



Title	遷移金属層間化合物の電子構造
Author(s)	山崎, 隆浩
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/36470">https://hdl.handle.net/11094/36470</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	やま 山	さき 崎	たか 隆	ひろ 浩
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8700	号	
学位授与の日付	平成元年3月24日			
学位授与の要件	基礎工学研究科物理系専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	遷移金属層間化合物の電子構造			
論文審査委員	(主査) 教授 望月 和子 (副査) 教授 吉森 昭夫	教授 冷水 佐壽	助教授 鈴木 直	

## 論文内容の要旨

1 T型層状遷移金属ダイカルコゲナイド  $\text{TiS}_2$  に 3d 遷移金属(M)を侵入させた層間化合物  $\text{M}_x\text{TiS}_2$  に対して、系統的かつ精力的な実験が行われ、多様な磁氣的、光学的、電氣的性質が報告されてきた。これらの実験結果は、侵入原子Mの3d電子がかなり遍歴的であることを示していて、これまでの層間化合物の物理的性質を説明するのに用いられてきた、いわゆるリジッド・バンド模型による単純な描像は適用できないと考えられる。本論文の前半では、自己無撞着な補強された平面波法(APW法)を用いて (i) 非磁性状態にある化合物  $\text{FeTiS}_2$ ,  $\text{CrTiS}_2$ ,  $\text{Mn}_{1/3}\text{TiS}_2$ ,  $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$ ,  $\text{Co}_{1/3}\text{TiS}_2$ ,  $\text{Ni}_{1/3}\text{TiS}_2$  のバンド計算、および (ii) 強磁性状態にある化合物  $\text{FeTiS}_2$ ,  $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$  のバンド計算を行い、これらの物質の電子状態のM原子の違いによる変化を系統的に調べた。それぞれの物質に対して得られた状態密度及びエネルギー分散の結果は、侵入原子Mの3d軌道と母体のSの3p軌道及びTiの3d軌道との間の強い混成を示している。その結果、インターカレーションによって母体のバンドはかなりの修正をうけ、リジッド・バンド模型は成立しない。バンド計算の結果から、電子比熱係数、磁気モーメントを求め、実験との比較を行った。さらに  $\text{Ni}_{1/3}\text{TiS}_2$  に対しては得られた電子帯からフェルミ面を構成し、ホール係数の観測結果の解釈を行った。論文の後半では侵入原子の結合の様子をより具体的に明らかにするために、ボンド・オーダー(BO)を調べた。まず、前半部分で得られた電子帯構造をもとに、APWの形式に基づくBOを導出し、 $\text{TiS}_2$ ,  $\text{FeTiS}_2$ ,  $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$ ,  $\text{Ni}_{1/3}\text{TiS}_2$  の各化合物について、種々の原子軌道間に対してBOを求めた。母体の  $\text{TiS}_2$  ではTiのd軌道とSのp軌道は混成して結合および反結合バンドを形成し、それらのエネルギー領域の間にTiのd軌道が非結合バンドを作っている。この結果はInglesfieldによる強結合近似に基づいたバンド計算の結果を支持するものである。層間化合物に於ては、侵入

原子の  $d_r$  軌道は母体の S の  $p$  軌道と強く混成して結合及び反結合バンドを形成し、さらに侵入原子の  $d$  軌道は Ti の  $d$  軌道と混成して結合および反結合バンドを形成していることを明かにした。これらの混成の効果は、最近おこなわれた光電子分光測定で確認された。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、層間化合物の物性の解明には先ず電子状態を正しく把握することが不可欠であるという観点から、1 T 型層状化合物  $\text{TiS}_2$  に Mn, Fe, Co, Ni をインターカレートした一連の層間化合物のバンド計算を行い侵入原子の種類の違いによる電子状態の変化を系統的に調べ、さらにバンド計算の結果を用いてボンドオーダーを計算し侵入原子と母体の結合の様子を明らかにしようとするものである。

前半では self-consistent APW 法で、バンド計算を行った。最初に Mn, Fe, Co, Ni をインターカレートした化合物  $\text{MxTiS}_2$  ( $x$  は M 原子の濃度を表わし、 $x = 1$  の場合と  $1/3$  の場合を扱う) の非磁性状態のバンドを求め、母体の  $\text{TiS}_2$  のバンドと比較することにより以下の結論を得ている。1) 侵入原子 M の  $3d$  状態は母体である  $\text{TiS}_2$  の  $p-d$  結合バンドと  $p-d$  反結合バンドのあいだに新しいバンドを形成し、バンド巾は  $3\text{ eV}$  程度で電子間クーロン積分の値に比べて狭いものではなく、M 原子の  $3d$  電子は遍歴的である。2) インターカレーションにより母体の電子帯はかなりの修正を受け、リジッドバンド模型は成り立たない。3) 侵入原子 M の  $3d$  状態は S 原子の  $3p$  状態や Ti の  $3d$  状態とかなり混成している。この混成は最近の光電子分光の測定によって確認された。フェルミレベルにおける状態密度の値から電子比熱係数をもとめて、実験結果との比較を行うとともに、Ni の化合物については求めたバンドからフェルミ面を構成し、ホール係数の観測結果の解釈も行っている。Fe 化合物の強磁性バンドの計算も行い、得られた飽和磁化の大きさは測定値とよい一致を示している。また磁気モーメントは Fe サイトだけでなく Ti サイトにも Fe サイトのものとは逆向きに誘起されていて S サイトのそれよりむしろ大きいことを見出した。このことは Fe の  $3d$  状態と母体の Ti の  $3d$  状態との間の混成が大きいことに起因している。

後半では母体の  $\text{TiS}_2$  および Fe をインターカレートした層間化合物についてボンドオーダーの計算を行い、各原子の電子軌道の結合の様式に対して以下の描像を得た。母体の  $\text{TiS}_2$  では Ti の  $d_r$  軌道と S の  $p$  軌道が強く混成して結合バンド及び反結合バンドをつくる。さらに Ti の  $d_\epsilon$  軌道は S の  $p$  軌道とはあまり混成せず、むしろ  $d_\epsilon$  軌道どうしが結合して一次元的なバンドを作る。 $\text{FeTiS}_2$  および  $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$  では Fe の  $d_r$  軌道は S の  $p$  軌道と混成して結合、反結合バンドを作り、Fe の  $d_\epsilon$  軌道は S の  $p$  軌道との混成はほとんどないが Ti の  $d_\epsilon$  軌道とかなり混じりあって混成バンドを形成する。

以上のように、本研究は  $\text{TiS}_2$  に遷移金属原子をインターカレートした一連の層間化合物のバンド構造を統一的、定量的に明らかにした最初の研究である。また母体  $\text{TiS}_2$  およびその層間化合物についてのボンドオーダーの研究としても最初の試みで、これにより原子軌道間の結合の様式について重要な知見を与えているものであり、学位論文として十分な価値があるものと認める。