

層状遷移金属カルコゲナイド $V_{1-x}Ti_xTe_2$ の単結晶育成及び角度分解光電子分光による電子状態の解明

Manabu Kamitani^{1,*} and Sonobe Tatsuya^{2,†}

¹ 東京大学工学系研究科物理工学専攻石渡研究室 D3

² 東京大学工学系研究科物理工学専攻石坂研究室 D3

(Dated: May 7, 2015)

層状遷移金属カルコゲナイド MX_2 は電荷密度波や超伝導等、多彩な物性を示す事が知られている。本研究では約 480 K で三方晶相から遷移金属の二重ジグザグ鎖構造の歪みを持った単斜晶への転移を示す VTe_2 に注目し、その構造相転移の起源の解明するため、Ti ドープした五族遷移金属テルル化物 VTe_2 の単結晶育成、輸送特性測定及び角度分解光電子分光による電子状態の観測を行った。その結果、気相成長法によって 300 K 以下で三方晶から単斜晶への転移を示す単結晶の育成に成功した。また、角度分解光電子分光から、 Γ 点及び K 点近傍にホールのフェルミ面が存在する事がわかった。さらに、構造相転移に伴って、 M 点 $\rightarrow K$ 点方向のバンド分散において E_F 上でギャップが形成されることが初めて観測された。

著者紹介

上谷 学：新物質合成及びその物性測定を専門としている。構造相転移や化学結合の変化の制御という観点に基づいて、物質・物性開拓を行っている。

園部 竜也：角度分解光電子分光を専門としている。学部時代から一貫して、鉄系超伝導体の電子状態の研究を行っている。

自発融合研究への経緯

本自発融合研究は、メリットコロキウムや合宿での園部の発表を見て、上谷から提案したものである。上谷が興味を持っている、構造相転移の制御と構造相境界近傍で発現する物性について厳密に理解する為には、上谷が普段行っている測定（電気抵抗、磁化率、比熱等）だけでは足りず、固体の電子状態を直接観測する事が必要不可欠である。そこで、園部の専門である角度分解光電子分光の実験を行う事によって、上谷の研究している物質に対する理解がさらに深まることを期待した。また、園部も研究対象とする物質の幅が広がることから、提案を受け快諾した。分野が近い者同士ではあるが、学生が主体となって合成した試料や測定結果について議論を交わし、研究を進めることは中々普通の共同研究ではできないことである。しかしながら、そのような形で研究を遂行していくことは学生時代にも必要な経験であると考え、今回 MERIT 自発融合研究として申請をすることにした次第である。

本研究の背景と目的

層状遷移金属カルコゲナイド MX_2 は、物性物理において、何十年も中心的な研究対象であり続けている物質群である [1]。その理由は、この物質群が電荷密度波転移や超伝導転移などの多彩な物性を示す事にあり、その起源については未解明な部分も多い。さらに、最近ではバレートロンクス材料としても注目を集めており、今後も MX_2 の研究は基礎物理・デバイス応用の両観点からまだまだ続くことが期待される。その中で、 MX_2 の基礎物性を理解する事

は必須課題であると言える。本研究では、多種多様な物性を示す MX_2 の中でも、非自明な構造相転移を示す VTe_2 という物質に注目した。以下に、 VTe_2 及びその関連物質についての説明を行う。

まずは、 VTe_2 の結晶構造から見る。図 1 (a) は構造相転移を起こす前の VTe_2 の結晶構造である。 VTe_2 の結晶構造は 1T 型構造と呼ばれ、三角格子状に配列した遷移金属イオンの周りに、同じく三角格子状に配列したカルコゲナイドイオンが八面体配位しており、それが層状に積み重なった構造となっている [9]。層間はファンデルワールス力によって弱く結合しており、擬二次元的な構造を実現している。次に、 VTe_2 の基礎物性について見る。 VTe_2 は約 480 K で高温の三方晶（図 1. (a)）から低温の単斜晶（図 1. (b)）への構造相転移を示す [2]。この低温相では、図 1 (c) の電子相図内にも示している通り、遷移金属同士が近づき、ジグザグ鎖構造を形成する。また注目すべき点は二つある。一つは他の五族テルライド $NbTe_2$ 及び $TaTe_2$ も室温で全く同じ単斜晶構造を有していることである。これら二つの物質については、かなり高温まで、三方晶への転移は確認されておらず、転移前の電子状態を実験的にみる事は出来ていなかった。二つ目は上記に述べた構造相転移の起源については典型的なフェルミ面のネスティングによるパイエルス転移などの提案がなされているが、その解明にはまだ至っていないという点である [4]。そこで、上谷は VTe_2 の構造相転移が比較的低い事、 $TiTe_2$ が最低温までシンプルな三方晶を取る事に注目し、Ti ドープによる構造相転移の精密な制御を試みた。

最後に、本自発融合研究が始まる前までに、上谷が VTe_2 に対して行った実験結果について見る [3]。 $V_{1-x}Ti_xTe_2$ の多結晶試料に対する、電気抵抗の測定結果が図 1 (b) である。ここでは温度上げ過程でのデータのみを示している。Ti をドープするに従って、構造相転移に由来する電気抵抗の異常が低温側まで下がってきている事がわかる。Ti を 30 % 以上ドープした試料では、異常が確認されず、最低温まで三方晶相が安定化する事を見出した。この結果をまとめた電子相図が図 1 (c) である。

本自発融合研究では、300 K 以下で構造相転移を示す Ti ドープした VTe_2 の単結晶試料を作製し、角度分解光電子分光の実験を行う事で、構造相転移前後の電子状態の変化を見る事を目的とした。今回の測定結果からは、構造相転

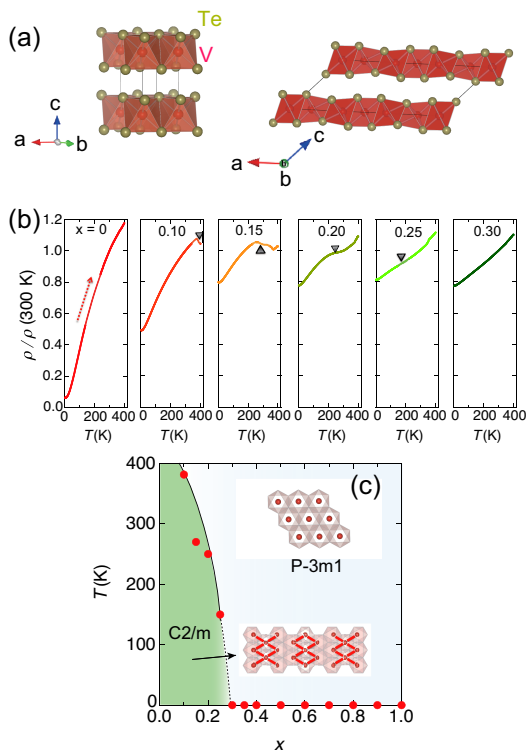


FIG. 1: (Color online) (a) VTe_2 の結晶構造。左が三方晶構造、右が低温単斜晶である。(b) 多結晶 $V_{1-x}Ti_xTe_2$ の電気抵抗率の温度依存性。(c) 多結晶 $V_{1-x}Ti_xTe_2$ 電子相図。

移の起源についてはっきりした知見は得られなかったが、構造相転移によって、フェルミ準位近傍にギャップが形成される事が確認された。

実験手法

$V_{0.7}Ti_{0.3}Te_2$ の単結晶試料は気相成長法によって作製した。気相成長法での輸送材は、 $TeCl_4$ を用いた。電気抵抗は Quantum Design 社の Physical Property Measurement System (PPMS) を用いて測定を行った。三方晶 VTe_2 のバンド構造計算は WIEN2k を用いて行った [5]。 VTe_2 は 300 K で単斜晶構造を取るの、仮想的な三方晶の格子定数や原子位置などの構造パラメータは、三方晶相を取る Ti ドープした試料の構造パラメータから見積もり、計算に適用した。また、簡単のため、スピン軌道相互作用の効果は入れずに計算を行った。角度分解光電子分光測定には、ヘリウム放電管光源と VG-Scienta 社の R4000 光電子アナライザーを用いた、石坂研究室の角度分解光電子分光装置を使用した。励起エネルギーは $He\alpha = 21.2$ eV とし、測定エネルギー分解能は 20 meV 程度に設定した。試料は 3×10^{-10} Torr の真空中において劈開し、300 K (三方晶相) と 100 K (単斜晶相) の 2 温度について 1×10^{-10} Torr の真空中で測定を行った。

結果と議論

気相成長法によって作製した $V_{0.7}Ti_{0.3}Te_2$ の単結晶試料の写真を図 2 (a) に載せている。物差しの一目盛りが 1 mm なので、数ミリメートル角の大きな試料が得られていることがわかる。また従来の MX_2 と同様に、試料は面内で成長し、面間は裂開性が良いことも確かめられた。次に得られた単結晶試料の X 線回折パターンを図 2 (b) に示している。三方晶の (0 0 1) に対応するピークが観測されており、純良な単結晶の作製に成功していることがわかる。得られた単結晶の電気抵抗率の温度依存性を図 2 (c) に示している。温度下げ過程についてみると、約 290 K から 270 K まで三方晶相から単斜晶相への構造相転移に対応して、電気抵抗率が上昇し、さらに温度を下げると最低温まで金属的な振る舞いが観測された。また、この構造相転移が一次相転移であることに対応して、構造相転移が生じる温度領域で電気抵抗率にヒステリシスが確認された (図 2 (c) の中に構造相転移点近傍の電気抵抗率の拡大図を載せている。)。以上の結果から、300 K 以下で構造相転移を示す単結晶試料の作製に成功していることが確かめられた。

ここで、 $V_{0.7}Ti_{0.3}Te_2$ の単結晶試料の組成について少し議論する。図 1 (b) に示しているように、 $x = 0.30$ の試料は最低温まで構造相転移を示さない。今回作製した試料の組成は、 $x = 0.30$ であり、多結晶試料と完全に対応していれば、構造相転移は確認されないはずである。現在考えている原因は二つある。まず一つ目は、単結晶試料では多結晶試料と電子相図 (構造相転移が最低温まで消失する組成) が異なっている場合である。もう一つは、単結晶試料では仕込み組成からずれ、低ドープ試料が出来ている可能性である。今回の自発融合研究では、いくつか組成を変えて単結晶試料を作製したが、Ti 低ドープ側の単結晶試料 (例えば 400 K 付近で構造相転移を示す単結晶) は得られなかったので、単結晶試料での電子相図の作成には成功していない。また、ある程度正確な組成は、SEM や c 軸長の比較などによって確かめることも可能であるが [6]、本研究の試料については厳密な組成決定は行っていない。

次に角度分解光電子分光の結果についてみる。300 K (三方晶相) における各波数の光電子スペクトルを、フェルミエネルギー (E_F) の上下 10 meV において積分して得られた、三方晶相におけるフェルミ面のイメージプロットを図 3 (a) に示した。2次元に射影された第一ブリルアンゾーン (BZ) を実線、光電子分光測定から得られたフェルミ面のモード図を点線によってそれぞれ重ねて示している。図中のモード図に示したように、 Γ 点近傍において小さな円形のフェルミ面、K 点近傍において大きな三角形のフェルミ面が観測された。得られたフェルミ面の形状は、三方晶を仮定した $TaTe_2$ のバンド構造計算の結果から報告されている、 $k_z = 0$ におけるフェルミ面によく似た形状となっている [7]。図 3 (b) には Γ 点 \rightarrow K 点方向、図 3 (c) には M 点 \rightarrow K 点方向におけるバンド分散のイメージプロットを示している。このイメージプロットを得る際に、ピーク位置を強調するため、各々の角度分解光電子スペクトルのエネルギー方向に対する二階微分をとっている。 E_F 近傍における光電子強度は、それ以外のエネルギー領域のものに比べて非常に大きかった。そこで、バンド構造が全体

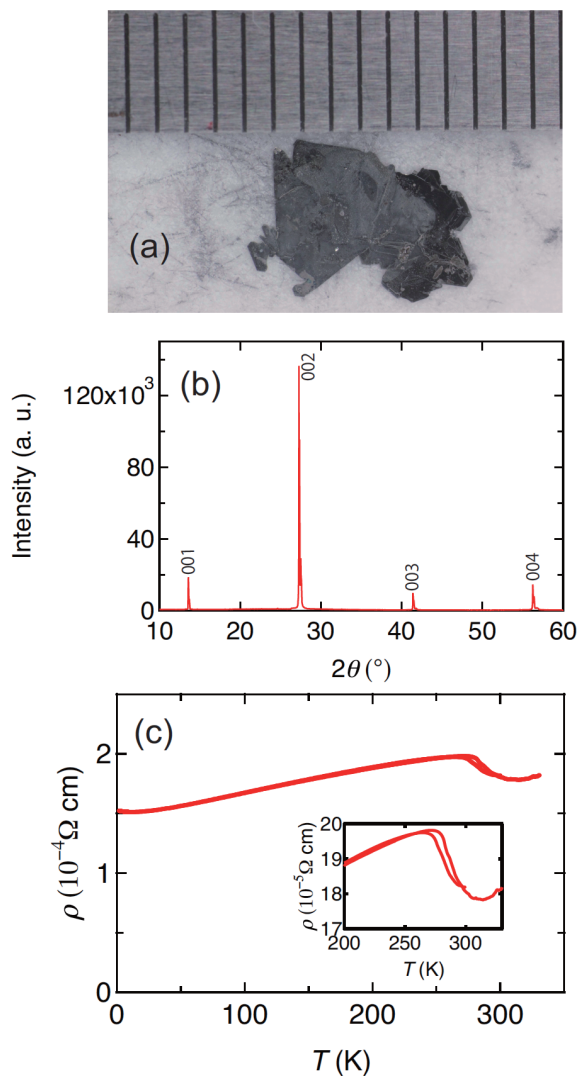


FIG. 2: (Color online) (a) $\text{V}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Te}_2$ 単結晶試料の写真。(b) $\text{V}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Te}_2$ の単結晶試料の X 線回折パターン (c 軸)。(c) $\text{V}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Te}_2$ 単結晶試料の電気抵抗率の温度依存性。

にわたって見やすくなるよう、結合エネルギー (E_B) 400 meV 以下の領域と、より高結合エネルギーの領域とを異なるカラースケールで示している。この光電子強度の差の原因は NbTe_2 の先行研究などにおいて指摘されていることと同様に、それぞれのエネルギー領域におけるバンドを構成する軌道成分が異なることから、光電子励起過程の行列要素に大きな差が生じることに由来していると考えられる [4]。図 3 (a) のフェルミ面の模式図に対応して、 Γ 点近傍においてはホールバンドが小さなフェルミ面を、 K 点近傍においては Γ 点及び M 点方向に向かって、ホールバンドがフェルミ面を形成していることがわかる。高結合エネルギーの領域においては Γ 点・ M 点方向を頂点とするいくつかのホールバンドがそれぞれ観測された。これは図 3 (d) に示した VTe_2 のバンド計算 ($k_z = 0$) における結果と、概ね一致するものであった。 VTe_2 のバンド計算との良い一致から、本系の電子構造において電子相関の効果が

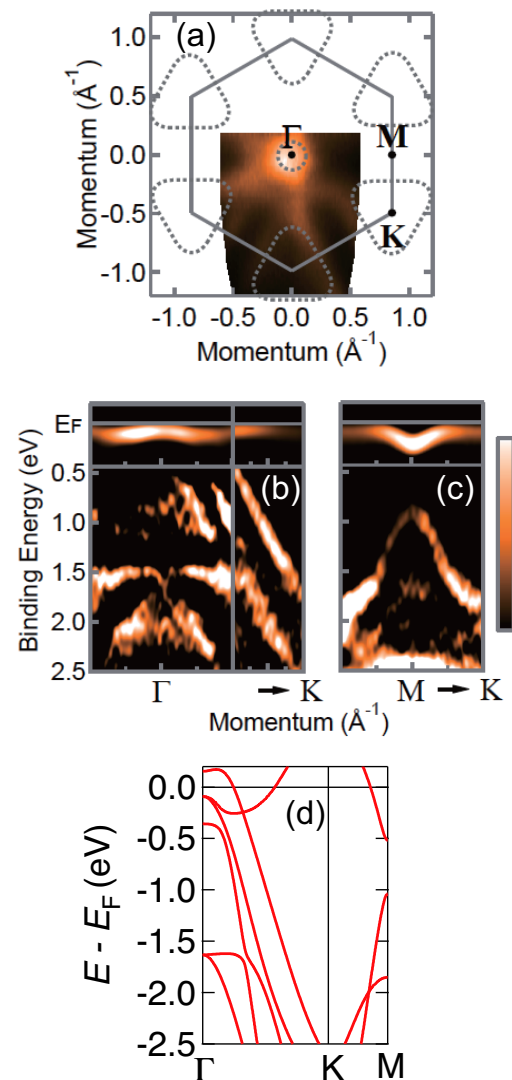


FIG. 3: (Color online) 300 K での $\text{V}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Te}_2$ 単結晶試料の角度分解測定結果とバンド構造計算結果。(a) フェルミ面のイメージプロット。(b) Γ 点 $\rightarrow K$ 点方向のバンド分散のイメージプロット。(c) M 点 $\rightarrow K$ 点方向におけるバンド分散のイメージプロット。(d) 仮想的な三方晶での VTe_2 のバンド構造計算結果。

大きくないこと、Ti ドープに伴う電子状態の変化がリジットバンド的であることが示唆される。

次に構造相転移温度をまたぐ 100 K (単斜晶相) において、同様の角度分解光電子分光測定を行った。本系における三方晶相から単斜晶相への構造相転移においては、図 1 (c) の電子相図内に示したように、 V 面内において単斜晶の a 軸方向に 3 倍周期の構造が生じる。よって、ブリルアンゾーンが $1/3$ に折りたたまれることによる、バンドの折り返しが観測されることが期待される。また、回転対称性の破れる方向について 3 種類のドメインが励起光スポット内に混在する可能性もあり、それらのドメインの電子状態を重ね合わせた光電子スペクトルが得られることも期待された。なお、図および本文中におけるブリルアンゾーン

およびその対称点の名前は、便宜上、高温三方晶相のものを一貫して用いている。100 K (単斜晶相) における測定で得られた、 Γ 点 \rightarrow K 点方向における角度分解光電子スペクトルの二階微分イメージプロットを図 4 (a) に示している。観測されたバンド分散は、図 3 (b) に示した 300 K (三方晶相) におけるものと概ねよく似ているが、いくつか顕著な違いも見られた。1つは、高温では Γ 点において $E_B = 1.6$ eV 程度で縮退していた 2本のバンドにおいて、単斜晶相でギャップが開いている点である。これらのバンドは高温相におけるバンド計算によると、 $p_x + p_y$ 軌道から形成されている。したがって、低温単斜晶相における面内の回転対称性の低下によって縮退が解けたことが、面内成分を強く持つ 2 軌道の縮退点において、特に大きく反映されて観測されたものと考えられる。もう 1つは K 点方向の非縮退点においてホールバンドに見られたギャップ構造である。こうしたバンド構造の顕著な変化が観測される一方で、結晶構造の対称性の破れから期待されたようなバンドの折り返しや重ね合わせは、今回の測定においては観測されていない。角度分解光電子分光においては、超格子の形成によって折り返されたバンド分散よりも、元の結晶構造における波数に対応するバンド分散が観測されやすく、超格子形成の影響は元のバンド分散におけるギャップ形成などとして観測されやすいという指摘がなされている [8]。今回観測された非縮退点におけるギャップも、構造相転移に伴うブリルアンゾーンの折り返しを考えた際に、バンドが交差する点においてギャップが生じる様子が観測されたものと解釈できる。また、 E_F 近傍における電子構造にも変化が見られた。図 4 (b) に M 点 \rightarrow K 点方向の E_F 近傍における角度分解光電子スペクトルを示している。この波数領域ではバンド分散が少なく、フェルミ波数 (k_F) を精度よく決定することができた (図 4 (b) の点線)。そのフェルミ波数における 300 K (三方晶相) と 100 K (単斜晶相) の光電子スペクトルを、各温度に対応するフェルミ・ディラック分布関数に測定分解能の半値幅を持つガウス関数を畳み込んだ関数で割り、フェルミ・ディラック分布の違いの影響を除いて、図 4 (c) に示した。300 K におけるスペクトルは、 k_F におけるものであることに対応して、 E_F 上にピークを持つ。一方で、100 K におけるスペクトルにおいては、 E_F 上にピークは見られず $E_B = 100$ meV 付近からスペクトル強度が減少するギャップ構造が見られた。このギャップエネルギーは本系と同様の結晶構造を有する NbTe₂ の角度分解光電子分光において報告されているものと、よく一致している [4]。しかしながら構造相転移の前後での測定は、今回 Ti ドープによる構造相転移温度の抑制に成功して初めて可能になったものである。今回の測定結果から、このギャップ形成が、三方晶相から単斜晶相への構造相転移に由来するものであることが明らかになった。NbTe₂ のバンド計算から、超格子形成に対応する波数 $q = a^*/3$ に関するフェルミ面のネスティングが、ブリルアンゾーン端の大きなフェルミ面の間で良くなることが指摘されており、これらの系における構造相転移の起源として電荷密度波転移が提案されている。今回観測された M 点 \rightarrow K 点方向のバンド分散における E_F 上でのギャップ形成は、それを支持する可能性のあるものと考えられる。

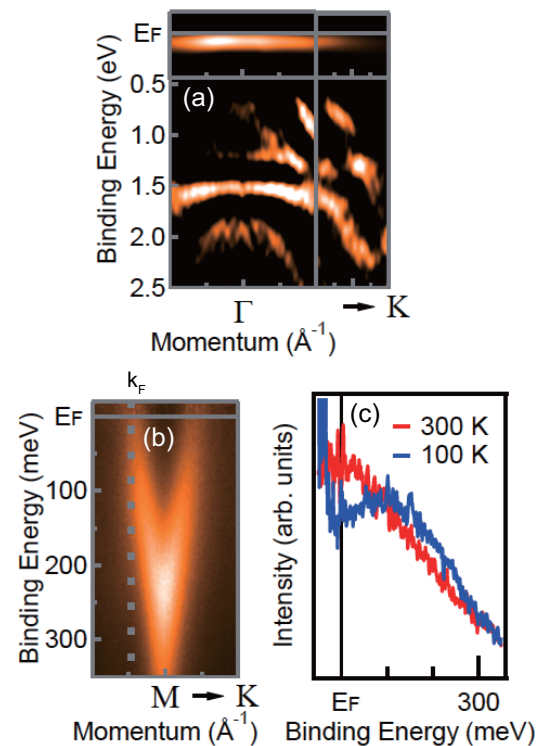


FIG. 4: (Color online) 100 K での $V_{0.7}Ti_{0.3}Te_2$ 単結晶試料の角度分解測定結果 (a) Γ 点 \rightarrow K 点方向のバンド分散のイメージプロット。 (b) M 点 \rightarrow K 点方向の E_F 近傍における角度分解光電子スペクトル。 (c) (b) から見積もったフェルミ波数における 300 K (三方晶相) と 100 K (単斜晶相) の光電子スペクトル。

本研究のまとめ

本自発融合研究の結果をまとめると以下のようになる。試料作製及び電気抵抗測定結果から、

- $TeCl_4$ を用いた気相成長法により、室温以下で構造相転移を示す Ti ドープ VTe_2 単結晶の作製に成功した。

三方晶相と単斜晶相での角度分解光電子分光の結果から、

- バンド構造計算と実験結果がよく一致することから、本系の電子構造において電子相関の効果が大きくないこと、Ti ドープに伴う電子状態の変化がリジットバンド的であることが示唆された。
- 構造相転移によって、M 点 \rightarrow K 点方向のバンド分散において E_F 上でギャップが形成されることが初めて観測された。

謝辞

本研究を許可して下さった指導教官の石渡先生、石坂先生、及び副指導教官の中村先生、求先生に感謝いたします。

また、貴重な研究の機会を与えていただいた MERIT プログラムに感謝いたします。

* Electronic address: kamitani@ce.t.u-tokyo.ac.jp

† Electronic address: sonobe@sssi.t.u-tokyo.ac.jp

- [1] J. A. Wilson and A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
- [2] T. Ohtani, K. Hayashi, M. Nakahira, and H. Nozaki, *Solid State Communications* **40**, 629 (1981).
- [3] 上谷学、酒井英明、十倉好紀、石渡晋太郎 日本物理学会 2015 春季大会 21pBE-11
- [4] C. Battaglia, H. Cercellier, F. Clerc, L. Despont, M. Gunnar Garnier, C. Koitzsch, P. Aebi, H. Berger, L. Forro, and Claudia Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* **72**, 195114 (2005).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Wien, Austria, 2001).
- [6] K. Ohgushi and Y. Kiuchi, *Phys. Rev. B* **85**, 064522 (2012).
- [7] Y. Liu, D. F. Shao, W. J. Lu, L. J. Li, H. Y. Lv, X. D. Zhu, G. Tan, B. Yuan, L. Zu, X. C. Kan, W. H. Song, and Y. P. Sun, arXiv:1412.4449v1 (2014).
- [8] W. Ku, T. Berlijn, and C.C. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 216401 (2010).
- [9] MX₂ は他にも 2H 構造や 3R 構造などの擬二次元的な結晶構造から、パイライト型まで様々なタイプの結晶構造を取る。詳しくは引用論文 1 を参照されたい。