Osaka University Knowledge Archive

Title	Electronic Band Structures and Physical Properties of Inter-calation Compounds of 1T-Type TiS2
Author(s)	手嶋, 達也
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3087973
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【35】

氏　　名	手　嶋　達　也（てしま たつや）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　10286　号
学位授与年月日	平成4年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科　物理系専攻
学位論文名	Electronic Band Structures and Physical Properties of Intercalation Compounds of 1T-Type TiS_2 (1T-型 TiS_2 層間化合物の電子状態と物性)
論文審査委員	(主査) 教　授　望月　和子 (副査) 教　授　西田　良男　　教　授　久米　昭一　　助教授　鈴木　　直

論文内容の要旨

1T型遷移金属ダイカルコゲナイド TiS_2 に3d遷移元素，Ag，アルカリ金属元素をインターカレイトした層間化合物は，ゲスト原子の種類や濃度によって多様な物性を示し，新しい機能を持つ物質の開発という観点からも注目されていて，実験，理論の両面から活発な研究が進められてきた。このような変化に富んだ層間化合物の物性を理解するには，その電子状態を知ることが肝要である。

まず，self-consistent Augmented Plane Wave（APW）法に基づいて $M_{1/3}TiS_2$（M＝Ti，V，Cr）の非磁性状態ならびに $Cr_{1/3}TiS_2$，$Co_{1/3}TiS_2$ の強磁性状態に対し，その電子帯構造を第一原理的に求めた。またLinearized　APW（LAPW）法を用いて $Ag_{1/3}TiS_2$，$Li_{1/3}TiS_2$ ならびに $K_{1/3}TiS_2$ の電子帯構造を計算した。主な結果を以下に示す。

(a) TiS_2 に3d遷移金属元素をインターカレイトした層間化合物では，ゲストの3d状態は母体のTi-3dならびにS-3p状態とよく混成していて，母体 TiS_2 の結合バンドと非結合バンドの間に新たにバンドを形成することがわかった。インターカレイションによる母体 TiS_2 のバンド構造の変化は著しく，$M_{1/3}TiS_2$（M＝3d遷移元素）の電子状態はrigidバンドモデルでは記述できないといえる。ゲスト原子MがNi，Co等の場合に比べ，今回計算した原子番号の小さい遷移金属Ti，V，Crが入った場合にはゲストの3d状態は主にTi-3d状態と混成しS-3p状態への混成は比較的小さい。

(b) 強磁性状態のバンド計算によって得られた磁気モーメントの大きさは $Co_{1/3}TiS_2$ では実験結果とよく対応しているが，$Cr_{1/3}TiS_2$ にでは測定値の約4倍である。

(c) バンド計算で得られたFermi準位における状態密度から電子比熱係数 γ を見積もり，実験値との比較を行なった。その結果 $M_{1/3}TiS_2$（M-3d遷移金属）のゲスト原子の違いによる γ の変化の様子は

バンド計算の結果とよい対応を示している。

(d) $Ag_{1/3}TiS_2$ では Ag-4d 状態は S-3p 状態と大きく混成して母体の Ti-3d, S-3p との混成バンドは殆ど全て電子で占有されているために Ag とS間の結合によるエネルギー利得は大きくない。

(e) $Li_{1/3}TiS_2$ および $K_{1/3}TiS_2$ におけるゲスト原子の Li-2s またはK-4s状態は母体と殆ど混成せず，インターカレイションによる母体のバンド構造の変化は小さい。

次に，ゲスト原子の種類による積層構造，凝集特性の違いを議論するためＬＡＰＷ法で求めた電子状態を用いて $Ag_{1/3}TiS_2$，$Fe_{1/3}TiS_2$，$Li_{1/3}TiS_2$，$K_{1/3}TiS_2$ に対し全エネルギーの計算を行なった。その結果 $Ag_{1/3}TiS_2$ では層に垂直な方向への積層は AB-stacking がエネルギー的に安定であるのに対し，$Fe_{1/3}TiS_2$ では ABC-stacking が安定であることがわかった。これはＸ線回析の結果と一致する。また Ag ならびにアルカリ金属元素 Li，K のインターカレイションによるエネルギー利得はFeによるものと比較してかなり小さいことがわかった。このことは Li_xTiS_2 において Li^+ イオンが van der waals gap 層内で移動し易いこと，Ag_xTiS_2 中の Ag 原子については有限温度で秩序・無秩序転移が見られること等の実験事実に対応していると思われる。

さらにゲスト原子が局在スピンを持つとみなされる場合の磁性を理解する目的で，母体 TiS_2 のバンド構造に基づいて局在スピン間のＲＫＫＹ相互作用を計算した。

論文審査の結果の要旨

本論文は，１Ｔ型層状化合物 TiS_2 に３ｄ遷移金属元素，Ag，アルカリ金属元素をインターカレートした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調べるとともに，全エネルギーを計算することによって，これらの層間化合物の積層構造と凝集特性の違いを明らかにしようとするものである。

最初に自己無撞着ＡＰＷ法で原子番号の小さい遷移金属元素をインターカレートした層間化合物 $M_{1/3}TiS_2$（M＝Ti，V，Cr）の非磁性状態のバンド，$Cr_{1/3}TiS_2$ と $Co_{1/3}TiS_2$ の強磁性状態のバンドを求めた。また，線形化されたＡＰＷ（ＬＡＰＷ）法を用いて $Ag_{1/3}TiS_2$，$Li_{1/3}TiS_2$，$K_{1/3}TiS_2$ のバンド計算を行った。侵入原子が遷移金属元素，Ag，アルカリ金属元素の場合の得られたバンドを比較することによって，$M_{1/3}TiS_2$ ではでは侵入原子Ｍの３ｄ状態と母体の Ti-３ｄおよび S-３ｐとの混成が強く，母体の電子帯構造は大きく変化してリジッドバンド模型は成り立たないのに対して，$Li_{1/3}TiS_2$ および $K_{1/3}TiS_2$ では Li またはＫの ｓ 状態と母体との混成は殆どなく，母体の電子帯構造は保たれていてリジッドバンド模型がかなりよく成り立つことを明らかにした。また $Ag_{1/3}TiS_2$ では Ag-４ｄは S-３ｐと強く混成して母体の Ti-３ｄと S-３ｐの間の結合を弱めるという特徴があることを見出した。

次に $Ag_{1/3}TiS_2$，$Li_{1/3}TiS_2$，$K_{1/3}TiS_2$ の全エネルギーの計算を行い，これらの層間化合物の凝集エネルギーを比較した。Fe のインターカレーションによるエネルギーの利得は大きく，$Fe_{1/3}TiS_2$ は $Ag_{1/3}TiS_2$，$Li_{1/3}TiS_2$，$K_{1/3}TiS_2$ に比べてより安定であることを定量的に示した。$Ag_{1/3}TiS_2$ の凝集エ

ネルギーは$Li_{1/3}TiS_2$または$K_{1/3}TiS_2$の凝集エネルギーと同程度で$Fe_{1/3}TiS_2$のそれに比べていずれも小さいのであるが，その理由として次の点を強調している。アルカリ金属元素のインターカレーションによる利得が大きくないのは侵入原子と母体との混成が弱いためである。これに対してAgをインターカレートした場合にはAg-4dとS-3pとの混成は大きいにもかかわらず，これらの混成バンドがフェルミレベル以下にできているため電子によって占有されていることと，Agの侵入が母体のTi-3dとS-3pの結合を弱める働きをしているために，インターカレーションによるエネルギー利得が大きくなり得ないことを明白にした。

また侵入原子の違いによる積層構造の違いを調べるためにＡＢ-積層とＡＢＣ-積層の場合の全エネルギーの比較を行い，$Ag_{1/3}TiS_2$ではＡＢ-積層が安定であるのに対して，$Fe_{1/3}TiS_2$ではＡＢＣ-積層が安定であるという結論を得ている。この結論はＸ線回析による測定結果と一致している。

以上のように，本研究はTiS_2に遷移金属元素，Ag，アルカリ金属元素をインターカレートした層間化合物のバンド構造から侵入原子と母体の結合の違いを明らかにした。さらに全エネルギーを比較することによって侵入原子の違いによる積層構造と凝集特性の違いを定量的に論じた最初の研究で，重要な知見を与えている。学位論文として十分な価値があるものと認める。