	1.9	15	0.45	2.3	2.3	19	0.65	5.6

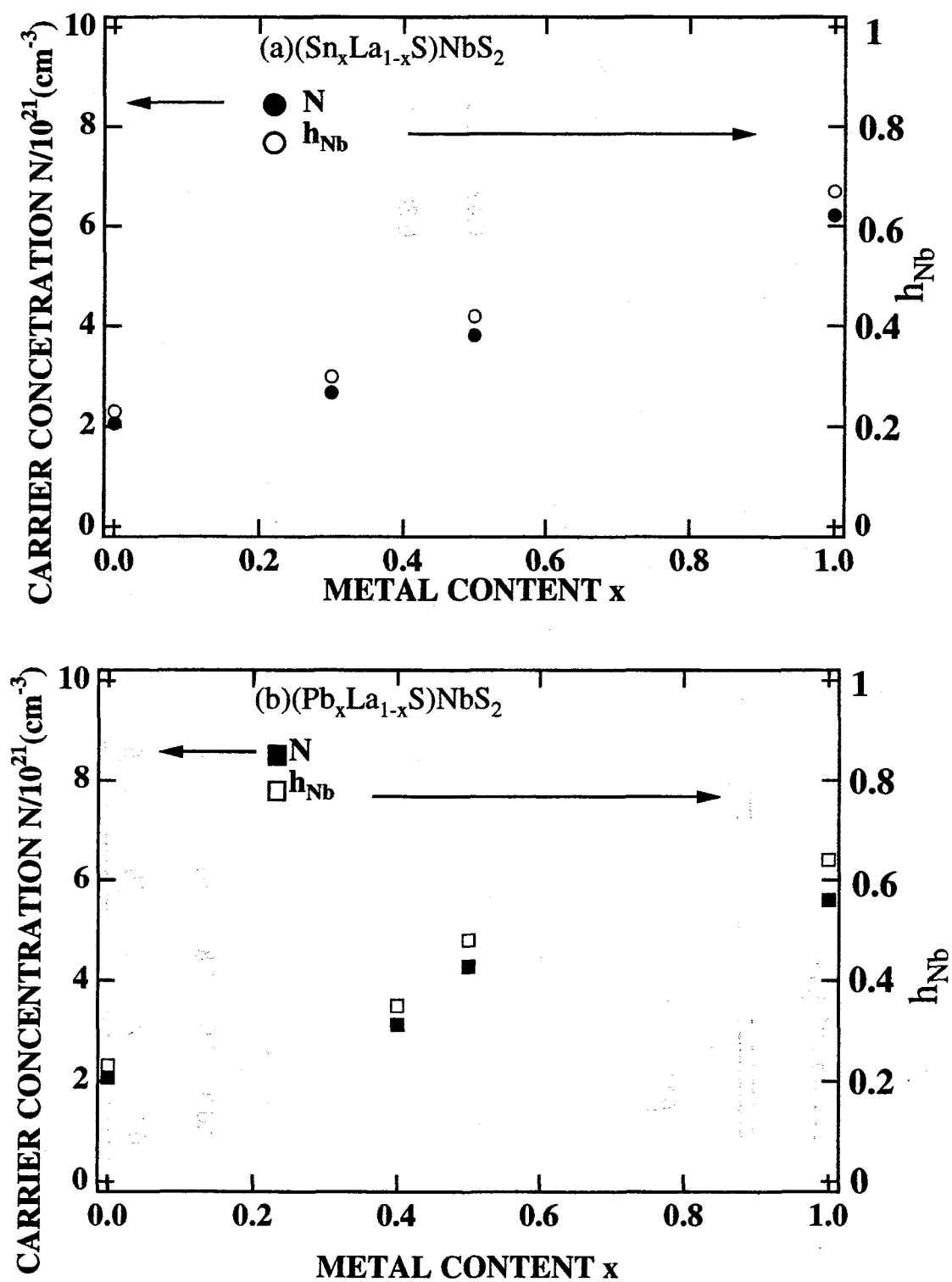


図4.11 複合層状化合物 $(M_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ のキャリア数 N とNb原子1個当たりのキャリア数 h_{Nb} (a) $M=\text{Sn}$, (b) $M=\text{Pb}$

キャリア密度 N : ● $M=\text{Sn}$; ■ $M=\text{Pb}$

キャリア数/Nb h_{Nb} : ○ $M=\text{Sn}$; □ $M=\text{Pb}$

存して変化する。即ち混晶比を変えることによりキャリア密度の制御が可能である。

本論文では、Drude-Lorentzモデルを用いて赤外反射スペクトル及び近赤外-可視-紫外反射スペクトルを解析した。特に、中赤外領域の反射スペクトルに対しては、バンド間遷移を無視（振動子強度 A_j を0としたDrudeモデル）して解析した。バンド間遷移を無視した場合、バンド間遷移等高エネルギー側の誘電応答は、すべて ϵ_∞ に繰り込まれる。そのため ϵ_∞ の値は、Drude-Lorentzモデルに比べ6倍ほど大きい値になっている。赤外反射率スペクトルの解析から求めたキャリア密度もその分Drude-Lorentzモデルで求めた本研究の値よりも大きな値となっている[12]。しかしながらキャリア密度の混晶比 x に対する依存性は、Drude-Lorentzモデルから求めた結果と定性的に同じである。従って、キャリアの有効質量に曖昧さがあるもののキャリア密度は、混晶比 x を通じてコントロール可能であると考えられる。

本研究の解析では、バンド間遷移を考慮して2つのLorentz振動子を導入した。予備的にLorentz振動子1つ（バンド間遷移を1つだけと考えた）だけ考慮した場合でも実験結果をかなり再現できた。反射率スペクトル全体のフィッティングとリジッドバンドモデルから予測される3eV以下のバンド間遷移は2つ考えられることから、Lorentz振動子を2つ導入した。Lorentz振動子を2つにすることにより実験結果の再現性は、向上した。ピークAは、非常に小さなピークであるから、ピークAに相当するバンド間遷移は、このフィッティング結果に反映されなかった。従って、共鳴エネルギー $\hbar\omega_1$ は、フィッティングを向上させるために導入された便宜上のものと捉えられる。一方、Lorentz振動子の共鳴エネルギー $\hbar\omega_2$ は、混晶比 x の増加に対して増加している。この振る舞いは、リジッドバンドモデルから予測される混晶比依存性と一致する。

最後にフィッティングから得られたキャリアの平均衝突時間の妥当性を評価するため光学的電気抵抗率と電気的測定から得られた室温における抵抗率を比較する。光学的電気抵抗率は、 $1.2 - 2.3 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ で、オーダーとして電気的測定($0.8 - 3.2 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$)ともほぼ一致している。両者の違いは、せいぜい3倍程度の違いである。

4. 4. 電荷移動と層間相互作用

本節では、複合層状化合物における電荷移動が、原子間の結合長やNbS₂層のc軸方向の面間距離にどのように影響するかを考察する。4. 1で述べたようにGICにおける電荷移動と炭素間の結合長に1対1の関係が成り立っている。ここでは、GICを参照して電荷移

動について考察してみる。複合層状化合物においては、 TX_2 層が、電子のアクセプターになる。GICでは電荷移動を受け持つのはグラファイト層であるからグラファイトにおける炭素原子間距離に相当するのは TX_2 層内の遷移金属とカルコゲンとの距離 $d_{\text{T-X}}$ である。表4.4に母体結晶 (2H-NbS_2 , 2H-TaS_2)、金属をインターカレートした遷移金属ダイカルコゲナイドと複合層状化合物 ($(\text{SnS})\text{NbS}_2$, $(\text{PbS})\text{NbS}_2$, $(\text{LaS})\text{NbS}_2$, $(\text{PbS})\text{TaS}_2$, $(\text{LaS})\text{TaS}_2$, $(\text{SnS})\text{TiS}_2$) の $d_{\text{T-X}}$ (Å) を示す。 NbS_2 を母体とする複合層状化合物では、電荷移動によって $d_{\text{T-X}}$ は、少し伸びている。 TaS_2 , TiS_2 を母体とする複合層状化合物では、GICと異なり電荷移動で $d_{\text{T-X}}$ が系統的に増大する傾向が見いだせない。複合層状化合物では電荷移動と $d_{\text{T-X}}$ との間に強い相関は見出せない。しかし積層方向の面間距離 c は、電荷移動量に依存して変化することが観測されている。

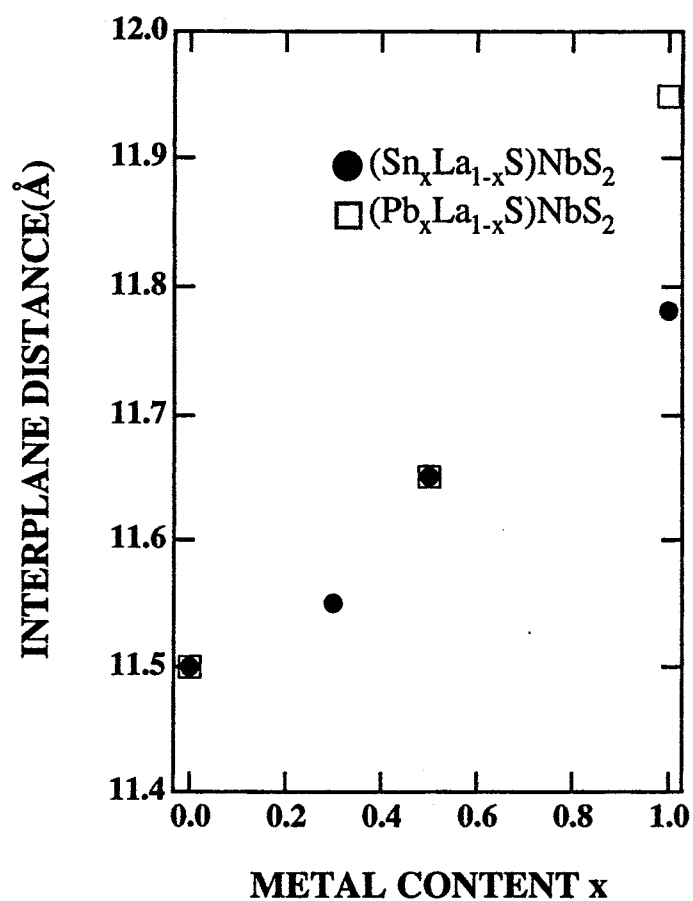
図4.12に混晶比 x に対する面間距離 c を示す。 M が Sn の場合と M が Pb の場合の双方で混晶比の増加に対して面間距離 c は、増加している。面間距離 c の混晶比依存性は、 Nb 1原子当たりのキャリア数 h_{Nb} の増加（電荷移動量 $1-h_{\text{Nb}}$ の減少）と一対一に対応している。結局面間距離 c は、電荷移動量と一対一に対応していることになる。故に、複合層状化合物では面間距離の方が、遷移金属とカルコゲナイドとの距離 $d_{\text{T-X}}$ よりも電荷移動の指標として適切である。

4. 2節で示したように $(\text{LaS})\text{NbS}_2$ の電荷移動量は、 $(\text{SnS})\text{NbS}_2$ または $(\text{PbS})\text{NbS}_2$ の電荷移動量よりも多い。従って、 LaS 層と NbS_2 層間に働く層間相互作用は、 Sn(Pb)S 層と NbS_2 層の間の相互作用よりもCoulomb力の分だけ強いと思われる。実際に $(\text{LaS})\text{NbS}_2$ の面間距離が、3者の中で最も短い。 MS 層の M 原子と NbS_2 層にある S ($S(2)$ と表記する) との距離は、それぞれ $\text{Sn-S}(2)$: $3.10\text{\AA}$, $\text{Pb-S}(2)$: $3.12\text{\AA}$, $\text{La-S}(2)$: $2.83\text{\AA}$ となっている [9]。この原子間距離の変化は、 MS 層と NbS_2 層の間に働くCoulomb力の増加によると考えられる。故に層間相互作用も電荷移動によって増大される。

本節の結果では、 $(\text{Sn}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ と $(\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ の反射スペクトルにおける M 原子の違いによるスペクトルの形状の違いは、明確ではない。その原因は、キャリアの存在が NbS_2 層に限られていることによる。従って、 Sn や Pb は、あくまで電荷移動の原因となるだけである。

表4.4 母体結晶と複合層状化合物における原子間距離と電荷移動量.

結晶	T-S間距離(Å)	電荷移動量
2H-NbS ₂	2.47(x 6)[15]	-
Ag _{0.6} NbS ₂	2.479(x 6)[16]	unknown
Cu _{0.5} NbS ₂	2.476(x 6)[17]	unknown
(SnS)NbS ₂	2.474(x 2), 2.473(x 4)[18]	0, 0.33
(PbS)NbS ₂	2.47(x 2), 2.45(x 4)[19]	0.8, 0.36, 0
(LaS)NbS ₂	2.49(x 2), 2.48(x 4)[19]	0.77, 0.9
2H-TaS ₂	2.468(x 6)[20]	-
(PbS)TaS ₂	2.524(x 2), 2.443(x 4) [21]	0.52, 0
(LaS)TaS ₂	2.502(x 2), 2.443(x 4)[22]	0.88
1T-TiS ₂	2.428(x 6)[23]	-
Ag _{0.35} TiS ₂	2.440(x 6)[24]	unknown
(SnS)TiS ₂	2.42(x 2), 2.43(x 2), 2.43(x 2)[25]	unknown

図4.12 (M_xLa_{1-x}S)NbS₂のc軸方向の面間距離.

4. 5. 本章のまとめ

本章では、ステージ1の複合層状化合物(MS)NbS₂, (MS)TaS₂(M=Sn, Pb, 希土類元素), (LaSe)NbSe₂とステージ2の(RS)(NbS₂)₂(R=La, Ce)及び混晶の複合層状化合物(M_xLa_{1-x}S)NbS₂(M=Sn, Pb)の赤外反射スペクトルをDrude-Lorentzモデル(Lorentz振動子を取り入れないDrude項のみの場合を含む)を用いて解析し、複合層状化合物のキャリア密度・電荷移動量(または遷移金属T1個当たりの平均キャリア数h_T)を評価した。

単結晶の複合層状化合物の反射スペクトルの解析から、Mが希土類元素の場合の電荷移動量は、MがSn或いはPbの場合の電荷移動量に比べてより大きいことを示唆する結果を得た。また、同じ金属M元素の場合を比べると、ステージ1の複合層状化合物の電荷移動量は、ステージ2の電荷移動量のおおよそ2倍程度である。異なる遷移金属NbとTaを含む複合層状化合物を比べた場合、Nbを含む複合層状化合物の電荷移動量が、Taを含む場合よりも多いと考えられる。異なる遷移金属を含む複合層状化合物を比べる場合は、自由キャリアの有効質量にも若干の違いがあると思われる。

希土類元素の価数と電荷移動量は、対応があるので複合層状化合物のRS層の格子定数とRS結晶の格子定数を比較した(Rは、希土類元素)。RS結晶の格子定数はRがSm, Eu, Ybの時に不連続に増加しているのに対し、RS層の格子定数は、R元素の原子番号の増加に伴い単調に減少している。磁化率[13]や光電子分光の結果から希土類元素の状態は、R³⁺と決められており、本章における反射スペクトルの解析から求めた電荷移動量から判断しても、複合層状化合物中(RS)NbS₂のR元素は、3価の陽イオンとして存在すると考えられる。

続いて混晶の複合層状化合物(M_xLa_{1-x}S)NbS₂(M=Sn, Pb)における混晶比xと電荷移動量について考察した。反射率スペクトルにおけるプラズマエッジが、混晶比xに依存して変化する。すなわち、Mとして2価の陽イオンであるSn或いはPbの混入により電荷移動量が減少しプラズマエッジが増加した(複合層状化合物では、ホールがキャリアだから電荷移動量の減少はキャリア数の増加を意味する)。このキャリア密度の変化は、ほぼ混晶比xに比例する。このことは、NbS₂層のキャリア数を混晶比を変えることで制御しうることを示唆する。プラズマエッジと同時に、混晶比xの増加に伴いバンド間遷移のピークB(図4.9, 10)を与えるエネルギーが高エネルギー側に移動する。このピークエネルギーの移動は、混晶比xに対してほぼ線形である。ホールのフェルミ準位が、電荷移動の減少により増加したことを意味する。

第4章

X線回折から求めた複合層状化合物の面間距離と電荷移動量の関係を考察した。電荷移動量の増加に伴い面間距離が単調に減少している。電荷移動量と面間距離の関係は、1対1に対応し、電荷移動量の指標として適切であると考えられる。

以上をまとめると、

- (1) 3価の陽イオンを含む複合層状化合物の電荷移動量は、2価の陽イオンを含む場合の電荷移動量より多いことを示した。
- (2) 希土類元素は、複合層状化合物中で元素の種類とは無関係に3価の陽イオンとして存在する。
- (3) 2価と3価の陽イオンを混合する事により複合層状化合物のキャリア密度をコントロールできることが示された。
- (4) 積層方向の面間距離は、電荷移動量の指標として用いる。

参考文献

- [1] 松永義夫, 物性化学 (裳華房, 東京, 1981), p. 127.
- [2] R. J. Cava, *Science* 247, 656(1990).
- [3] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* 30, 139(1981).
- [4] L. Pietronero and S. Strässler, *Phys. Rev. Lett.* 47, 593(1981).
- [5] D. E. Nixon and G. S. Parry, *J. Phys. C* 2, 1732(1969).
- [6] C. T. Chan, W. A. Kamitakahara, K. M. Ho and P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1528(1987).
- [7] S. S. P. Parkin and A. R. Beal, *Phil. Mag. B* 42, 627(1980).
- [8] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* 8, 3719(1973).
- [9] G. A. Wieggers, *Prog. Solid State Chem.* 24, 1(1996) and references therein.
- [10] A. R. H. F. Ettema, S. van Smaalen, C. Haas, and T. S. Turner, *Phys. Rev. B* 49, 10585(1994).
- [11] T. Terashima, N. Kojima, H. Kitagawa, H. Okamoto and T. Mitani, *J. Phys. Soc. Jpn.* 62, 2166(1993).
- [12] M. Hangyo, K. Kisoda, T. Nishio, S. Nakashima, T. Terashima and N. Kojima, *Phys. Rev. B* 50, 12033(1994).
- [13] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, A. P. Ramirez, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., and L. W. Rupp, Jr., *Phys. Rev. B* 49, 6343(1994).
- [14] F. Jellinek, *J. Less-Common Metals* 4, 9(1962).
- [15] A. van der Lee and G. A. Wieggers, *Acta Crystallograph. C* 46, 976(1990).
- [16] W. Paulus, thesis, University of Münster, 1990.
- [17] A. Meetstma, G. A. Wieggers, R. J. Haange, and J. L. Boer, *Acta Crystallograph. A* 45, 285(1989).
- [18] G. A. Wieggers, A. Meetsma, R. J. Haange, S. van Smaalen, J. L. de Boer, A. Meerschaut, P. Rabu, and J. Rouxel, *Acta Crystallograph. B* 46, 324(1990).
- [19] A. Meetstma, G. A. Wieggers, R. J. Haange and J. L. de Boer, *Acta Crystallograph. C* 46, 1598(1990).
- [20] J. Wuffl, A. Meetsma, S. van Smaalen, R. J. Haange, J. L. de Boer, and G. A. Wieggers, *J. Solid State Chem.* 84, 118(1991).
- [21] J. L. de Boer, A. Meetsma, Th. J. Zeinstra, R. J. Haange, and G. A. Wieggers, *Acta Crystallograph. C* 47, 924(1991).
- [22] R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, and , *Mat. Res. Bull.* 10, 1379(1975).

第4章

- [23] A. G. Gerards, H. Roede, R. J. haange, B. A. Boukamp, and G. A. Wieggers, *Synth. Metals*, 10, 51(1984-5).
- [24] G. A. Wieggers, A. Meetsma, J. L. de Boer, S. van Smaalen, and R. J. Haange, *J. Phys. Condens. Matter* 3, 2603(1991).

5. 複合層状化合物における電荷移動と格子振動

前章では、赤外反射・可視-紫外反射スペクトルの解析から複合層状化合物のキャリア（ホール）密度、遷移金属1個当たりのキャリア数または電荷移動量を見積もった。本章では、電荷移動が複合層状化合物の原子間力に及ぼす影響を考察する。

本章では、主として室温における偏光ラマン散乱の測定を行い、ピーク振動数のシフト、層間相互作用やab面内の異方性、そして複合層状化合物のステージ依存性について議論する。ステージ1の化合物として $(RS)NbS_2$ ($R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Yb$)と $(RS)TaS_2$ ($R=La, Ce, Sm, Gd$)、ステージ2の化合物として $(MS)(NbS_2)_2$ ($M=Pb, La, Ce$)を取り上げる。これまで電気伝導等の測定からは、複合層状化合物に対するab面内の異方性は、殆ど無視できると報告されている [1, 2]。我々は、偏光ラマン散乱の測定から明瞭にab面内におけるa軸方向とb軸方向に対する異方性を見出した。

本章は、次のように構成される。次節では、ステージ1の複合層状化合物の偏光ラマン散乱の結果から物質ごとに層間相互作用と面内異方性について議論する。また、電荷移動の効果でピーク振動数の変化の説明を試みる。5. 2. では、ステージ2の複合層状化合物について NbS_2 層内振動モードのスペクトルから、電荷移動と結晶の対称性の関連について述べる。5. 3. では、 TX_2 層の層内振動モードの振動数シフトと電荷移動との関連性を考察する。5. 4. で本章をまとめる。

5. 1. ステージ1構造を持つ複合層状化合物のラマン散乱

5. 1. 1. NbS_2 と TaS_2 層の層内振動モードに及ぼす電荷移動の影響

本節では、室温における偏光ラマン散乱の測定から複合層状化合物における電荷移動が原子間力に及ぼす影響を考察する。本節で取り扱う複合層状化合物は、 NbS_2 層または TaS_2 層を含む。母体結晶である2H- TaS_2 は、78Kにおいて電荷密度波（CDW）相転移をおこす。それに対して母体結晶2H- NbS_2 では、CDW相転移が少なくとも4.2K以上の温度で観測されていない [3]。ここでは母体結晶の性質の違いがどのように複合層状化合物に反映されるかにも注目する。

図5.1に複合層状化合物 $(MS)NbS_2$, $(RS)NbS_2$ ($M=Sn, Pb$; $R=$ 希土類元素)の無偏光ラマ

ンスペクトルを示す。図5.2には(RS)TaS₂の無偏光ラマンスペクトルを示す。図5.1の9つのスペクトルは、スペクトル形状から(MS)NbS₂と(RS)NbS₂の2つグループに分類できる。それぞれのグループ同士のスペクトル形状はお互いに似ている。(SnS)NbS₂では、約42cm⁻¹、204cm⁻¹、333cm⁻¹、370cm⁻¹にラマンバンドがある。また、(PbS)NbS₂では、約38cm⁻¹、85cm⁻¹、189cm⁻¹、338cm⁻¹、373cm⁻¹にラマンバンドが見られる。(MS)NbS₂の偏光ラマン測定と母体結晶2H-NbS₂のラマンスペクトルとの比較から(SnS)NbS₂((PbS)NbS₂)における370 (373) cm⁻¹と333 (338) cm⁻¹のラマンバンドは、それぞれ2H-NbS₂のA_{1g}とE_{2g}¹モードに対応するA'とE''モードである(第3章; 以下簡単のためAとEと表す。) [4]。(SnS)NbS₂の204cm⁻¹のバンド、(PbS)NbS₂の189cm⁻¹と85cm⁻¹のバンドは、偏光依存性から判断すると3章に述べたMS層に閉じこめられた層内振動モード(以後簡単に層内振動モードと呼ぶ)である。

一方、(RS)NbS₂化合物の7種類のスペクトル形状は、お互いに類似している。結晶構造が本質的にお互いに同じであることと、希土類元素の化学的性質が似ていることを反映しているためと思われる。これらのラマンスペクトルは、これまでの実験データを踏まえて、2つの領域に分けられる。250cm⁻¹よりも低波数領域にピークを持つラマンバンドは、RS層の層内振動モード、それ以上の振動数領域のバンドは、NbS₂層の層内振動モードと思われる。(RS)NbS₂内のNbS₂層のバンドは、(MS)NbS₂のラマンスペクトルと異なり複雑な形状をしている。

図5.2に示した(RS)TaS₂の無偏光ラマンスペクトルの形状は、(RS)NbS₂のスペクトルと同様お互いに似ている。(RS)TaS₂が(RS)NbS₂と同じ結晶構造を持ち、かつ、ランタノイドの化学的性質が類似しているため、スペクトルの形状がお互いに似ていると考えられる。約200cm⁻¹以下に現れた2本のバンドは、RS層の層内振動モードで、300cm⁻¹以上に現れるバンドは、TaS₂層の層内振動モードと推定される。(RS)TaS₂では、200から300cm⁻¹にかけて幅の広いピークが観測される。この幅の広いピークは、2次フォノンラマンバンドと思われる。

振動モードの同定を行うため、(RS)NbS₂と(RS)TaS₂の両者の偏光ラマンスペクトルを測定した。それぞれの結果は、図5.3と図5.4に示す。但し、図5.3でc(ab)c̄偏光配置に対する結果は、NbS₂層の層内振動モードの領域のみに限定して表示した。この振動数範囲以外には、ラマンバンドが、見いだせなかったからである。図5.3のスペクトルで最も

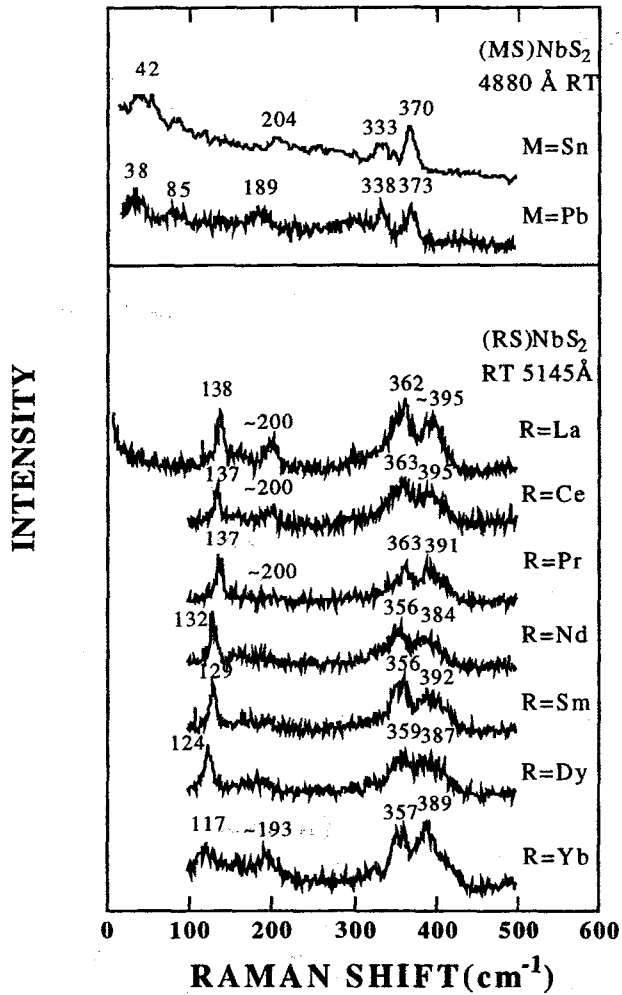


図5.1 複合層状化合物(MS)NbS₂と(RS)NbS₂の無偏光ラマンスペクトル.

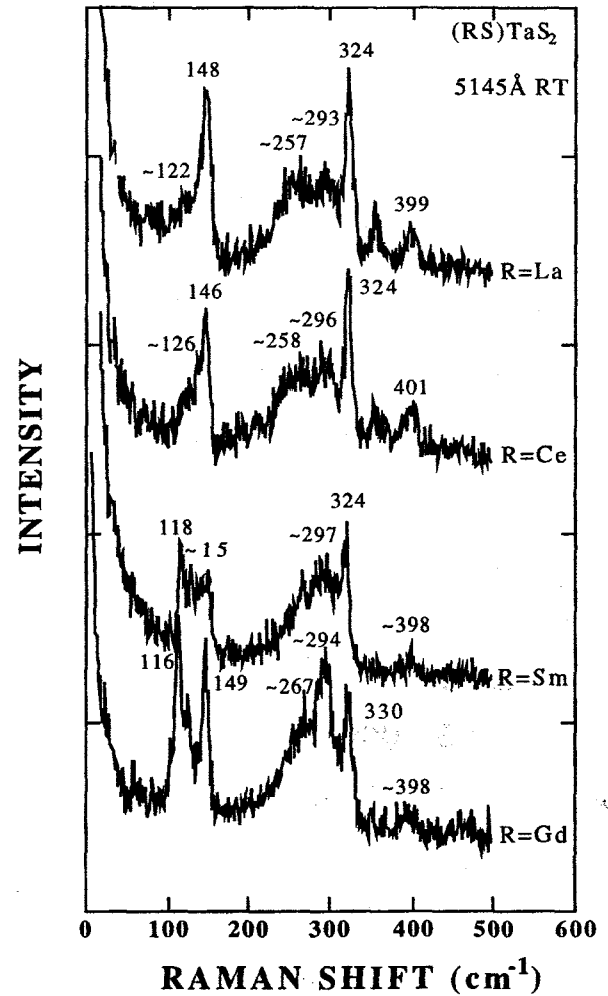


図5.2 複合層状化合物(RS)TaS₂の無偏光ラマンスペクトル.

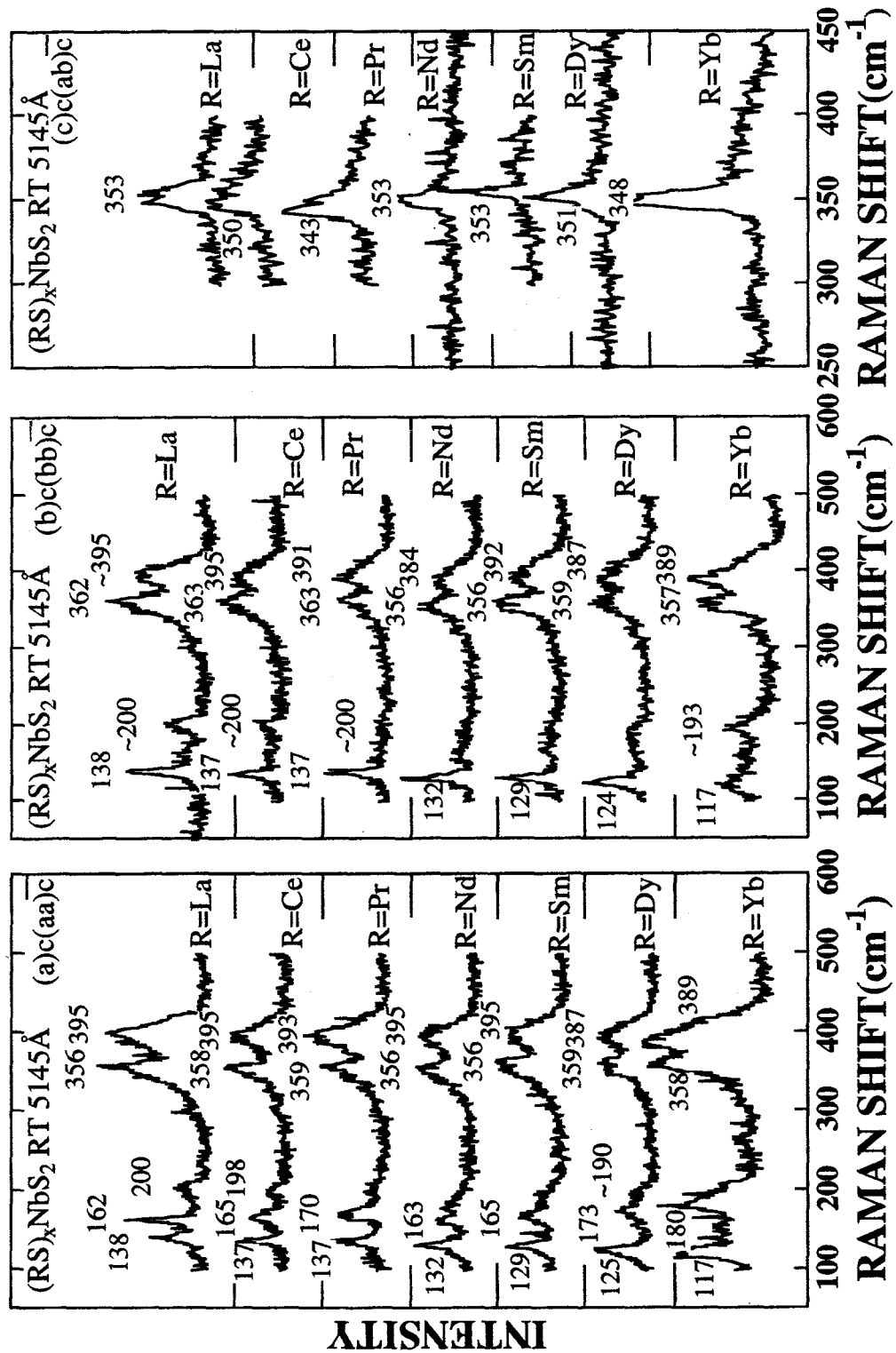


図5.3 複合層状化合物 $(RS)NbS_2$ の偏光ラマンスペクトル.

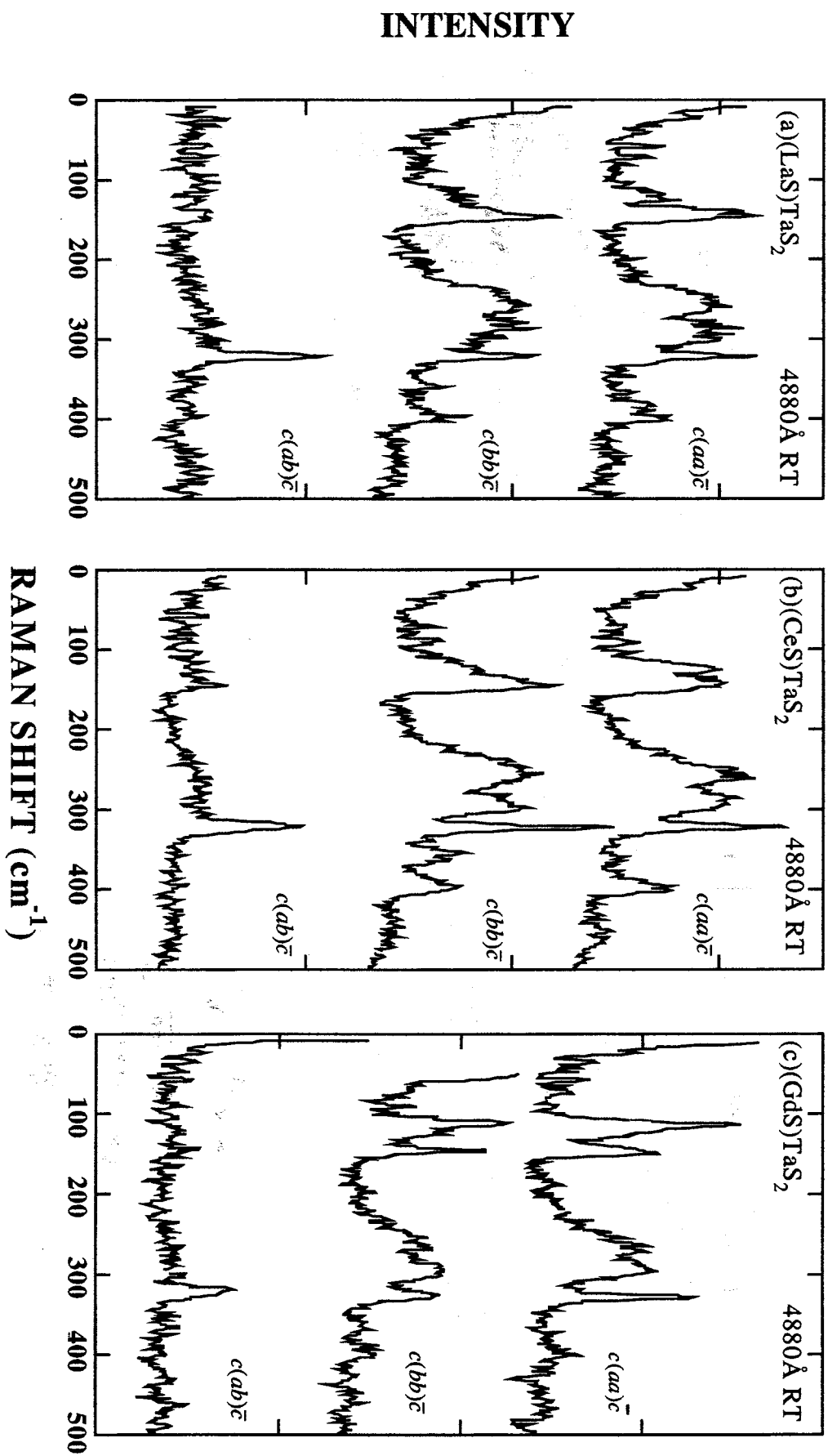


図5.4 複合層状化合物(RS)TaS₂(R=La, Ce, Gd)の偏光ラマンスペクトル.

低波数に現れたバンドは、Aモードの偏光依存性を示している。このバンドは、希土類元素をLaからYbまで変えたとき、希土類元素の質量に依存して138から117 cm^{-1} へ低振動数シフトをする。160から180 cm^{-1} にかけて現れたバンドは、比較的軽い希土類元素（LaからSm）で強く、 $c(aa)\bar{c}$ 偏光でのみ観測される。以下では、このバンドをX1バンドと呼ぶ。図5.3(a)と(b)で、希土類元素の質量に依存するバンドが、約200（La）から約190（Yb） cm^{-1} に現れている。X1バンドを除く約200 cm^{-1} 以下に現れる2本のバンドは、その偏光依存性から3章で述べたRS層の層内振動モードと同定される。図5.3(c)のクロス偏光配置で観測されるバンドは、ピーク振動数と偏光依存性から判断してNbS₂層の層内振動Eモードと同定される。図5.3(a), (b)に観測されるラマンバンドの中で、最も高エネルギーのバンド（387から395 cm^{-1} ）は、偏光依存性とピーク振動数の値からNbS₂層の層内振動Aモードと同定した。また、RがLaの場合、 $c(aa)\bar{c}$ 偏光配置で356 cm^{-1} 、 $c(bb)\bar{c}$ 偏光配置で362 cm^{-1} に現れるバンドは、群論による考察から予測できないバンドである。これらのバンドを以下ではX2, X3と呼ぶ。

図5.4で約200 cm^{-1} 以下に現れた2本のバンドは、Aモードの偏光依存性を示している。振動数と偏光依存性から、(RS)NbS₂同様RS層の層内振動モードと同定する。約324 cm^{-1} にピークを持つバンドは、Eモードの偏光依存性を示しているのでTaS₂層の層内振動Eモードと同定される。約400 cm^{-1} のラマンバンドは、Aモードの偏光依存性を示しているので、このバンドをTaS₂層の層内振動Aモードと同定する。図5.4(a),(b)で約360 cm^{-1} に現れるバンドは、群論から予測できないバンドで仮にXとしておく。図5.5に示すように200-300 cm^{-1} に現れたバンドの強度は、低温では減少する。また母体結晶2H-TaS₂には、Aモードの偏光依存性を示す幅の広いバンドが約190 cm^{-1} に現れる。このバンドの強度は低温で減少し、190 cm^{-1} のバンドは、2次フォノンバンドと同定された。偏光依存性と温度変化の類似から、(RS)TaS₂でラマンスペクトルにおいて200-300 cm^{-1} に現れたバンドは、2次フォノンバンドと同定された。先ず電荷の受け入れ先であるNbS₂層またはTaS₂層について、層内振動モードに及ぼす電荷移動の影響をしてみる。表5.1に振動モードとピーク振動数の対応を示す。表5.1には母体結晶2H-NbS₂、2H-TaS₂、2H-NbSe₂及びステージ2の複合層状化合物のラマンバンドの振動数ならびに4章で見積もった複合層状化合物における電荷移動量も併せて示した。まず(MS)NbS₂と(RS)NbS₂におけるNbS₂層の層内振動Eモードを比較する。(RS)NbS₂のEモードの(2H-NbS₂の E_{2g}^1 に対する)ピークシフト量(約

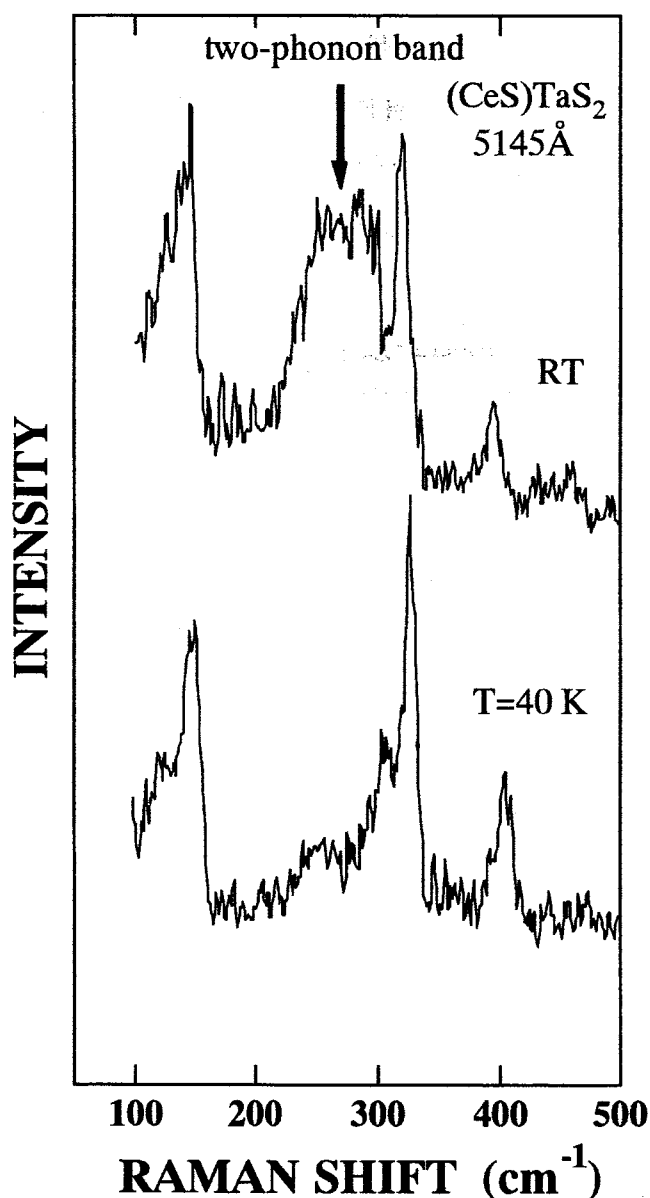


図5.5 室温と低温（40 K）における(CeS)TaS₂の無偏光ラマンスペクトル.

40cm⁻¹) は, (MS)NbS₂のEモードのピークシフト量 (約10-20cm⁻¹) に比べて多い. (MS)NbS₂のAモードは, 2H-NbS₂の対応する A_{1g}モードのピーク振動数に比べて低振動数側に約10cm⁻¹シフトしている. 一方, (RS)NbS₂では, Aモードは, 約10cm⁻¹高振動数側にシフトしている. 4章で見積もったように(RS)NbS₂の電荷移動量は, (MS)NbS₂の電荷移動量より多い. 電荷移動の影響でAモードとEモードともに母体結晶2H-NbS₂に比べて高振動数側にシフトしたと考えられる. ピリジンなどの有機分子をインターカレートした場

表5.1 様々な複合層状化合物の TX_2 層 ($\text{T}=\text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) の層内振動モードのピーク振動数と母体結晶の対応するモードの振動数との差.

結晶	電荷移動量	ピーク振動数(cm^{-1})		母体結晶との差(cm^{-1})	
		Eモード	Aモード	Eモード	Aモード
2H-NbS_2	-	309	379	-	-
$(\text{SnS})\text{NbS}_2$	0	333	370	+21	-9
$(\text{PbS})\text{NbS}_2$	0.18	338	373	+19	-6
$(\text{LaS})\text{NbS}_2$	0.67	353	395	+44	+16
$(\text{CeS})\text{NbS}_2$	0.73	350	395	+41	+16
$(\text{PrS})\text{NbS}_2$	-	343	393	+34	+14
$(\text{NdS})\text{NbS}_2$	0.69	353	395	+44	+16
$(\text{SmS})\text{NbS}_2$	0.73	353	395	+44	+16
$(\text{DyS})\text{NbS}_2$	0.72	351	387	+42	+8
$(\text{YbS})\text{NbS}_2$	0.90	348	389	+39	+10
$(\text{LaS})(\text{NbS}_2)_2$	0.30	348	392	+39	+13
$(\text{CeS})(\text{NbS}_2)_2$	0.44	349	393	+40	+14
2H-TaS_2	-	288	400	-	-
$(\text{LaS})\text{TaS}_2$	-	324	399	+36	-1
$(\text{CeS})\text{TaS}_2$	-	324	401	+36	+1
$(\text{SmS})\text{TaS}_2$	-	324	398	+36	-2
$(\text{GdS})\text{TaS}_2$	-	330	398	+42	-2
2H-NbSe_2	-	235	230	-	-
$(\text{LaSe})\text{NbSe}_2$	0.69	268	229	+33	-1

合 $(\text{NbS}_2(\text{pyridine})_{1/2})$ のEモードのピーク振動数は、 2H-NbS_2 の E_{2g}^1 に比べて約 20cm^{-1} 高振動数側にシフトしている [6] . $\text{NbS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$ の電荷移動量は、Nb原子1個当たり平均0.1-0.3個と見積もられている. $(\text{PbS})\text{NbS}_2$ のラマンスペクトルにおけるEモードのピークシフト量は、 $\text{NbS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$ のEモードのピークシフト量と同程度である. 赤外反射から見積もった $(\text{PbS})\text{NbS}_2$ の電荷移動量 (=0.2) と $\text{NbS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$ の電荷移動量とは同程度であり、 $(\text{PbS})\text{NbS}_2$ と $\text{NbS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$ のEモードのピークシフト量もほぼ一致している. $(\text{SnS})\text{NbS}_2$ のEモードのピーク振動数は、 2H-NbS_2 の E_{2g}^1 のピーク振動数より約 20cm^{-1} 高振動数側にシフトしている. このピーク振動数のシフト量から判断すると $(\text{SnS})\text{NbS}_2$ の電荷移動量は、平均0.1個/Nb程度であるものと考えられる.

$(\text{RS})\text{NbS}_2$ のラマンスペクトルは、 2H-NbS_2 のスペクトルの形状と全く異なっている. また、ラマンバンドのシフト量も大きい. $(\text{RS})\text{NbS}_2$ のスペクトルは、形状の変化も甚だしく、 $(\text{RS})\text{NbS}_2$ のスペクトルを2種類の層のスペクトルの重ね合わせと考えることは出来ない. 一方、 $(\text{MS})\text{NbS}_2$ ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Pb}$) のラマンスペクトルは、MS層と NbS_2 層のラマンスペクトルの重ね合わせと見なせる.

$(\text{RS})\text{TaS}_2$ における TaS_2 の層内振動Eモードの振動数は、母体結晶 2H-TaS_2 の対応するモード E_{2g}^1 の振動数に比べ約 40cm^{-1} 高振動数側にシフトしている. 一方、Aモードの振動数は、 2H-TaS_2 の A_{1g} モードの振動数とほぼ同じである. 2H-TaS_2 にエチレンジアミン(EDA)をインターカレートした $\text{TaS}_2(\text{EDA})_{0.3}$ では、Eモードが、 2H-TaS_2 の E_{2g}^1 より約 20cm^{-1} 高振動数側にシフトしており、Aモードは、 2H-TaS_2 の A_{1g} と同じ振動数であった [7].

$\text{TaS}_2(\text{EDA})_{0.3}$ の電荷移動量は、著者の知る限りでは見積もられていない. EDAはピリジンと同じく有機分子であり、電子の受容体である NbS_2 と TaS_2 のバンド構造類似性を考慮すると、 $\text{TaS}_2(\text{EDA})_{0.3}$ の電荷移動量は $\text{NbS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$ と同程度 (0.1-0.3個) と考えられる. $(\text{RS})\text{TaS}_2$ のEモードのシフト量は、 $\text{TaS}_2(\text{EDA})_{0.3}$ のEモードのシフト量より多いから、 $(\text{RS})\text{TaS}_2$ の電荷移動量は、平均約0.3/Ta程度よりも多いと考えられる.

複合層状化合物 $(\text{RS})\text{NbS}_2$ の NbS_2 層および $(\text{RS})\text{TaS}_2$ の TaS_2 層の層内振動Eモードのピーク振動数は、母体結晶 2H-NbS_2 (TaS_2) の E_{2g}^1 モードのピーク振動数に比べて 40cm^{-1} 程度高エネルギーシフトしている. もし、希土類元素の価数にばらつきがあると電荷移動量が

希土類元素毎に変わるはずである。そのときEモードのシフト量もある程度電荷移動量に応じて変化するはずである。しかしながら表5.1に見るようにEモードのピーク振動数に大きなずれは見られないので希土類元素の価数は、複合層状化合物中では元素によらず一定と考えられる。前章では、赤外反射スペクトルにおいてR元素を変えてもスペクトルに不連続がないこととRS層の格子定数から判断してRの価数は、Rの種類によらないと結論した。本章のラマンスペクトルの結果もRの価数は複合層状化合物中で希土類元素Rによらず一定であることを支持している。

5. 1. 2. 電荷移動による層内振動モードの振動数シフトに関する考察

これまで測定した複合層状化合物で、TX₂層の層内振動モードは、EモードとAモードの2本のラマンバンドが見出されている。本章で示したように電荷移動量が増えれば、Eモードのピーク振動数は、（母体結晶2H-TX₂のE_{2g}¹モードのピーク振動数を基準として）高振動数側に移動する。一方、Aモードのピーク振動数の電荷移動量に対する依存性は、複合層状化合物毎に異なっている。EモードとAモードのこのような振る舞いを電荷移動の観点から考察してみる[8]。本節では層間相互作用は、働いていないと仮定し、電荷移動だけを考慮してピーク振動数のシフトの説明を試みる。

図5.6に原子間の結合長、結合のなす角、格子定数の取り方を定義した。McMullanとIrwin [9] は、VFFモデルを用いて2H-TX₂(T=Nb, Ta; X=S, Se)のΓ点 ($\vec{k} \approx 0$) における格子振動の振動数を求めた。McMullanらの使用した力定数では、原子間の結合力の強さを表す k_r と結合角の変角に関する力定数 k_θ , k_ψ , k_ϕ とが、同じ程度の大きさとなっている（通常1/10以下にする[10]）。物理的には、 k_r は、 k_θ , k_ψ , k_ϕ よりも十分大きいと考えられる。そこで白井ら[8]は、ポテンシャルエネルギーにMcMullanらの無視したc軸方向のX-X間の相互作用の項を追加することで、力定数が物理的に意味のある大きさなると考えた。図5.6に定義した原子間の結合長、結合のなす角を用いて全ポテンシャルエネルギーは、調和近似の範囲内で以下のように書き下せる。

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{T-X} k_r (\Delta r)^2 + \frac{1}{2} \sum_{X-X} k_r (\Delta R)^2 + \frac{1}{2} \sum_{X-T-X} k_\theta (r \Delta \theta)^2 + \frac{1}{2} \sum_{X-T-X} k_\phi (r \Delta \phi)^2 + \frac{1}{2} \sum_{T-X-T} k_\psi (r \Delta \psi)^2 + \frac{1}{2} \sum_{X-X} k_c (\Delta z)^2 \quad (5. 1. 1)$$

ここで、各変数の意味を簡条書きしておく。

$r(\Delta r)$: T原子-X原子間の距離 (r の微小変化量, 以下同様に Δ のついたものは微小変化量を表す.),

$R(\Delta R)$: van der Waalsギャップを隔てたX-X間の距離,

$z(\Delta z)$: c軸に平行な軸上のX-X間の距離,

$\theta(\Delta\theta)$: X-T-X (2つのX原子は, ab面内にある) の結合角,

$\phi(\Delta\phi)$: T-X-Tの結合角,

$\psi(\Delta\psi)$: X-T-X (2つのX原子は, c軸に平行な軸上にある) の結合角,

k_r : T-X間の力定数,

k_R : van der Waalsギャップを隔てたX-X間の力定数,

k_θ : X-T-X (2つのX原子は, ab面内にある) の結合角の変角に関する力定数

k_ϕ : T-X-Tの結合角の変角に関する力定数

k_ψ : X-T-X (2つのX原子は, c軸に平行な軸上にある) の結合角の変角に関する力定数.

一般に, ある結晶の基準振動の振動数を求めるには, ポテンシャルエネルギー (今の場合, 式 (5. 1. 1)) から得られる動力学行列の固有値により与えられる. 今議論したいのは, AモードとEモードである. それぞれ2つの固有振動数は, 以下のように与えられる.

$$\omega^2(A) = \frac{3}{m_x} \left(\frac{z}{r} \right)^2 \left[k_r + 2k_\theta(1 + \cos \theta)^2 + 4k_\psi(1 - \cos \psi)^2 + 4k_\phi(1 - \cos \phi)^2 \right] + \frac{2k_c}{m_x} + \frac{6}{m_x} k_R \left(\frac{w}{R} \right)^2, \quad (5. 1. 2)$$

$$\omega^2(E) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{a}{r} \right) \left[k_r + 2k_\theta(1 - \cos \theta)^2 + k_\psi(1 - \cos \psi)^2 + k_\phi(1 - \cos \phi)^2 \right] \quad (5. 1. 3)$$

ここに, $\mu = \frac{m_T m_x}{m_T + 2m_x}$ である.

簡単のため, $\psi = \phi$, $k_\psi = k_\phi$ と考え, 実際にいくつかの複合層状化合物のラマン散乱の結果に合うように設定したパラメータ (力定数) を表5.2(a)に示す. 比較のためMcMullanらの用いた力定数も表5.2(a)に示す. 同じく表5.2(b)には, ラマン活性な光学振動の振動数を実験結果と共に記した. まず, 母体結晶2H-NbS₂においては, McMullanと白井の両方の

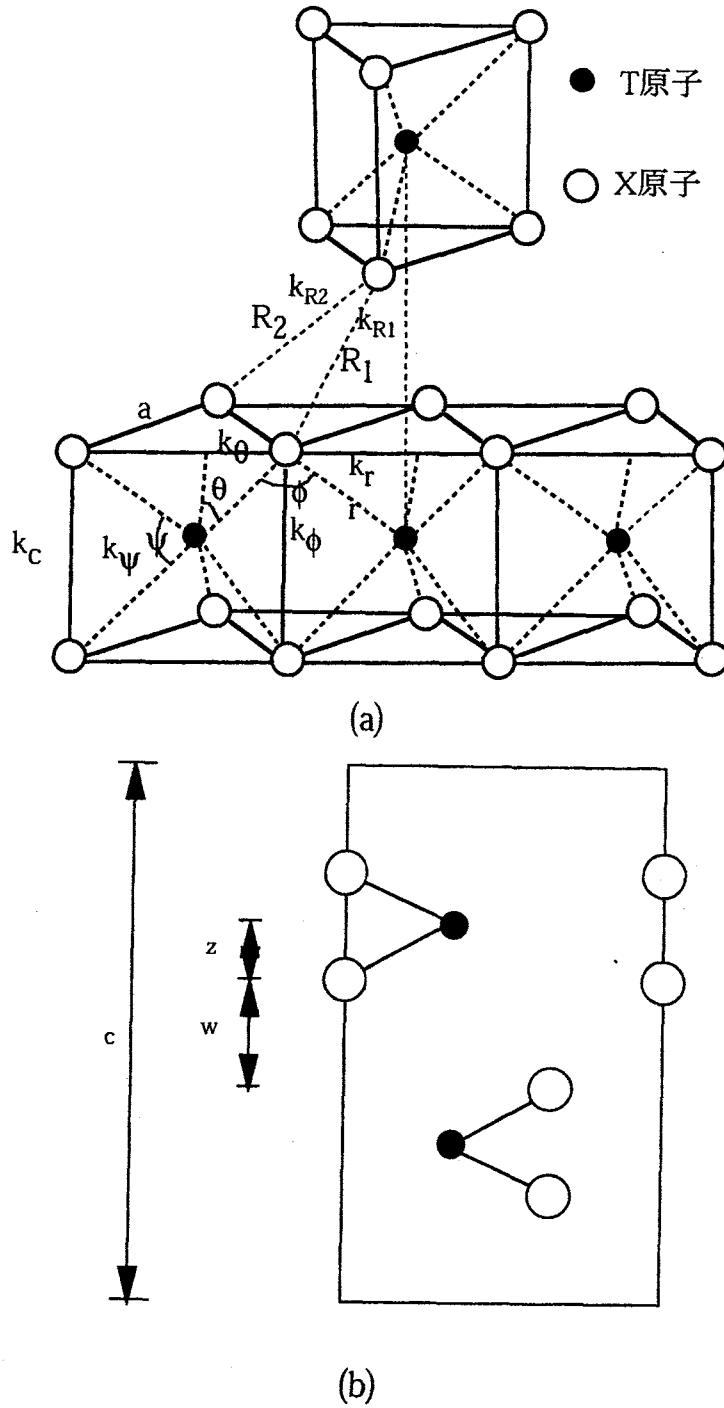


図5.6 $2H-TX_2$ の構造と格子定数，結合長，結合角，バネ定数の定義.
(a) 結晶構造と定数の定義，(b) c 軸方向のパラメータ.

表5.2 VFFモデルで用いた力定数（単位： 10^5 dyne/cm）と振動数（単位： cm^{-1} ）.

(a) 2H-NbS_2 , $(\text{SnS})\text{NbS}_2$, $(\text{PbS})\text{NbS}_2$, 及び $(\text{LaS})\text{NbS}_2$ に対する力定数.

	2H-NbS_2		$(\text{SnS})\text{NbS}_2$	$(\text{PbS})\text{NbS}_2$	$(\text{LaS})\text{NbS}_2$
	McMullan ^a	Shirai ^b			
k_{r}	0.79	0.96	1.30	1.28	1.42
k_{R}	0.0475	0.05	0.05	0.05	0.05
k_{c}	-	0.25	0.25	0.25	0.25
k_{θ}	0.05	0.02	0.008	0.01	0.02
k_{ψ}		0.1 ^d	0.004	0.056	0.004
k_{ϕ}	0.356 ^c	0.1	0.004	0.056	0.004

(b) ラマン活性な光学フォノンの振動数の実験値と計算値. （単位： cm^{-1} ）

モード	2H-NbS_2			$(\text{SnS})\text{NbS}_2$		$(\text{PbS})\text{NbS}_2$		$(\text{LaS})\text{NbS}_2$	
	モデル ^a	モデル ^b	実験値	モデル ^b	実験値	モデル ^b	実験値	モデル ^b	実験値
$\text{A}(\text{A}_{1\text{g}})$	379	378	379	369.8	370	373.8	374	394.7	395
$\text{E}(\text{E}_{2\text{g}}^1)$	305	304	304	334.7	335	340.2	340	356.2	356

モデルとも 1cm^{-1} 以内の誤差で実験結果を再現している。白井が得た結合の伸縮に対する力定数 k_r は、McMullanの値より若干大きくなっている。更に、結合の曲げ (bond bending) に関する k_θ , k_ψ , k_ϕ については、若干白井の用いた定数の方が小さくなっており、McMullanの与えた値より合理的と考えられる。複合層状化合物では、 TX_2 層の層内振動AとEモードは、それぞれ母体結晶の対応するモードの振動数に比べてそれぞれ低振動数と高振動数側にシフトする。式(5.1.2), (5.1.3)を見るとEモードを高振動数側にシフトさせ、同時にAモードを低振動数側にシフトさせるには、力定数 k_r を増加させ k_θ (k_ψ) を減少させればよい。実際 k_r を増加させ k_θ , k_ψ を減少させるという指導原理に基づいてラマン散乱で得られた光学フォノンの振動数に合うように力定数を決定した。表5.2(b)の第1, 2行目に与えた振動数は、ほぼ実験結果と一致している。

次に、この節で考察した電荷移動による力定数 k_r が強くなり、 k_θ (あるいは k_ψ) が弱くなる事が物理的に合理的か否かを考察する。図5.7に2H- TX_2 のバンド構造の概念図を示す[11, 12]。遷移金属原子Tの最外殻のs, p, 及びd軌道の一部は、カルコゲン原子Xのp軌道と混成して幅広い価電子帯 (σ バンド) を形成する。価電子帯は、主としてカルコゲン原子Xのp軌道から形成されているので TX_2 1単位あたり12個の電子が必要で、6本のT-X結合が、形成される。さらに約10eV高エネルギー側に反結合軌道による伝導帯 (σ^* バンド) を形成する。図5.7の数字は、当該バンドに収容される電子数を意味する。また、ハッチした部分は、電子で占有されていることを示す。2H- TX_2 の場合、三角プリズム型配位により結晶が構成されるので d_{z^2} バンドは、孤立してdバンドの最も低い状態になる。ハーフフィルドの d_{z^2} バンドの上に空の $d_{x^2-y^2}$ バンドが、存在する。母体結晶 TX_2 に関するバンド計算によると d_{z^2} と $d_{x^2-y^2}$ バンドは、結晶中ではある程度混ざりあった状態にある[28, 29]。よって d_{z^2} バンドは、c軸方向だけでなくab面に沿って広がっていると見なせる。電荷移動により移動してきた電子は、T原子の d_{z^2} バンドに入る。 d_{z^2} 軌道は、基本的には非結合性であるが、弱い π 結合を通してT-X間の伸縮に関する力定数 k_r を増加させることになる。すなわち、力定数 k_r は、電荷移動により増加しうる。複合層状化合物においてパラメータ k_r の値を大きくすることに物理的な矛盾はないと考えられる。

結合角の変角に関する力定数 k_θ は、断熱ポテンシャル $\Psi(\theta)$ の変角に関する2回微分 $\partial^2\Psi(\theta)/\partial\theta^2|_{\theta=\theta_0} \equiv k_\theta$ で与えられる。 d_{z^2} バンドを無視し基底状態は最も低エネルギーの6

本の価電子帯からなるとすると、断熱ポテンシャル $\Psi(\theta)$ は、結合角 θ の函数として6つのT-X結合の方向（角度 θ_0 ）に比較的深い極小値を持つ。電子が電荷移動により d_z バンドを埋めると、結合-反結合ギャップ中のT原子のd軌道が、X原子と結合を作るような電子状態になる。そのためギャップ領域中の断熱ポテンシャルは減少し、その曲率も減少する。すなわち、 d_z 軌道への電荷移動により断熱ポテンシャルは電荷移動前に比べてより球対称になる。この模様を特定の方向だけ考慮して図5.8に電荷移動前のポテンシャル $\Psi(\theta)$ の形状と電荷移動後 $\Psi_{ct}(\theta)$ の形状を示す。電荷移動後のポテンシャルの形状を見ると分かるように Ψ の曲率は、電荷移動後に小さくなる。すなわち、電荷移動で $k_\theta = \partial^2 \Psi / \partial \theta^2$ の減少する可能性がでてくる。以上の様に考えると、中心力 k_r を大きくし、非中心力 k_θ を小さくすることに物理的矛盾は、無いと考えられる。

以上に述べた白井らのバレンスフォースモデルによる考察は、現象論的である。しかしながら層状化合物の格子力学に用いられた一次元鎖モデルやBromleyモデルと比べて微視的に原子間に働く力を考慮している点で優れている。また、McMullanらの無視した層内のX-X間相互作用は、 $2H-TX_2$ の構造を考慮すると（最密充填構造をとるX原子の中にT原子が入っていると見なせる）非常に強いものと考えられる。従って、この相互作用を導入したことは、物理的に意味がある。

この様に複合層状化合物における TX_2 層の層内振動モードのAとEモードの振る舞いは、電荷移動による伸縮振動の力定数 k_r の増加と結合角の変角に関する力定数 k_θ 、 k_ψ 等の減少からある程度定量的に説明できた。

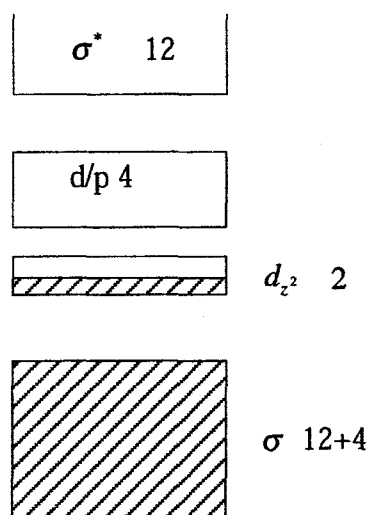


図5.7 2H-TX2のエネルギーバンドの模式図。斜線を引いた部分は電子が詰まっている。

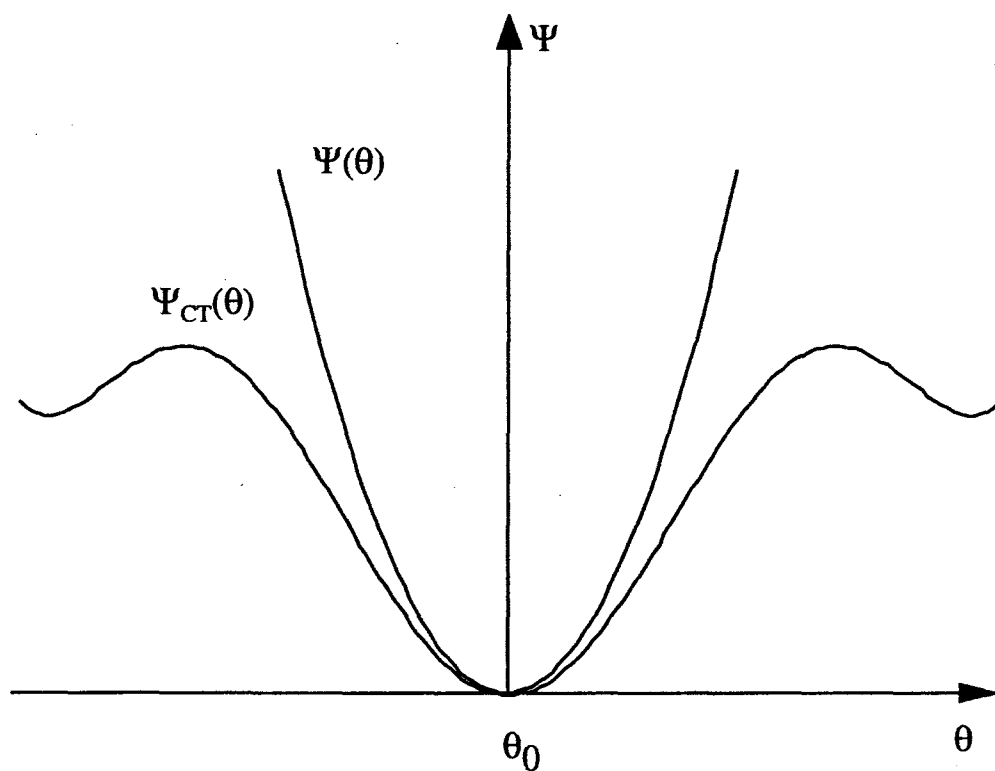


図5.8 結合角 θ に関する断熱ポテンシャル。電荷移動前は $\Psi(\theta)$ とし、電荷移動後は Ψ_{CT} と表した。

5. 1. 3. 層内振動モードに見られる面内異方性

図5.9(a),(b)を眺めると2つの偏光配置 $c(aa)\bar{c}$ と $c(bb)\bar{c}$ に対するスペクトルの形状が、大きく異なることが分かる。特に、(LaS)NbS₂と(LaS)TaS₂のNbS₂層の層内振動モードの場合、新たなラマンバンドX2とX3が、2つの偏光配置で異なる振動数を持って現れている。バンドX2またはX3とAモードの強度比は、 $c(aa)\bar{c}$ 配置においてはほぼ同じであるのに対して、 $c(bb)\bar{c}$ 配置においては明らかにX3バンドの強度が、Aモードの強度よりも大きい。X2とX3バンドの振動数を表5.3に示す。

この新たなバンドX2とX3のピーク振動数は、比較的重い希土類元素の場合 (R=Dy, Yb), ほぼ一致している。表5.3を見るとR=LaからR=Ybに至るまでに徐々に2つのバンドのピーク振動数の差が、小さくなっている。ab面内に見える異方性は、比較的軽い希土類元素に強く、重い希土類元素では見えにくくなっている。

(RS)TaS₂のラマンスペクトルにおける新たなバンドXは、(LaS)TaS₂と(CeS)TaS₂において顕著である。 $c(aa)\bar{c}$ と $c(bb)\bar{c}$ の偏光配置のスペクトルから2本のバンドそれぞれ違う偏光配置で観測されている。

ある振動モードのラマン散乱強度は、式(3. 3. 8)から求められる。例えば単一層を考える場合、複合層状化合物のTX₂層の層内振動モードE'とA₁'のラマンテンソル(以下簡単のためそれぞれEとAと表記する)は、それぞれ、

$$E: \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, A_1: \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

で与えられる。ここで、要素a, b, dは、物質の分極率テンソルの対応する成分に比例する。この時、EモードとAモード共に、 $c(aa)\bar{c}$ 配置のラマン散乱強度と $c(bb)\bar{c}$ 配置のラマン散乱強度は、それぞれ $I_A = |a|^2$, $I_E = |d|^2$ となり、2つの偏光配置において同じであると予測される。(RS)NbS₂と(RS)TaS₂において見出される新たなバンドの強度は、2つの偏光配置でそれぞれ異なる。偏光配置 $c(aa)\bar{c}$ と $c(bb)\bar{c}$ で強度が異なるという実験事実は、X2, X3 ((RS)NbS₂)とX ((RS)TaS₂)のラマン散乱テンソルが対称でも反対称行列でないことを意味する。NbS₂層のわずかな3角対称性からのずれ(X線解析結果から見積もると1%程度)によりラマンテンソルに0でない非対角成分が現れ、本来ラマン不活性なラマンバンドが生じたものと思われる。

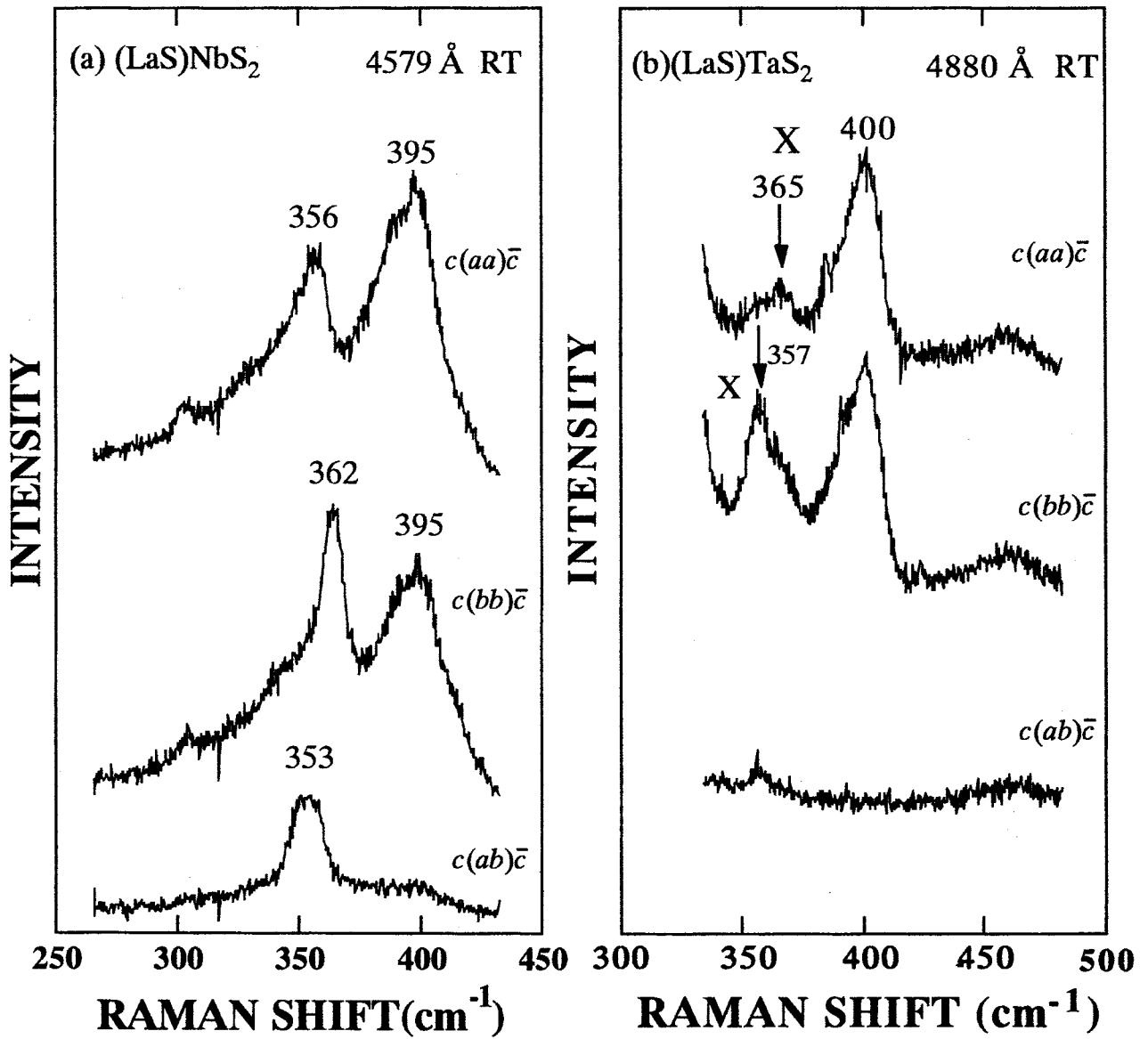


図5.9 複合層状化合物(a)(LaS)NbS₂と(b)(LaS)TaS₂の偏光ラマンスペクトル.

表5.3 (RS)NbS₂における新たなバンドのピーク振動数 (cm⁻¹) .

	X1, X2, X3のピーク振動数		
	RS層	NbS ₂ 層	
crystals	X1	X2	X3
(LaS)NbS ₂	162	356	362
(CeS)NbS ₂	165	358	363
(PrS)NbS ₂	170	359	-
(NdS)NbS ₂	163	356	-
(SmS)NbS ₂	165	356	-
(DyS)NbS ₂	173	359	-
(YbS)NbS ₂	180	357	-

複合層状化合物はその構造から、物理量に面内異方性が存在すると、予測されていた。しかしながらこれまで電気抵抗測定や反射率の測定では、a軸方向とb軸方向に有意の差を見いだせなかった [1]。図5.10にTerashimaらの(CeS)NbS₂に対する電気抵抗率の測定例を示す。彼らの結果では、 $T=280\text{K}$ で $\rho_a/\rho_b \sim 1.02$ 、 $T=4.2\text{K}$ で $\rho_a/\rho_b \sim 0.98$ であった。彼らは、この結果から実質上電気抵抗に面内異方性は無かったと報告している。自由キャリアは、Nbの d_{z^2} 軌道に存在する。この軌道は周りのS原子との結合に関与していないから、自由キャリアは、Nb-Sの結合や整合・非整合方向の存在の影響をあまり受けない。そのため、光反射や電気伝導に異方性が見られないと思われる。

RS層層内振動モードに関しては、先に述べたように $c(aa)\bar{c}$ 配置のみで見られるバンドX1が、存在する。このバンドX1の存在も面内異方性を示唆している。X1の強度の振る舞いも、NbS₂層におけるX2、X3同様 $R=\text{La, Ce}$ で強く $R=\text{Dy, Yb}$ では弱くなっている。従って、一般的に言って、偏光ラマンスペクトルに現れる面内異方性は、軽い希土類元素で顕

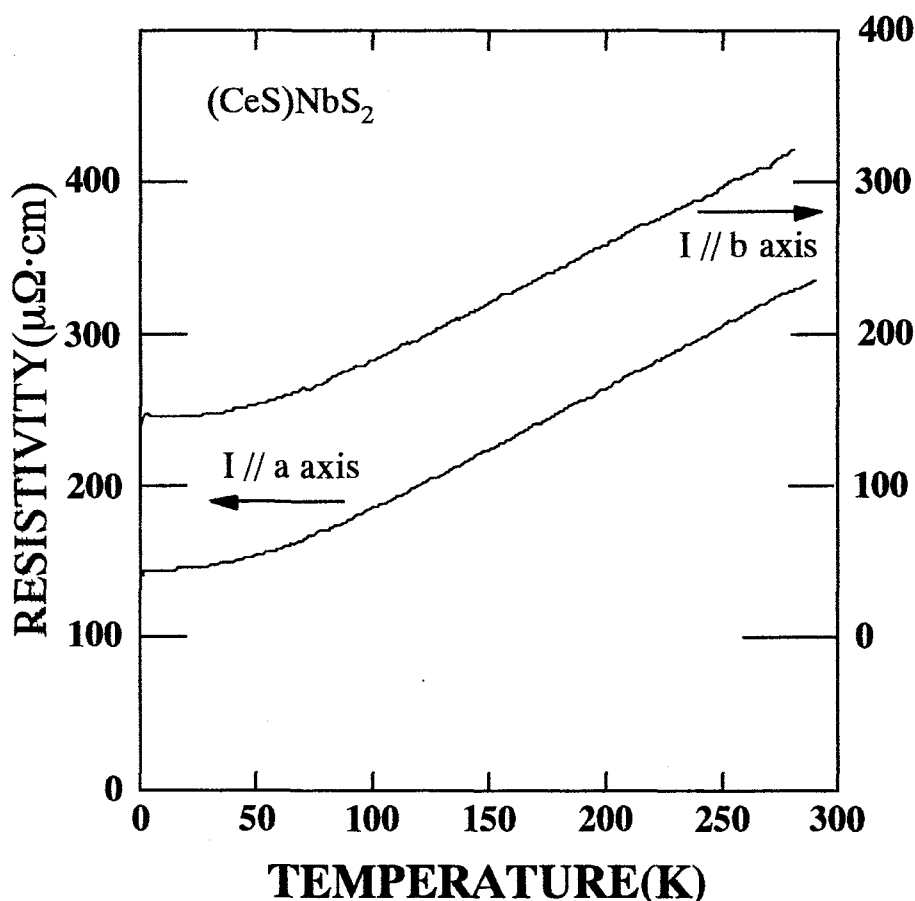


図5.10 複合層状化合物(CeS)NbS₂のab面内電気抵抗率の温度変化 [1] .

著に現れ、重い希土類元素では消失する傾向にある。

複合層状化合物(RS)NbS₂における面内異方性は、2つの層RSとNbS₂との間の層間相互作用にも関連している。第1章で述べたように複合層状化合物には格子整合方向(b軸)と格子不整合方向(a軸)が存在する。比較的強い層間相互作用がこの2つの方向に異なる作用をしているために面内異方性を生じさせているものと考えている。層間相互作用の大きさの指標に剛体振動モードがある[14]。複合層状化合物(RS)NbS₂において剛体振動モードは、見出されていない。複合層状化合物においてこれまでに観測された剛体振動モードは、Eモードの偏光依存性を示している。すなわち、RS層という剛体シートが、NbS₂層という剛体シートと逆位相で積層方向に対して垂直方向に振動しているものと考えられる。強い層間相互作用のため2種類の剛体シートが逆位相で振動するという描

像が成り立たなくなり、剛体振動モードが消失したと考えられる。

続いて、バンドX2とX3について考察する。これらのバンドのピーク振動数は、RS層の振動には高すぎ、NbS₂層の層内振動Aモードには低すぎる。X2とX3の起源について我々は、2通り考えている：

(1) RS層内のSと隣のNbS₂層内のSがお互いのp_z軌道を介して作る比較的強い結合に関連するモード。実際、硫黄原子同士の結合が存在する2硫化ランタノイドのラマンバンドは、380から420 cm⁻¹にある [15]。

(2) RS層内のRとNbS₂層内のS(S(2)と表す)とが作る結合に関連するモード。X線構造解析から [16] では、RS層内のR-S間の距離をd_{intra}(R-S)、NbS₂層内のSとRS層内のRとの距離をd_{inter}(R-S(2))と書くと

$$d_{\text{intra}}(\text{R-S}) > d_{\text{inter}}(\text{R-S(2)})$$

と言う結果が得られている。我々は、今のところ2つの候補の内どちらが正しいか結論を得ていない。しかしながらどちらの可能性にしても、RS層とNbS₂層間に強い層間相互作用が働いているために生じるバンドであることは、間違いない。

5. 1. 4. (CeS)NbS₂と(CeS)TaS₂における電子ラマン散乱

MX層に希土類元素Rを含む複合層状化合物においては、希土類元素Rの価数が、電荷移動量や磁性と関連し、重要なパラメータである。特に、複合層状化合物の母体となるCeSにおいてMörkeらによる電子ラマン散乱の測定でCeの価数が、+3と決定された [18]。

Ce³⁺イオンは、4f軌道に1個の電子を持っている。R³⁺の4f電子のエネルギー準位は、John Hopkins大学のDickesのグループによって調べられている。エネルギー準位図については例えば、文献 [17] に掲載されている。この準位図によると、Ce³⁺イオンは、基底状態²F_{7/2}から約2200cm⁻¹高振動数側に励起状態²F_{5/2}をもつ。Mörkeらは、彼らの電子ラマンスペクトル中の2142cm⁻¹のバンドをこの²F_{7/2}→²F_{5/2}遷移と同定することによりその価数を決定した。

我々は、複合層状化合物(CeS)NbS₂と(CeS)TaS₂においても電子ラマン散乱により価数の決定を行えると考え、約10 Kにおいて電子ラマン散乱を測定した。ところが、いまま

でのところ500cm⁻¹より高振動数側にラマンバンドを観測できない[19, 20]。また、ステージ2の化合物(CeS)(TiS₂)₂においても同様に電子ラマン散乱を見出せない。電子ラマンスペクトルを見いだせない原因は、複合層状化合物の非整合構造によって異なる結晶場を持つ多くの非等価なCeイオンが存在するためと考えた[20]。また、鈴木らは、(SmS)TaS₂について電気抵抗率、Seebeck効果、X線光電子分光(XPS)、ホール効果、磁気抵抗の測定を行い、Smは、Sm²⁺とSm³⁺の状態の間を揺らいでいるという描像を出している[21]。Smは、価数揺動を起こす元素として知られている。複合層状化合物中で、価数揺動が起きているとすると、この様な速い現象(約100K=約5×10⁻¹³秒)は、当然ラマン散乱測定では、追従できない。Ce²⁺-Ce³⁺の価数揺動も電子ラマン散乱が、見出せない理由と考えられる。

5. 1. 5. RS層の層内振動モード

(RS)NbS₂のRS層の層内振動モードA₁, A₂のピーク振動数比 $\omega_{A1}(R)/\omega_{A1}(La)$, $\omega_{A2}(R)/\omega_{A2}(La)$ をそれぞれ図5.11(a), (b)に示す[22]。RがLaの場合のピーク振動数で規格化した。3章で述べたようにA₁モードとA₂モードは、力定数が一定の場合それぞれRとSの質量の和 $M_T=M_R+M_S$, RとSの換算質量 $\mu=M_R M_S/(M_R+M_S)$ の平方根の逆数に比例すると予想されるので、図5.11の横軸をR=Laの時の値 M_T と μ で規格化して平方根を取っている。破線は、力定数をRに依存しないと仮定した時に予測される振動数比である。図5.11に見られるようにR=La, Ce, Prの場合には比較的予測される値からのずれは小さい。一方、Nd以上の原子番号の希土類元素ではA₁, A₂両モードともに予測値から下方に逸脱している。これは、Rの原子番号の上昇と共に力定数が弱まっていることを意味する。逆にRS層の格子定数はRの原子番号の上昇と共に単調に減少しているから([23], 図4.5), R-S間の原子間力は増加しRの質量の増大による振動数の低下を相殺することが期待される。この近似からのずれは、電荷移動によるものと考えられるが、十分な根拠を示すことは出来ない。

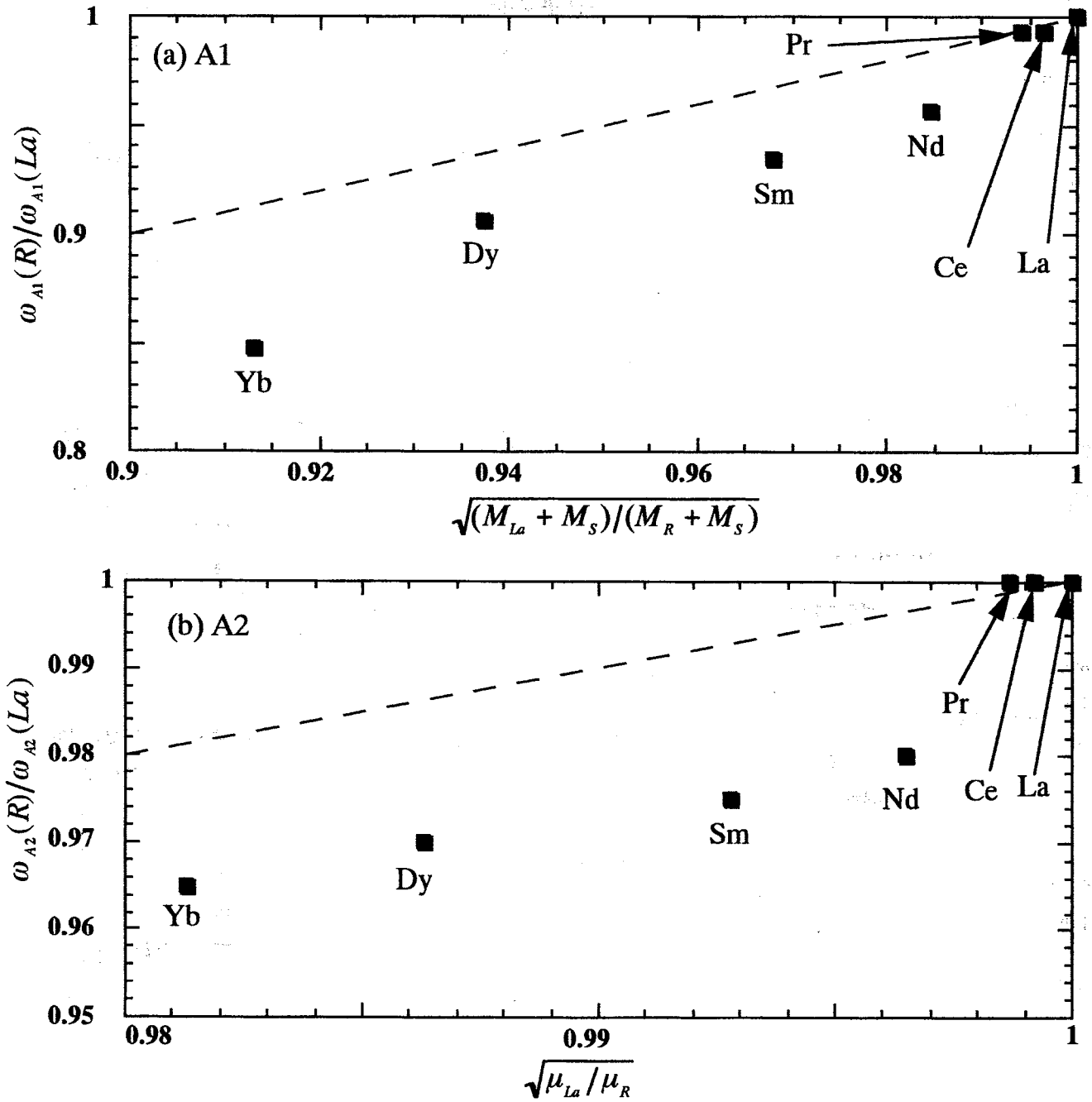


図5.11 (RS)NbS₂のRS層の層内振動モードのピーク振動数
比対原子質量の比. (a) A1モード, (b) A2モード.

5. 2. ステージ2構造を持つ複合層状化合物のラマン散乱

本節では、ステージ2の複合層状化合物の構造や層間の相互作用についてステージ1の場合と比較して議論する。図5.12にMがPb或いはRがLa, Ceの場合のステージ2の化合物の無偏光ラマンスペクトルを示す。ステージ1の無偏光ラマンスペクトルも比較のために示している。ステージ2の場合も、ステージ1の場合と同じように考えて、 250cm^{-1} 以上にピークを持つバンドは、 NbS_2 層の層内振動モードと考え、それ以下の領域でピークを持つバンドは、MS層あるいはRS層の層内振動モードと見なす。

(A) ステージ2化合物 $(\text{PbS})(\text{NbS}_2)_2$ のラマンスペクトル

38cm^{-1} のラマンバンドは、先に述べた剛体振動モードである。このモードは、ステージ1の $(\text{PbS})\text{NbS}_2$ でも見出されている。 90 と 190cm^{-1} のバンドは、その偏光依存性とピーク振動数からPbS層の層内振動AモードA1とA2と同定する。このステージ2化合物の2つのバンドの振動数は、ステージ1の場合と殆ど変わっていない。A1とA2との間に約 142cm^{-1} のバンドが見られる。このバンドは、Aモード的な偏光依存性を示す。このバンドの帰属は、目下のところ不明である。

ステージ2の化合物では、 331cm^{-1} に NbS_2 層の層内振動Eモードが、見られる。ステージ1では、 NbS_2 層の層内振動Eモードは、 342cm^{-1} に現れている。 376cm^{-1} のバンドは、 NbS_2 層の層内振動Aモードである。 NbS_2 層の層内振動Aモードは、ステージ1の場合とほぼ等しいピーク位置に現れている。

ステージ2におけるEモードのピーク位置がステージ1のEモードに対して低振動数側にシフトしていることは、単純に考えて、電荷移動量の減少のためと考えられる。ステージ1の場合とステージ2の場合で、PbS層から等しい量の電荷が、 NbS_2 層の伝導帯であるNbの d_{z^2} に移動したと仮定する。このとき、 NbS_2 層の数は倍になっているのだから(図1.1参照)、Nb原子の受け取る電荷移動量は、半分になる。Eモードは、5. 1の結果あるいは他のインターカレーション化合物に見られるように[6]、電荷移動量の違いで高振動数側へのシフト量が変わる。従って、ステージ1の場合より 9cm^{-1} だけ低振動数側へシフトしたことは、ステージ1の電荷移動量に比べて、ステージ2の電荷移動量は、少ないと判断できる。

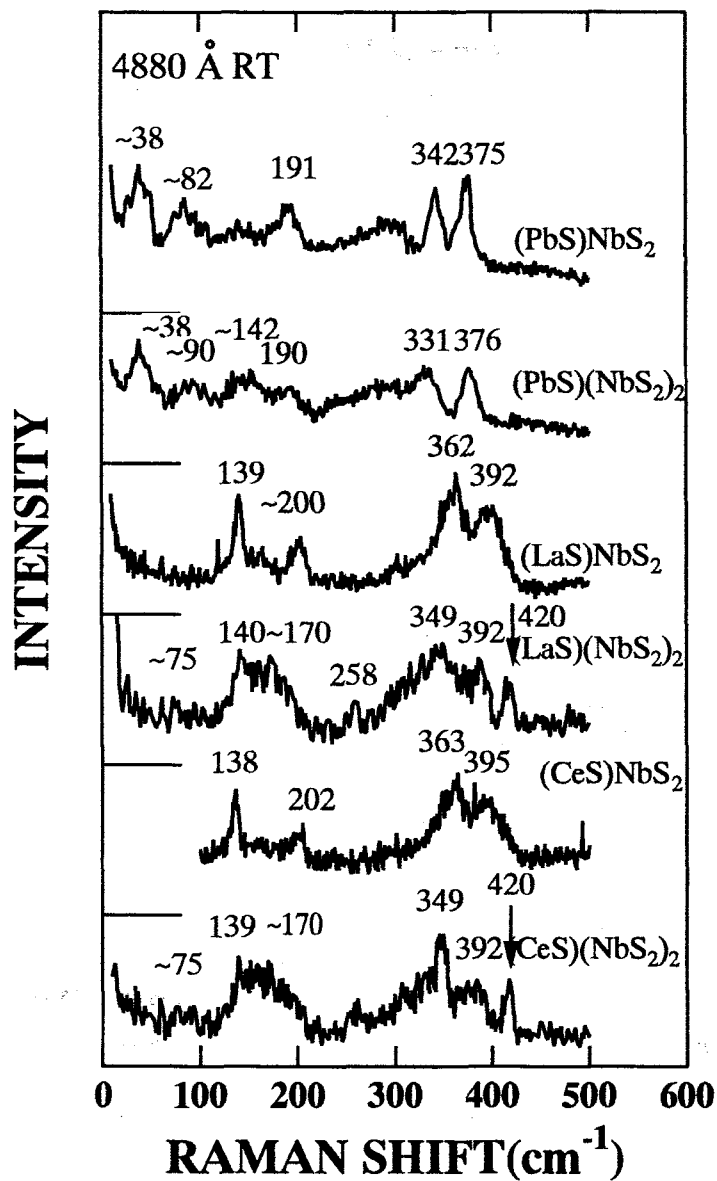


図5.12 ステージ1とステージ2の複合層状化合物の無偏光ラマンスペクトル.

(B) ステージ2化合物(LaS)(NbS₂)₂, (CeS)(NbS₂)₂のラマンスペクトル

この2つのステージ2化合物のスペクトルは、ほぼ同じである。従って、ここでは、RがLaの場合のみを考慮する。75cm⁻¹に弱いバンドが、観測された。このバンドは、帰属不明である。RS層の層内振動モードに関連する100から250 cm⁻¹以下の領域では、ブロードなバンドに重なって140と約170cm⁻¹にピークが見られる。140cm⁻¹のバンドは、そのピーク振動数から判断してRS層の層内振動AモードA1と考えられる。170cm⁻¹のバンドは、ステージ1に見られる165cm⁻¹のX1バンドと同じ起源のバンドと考えている。もう一つのRS層の層内振動モードA2は、観測されなかった。258 cm⁻¹にも弱いバンドが見出された。

NbS₂層内振動モード相当の領域については、Eモードが349 cm⁻¹に見出され、Aモードが392cm⁻¹に見出される。これらのバンドに加えて、ステージ1では見られなかった、420cm⁻¹のバンドが新たに見出された。このバンドは、Aモード的な偏光依存性を示した。

ステージ1とステージ2のスペクトルを比較すると、ステージ2のRS層の層内振動モードは、ブロードなバンドに重なっており、NbS₂層の振動モードに相当するバンドは、低波数側に移動した形状になった。更に、ステージ1では見られなかったバンドが、3本(75, 258そして420cm⁻¹)見出された。さらに、420 cm⁻¹のバンドの由来について(c)で検討する。

2H-NbS₂に見られる2次フォノンラマンバンドは、ステージ1同様、ステージ2にも見出せなかった。

(c) TX₂層の対称性

NbS₂とRS層では、b軸方向の格子定数が、一致し、a軸方向の格子定数は、一致しない。このため、NbS₂層の六方対称性が、低下する(もちろん、RS層の正方対称性も低下する)。そこで、NbS₂層の六方対称性からのずれを調べるため、NbS₂層の層内振動モードに相当する振動数領域のスペクトルを高感度CCDで検出した。(LaS)NbS₂と(LaS)(NbS₂)₂の場合を図5.13に示す。ステージ2のスペクトル(図5.13(b))について、420cm⁻¹にAモードと同じ偏光依存性を示すステージ1や母体結晶に見られないバンドを見出した。

NbS₂層だけを取り出すと、その対称性は、D_{3h}である。このときNbS₂層の対称要素にNb原子を通り層に平行なミラー面がある。実際には、RS層とNbS₂層が交互に積層しているから厳密には鏡面对称性を持っていない。ステージ1の場合、NbS₂層は上下同じRS

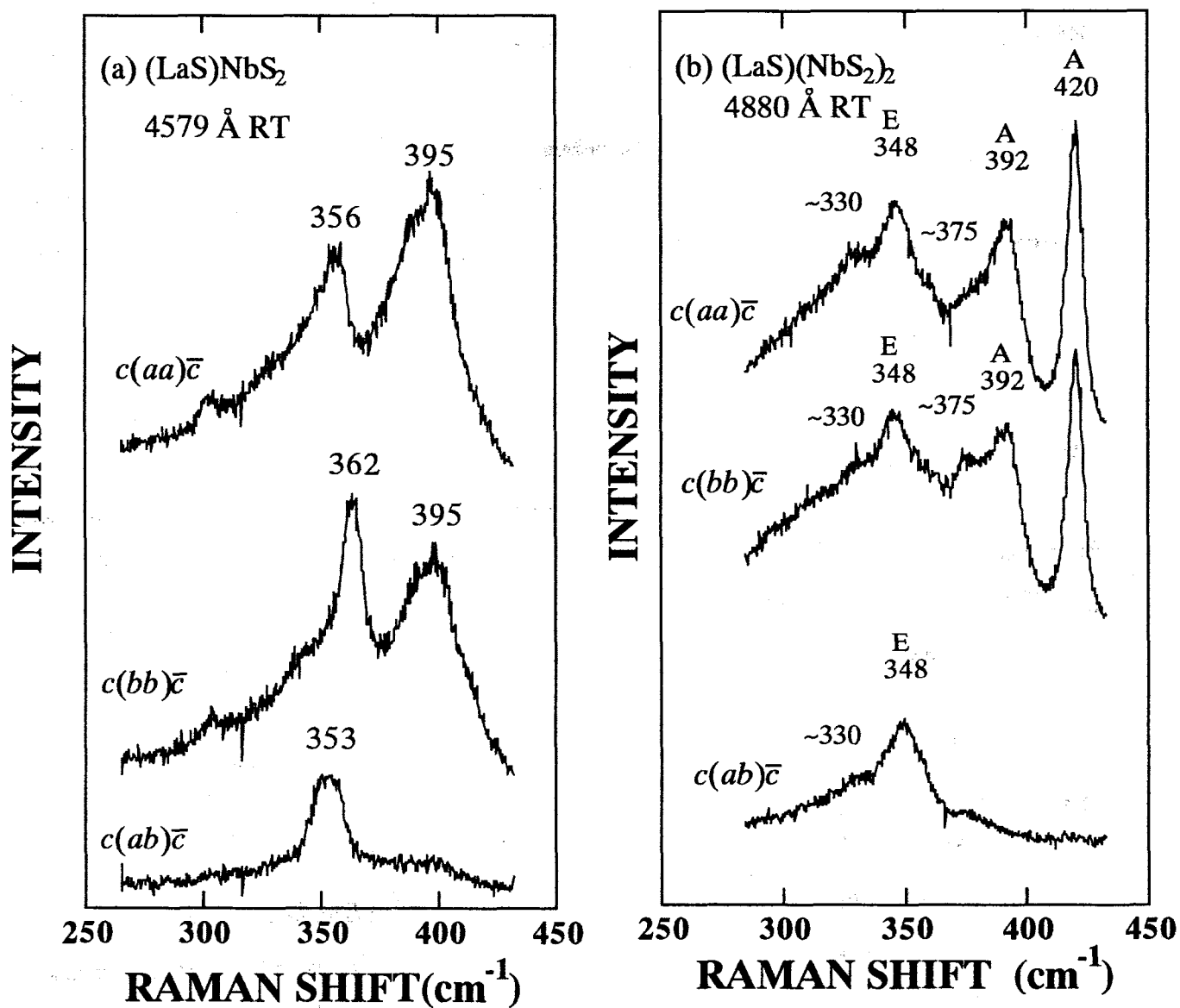


図5.13 複合層状化合物における NbS_2 層の層内振動モードの偏光ラマンスペクトル. (a)ステージ1 (b)ステージ2.

層に挟まれているので、NbS₂層の鏡面对称性の低下は小さいと考えられる。しかしステージ2の場合には状況が異なる。1つのNbS₂層に着目すると、片側は、電荷移動のため正に帯電したRS層に、別の側は、負に帯電したNbS₂層に挟まれている。従って、着目したNbS₂層には、正に帯電したRS層から負に帯電したNbS₂層に向かう電場が、印加されているのと同じ状況にある。そのため、NbS₂層の鏡面对称性は、崩れていると判断できる。

今、鏡面对称性が失われてD_{3h}からC_{3v}に低下したとする。更に単位胞当たりNbS₂ 1単位のみ存在すると仮定する。そのとき、Γ点における振動モードの既約表現への分解は、それぞれ

$$\Gamma(D_{3h})=A_1'+2A_2''+2E'+E'' \quad (5.2.1)$$

と

$$\Gamma(C_{3v})=3A_1+3E \quad (5.2.2)$$

で与えられる。これらのモードは、次のように分類される：

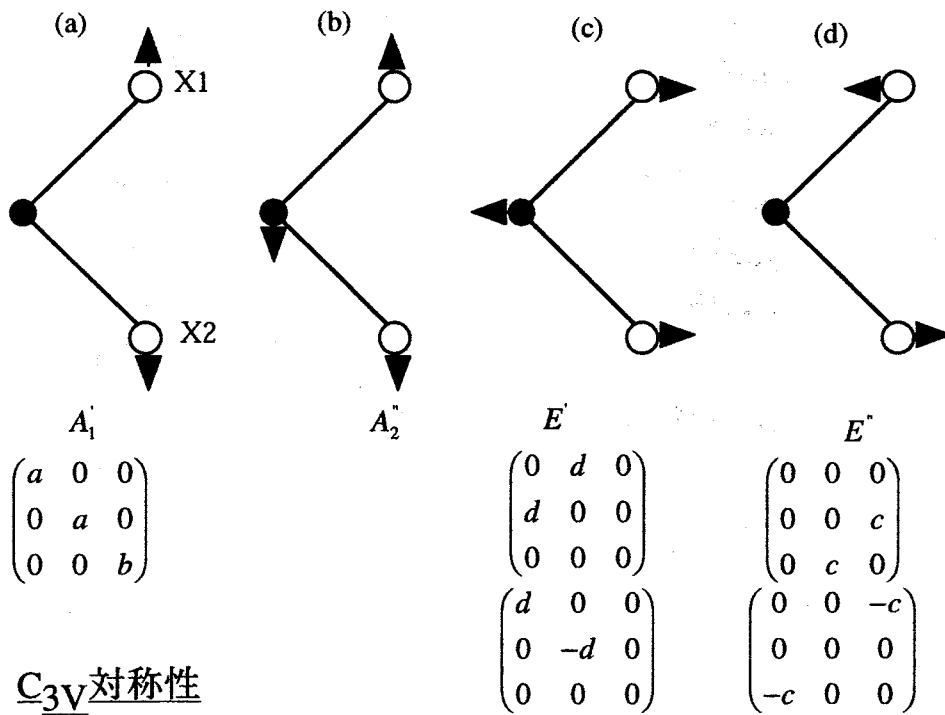
	D _{3h}	C _{3v}
ラマン活性なモード	A ₁ ' + E' + E''	2A ₁ + E
赤外活性なモード	A ₂ '' + E'	A ₁ + E
音響モード	A ₂ '' + E'	A ₁ + E

図5.14に振動様式、ラマンテンソルおよびD_{3h}とC_{3v}の相関をまとめておく。D_{3h}対称性のラマン活性かつ赤外活性なモードA₂''は、C_{3v}対称性のラマン活性なモードA₁に対応する。

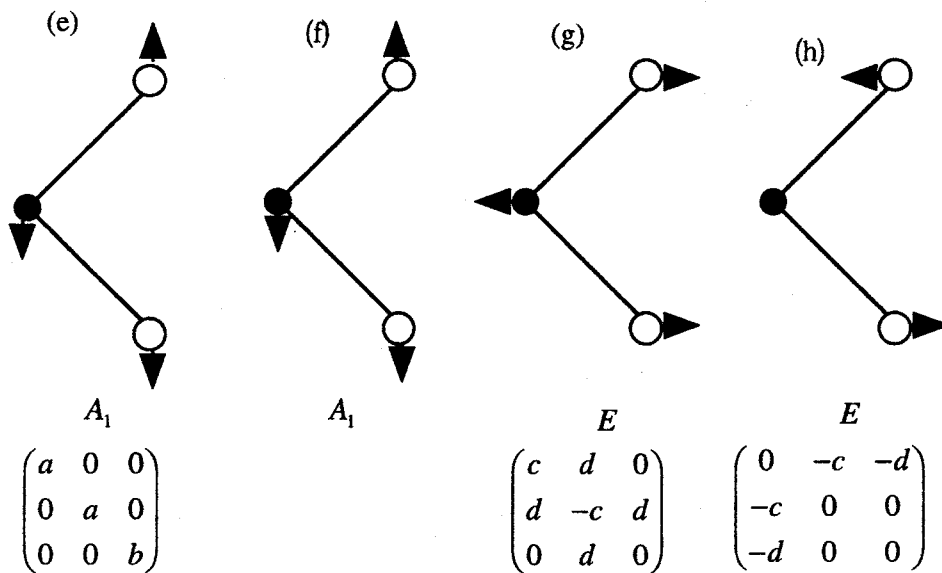
ここでは、ステージ2の420cm⁻¹バンドをC_{3v}対称性におけるA₁モードと同定した。McMullanら [24] は、3R-NbS₂のラマンスペクトルに現れる458 cm⁻¹の弱いバンドをA₁モードと同定し、このバンドを鏡面对称性の破れに由来するものと解釈した。A₁モードは、McMullanらのBromleyモデル [25] による計算から400cm⁻¹以上で見出されると思われる。420cm⁻¹のラマンバンドをA₁と同定したことは、McMullanらのモード同定と矛盾しない。

図5.13の258cm⁻¹のバンドは、ステージ2において見られ、C_{3v}対称性におけるEモードに帰属した。このバンドは、2H-NbS₂の260cm⁻¹のE_{1g}と同定されたバンド [24] と一致するものと考えられる。

D_{3h}対称性



C_{3v}対称性



相関

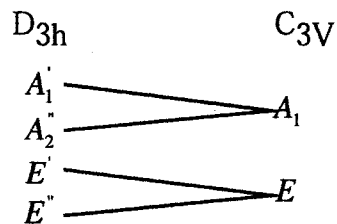


図5.14 複合層状化合物のTX₂層における原子変位及びD_{3h}対称性とC_{3v}対称性におけるΓ点における対応するフォノンモードのラマンテンソル. D_{3h}とC_{3v}対称性におけるフォノンモード間の相関を示す.

本研究で $(\text{CeS})(\text{TiS}_2)_2$ においても約 424cm^{-1} にラマンバンドを見出した。 $(\text{CeS})(\text{TiS}_2)_2$ 内での TiS_2 層の構造は、ほぼ1T- TiS_2 の構造を保っている。 Ti 原子1個あたりの n_{Ti} は、ホール効果の測定から平均0.51個[26]と見積もられている。従って電荷移動量は約0.5個という事になる。従ってこの 424cm^{-1} のバンドは、電荷移動による対称性低下のためにラマン活性になったバンドと結論した。

5. 3. ラマン散乱分光による格子振動の混晶比依存性の解析

図5.15と図5.16に $(\text{Sn}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ ($x=0, 0.3, 0.5, 1$) と $(\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ ($x=0, 0.4, 0.5, 1$) の無偏光ラマンスペクトルを示す。図の上から下に x が増加するように配置した。図5.15と5.16に示した $(\text{SnS})\text{NbS}_2$, $(\text{PbS})\text{NbS}_2$, $(\text{LaS})\text{NbS}_2$ のラマンスペクトルは、過去に発表されたスペクトルと測定誤差範囲内で一致する[4, 19]。また、測定したサンプルはこれまで我々のグループが測定してきた一連の複合層状化合物のスペクトルと同様MS層と NbS_2 層のそれぞれの層からの寄与の重ね合わせを中心としたスペクトルが得られている。

約 250cm^{-1} 以下に現れる2～4本のラマンバンドは、MX層に局在したフォノンによるラマンバンドと判断した。理由は、以下の通りである。単結晶の複合層状化合物の場合、 250cm^{-1} 以下に2本のラマンバンドが、現れる。これらのバンドは、 A_g モードの対称性を示し、かつ、M原子の質量に依存するピーク振動数を示す。この2つの観測結果からおおよそ 250cm^{-1} 以下に現れるバンドは、MX層の層内振動モードと同定する。

300cm^{-1} 以上の振動数領域のバンドは、単結晶の複合層状化合物との比較から NbS_2 層に局在したバンドと同定した。実際、混晶化しても NbS_2 層は、単結晶の場合も混晶の場合も同じである。

混晶と $(\text{LaS})\text{NbS}_2$ における NbS_2 層の層内振動モードは、お互い似ている。 A モードの帰属は、図5.15, 5.16から可能である。しかしながらEモードの帰属は、5.1で見たように群論から予測されない未知のバンドが現れていて図5.15, 16の無偏光ラマンスペクトルから困難である。ここでは、 NbS_2 層に局在したAモードのみ混晶比依存性を議論する。

(1) $(\text{Sn}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ のラマンスペクトル(図5.15)に対する考察

まず簡単に $x=0$ と1の場合について触れておく。 $(\text{SnS})\text{NbS}_2$ ($x=0$) の場合、 42cm^{-1} に剛体振動モード、 204cm^{-1} に SnS 層内の振動モード、 333cm^{-1} に NbS_2 層の層内振動Eモー

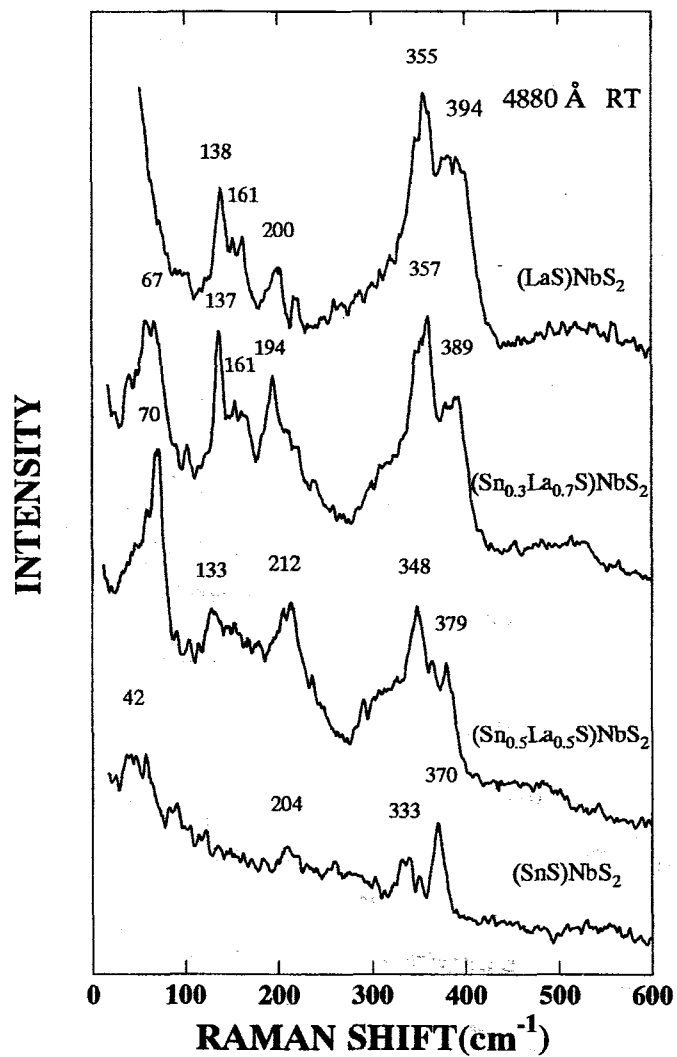


図5.15 $(\text{Sn}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ ($x=0, 0.3, 0.5, 1$) の無偏光ラマンスペクトル.

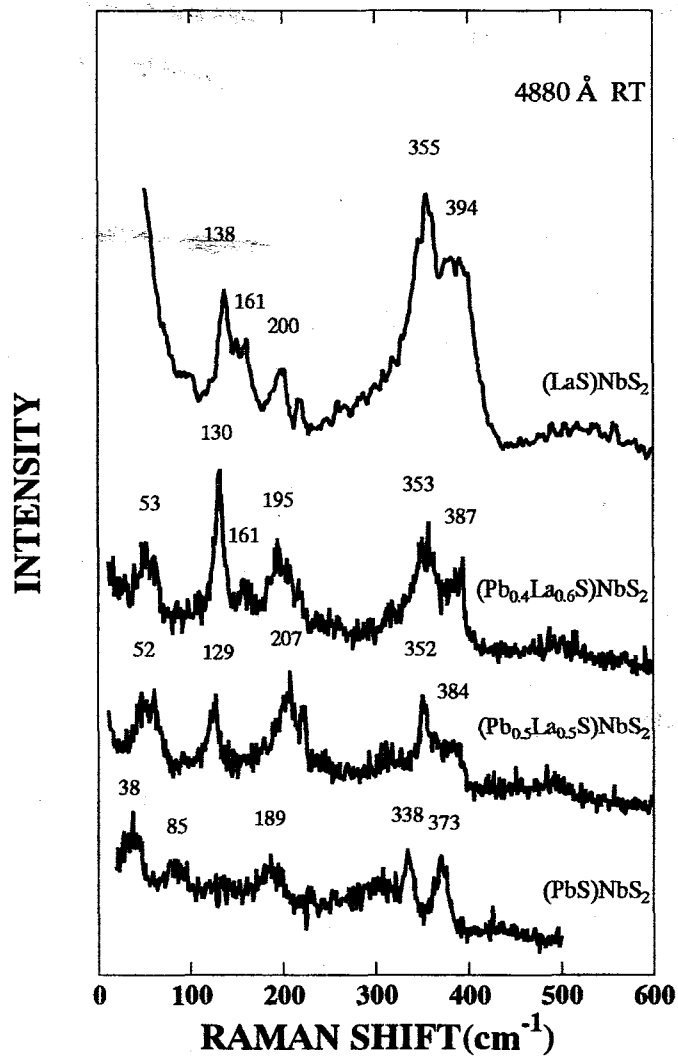


図5.16 $(\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ ($x=0, 0.4, 0.5, 1$) の無偏光ラマンスペクトル.

ド、及び 370 cm^{-1} に NbS_2 層の層内振動Aモードが、見出された。剛体振動モードは、単位胞内に2つ以上の層を含む層状結晶で観測される。各層の全原子はそれぞれ隣り合う層に対して剛体のように振動するため、剛体振動モード（以下RLモードと略す）と呼ばれる。

$(\text{LaS})\text{NbS}_2$ ($x=0$) の場合、138, 161および 200 cm^{-1} のバンドは、LaS層の層内振動である。138と 200 cm^{-1} にピークを持つラマンバンドは、それぞれ3章に説明したMX層の層内振動A1とA2である[22]。また、392と 357 cm^{-1} のバンドは、それぞれ NbS_2 層の層内振動Aモードと帰属不明のバンドである。

$x=0.3$ の場合、137, 161, および 194 cm^{-1} に見られるラマンバンドは、 $(\text{LaS})\text{NbS}_2$ のスペクトルとの比較から $\text{Sn}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ 層からの寄与と考えられる。ピーク振動数やスペクトルの形状から、 SnS のからのラマンスペクトルの寄与は、殆ど見られない。我々は、137と 194 cm^{-1} のバンドを偏光依存性とピーク振動数の値から、3章で議論した2つのMX層の層内振動モードA1とA2であると同定する。

300 cm^{-1} 以上に見られる幅の広いバンドは、 NbS_2 層からの寄与と考えた。その根拠は、バンドの偏光依存性ならびにその他のインターカレーション化合物のラマン散乱との比較による。 NbS_2 層の層内振動Aモードは、 389 cm^{-1} にピークを持つ。 $(\text{SnS})\text{NbS}_2$ の対応する振動モードと比べるとAモードは、約 24 cm^{-1} 高振動数側にシフトしている。

$x=0.5$ においてみられるラマンバンドは、133, 212, 348と 379 cm^{-1} にピークを持つ。ピーク振動数から考えて133と 212 cm^{-1} のバンドは、 $\text{Sn}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ 層の層内振動モードである。 $x=0.3$ の場合と同様2つのラマンバンドは、A1とA2に対応する。スペクトルの形状から混晶化による効果が、この振動数領域のラマンスペクトルに現れていない。 379 cm^{-1} のバンドは、 NbS_2 層の層内振動Aモードである。Aモードのピーク振動数は、それぞれ $(\text{SnS})\text{NbS}_2$ に比べ約 9 cm^{-1} 高エネルギーシフトしている。スペクトルの形状は、 NbS_2 層の層内振動の領域では $(\text{LaS})\text{NbS}_2$ の対応するスペクトルの形状と似ている。混晶化による影響は、むしろ NbS_2 層の層内振動モードに現れているものと考えられる。

$(\text{Sn}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ のラマン散乱から得られたピーク振動数を混晶比 x の函数としてプロットした(図5.17(a))。実線は、図を見やすくするために書いた。Aモードは、ほぼ混晶比の増加に対して直線的に減少する。前節4.2で示したように、電荷移動量は、混晶比の増加に伴い線型に減少する。従って、2つの層内振動モードのピーク振動数は、電荷

移動量の減少と共に減少する。NbS₂層の層内振動モードの周波数の変化は、白井らの解析から、電荷移動量の減少によりNb-S間の伸縮振動の力定数 k_t と結合角の変角に関する力定数 k_θ が、同時に減少したと解釈できる。

$x=0.3$ と $x=0.5$ において約70cm⁻¹に強いバンドが見出される。このバンドは、クロス偏光配置では消失する。これまで複合層状化合物で見出されたRLモードは、全てEモードだから、このバンドは、RLモードとは考えにくい。また、この様なバンドは、(Pb_xLa_{1-x}S)NbS₂のラマン散乱の結果(図5.16)では、観測されない。およそ200cm⁻¹以下の振動領域では、M_xLa_{1-x}S層の振動モードが観測される。従って、この70cm⁻¹のラマンバンドは、SnS層の振動モードと考えられる。このバンドは、Sn_xLa_{1-x}Sでは見出されPb_xLa_{1-x}Sからは見出されないのだから、SnとLaとPbのイオン半径、質量等の相互の大小関係が、70cm⁻¹バンドの出現に関与していることが予測される。SnS層の格子定数とLaS層の格子定数で5%程度異なる。逆に、PbS層とLaS層の格子定数の違いは、1%程度である。格子定数の違いが、70cm⁻¹バンドの出現に関与していると思われる。一方、原子量の違いは、関係していないと考えられる。錫、鉛、およびランタンの原子量は、それぞれ約118, 208, 及び138である。錫とランタンの方が軽いのだからPbS層の層内振動モードより低振動数側にラマンバンドが出現することは考えられない。

母体結晶であるSnSは、斜方晶の構造を持ち、約70cm⁻¹にB_{1g}とB_{2g}モードが観測されている[30]。この振動数は、(Sn_xLa_{1-x}S)NbS₂($x=0.3, 0.5$)の70cm⁻¹バンドの振動数に近い。従って、1つの仮説としてSnSとLaSとの格子定数の違いからSn_xLa_{1-x}S層において局所的な歪みが生じて母体結晶のB_{1g}またはB_{2g}モードが現れたと考えられる。

(2) (Pb_xLa_{1-x}S)NbS₂のラマンスペクトル(図5.16)に対する考察

(PbS)NbS₂ ($x=1$) のラマンスペクトルで、ピークが、38, 85, 189, 338, 及び373cm⁻¹に見出された。それぞれの帰属は、低振動数側から順にRLモード(38cm⁻¹)、PbS層の層内振動モードA1とA2(85と189 cm⁻¹)、及びNbS₂層の層内振動EとAモード(338と373 cm⁻¹)である。

混晶比を変えた場合、300から400cm⁻¹に渡る幅の広いピークは、NbS₂層の層内振動である。Aモードは、394 ($x=0$) から373 ($x=1$) cm⁻¹に低振動数側にシフトしている。ピーク振動数と混晶比の関係を図5.18 (a) に示す。実線は、ガイドのためである。ピーク振動数は、混晶比 x に対してほぼ直線的に減少していることが分かる。NbS₂層の層内振

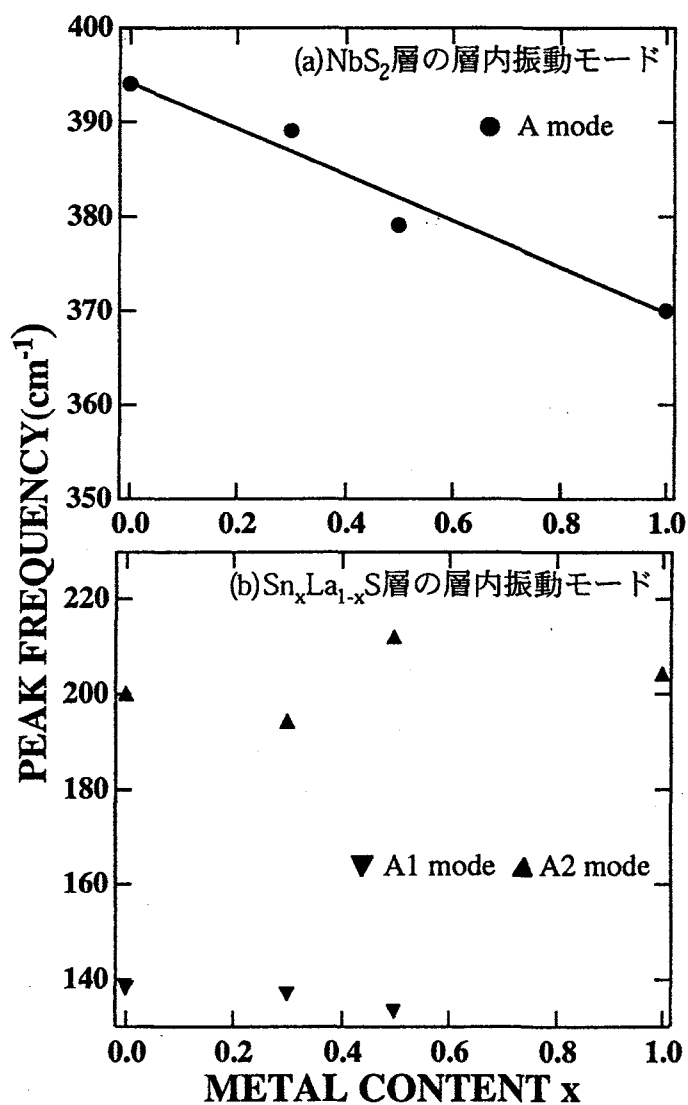


図5.17 複合層状化合物($\text{Sn}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$)NbS₂の層内振動モードの混晶比依存性.
(a)NbS₂層の層内振動Aモード,
(b)Sn_{1-x}La_xS層の層内振動モードA1及びA2.

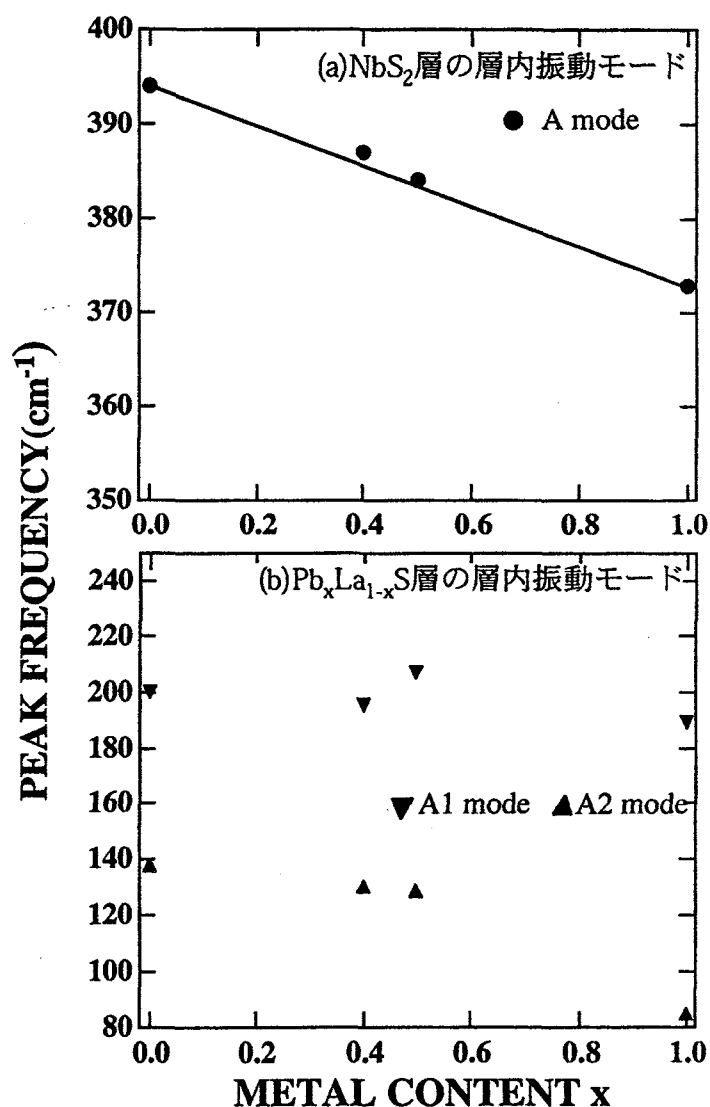


図5.18 複合層状化合物($\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$)NbS₂の層内振動モードの混晶比依存性.
(a)NbS₂層の層内振動Aモード,
(b)Pb_{1-x}La_xS層の層内振動モードA1及びA2.

動モードの振動数の減少は、白井らの解析により電荷移動量の違いに帰着できる。

$\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ 層の層内振動モードA1のピーク振動数は、混晶比 x の増加に伴い低振動数側にシフトしている (138 ($x=0$) から 85 ($x=1$) cm^{-1})。図5.18(b)にA1, A2モードのピーク振動数を混晶比 x の函数としてプロットした。混晶比に対するA1モードの振動数の変化と質量の平方根の変化を算出し表5.4に示す。 $\omega(x)$, $f(x)$, $M(x)$ は、それぞれ混晶比 x におけるA1モードのピーク振動数、力定数、質量である。質量に関しては、 M_S , M_{Pb} と M_{La} は、それぞれS, PbとLaの原子質量として

$$M(x) = M_S + [xM_{\text{Pb}} + (1-x)M_{\text{La}}], \quad (5.3.1)$$

で与えられるものと仮定した。振動数と質量について、 $x=1$ すなわち $(\text{PbS})\text{NbS}_2$ の値で規格化した。A1モードの振動数は、金属原子の硫黄原子の質量の和に依存する。振動数の比と質量の比の平方根を比較すると、A1モードのピーク振動数の混晶比依存性を説明するためには力定数を考慮しなければならないことが分かる。振動数の変化を説明するためには表5.4第3列目に示す程度の力定数の増加が必要である。 $(\text{PbS})\text{NbS}_2$ ($x=1$) の電荷移動量が最も少ないのであるから表5.4に示した力定数の変化は、電荷移動により弱くなることを示唆する。実際、 c 軸方向の $(\text{PbS})\text{NbS}_2$ のPbS層内のPb-S間の距離 ($2.80\text{\AA}$) は、 $(\text{LaS})\text{NbS}_2$ における c 軸方向のLa-S間の距離 ($2.92\text{\AA}$) よりも小さくなっている [16]。この結合距離の違いは、力定数の電荷移動量への依存性を裏付けている。

RLモードは、層間相互作用の大きさを議論するのに使われる [14, 27]。 x の減少と共にRLモードのピーク振動数は、 38 ($x=0$) , 52 ($x=0.4$) , 53 ($x=0.5$) と増加し、 $x=1$ で消失している。RLモードの増加は、単純に考えると層間相互作用の増加によるものと考えられる。

表5.5に $\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ 層と NbS_2 層を剛体として扱った場合のRLモードのピーク振動数から見積もった層間相互作用の大きさを示す。 $(\text{PbS})\text{NbS}_2$ における層間相互作用を表す力定数の値を基準とした。ピーク振動数から単純に考えると x が減少して (すなわちLaの濃度が増加して) 層間相互作用が、増加したと考えられる。しかしながら、ピーク振動数から求めた力定数は、 $x=0.5$ の時の力定数より小さくなっている。この矛盾を説明できる原因を考えてみると、RLモードは、ブロードであるため、ピーク振動数の決定には、数 cm^{-1} の誤差を考慮せねばならない。実際、 $x=0.5$ のときのRLモードのピーク振動数を 51cm^{-1} とした場合、ピーク振動数から換算した力定数は、 $x=0.4$ の時の力定数の方が、 $x=0.5$ の時の力定数より大きくなるので、この矛盾は解消される。もう一つの理由として、混晶比が、お互いに近いため層間相互作用の大きさにもそれほど大きな変化がないということも考え

表5.4 $(\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ における $\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ 層の層内振動モードA1のピーク振動数と質量の和との関係. 振動数, 質量ともに $(\text{PbS})\text{NbS}_2$ を基準とした.

	振動数比 $\omega(x)/\omega(1)$	質量比 $(M(1)/M(x))^{1/2}$	力定数の比 $f(x)/f(1)$
x=0	1.62	1.18	1.65
x=0.4	1.53	1.10	1.91
x=0.5	1.52	1.08	1.97

表5.5 $(\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S})\text{NbS}_2$ における剛体振動モードの振動数と剛体の質量の関係. 振動数, 質量ともに $(\text{PbS})\text{NbS}_2$ の値を基準とした.

混晶比 x	剛体の質量比 $M(x)/M(1)$	剛体振動の振動数比 $\omega_{RLM}^2(x)/\omega_{RLM}^2(1)$	力定数の比 $f(x)/f(1)$
0.4	0.935	1.87	1.75
0.5	0.947	1.95	1.84

られる。x=1の場合よりもx=0.4, 0.5の場合の方が、層間相互作用は大きいことから、Laの増加によって電荷移動量が増し、層間相互作用が、増加したと考えられる。

x=1においてRLモードが消失するのは層間相互作用が強くなったため、層内の結合の強さに比べ層間の結合が、無視できなくなったためと考えられる。実際、層間のLa-S間の距離の方が、LaS層内のLa-S間の距離より短い[16]。従って、層間相互作用が強くなって、 $\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ という剛体シートと NbS_2 という剛体シートの逆方向の振動とは捉えられなくなったと推察される。

5. 4. 本章のまとめ

本章では、4章で見積もった電荷移動量を元に複合層状化合物のステージ1とステージ2について格子振動に対する電荷移動の影響を調べるためにラマン散乱を測定した。次のことが明らかとなった。

(1) ステージ1の化合物では、 NbS_2 層と TaS_2 層の層内振動モードのEモードのピーク振動数は、電荷移動量に依存して、母体結晶 2H-NbS_2 または TaS_2 の対応するモードの振動数に対して高振動数側にシフトする。それに対し層内振動Aモードは、電荷移動量に対して系統的な振動数の変化を示さない。

(2) 電荷移動だけを考慮して複合層状化合物の TX_2 層の層内振動モードの振動数のシフトの説明を試みた。

(3) 混晶($\text{M}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$) NbS_2 (M=Sn, Pb)のラマンスペクトルから次のことが分かった。

- ・ NbS_2 層のAモード、Eモード共に金属濃度xの増加（電荷移動量の減少）にほぼ比例して減少する。
- ・ ($\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$) NbS_2 では、MS層の2つのモードA1, A2のピーク振動数は、xの増加に対しほぼ比例して減少する。
- ・ RLモードの振動数はLa濃度の増加に伴い高振動数側にシフトしている。すなわち、層間相互作用が増加している事を示した。

(4) 電荷移動量の少ないステージ2のラマン散乱の結果では、 TS_2 層の層内振動モードの振動数シフト量は、電荷移動量の多いステージ1の振動数シフトよりも小さい事を示した。

(5) 複合層状化合物におけるab面内の異方性が示せた。この異方性のあるラマンバンド

第5章

は、同時に2つの層の層間相互作用が、強いことを示唆する。電荷移動量の少ない系では、この様な異方性は見出されない。

(6) ステージ2の $(RS)(NbS_2)_2$ ($R=La, Ce$) のラマンスペクトルに新しいラマンバンドが見出された。これらのラマンバンドは、 NbS_2 層の鏡面对称性の電荷移動による消失によるものと説明できた。

参考文献

- [1] T. Terashima and N. Kojima, J. Phys. Soc. Jpn. 63, 658(1994).
- [2] K. Suzuki, T. Kondo, T. Enoki and H. Tajima, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 245, 43(1994).
- [3] Y. Nishio, M. Shirai, N. Suzuki and K. Motizuki, J. Phys. Soc. Jpn. 63, 156(1994).
- [4] M. Hangyo, S. Nakashima, Y. Hamada, T. Nishio, and Y. Ohno, Phys. Rev. B 48, 11291(1993).
- [5] G. A. Wieggers and A. Meerchaut, *MISFIT LAYER COMPOUNDS (MS)_nTS₂ (M=Sn, Pb, Bi, RARE EARTH METALS; T=Nb, Ta, Ti, V, Cr; 1.08<n<1.23): STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES* in Materials Science Forum 100&101, 101(1992), A. Meerchaut ed., Trans Tech Publications, Switzerland, 1992, and references cited therein.
- [6] S. Nakashima, Y. Tokuda, A. Mitsuishi, R. Aoki and Y. Hamaue, Solid State Commun. 42, 601(1982).
- [7] M. Hangyo, S. Nakashima, and A. Mitsuishi, Ferroelectrics 52, 151(1983).
- [8] K. Shirai, K. Kisoda, M. Hangyo, and S. Nakashima, Solid State Commun. in preparation.
- [9] W. G. McMullan and J. C. Irwin, Can. J. Phys. 62, 789(1984).
- [10] P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiment I*(Springer-Verlag, Berlin, 1981).
- [11] J. A. Wilson and A. D. Yoffe, Adv. Phys. 18, 193(1969).
- [12] 田中昭二, 応用物理, 48, 806(1979).
- [13] C. M. Pereira and W. Y. Liang, J. Phys. C: Solid State Phys. 18, 6075(1985).
- [14] R. Zallen and M. Slade, Phys. Rev. B 9, 1627(1974).
- [15] B. A. Kolesov and I. G. Vasilyeva, Mater. Res. Bull. 27, 775(1992).
- [16] G. A. Wieggers, A. Meetsma, R. J. Haage, J. L. de Boer, A. Meerchaut, P. Rabu, and J. Rouxel, Acta Crystallograph. B 46, 324(1990).
- [17] B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [18] I. Mörke, E. Kaldis, and P. Wachter, Phys. Rev. B 33, 3392(1986).
- [19] M. Hangyo, K. Kisoda, T. Nishio, S. Nakashima, T. Terashima and N. Kojima, Phys. Rev. B 50, 12033(1994).
- [20] K. Kisoda, M. Hangyo, S. Nakashima, K. Suzuki, T. Enoki and Y. Ohno, J. Phys. Condens. Matter 7, 5383(1995).
- [21] K. Suzuki, T. Enoki, and S. Bandow, Phys. Rev. B 48, 11077(1993).
- [22] K. Kisoda, M. Hangyo, S. Nakashima, T. Terashima and N. Kojima, Physica B 219&220, 565(1996).

- [23] G. A. Wiegers, Prog. Solid State Chem. 24, 1(1996).
- [24] W. G. McMullan and J. C. Irwin, Solid State Commun. 45, 557(1983).
- [25] R. A. Blomley, Phil. Mag. 23, 1417(1971).
- [26] T. Kondo, K. Suzuki and T. Enoki, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 4296(1995).
- [27] S. Nakashima, M. Hangyo, and A. Mitsuishi, in *VIBRATIONAL PROPERTIES AND STRUCTURES 14*, edited by J. R. Durig (Elsevier, Amsterdam, 1985), p305 and references therein.
- [28] L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B 8, 3719(1973).
- [29] G. Wexler and A. M. Woolley, J. Phys. C: Solid State Phys. 9, 1185(1976).
- [30] H. R. Chandrasekhar, R. G. Humphreys, U. Zwick, and M. Cardona, Phys. Rev. B 15, 2177(1977).

6. 複合層状化合物における電荷密度波相転移の抑制

本章では、複合層状化合物において電荷密度波（CDW）相転移が抑制される理由について考察する。

2H型遷移金属ダイカルコゲナイドの層間化合物のCDW状態は、一般に抑制される。これまで合成された複合層状化合物においてもCDW相転移は、確認されていない。しかしながら、複合層状化合物においては、実質上TX₂層にキャリアは、閉じこめられた状態にあり、ab面内とc軸方向では、電気抵抗率の比 ρ_c/ρ_{ab} にして約10⁴程度の異方性を呈する。すなわち、複合層状化合物は、十分低次元性を保有しているものと考えられる。更に、2次フォノンラマンバンドが強く観測される複合層状化合物も存在し、遷移金属ダイカルコゲナイドとラマンスペクトルの温度変化の違いに興味がある。複合層状化合物においてCDW状態を抑制する要素を検討することは、電子-格子相互作用の研究にも寄与するものと考えられる。本章では、6. 1. で複合層状化合物における高次フォノンの役割を考察する。6. 2. では、複合層状化合物で2フォノンバンドが、観測されていない系(MSe)NbSe₂(M=Pb, La)と観測されている系(CeS)TaS₂においてラマンバンドの温度変化を検討する。6. 3. で、本章をまとめる。

6. 1. 複合層状化合物における高次フォノン

CDW相転移を伴う遷移金属ダイカルコゲナイドのラマン散乱スペクトルの特徴は、1次のフォノンと同じ程度の強度を持つ2次のフォノンラマンバンドが現れることである。図6.1(a), (b)にCDW相転移を起こす2H-NbSe₂と2H-TaS₂のラマン散乱の測定結果を示す。図中で矢印をつけたバンドは、2次フォノンバンドと同定した。2次フォノンバンドと同定した理由は、その強度が温度の低下と共に大きく減少していくからである。又、それぞれのバンドにそのフォノンの対称性とピーク振動数も併せて示した。図6.1で顕著なのは、2次フォノンラマンバンド強度が、一次のフォノンバンドと比べて同程度以上の強度を示していることである。

CDW相転移を伴わない遷移金属ダイカルコゲナイド（例えば、2H-MoS₂, MoSe₂）では、この様な強い2次フォノンバンドは見出されていない。従って、強い2次フォノンバンドの存在は、遷移金属ダイカルコゲナイドのCDW相転移に関連するものと思われる。

る. MaldagueとTsangは, 遷移金属ダイカルコゲナイドにおいて2次フォノンラマン散乱強度とフォノン自己エネルギーの2乗 $|\pi(q, \omega)|^2$ が比例関係にあることを指摘した [1].

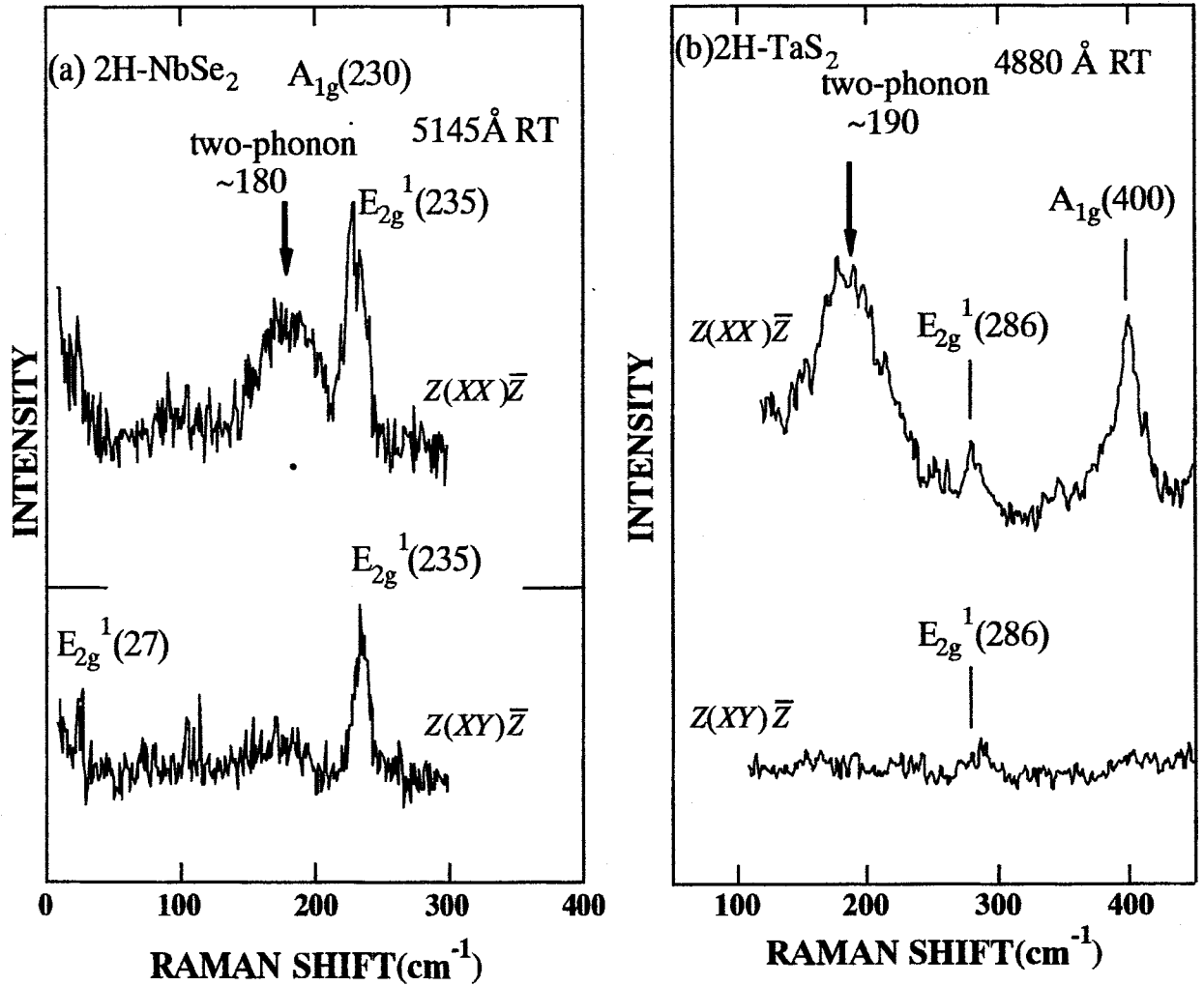


図6.1 遷移金属ダイカルコゲナイドの偏光ラマンスペクトル.
(a)2H-NbSe₂, (b) 2H-TaS₂.

ここで, フォノンの自己エネルギーとは, 電子 (遷移金属のd軌道にある)-格子相互作用によるフォノンのエネルギーの減少分である. Kleinは, この考えに基づいて詳細にCDWと2次フォノンとの関連性を議論している [2]. Kleinは, フォノン自己エネルギーの大きさがフェルミ面のネスティングにより一層増加することを示した.

図5.1,5.2のスペクトルに見られるように, 複合層状化合物 ((RS)TaS₂(R=La, Ce, Sm,

Gd)及び(PbS)NbS₂)において2次フォノンバンドが、観測されている[3, 4]。2次フォノンバンドと同定した理由は、40K以下では殆ど観測出来ないほどその強度が減少するからである(図5.5)。(RS)TaS₂では、母体結晶2H-TaS₂の2次フォノンバンドのピーク振動数に比べて、2次フォノンバンドのピーク振動数が、60cm⁻¹以上高振動数側にシフトしている。また、(RS)TaS₂の2次フォノンバンドは、2つのピークに分裂している。

複合層状化合物において2次フォノンラマンバンドが、母体結晶2H-TaS₂の2次フォノンバンドと比べて高振動数シフトすることは、フォノンの自己エネルギーの減少を意味する。図6.2に概念的なフォノン分散曲線をしめす[3]。実線が、Kohn異常モードに対する分散曲線である。破線は電子-格子相互作用を無視した通常の分散曲線である。波数は、Brillouinゾーン端の値q_Bで規格化した。実線で表したフォノンの分散曲線は、d電子との相互作用による自己エネルギー $\pi(q)$ (<0)を使って[2, 5]

$$\omega(q) \approx \omega_0(q) + \pi(q) \quad (6.1.1)$$

と表せる。 $\omega_0(q)$ は、電子-格子相互作用を無視した場合のフォノンの振動数である。

MaldagueとTsangらの理論計算は、それぞれ+qと-qの波数を持つ2つのフォノンからの2次ラマン散乱断面積が自己エネルギー $\pi(q)$ に比例する事を示している。自己エネルギーの絶対値が大きいほど、2次フォノンラマンバンドのピーク振動数は低くなる。複合層状化合物(RS)TaS₂では、逆に2次フォノンバンドのピーク振動数が2H-TaS₂の2次フォノンバンドに比べて高くなっているのだからフォノン自己エネルギーの絶対値が減少していることになる。

複合層状化合物における自己エネルギー減少の原因は、RS層からTaS₂層への電荷移動によるものと考えられる。エチレンジアミン(EDA)を2H-TaS₂に挿入したTaS₂(EDA)において2次フォノンバンドのピークは、約10cm⁻¹高振動数側にシフトしている[6]。EDAは、強塩基性で、電子を供与しやすい。従って、電荷移動によりEDAからTaS₂に電子が移動しているものと見なせる。電荷移動が起こるという状況は、複合層状化合物と同じである。更に、NbS₂を母体とする複合層状化合物((RS)NbS₂, R=希土類元素)では、2次フォノンは、完全に消失している。(RS)NbS₂における電荷移動量は、Nb原子1個当たり平均0.7-0.9個と大きい。電荷移動によって移ってきた電子は、Nb原子のd_{z²}バンドに入る。このためフェルミ準位の位置が、電子にとって高エネルギー側に移動する。当然、フェルミ面付近の状態密度は、大きく変化する[7]。故に、フェルミ面のネスティング条件が、電荷移動の影響で変化し、フォノンの自己エネルギーの減少をもたらす。更

に、電荷移動は、 $|\pi(q)|^2$ を減少させる。2次フォノンラマンバンド強度は $|\pi(q)|^2$ に比例するから [2]，自己エネルギーの絶対値の減少は2次フォノンラマンバンドを抑制する。

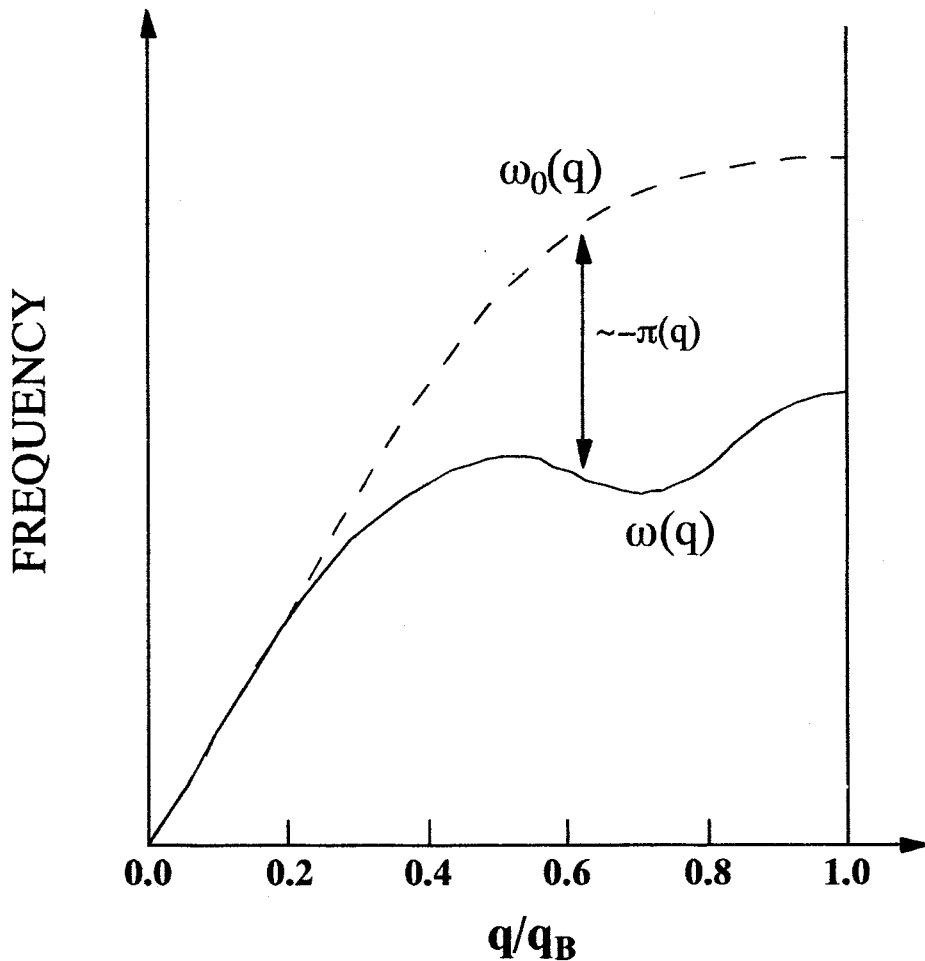


図6.2 フォノン分散曲線。実線と破線はそれぞれKohn異常モードの分散曲線と電子-格子相互作用を無視した分散曲線を表す。

6. 2. 母体結晶と複合層状化合物のラマン散乱の温度変化

本節では、母体結晶と複合層状化合物のラマンスペクトルの温度変化から、電荷密度波相転移の抑制の原因を探る。母体結晶と複合層状化合物のスペクトルの温度変化を比較する。取り上げる試料は、6. 2. 1. ではカルコゲンとしてSeを用いた 2H-NbSe_2 と $(\text{MSe})\text{NbSe}_2$ ($\text{M}=\text{Pb}, \text{La}$)であり、6. 2. 2. では、 2H-TaS_2 と $(\text{CeS})\text{TaS}_2$ を取り扱う。室温において $(\text{MSe})\text{NbSe}_2$ ($\text{M}=\text{Pb}, \text{La}$)のラマンスペクトルでは、2次フォノンバンドが消失

している。一方、 $(\text{CeS})\text{TaS}_2$ のラマンスペクトルでは、2次フォノンバンドがスペクトルに現れている。Ta系の複合層状化合物では、2次フォノンバンドが消滅せず若干観測されるのでCDW相転移揺らぎが、存在すると予測される。

6. 2. 1. 2H-NbSe_2 と $(\text{MSe})\text{NbSe}_2$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{La}$)のラマン散乱の温度変化

母体結晶 2H-NbSe_2 および複合層状化合物 $(\text{LaSe})\text{NbSe}_2$ の室温における無偏光ラマンスペクトルを図6.3(a),(b)に示す。図6.3(a)の母体結晶のラマンスペクトルでは、約 27cm^{-1} 、約 80cm^{-1} 、 230cm^{-1} 及び 235cm^{-1} にそれぞれ E_{2g}^2 モード、2次フォノンラマンバンド、 A_{1g} および E_{2g}^1 モードが、検出された。これらのピーク振動数は、過去の報告例と実験誤差の範囲内で一致する[8, 9]。約 180cm^{-1} の2次フォノンバンドの強度は、後ほど示すように温度の低下とともに減少する。

$(\text{LaSe})\text{NbSe}_2$ のラマンスペクトルでは、約 126cm^{-1} 、 229cm^{-1} 及び 268cm^{-1} にラマンバンドが現れている。約 126cm^{-1} のラマンバンドは、Aモードと同じ偏光依存性を示している。またこのバンドのピーク振動数から判定するとLaSe層の層内振動モードである。229 cm^{-1} と268 cm^{-1} のバンドは、それぞれ偏光測定からAモードとEモードであり、そのピーク振動数からNbSe₂層の層内振動モードと同定した。約10Kにおける測定で強度の減少したバンドは見出されないため、2次フォノンラマンバンドの強度は、非常に弱いと考えられる。

2H-NbSe_2 では、CDW転移温度 ($T_c=33 \text{ K}$) 以下の A_{1g} 及び E_{2g}^1 モードのピーク振動数は、室温におけるピーク振動数に比べて 10cm^{-1} 以上高振動数側に移動する。Tsangら[10]は、それぞれのピーク振動数の温度依存性を詳しく測定した。CDW相転移を起こさない遷移金属ダイカルコゲナイド 2H-MoSe_2 等では、低温と室温における振動数の変化は、高々 $+2\text{cm}^{-1}$ 程度であるから、このようなピーク振動数の大幅な温度変化は、CDW相転移と関係するものと思われる。McMillanは、CDW転移温度以上において微小領域のCDW状態形成がフォノンの振動数などに影響を及ぼすことを指摘しており[11]、Tsangらのラマン散乱の結果は、その予測を支持している。我々もTsangらにならい、複合層状化合物のNbSe₂層のラマンバンドに着目してラマンスペクトルの温度変化を測定した。電気伝導に

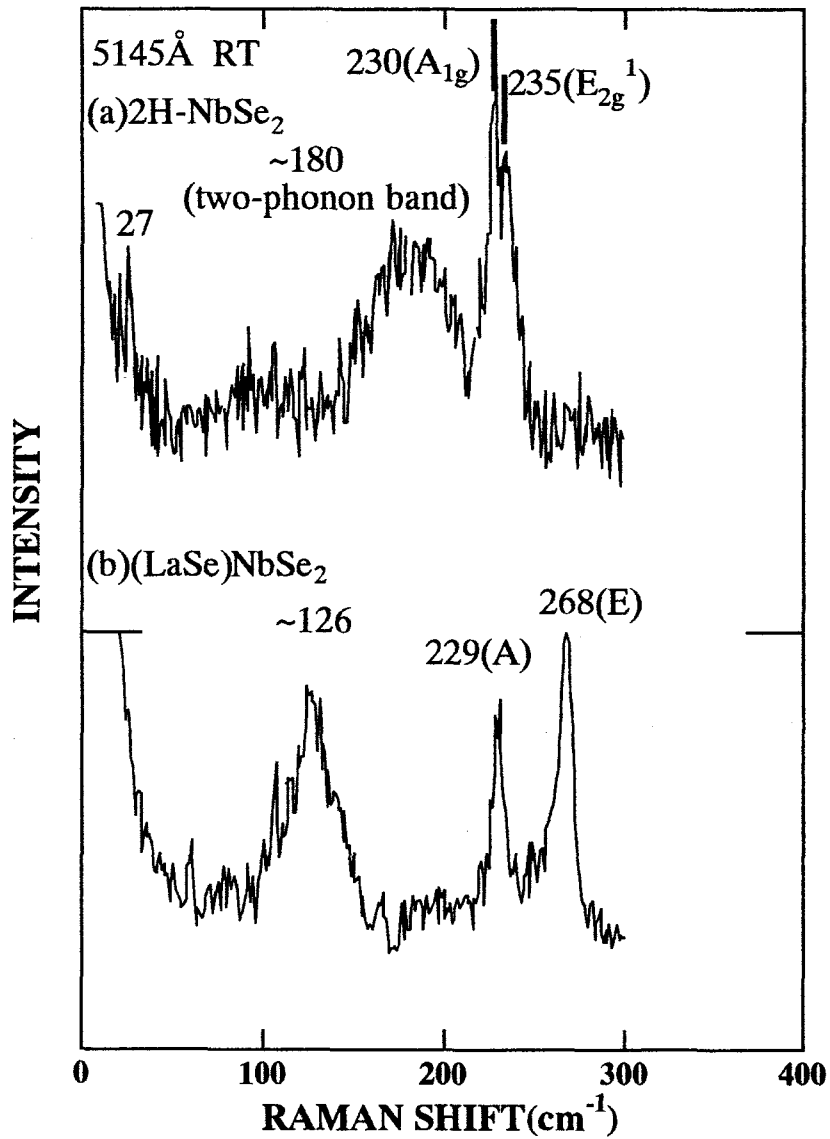


図6.3 室温における母体結晶と複合層状化合物の無偏光ラマンスペクトル. (a)2H-NbSe₂, (b)(LaSe)NbSe₂.

寄与するのは、NbSe₂層に限られているから、CDWの影響は、NbSe₂層に強く現れることが予測されるからである。図6.4(a), (b), 及び(c)にそれぞれ2H-NbSe₂, (PbSe)NbSe₂, および(LaSe)NbSe₂におけるNbSe₂層の層内振動モードの測定結果を示す。図6.4(a)の母体結

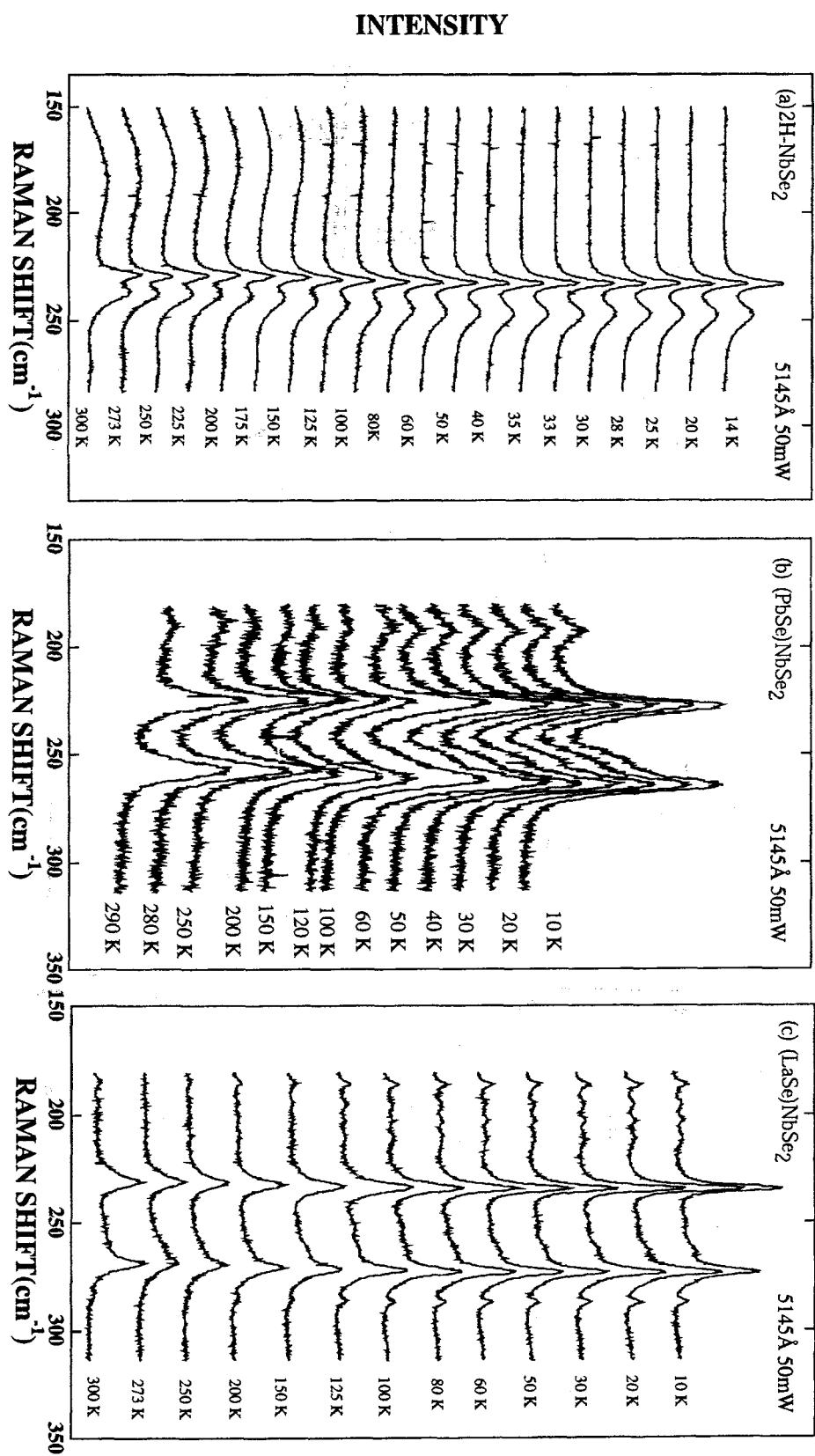


図6.4 母体結晶2H-NbSe₂, 複合層状化合物(PbSe)NbSe₂と(LaSe)NbSe₂の無偏光ラマンスペクトルの温度依存性.

晶のラマンスペクトルは、Tsangらの結果と一致する。 A_{1g} 及び E_{2g}^1 モードは、室温から約10Kまで下げるとそれぞれ約 5cm^{-1} と 11cm^{-1} 高振動数側にシフトする。また、約 180cm^{-1} の幅の広いバンドの強度は、温度の低下と共に著しく減少している。このバンドの温度変化は、2次フォノンラマンバンドの特徴を示している。

図6.4(b)では、約 227 と 263cm^{-1} にAモードとEモードのラマンバンドが、見られる。母体結晶 2H-NbSe_2 の対応するモードと比較するとAモードとEモードは、それぞれ約 -3cm^{-1} と約 $+20\text{cm}^{-1}$ 移動している。その他、約 180cm^{-1} に弱いバンドが観測される。この弱いバンドは、格子欠陥などに起因するものと思われ、以下では無視する。温度の低下とともに、ピーク振動数は、Aモードで約 4cm^{-1} 、Eモードで約 8cm^{-1} 高振動数側にシフトしている。

図6.4(c)では、AモードとEモードのピーク振動数は、それぞれ 230 と 268cm^{-1} である。(PbSe)NbSe₂におけるピーク振動数は、母体結晶 2H-NbSe_2 の対応するモードと比べるとAモードとEモードは、それぞれ $\pm 0\text{cm}^{-1}$ と約 $+30\text{cm}^{-1}$ 高振動数側にシフトしている。温度変化については、AモードとEモードともに、ピーク振動数が、温度の低下とともに 4cm^{-1} 高振動数側にシフトしている。

室温における複合層状化合物のNbSe₂層に対する層内振動Aモードと母体結晶 2H-NbSe_2 の A_{1g} モードとのずれは、比較的小さかった。また、ずれの方向は、正負どちらでもとりうるという点でも同じである。複合層状化合物のEモードは、母体結晶の E_{2g}^1 モードのピーク振動数と比べて 20cm^{-1} 以上高振動数側にシフトした。Eモードは、金属の種類に関係なく一様に高振動数側にシフトしている。

図6.5にピーク振動数を温度に対してプロットした結果を示す。ピーク振動数は、バンドの形状をLorentz型のスペクトル形状 $I(\omega) = (\Gamma/\pi) / \{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2\}$ であると仮定してフィッティングにより求めた。 2H-NbSe_2 の E_{2g}^1 モードの振動数 $\omega(E_{2g}^1)$ の温度変化率 $d\omega(E_{2g}^1)/dT$ は、転移温度直上の温度(室温 $>T>T_c$)で大きい値を取る。(PbSe)NbSe₂の場合、Eモードの温度変化量は、 2H-NbSe_2 の E_{2g}^1 モードの変化量よりも小さい。一方(LaSe)NbSe₂の場合、Eモードのピーク振動数は、温度の低下とともにほぼ直線的に高振動数側にシフ

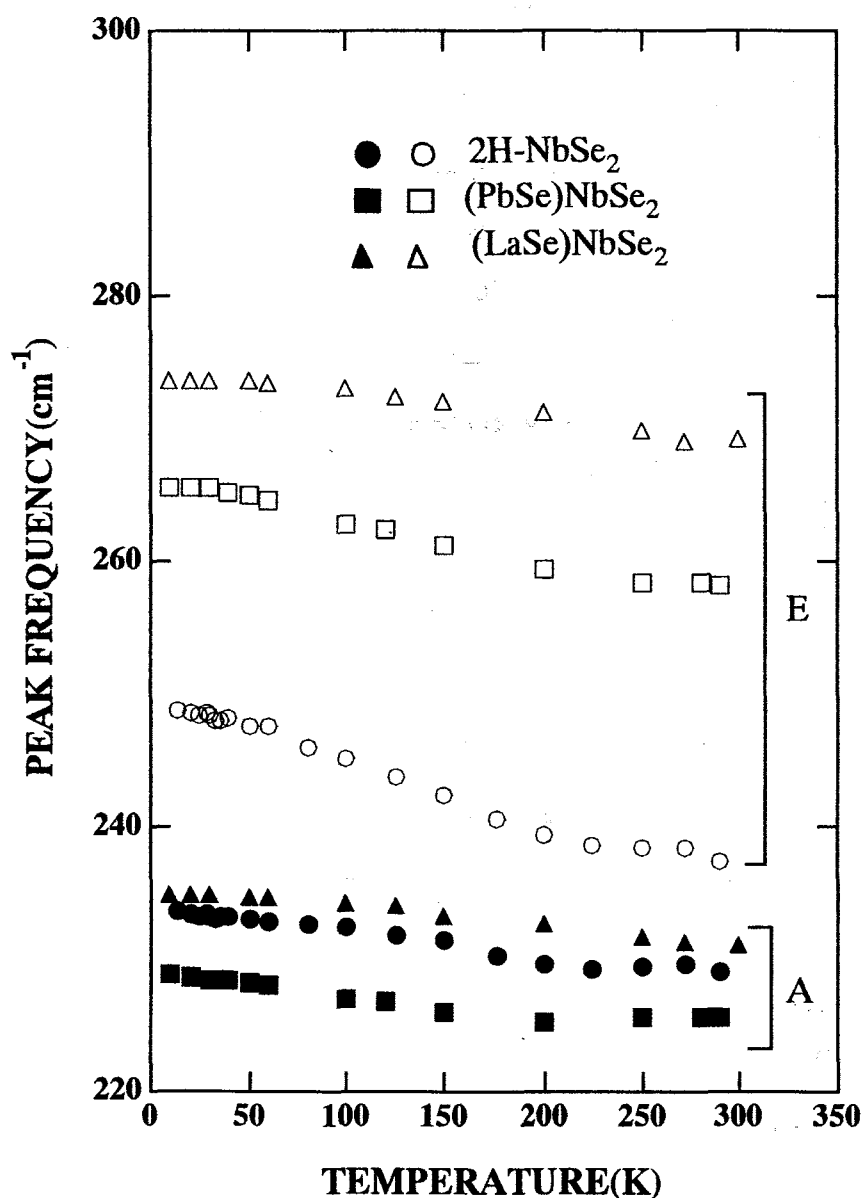


図6.5 NbSe₂層の層内振動AとEモードのピーク周波数の温度による変化。

トしている。図6.4の3種類のスペクトルの温度変化を比べると、Eモードのピーク振動数の温度変化に比べてAモードのピーク振動数の温度変化幅は小さい。

図6.6にEモードとAモードのピーク振動数の差 $\Delta\omega(T) \equiv \omega_E(T) - \omega_A(T)$ を温度に対してプロットした。2H-NbSe₂におけるピーク振動数差 $\Delta\omega(T)$ の温度変化をみると、Eモードのピーク振動数の温度変化量が、Aモードの変化量よりも大きい。(LaSe)NbSe₂の場合には、

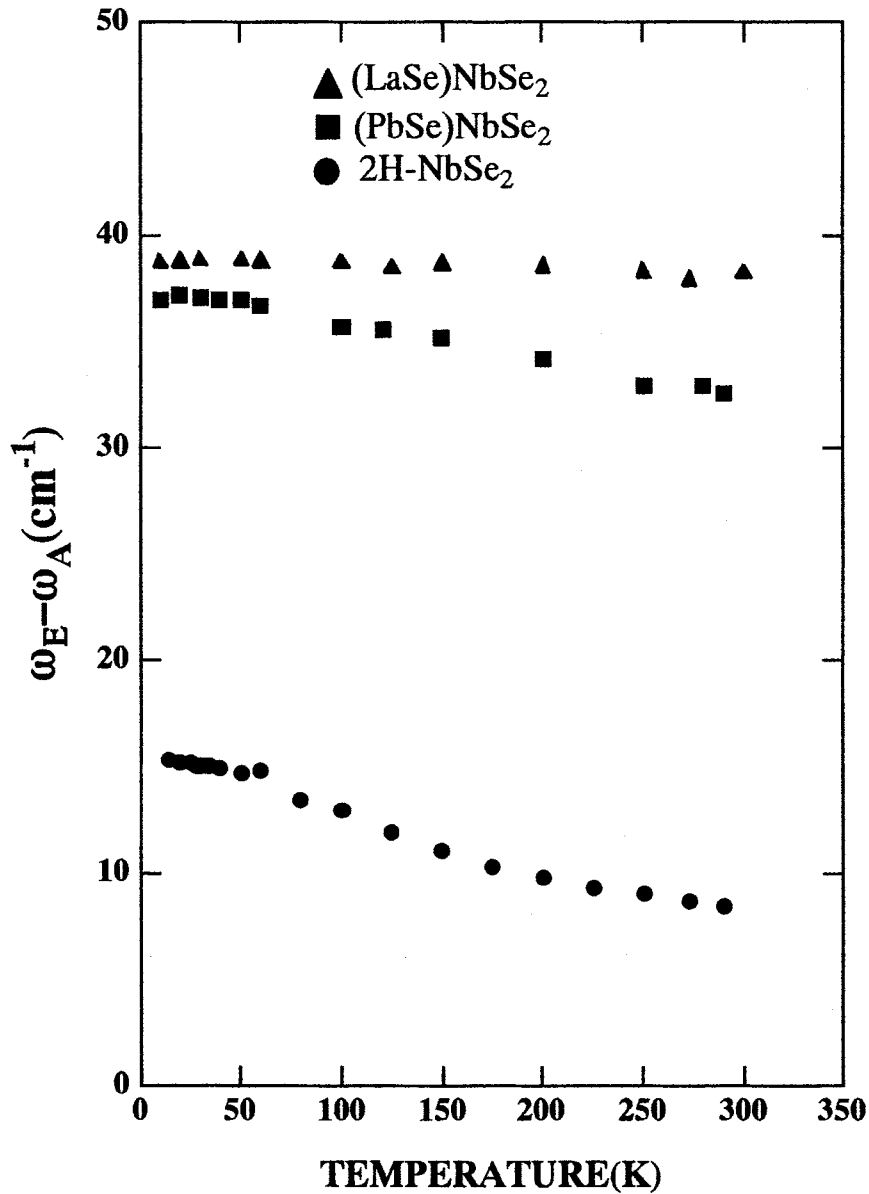


図6.6 NbSe₂層の層内振動EモードとAモードのピーク周波数の差.

$\Delta\omega(T)$ は、ほぼ一定の値を示している．一方、(PbSe)NbSe₂ではEモードの温度変化量がAモードの温度変化量より大きく、 $\Delta\omega(T)$ は、母体結晶の $\Delta\omega(T)$ と同じ様な温度依存性を示している．この結果は、次のように解釈できる：

母体結晶2H-NbSe₂において、 E_{2g}^1 モードのピーク振動数は、CDW転移温度 $T_c(=33\text{K})$ 以下の温度領域よりも T_c 以上の温度領域（50Kから室温ぐらいまで）で大きく高振動数側にシフトする．Tsangらは、この結果をCDW揺らぎが転移点より高い温度から起こって

ると解釈している。一方、 A_{1g} モードのピーク振動数の温度変化量は、小さい。 $2H-NbSe_2$ については T_c 以上でCDW揺らぎの影響は、主として E_{2g}^1 モードに現れているといえる。その結果、2つのモードの振動数 $\Delta\omega(T)$ の温度変化は、 E_{2g}^1 モードの温度変化の影響を強く受けている。(PbSe)NbSe₂の場合、10KにおけるEモードとAモードのピーク振動数は、それぞれ室温のピーク振動数に対して約 5cm^{-1} と約 2cm^{-1} 異なる。 $\Delta\omega(T)$ の温度変化は、変化量は異なるが $2H-NbSe_2$ の $\Delta\omega(T)$ と同様室温程度における温度変化率が大きく、Eモードの温度変化に起因している。 $2H-NbSe_2$ と同様に(PbSe)NbSe₂の $\Delta\omega(T)$ の温度変化は、CDW揺らぎに依るものと推察される。このことは、(PbSe)NbSe₂において、CDW相転移は現れないがCDW揺らぎは存在していると考えている。(LaSe)NbSe₂の場合、 $\Delta\omega(T)$ は、温度によらずほぼ一定で、CDW揺らぎが(LaSe)NbSe₂には存在しないことを示唆する。

(PbSe)NbSe₂では、 $T=2.7\text{K}$ で超伝導相転移が確認されている[12]のでフォノンの振動数を変える要因に超伝導相転移が考えられる。例えば酸化物超伝導体YBa₂Cu₃O₇では、超伝導ギャップの大きさにほぼ等しいCuとOの振動(B_{1g} モード)が、超伝導転移温度付近で 8cm^{-1} 程度低振動数側にシフトしている[13]。しかしこの化合物では転移温度が低く超伝導揺らぎによる可能性は、排除できる。

一般に、Mが希土類元素の複合層状化合物では、電荷移動量が大きいという傾向がある。(LaSe)NbSe₂の電荷移動量は、赤外反射スペクトルからNb原子1個当たり平均約0.7個と見積もった(第4章表4.1)。この値は、(LaS)NbS₂における電荷移動量の見積もりとほぼ等しい。従って、(PbSe)NbSe₂の電荷移動量を(PbS)NbS₂と同程度(平均約0.2個)と考えても良いと思われる。電荷移動の大小による影響は、第4章における考察から2通り考えられる。1つは、キャリア密度の減少、もう一つは、層間の相互作用の増加である。この2つの要因は、お互いに独立ではない。電荷移動によりフェルミ準位の位置が変わり、フェルミエネルギー近傍の状態密度が変わる。CDW相転移で重要なのは、フェルミエネルギー近傍の電子であるから、状態密度の変化はCDW相転移にとって重大な効果をもたらす。有機分子や金属のインターカレーション化合物において、電荷移動によりCDWが抑制されるのは、フェルミエネルギー近傍の状態密度の減少のためと考えられている[7]。フェルミエネルギーの変化に伴う状態密度の減少は、複合層状化合物におけるCDWを抑制すると考えられる。(PbSe)NbSe₂では、電荷移動量が(LaSe)NbSe₂の場合より少なく状態密度が大きく、CDW揺らぎが残っている。

6. 2. 2. 2H-TaS₂と(CeS)TaS₂のラマン散乱の温度変化

高次フォノンラマンバンドが残っているTaS₂系の複合層状化合物(CeS)TaS₂と母体結晶2H-TaS₂について前章と同様に無偏光ラマンスペクトルの温度変化を測定した. 図6.7にラマンスペクトルの温度変化を示す. 図6.7(a)の室温におけるスペクトルは, Sugaiらの結果と一致する [14]. 図5.5に示した2次フォノンバンドの強度は, 温度の低下とともに

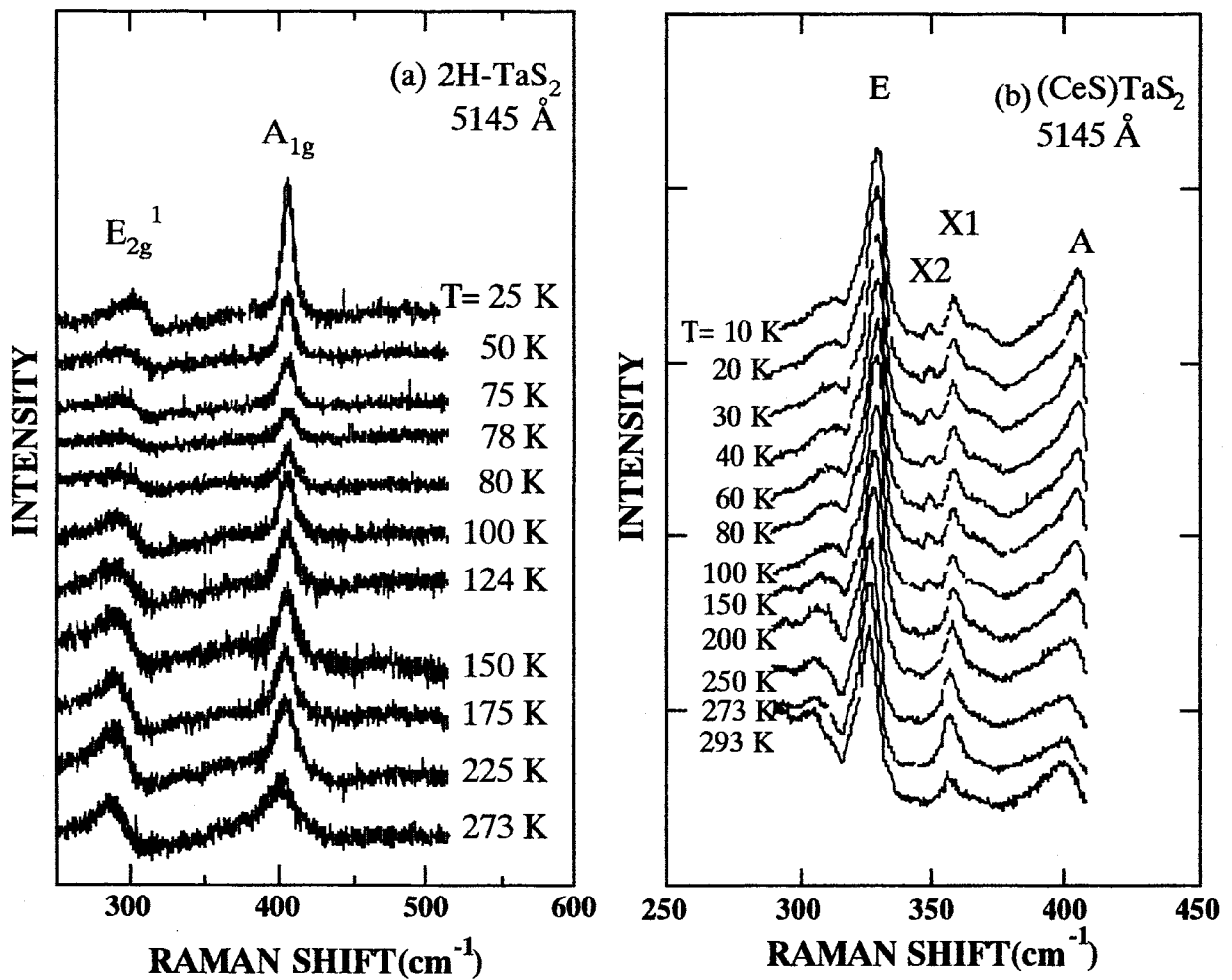


図6.7 母体結晶と複合層状化合物の無偏光ラマンスペクトルの温度依存性. (a) 2H-TaS₂, (b) (CeS)TaS₂.

顕著に減少する.

2H-TaS₂のA_{1g}バンドは, E_{2g}¹より強い. また, A_{1g}バンドの線幅は, 温度低下とともに

に狭くなる。それに対し、 E_{2g}^1 バンドの半値幅は、温度に依存しない。図6.8(a)にそれぞれのピーク振動数をプロットした。

(CeS)TaS₂の場合、2H-TaS₂とは逆に、Eバンドは、Aバンドより強く、かつバンド幅は狭い。350から380cm⁻¹に予測できなかった新たなバンドが、2本見出された。室温において1本のバンドが、低温では2本のバンドに分裂している。このバンドについては、第5章で議論した。EモードとAモードのピーク振動数を図6.8(a)にプロットする。

室温における複合層状化合物と母体結晶の振動数の比較は、前章で行った。Aモードのピーク振動数の温度変化は、(CeS)TaS₂と2H-TaS₂とで殆ど一致していて温度の低下と共にピーク振動数が高振動数側に連続的に増加する。一方、2H-TaS₂の E_{2g}^1 のピーク振動数は、CDW転移温度（～78K）以上（100Kぐらい）から温度の低下に伴い比較的急勾配で高振動数側にシフトしている。(CeS)TaS₂のEモードのピーク振動数は、温度Tの減少と共に単調に高振動数側に移動しているが、その変化量は小さい。

図6.8(b)にAモードとEモードのピーク振動数差 $\Delta\omega(T) = \omega_E(T) - \omega_A(T)$ を温度に対してプロットした。図6.8(b)をみると、2H-TaS₂における $\Delta\omega$ は、温度の低下と共に150K程度まで単調に増大しそれ以下では実験誤差の範囲内で単調に減少している。一方、(CeS)TaS₂の $\Delta\omega$ は、単調に増大している。これは、Aモードの温度による変化量の方が、Eモードの変化量に比べて大きいからである。

2H-TaS₂では、Eモードのピーク振動数は、転移温度付近（100Kぐらい）から低温にすると高振動数側にシフトしている。そのため2H-TaS₂の $\Delta\omega$ は、150K以下で減少するのである。(CeS)TaS₂の $\Delta\omega$ は、単調な温度変化を示す。(CeS)TaS₂では、Eモードは、ほぼ一定でこの温度変化からは、CDW揺らぎやCDWの影響が(CeS)TaS₂に残っているとは考えられない。6.1節で議論したフォノン自己エネルギーの考察からは、2次フォノンラマンバンドが見られる(CeS)TaS₂の方が、CDW揺らぎの影響が残っているはずである。また、電荷移動量に関しても平均約0.2個（第4章表4.1）で(PbS)NbS₂程度であり、(PbSe)NbSe₂と対比するとCDWの影響が(CeS)TaS₂に残っていてもおかしくない程度の電荷移動量である。逆に、同じ程度の電荷移動量でもCDWの影響が抑えられているのだから、2H-TaS₂のCDW状態は、2H-NbSe₂のCDW状態に比べて系の擾乱（電荷移動や層間相互作用の影響）に対して不安定であると考えることが出来る。

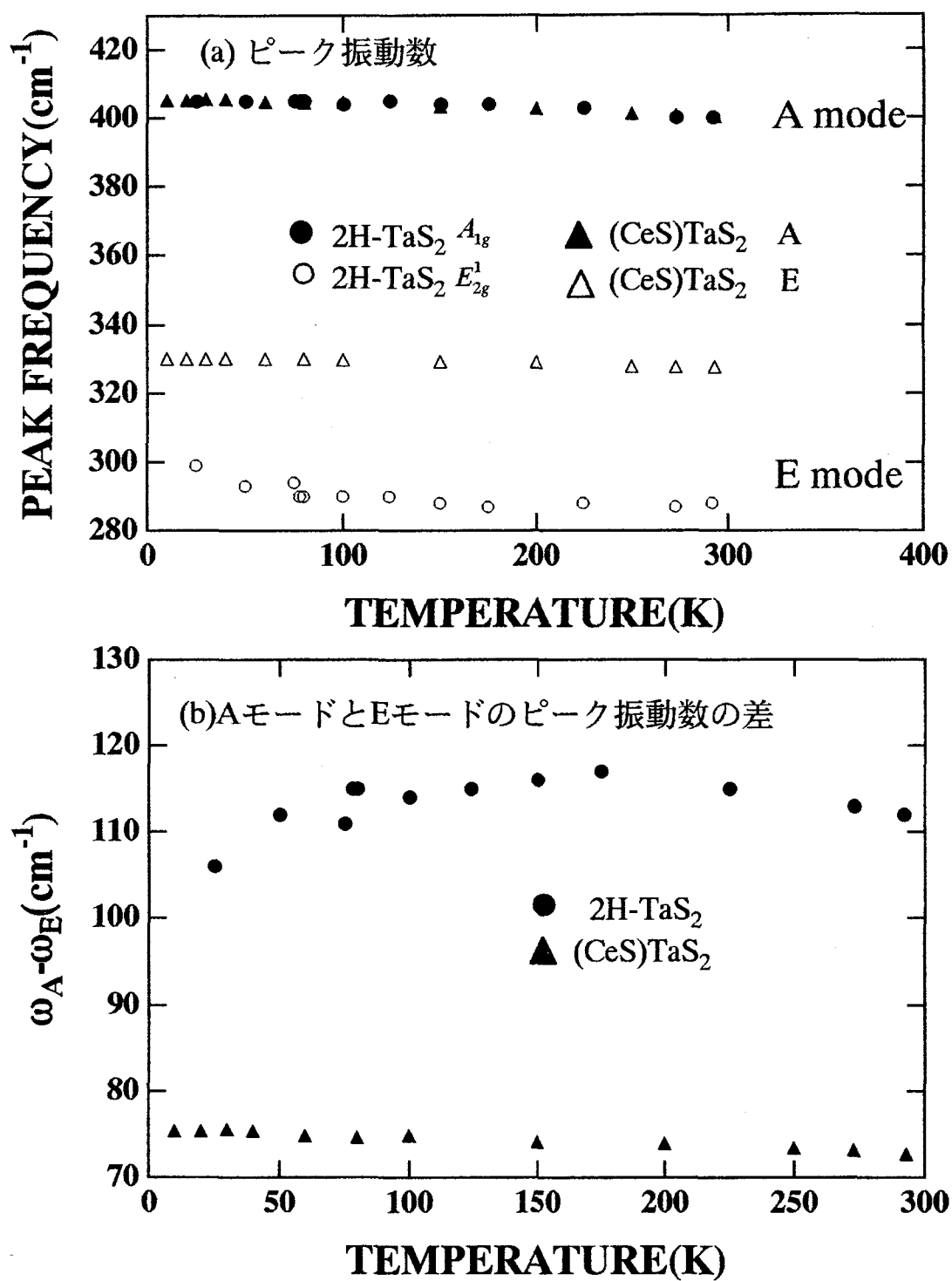


図6.8 2H-TaS₂と(CeS)NbS₂のピーク振動数とピーク振動数の差

6. 3. 本章のまとめ

本章では、複合層状化合物の TX_2 層層内振動モードのラマン散乱の温度変化を測定した。また、室温において2次フォノンラマンバンドについて考察した。本章をまとめると以下のようなになる。

(1) 母体結晶 2H-TaS_2 に見られる2次フォノンラマンバンドのピーク振動数は、 TaS_2 系複合層状化合物において高振動数側にシフトする。 NbS_2 、 NbSe_2 系の複合層状化合物では、2次フォノンバンドは、消失している。2次フォノンラマンバンドは、フォノン自己エネルギーに依存した量であるから、複合層状化合物において電荷移動によりフォノン自己エネルギー $\pi(q)$ (<0) の絶対値が、減少、もしくは消失したことを意味する。自己エネルギーの消失または減少は、電子-格子相互作用の低下を意味する。

(2) $(\text{MSe})\text{NbSe}_2$ ($\text{M}=\text{Pb}, \text{La}$) における NbSe_2 層の層内振動モードの温度変化の比較から、電荷移動量のより少ない $(\text{PbSe})\text{NbSe}_2$ においてCDW揺らぎの影響が残っているものと考えた。

(3) $(\text{CeS})\text{TaS}_2$ における TaS_2 層層内振動モードは、温度に対して単調な変化を示し、CDW状態が、抑制されていることを示唆している。室温におけるラマン散乱の結果では、2次フォノンバンドが見られ、母体結晶 2H-TaS_2 の性質を保持しているものと思われる。同時に、 $(\text{CeS})\text{TaS}_2$ の電荷移動量は、バンドを消失させる程大きく、CDW揺らぎの消失は、当然とも考えられる。

(4) NbSe_2 系の複合層状化合物と TaS_2 系の複合層状化合物との結果の比較から、電荷移動量が $(\text{PbSe})\text{NbSe}_2$ と $(\text{CeS})\text{TaS}_2$ では同程度であるにも関わらず $(\text{PbSe})\text{NbSe}_2$ では、CDW揺らぎの影響がラマンスペクトルの温度変化に現れていると考えられる。一方、 $(\text{CeS})\text{TaS}_2$ ではCDW揺らぎに起因するようなフォノンの振動数の変化が観測されなかった。従って、 2H-NbSe_2 におけるCDW状態は、摂動に対して 2H-TaS_2 のそれよりも安定であると考えられる。

参考文献

- [1] P. F. Maldague and J. C. Tsang, in *Proceeding of the International Conference on Lattice Dynamics*, Paris, 1977, edited by M. Balkanski (Flammarion, Paris, 1978), p. 602.
- [2] M. V. Klein, *Phys. Rev. B* 24, 4208(1981).
- [3] K. Kisoda, M. Hangyo, S. Nakashima, K. Suzuki, T. Enoko and Y. Ohno, *J. Phys. Condens. Matter* 7, 5383(1995).
- [4] M. Hangyo, S. Nakashima, Y. Hamada, T. Nishio and Y. Ohno, *Phys. Rev. B* 48, 11291(1993).
- [5] M. V. Klein, in *Light Scattering in Solids III*, edited by M. Cardona and E. Güntherot (Springer-Verlar, Berlin, 1985), p. 121.
- [6] M. Hangyo, S. Nakashima and A. Mitsuishi, *Ferroelectrics*, 52, 151(1983).
- [7] D. C. Johnston, *Solid State Commun.* 43, 533(1982).
- [8] C. S. Wang and J. M. Chen, *Solid State Commun.* 14, 1145(1974).
- [9] J. C. Tsang, J. E. Smith, Jr. and M. W. Shafer, *Phys. Rev. Lett.* 37, 1407(1976).
- [10] J. C. Tsang, J. E. Smith, Jr. and M. W. Shafer, *Solid State Commun.* 27, 145(1978).
- [11] W. L. McMillan, *Phys. Rev. B* 16, 643(1977).
- [12] C. Auriel, R. Roesky, A. Meerchaut and J. Rouxel, *Mat. Res. Bull.* 28, 247(1993).
- [13] C. Thomsen, in *Light Scattering in Solids VI*, edited by M. Cardona and E. Güntherot, p. 285(Springer-Verlag, Berlin, 1991).
- [14] S. Sugai, K. Murase, S. Uchida and S. Tanaka, *Solid State Commun.* 40, 399(1981).

7. 結論

本研究では、複合層状化合物と呼ばれる一連の層状化合物について分光学的手法を用いて電荷移動及び電荷移動が物性に与える影響を考察した。複合層状化合物を構成する2種類の層は、お互いに格子不整合である。このような構造の物質が安定に存在することは、大いに興味をもたれるところである。複合層状化合物が安定に存在する理由や電荷移動現象を探るために本研究を開始した。本研究では、試料の厚みが一定でないことと試料の面積が小さいことからホール効果の測定など電気的な測定に代わって、電荷移動量の評価に赤外（可視・紫外を含む）反射を用いた。また、電荷移動量の評価から混晶の複合層状化合物を用いてキャリア密度の制御が可能であることを示し、複合層状化合物における電荷移動量と層間相互作用や次元性等この物質の物理的な性質との関連を探る可能性を開けたと考える。また、複合層状化合物によく用いられる電気的な測定からは層間相互作用と電荷移動との関連性は明らかではない。ここではラマン散乱の測定から層間相互作用と電荷移動との関連性について明確に示した。

これまで複合層状化合物の電荷移動量についてホール効果等の測定から試料依存性だけでは説明できないような見積もりがなされていた。本研究では、系統的に複合層状化合物の電荷移動量を赤外反射スペクトルを解析することで電荷移動量を評価できた。また、構造から複合層状化合物の物性に積層面内の異方性があることを指摘されていた。実際ラマン散乱の結果に積層面内の異方性が現れた。この原因は、層間相互作用が強くなって各層の対称性が低下したためと解釈した。

以下に、得られた結果を章毎に総括する。

第1, 2章では、それぞれ複合層状化合物の研究の現状と複合層状化合物を構成する要素の本論文に必要な光学的な性質についてまとめた。第3章は、本研究で用いた試料の作製方法、実験方法と実験結果の解析手法について述べた。試料の作製は、化学気相輸送法(Cheical Vapor Transport法)を用いた。作製した試料は、X線回折と電子線プローブマイクロアナリシスを使って評価した。X線回折の結果は、作製した試料が当初の予定通りステージ1に結晶化していたことを示していた。電子線マイクロプローブアナリシスの結果は仕込みの組成と比べて無視できるほどのずれしかなかったので、第4章以降の解析は仕込みの組成を使った。

第4章は、様々な複合層状化合物のキャリア密度を赤外反射スペクトルをDrude-Lorentz(振動子の項を無視したもの)モデルを用いた解析により見積もった。複合層状化合物のキャリア密度は構成する原子種及びステージ数に依存する事が明らかとなった。この結果は、ホール効果など電気的な測定から得られた結論と矛盾しない。この結果を元に

して、2価の陽イオンと3価の陽イオンを混合することでキャリア密度の制御を試みた。キャリア密度の制御は、銅酸化物高温超伝導体との構造の類似性から超伝導転移温度の上昇を狙いとしている。混晶化した複合層状化合物のキャリア密度の見積もりは、赤外反射スペクトルと近赤外・可視・紫外反射スペクトルのDrude-Lorentzモデルによる解析から行った。2価の金属と3価の金属の混晶比を変えることで実際キャリア密度が混晶比に依存して変わることを実証した。見積もったキャリア密度から遷移金属1個当たりの平均キャリア（ホール）数を算出し、電荷移動量を見積もった。本研究から混晶における電荷移動量が多いと積層方向の面間距離が短くなるという相関を持つ事が明らかとなった。しかしながら、超伝導転移温度は、予備的な電気抵抗の測定から上昇していなかった。

第5章では、複合層状化合物における電荷移動の与える影響をラマン散乱の結果から考察した。複合層状化合物には、格子整合（b軸）と格子不整合（a軸）方向を持っているにも関わらず、例えば、電気伝導にはその異方性が顕著にでていない。ステージ1の電荷移動量の多い系（ $(RX)TX_2$; R=希土類元素, T=遷移金属）において原子間結合力の異方性に起因する偏光ラマンスペクトルを得た。電荷移動量の少ない系では、複合層状化合物のラマンスペクトルは、異方性がなかった。ステージ2の化合物では、電荷移動により複合層状化合物の内部でRXから TX_2 層に向かう電場が生じて TX_2 層の対称性を崩す。この近似的にラマン不活性なフォノンが、対称性の低下によりラマン活性となったことにより見出された。このラマンバンドも電荷移動量の少ない $(MS)NbS_2$ (M=Sn, Pb)では見出されなかった。

複合層状化合物 $(MX)TX_2$ の層内振動Eモードのピーク振動数は、母体結晶の対応する E_{2g}^1 モードのピーク振動数に比べて高振動数側にシフトした。Aモードのピーク振動数は、複合層状化合物においてそれほど系統的なピーク振動数の変化を示さなかった。この理由をバレンスフォースモデルから電荷移動のみを仮定して説明する白井らによる解析を紹介した。モデル計算ではT-Xの伸縮振動の力定数を増加させ、結合角の変角に関する力定数を減少させることにより実験結果を説明できた。バンド構造の考察からこれらの力定数の変化は電荷移動により実現され得ることが示された。

第6章では、複合層状化合物において電荷密度波相転移が、抑制される理由を考察した。主たる電荷密度波状態の抑制原因は、電荷移動によりフェルミ面のネスティング条件が変わることによる。証拠として2次フォノンラマンバンドの消失や母体結晶の2次フォノンバンドのピーク振動数と比べて大きく高振動数側にシフトをしていることである。また、 TX_2 層の層内振動モードの温度変化から、電荷移動が少ない系では電荷密度波相転移の前駆現象が見られた。

謝辞

本研究は、大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻中島研究室において行われたものである。本研究の遂行に当たりご指導激励をいただいた本学教授 中島信一先生に衷心より感謝申し上げます。本論文の作成に当たりご指導ご助言を賜った本学産業科学研究所教授 岩崎裕先生、及び本学超伝導エレクトロニクス研究センター教授 萩行正憲先生に感謝申し上げます。

また、本研究についてご指導ならびに励ましを頂いた本学工学研究科助教授 播磨弘先生に感謝いたします。本学工学研究科助手 溝口幸司先生には、いつも暖かい励ましを頂き感謝申し上げます。

本研究に際し貴重なサンプルを提供いただいた宇都宮大学 大野洋一先生、横浜国立大学 鈴木勝也先生、金属材料研究所 寺嶋太一先生、東京大学 小島憲道先生、東京工業大学理学部 近藤哲生様、フランス・ナント大学教授A. Meerchaut先生と同J. Rouxel先生に厚く感謝申し上げます。

ラマン散乱の結果の解釈について色々教えていただいた本学産業科学研究所白井光雲先生に対して感謝申し上げます。

X線結晶回折装置、原子間力顕微鏡を快く使わせて下さった本学電気工学科講師 服部励冶先生(現九州大学)に心より感謝申し上げます。

実験の実施に当たり本学工学部応用物理学科院生西尾俊文氏(現三菱化学)、同電気工学科院生黒田淳氏(現三菱重工業)ならびに中島研の学生諸氏にはご協力いただき厚く御礼申し上げます。

最後に絶えず励ましていただきました京都工芸繊維大学名誉教授・大阪工業大学情報科学部教授 武野正三先生に衷心より御礼申し上げます。

著者発表論文

学術論文誌等

1. K. Kisoda, M. Hangyo, S. Nakashima, K. Suzuki, T. Enoki and Y. Ohno, "Raman scattering from misfit layer compounds $(RS)_xTaS_2$ ($R = La, Ce, Sm$ or Gd ; $S = \text{sulphur}$; $x \approx 1.2$)", J. Phys.: Condens. Matter 7, 5383(1995).
2. K. Kisoda, M. Hangyo, S. Nakashima, T. Terashima and N. Kojima, "Phonons and charge transfer in misfit layer compounds $(RS)_xNbS_2$ ($R = \text{rare earth}$; $x \approx 1.2$)", Physica B 219&220, 565(1996).
3. M. Hangyo, K. Kisoda, S. Nakashima, T. Terashima and N. Kojima, "Staging and interlayer interaction in the misfit-layer compounds $(RS)_nNbS_2$ ($R = La, Ce$; $n = 0.6, 1.2$) studied by Raman and infrared spectroscopies", Phys. Rev. B 50, 12033(1994).
4. M. Hangyo, K. Kisoda, S. Nakashima, A. Meerschaut and J. Rouxel, "Staging dependence of phonons in misfit layer compounds $(MS)(NbS_2)_n$ ($M = Sn, Pb$; $n = 1, 2$)", Physica B 219&220, 481(1996).
5. K. Shirai, K. Kisoda, M. Hangyo, and S. Nakashima, "On the Interpretation of the Raman shift in intercalated metal-dichalcogenides-The effect of the charge transfer", accepted.

その他の発表論文リスト

6. S. Nakashima, K. Kisoda and J.-P. Gauthier, "Raman determination of structures of long-period SiC polytypes", J. Appl. Phys. 75, 5354(1994).
7. S. Nakashima, K. Kisoda, H. Niizuma and H. Harima, "Raman scattering of disordered SiC", Physica B 219&220, 371(1996).
8. 顎剛, 吉川信一, 高橋昌男, 金丸文一, 萩行正憲, 木曾田賢治, 中島信一, "無限層超伝導体 $Sr_{1-x}La_xCuO_4$ の低温構造", 粉体及び粉末冶金, 41, 1459(1994).
9. S. Takeno and K. Kisoda, "Superconductivity by Fermion Pairing in Real Space and the Physical Properties of High- T_c Oxide Superconductors", Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1912(1987).
10. S. Takeno and K. Kisoda, "Josephson Effect and Critical Current by Fermion Pairing in Real Space and High- T_c Oxide Superconductors", J. Phys. Soc. Jpn. 57, 2257(1988).
11. S. Takeno, K. Kisoda and S. Homma, "APPROXIMATE SOLITON SOLUTIONS AROUND AN EXACT SOLITON SOLUTION OF THE TODA LATTICE EQUATION", Phys. Lett. 130, 279(1988).

1 2. S. Takeno and K. Kisoda, "Self-Sustained Kinks in a One-Dimensional Nonlinear Lattice with Dissipation", J. Phys. Soc. Jpn. 57, 675(1988).

1 3. S. Takeno, K. Kisoda and A. J. Sievers, "Intrinsic Localized Vibrational Modes in Anharmonic Crystals - *Stationary Modes* -", Prog. Theor. Phys. 94, 242(1988).

会議・研究会抄録など

1 4. 木曾田賢治, 孝治吉治, 萩行正憲, 中島信一, "顕微ラマン分光法を用いた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の酸素濃度測定", 大阪大学超伝導エレクトロニクス研究センター報告 第2巻, 72 (1993) .

1 5. K. Kisoda, M. Hangyo, T. Kohji, S. Nakashima and Y. Murakami, "RAMAN MICROSCOPIC STUDY OF OXYGEN DISTRIBUTION IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ SINGLE CRYSTALS", in Proceedings of the XIV International Conference on Raman Spectroscopy (N.-T. Yu and X.-Y. Li eds.) Hong Kong(1994), p334.

1 6. M. Hangyo, K. Kisoda, T. Nishio, J. Kuroda, Y. Ohno, T. Terashima, N. Kojima, Y. Murakami and S. Nakashima, "RAMAN AND INFRARED SPECTRA OF THE STAGE-1 AND -2 MISFIT LAYER COMPOUNDS $(\text{MS})_x\text{NbS}_2$ (M=Sn, Pb, Bi, RARE EARTH; $x \sim 0.6, 1.2$), in Proceedings of the XIV International Conference on Raman Spectroscopy (N.-T. Yu and X.-Y. Li eds.) Hong Kong(1994), p748.

1 7. K. Kisoda, M. Hangyo, J. Kuroda, S. Nakashima, K. Suzuki, T. Enoki, Y. Ohno, and Y. Murakami, "RAMAN SPECTRA OF MISFIT LAYER COMPOUNDS $(\text{RE})_x\text{TaS}_2$ (RE=La, Ce, Sm, Eu, Gd; $x \sim 1.2$)", in Proceedings of the XIV International Conference on Raman Spectroscopy (N.-T. Yu and X.-Y. Li eds.) Hong Kong(1994), p754.

1 8. M. Hangyo, K. Kisoda, T. Nagashima, Y. Murakami, S. Nakashima, Y. Kikuchi, and J. Shirafuji, "LOW-FREQUENCY RAMAN SPECTRA OF $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ", Advances in Superconductivity IV, 173(1995).

1 9. S. Takeno and K. Kisoda, "Fermion-pairing in real space, model pseudo-spin Hamiltonian, and Ginzburg-Landau equation for high T_c oxide superconductors", Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 26, SUPPL.26-3, PT.3, 2048(1987).