

TiS₂, ZrSe₂ 及び 1T-TaS₂ の物性におよぼす成分金属の

インターカレーション効果

東大物性研^A 埼玉工大^B 稲田ルミ子^A 大貫惇睦^B 田沼静一^A

インターカレーションという言葉は、層状結晶の層間に種々の原子・分子・基を挿入し結合させることであり、通常は母結晶の成分原子とは異なる異種のもを想定している。しかし、ここで取上げる遷移金属カルコゲナイドという層状物質は、結晶成長時に、成分金属が自然にインターカレートするということが避けられない。これは、オフ・ストイキオメトリという見方でもとらえられるが、自己インターカレーションという取上げ方がこれらの物質の振舞いを、よりはっきりさせると考えられる。というのは、この種の物質は分析上でストイキオメトリであっても、成分金属が層内から抜け出て、層間に侵入するという事が避けられないからである。

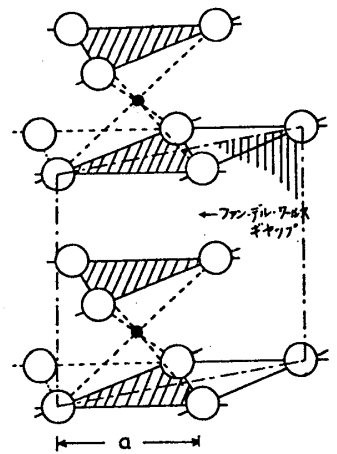
この自己インターカレーションが、特にその層状物質の物性に反映した例として、およそ次のような三つの場合が挙げられる。

- 1) TiS₂とZrSe₂における高い伝導度と高濃度のキャリア数、しかもその電気抵抗の温度依存性が、 T^2 に比例する。
- 2) VSe₂の低温における帯磁率にキュリー・テイルが現われる。
- 3) 1T-TaS₂の低温にアンダーソン局在が現われる。

まず、結晶構造上から自己インターカレーションし易い理由を述べ、次に上記の三つのうち、私共がここ数年にわたって調査してきた、TiS₂とZrSe₂及び1T-TaS₂の物性について述べる。

(I) 結晶構造と自己インターカレーション

TiS₂, ZrSe₂ 及び 1T-TaS₂ の結晶構造は第1図に示すように CdI₂ 型の結晶構造を取る。図中小さい黒丸は遷移金属を、大きい白丸はカルコゲンを現わす。実際には、ほとんどカルコゲンが密に積重になっている間に遷移金属が一層おきに入っているが、カルコゲン・遷移金属・カルコゲンというサンドイッチが繰返し重なっていて、このサンドイッチはファン・デル・ワールス力で結ばれている。このサンドイッチのC軸方向の長さといわゆるファン・デル・ワールス・ギャップの長さが、ほとんど等しく、特にTiS₂では全く等しい。従って、成分金属が、この層間にしばしば侵入する。TiS₂の場合に、Tiがすべての八面体配位を占めるとNiAs型のTiSが実現する。結晶成長時の温度が高い程、層間に侵入するTiが多くなること、種々の分析やX線等の研究で明らかにされている。

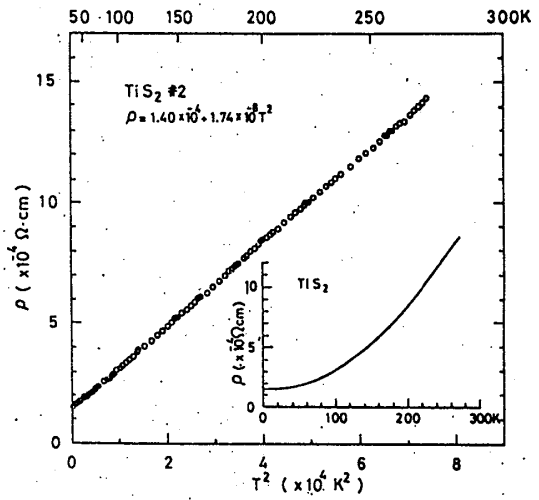


第1図 CdI₂型結晶構造

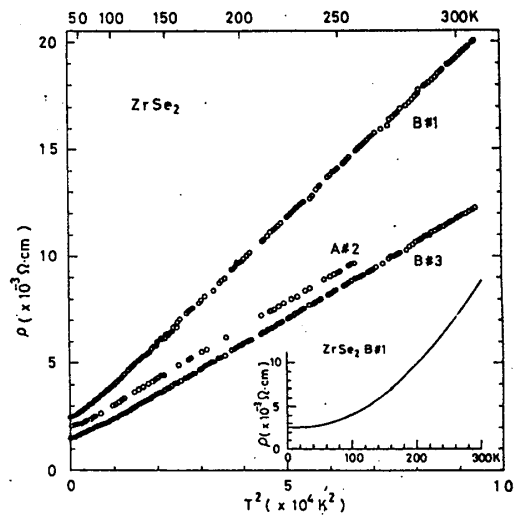
(II) TiS₂とZrSe₂の電気的性質

TiとZrはVb族遷移金属で最外殻電子のd, s軌道は二個のカルコゲンのs, p軌道と混成し価電子帯を形成するので半導体であると考えられる。カルコゲンの最外殻電子の波動関数の拡がりs, Seの順に大きくなり、それに従ってバンド・ギャップが小さくなるので、バンド・ギャップはTiS₂, ZrSe₂の順であり、TiS₂は約0.5eV, ZrSe₂は約1eVと推定されている。しかし、室温での電気抵抗とキャリア数は、TiS₂で夫々10⁻³Ω・cmと10²⁰γ・cm⁻³, ZrSe₂で約10⁻²Ω・cm, 4×10¹⁹γ・cm⁻³である。この高い電気伝導度と高濃度のキャリア数は、層間に入り込んだTiやZrの価電子が母結晶に電荷移動するためと思われる。例えば、TiS₂の場合Ti_{1.0043}S₂³⁾という定比から算出した化合物で0.0043のTiが層間に入り、それが各原子4個の電子を出したとすると、3×10²⁰γ・cm⁻³というキャリア数が得られる。

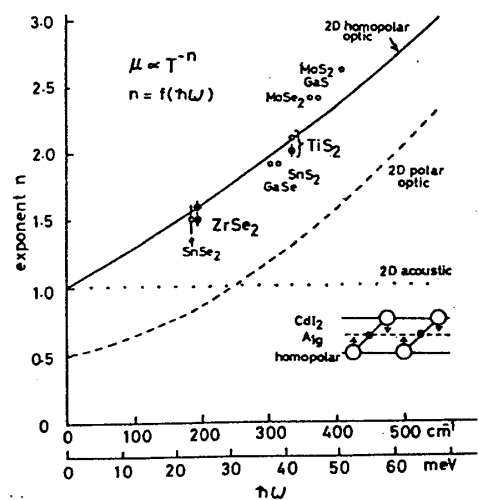
第2図と第3図にTiS₂とZrSe₂の電気抵抗の温度依存性を示す。どちらも半導体であるにもかかわらず、電気抵抗はTiS₂では30K以上、ZrSe₂では50K以上でT²に比例して温度の減少とともに減少している。ホール係数の温度依存性は小さく、符号は負である。従って、電気抵抗の変化はキャリア数の変化から来るのではなく、キャリアの散乱によるといえる。ホール係数と電気抵抗から求めたホール移動度は、ほとんど電気抵抗の温度依存性と反映し、TiS₂は150K以上では $\mu \propto T^{-2.0}$ という温度依存性を示し、ZrSe₂は150K以上で $\mu \propto T^{-1.5 \sim -1.6}$ である。どのような散乱機構で電気抵抗のT²依存性が導かれるかであるが、第4図に種々の層状半導体の格子による散乱機構のうち光学同極モードで散乱を受ける場合の移動度 μ の温度指数 n を縦軸に、二次元の光学同極フォノンのエネルギーを横軸とした時のFIVAZの理論曲線を実線で示してあるが、Wilson⁴⁾がTiS₂の場合をあてはめてみると良い一致が見られた。本研究の実験結果を黒丸で示すがかなり良く一致し、更に我々が始めて調査したZrSe₂の場合もこの理論曲線にあう。このFIVAZ理論は温度が300K附近で近似的に成立つ式として導かれる



第2図 TiS₂の電気抵抗の温度依存性



第3図 ZrSe₂の電気抵抗の温度依存性



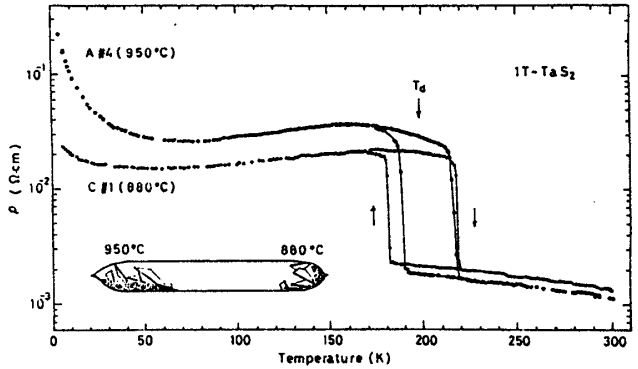
第4図 移動度 μ の温度指数 n と光学同極フォノンのエネルギー $h\nu$ の関係を与えるFIVAZの図

ているので約 150 K という領域まで成立する散乱機構と考えてよいが更に解析が必要であるが、 TaS_2 と $ZrSe_2$ の電気的性質は層間に自己インターカレーションした Ta や Zr から電荷移動した電子が光学同極フォノンによって散乱されたものと考えられる。

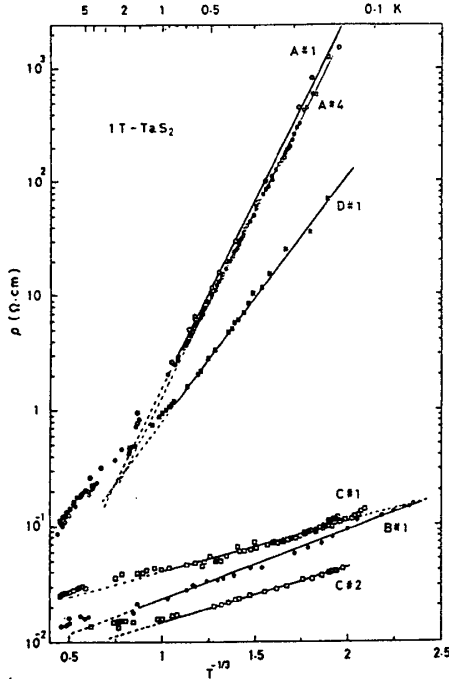
(Ⅲ) $1T-TaS_2$ の電気的・磁氣的性質

$1T-TaS_2$ は金属であるが、フェルミ面が二次元性を反映した円筒状であり、ネスティングを起こして電荷密度波が立ち、いわゆるコメンシユレートな電荷密度波領域では半導体になる。更に低温ではアンダーソン局在を起こして電気抵抗の急激な増大をもたらす。 TaS_2 の $1T$ 相は $750^\circ C$ 以上でしか安定でないで、 $850^\circ C$ 付近からクエンチして室温まで $1T$ -相を持ち来たすため、高濃度の点欠陥と層間にインターカレートした Ta などの欠陥がアンダーソン局在を引き起こしている。

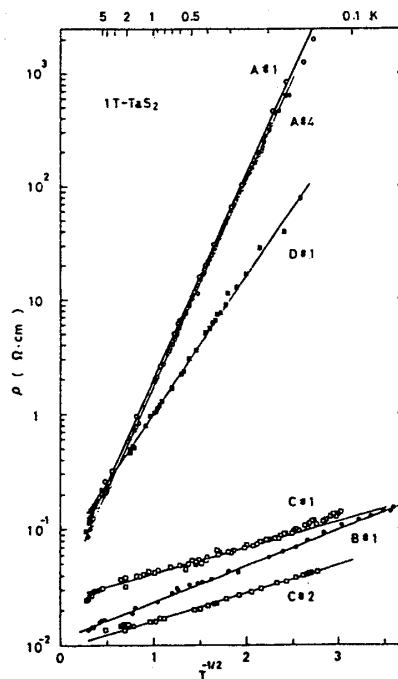
結晶の欠陥が低温でのアンダーソン局在の原因であることを明確に示したのが第5図である。 $1T-TaS_2$ の単結晶は原料埴入端(高温端)にも、試料育成端(低温端)にも成長し、低温端で成長したものが硫黄雰囲気も濃く、自己インターカレーションが少ないわけであるが、第5図に示すように欠陥の少ない $1T-TaS_2$ の低温での電気抵抗の増加は極端に小さい。第6図に種々の条件で育成した単結晶の電気抵抗を、アンダーソン局在で問題としている低い温度領域で、横軸を二次元アンダーソン局在で期待される $T^{-1/3}$ でプロットしたものを示す。1 K 以下は直線を引く事が出来るが、それよ



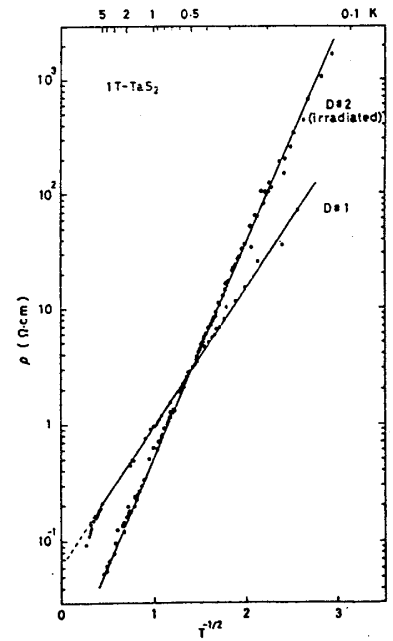
第5図 $1T-TaS_2$ の電気抵抗の温度依存性と育成条件の影響



第6図 電気抵抗の $T^{-1/3}$ 依存性



第7図 電気抵抗の $T^{-1/2}$ 依存性

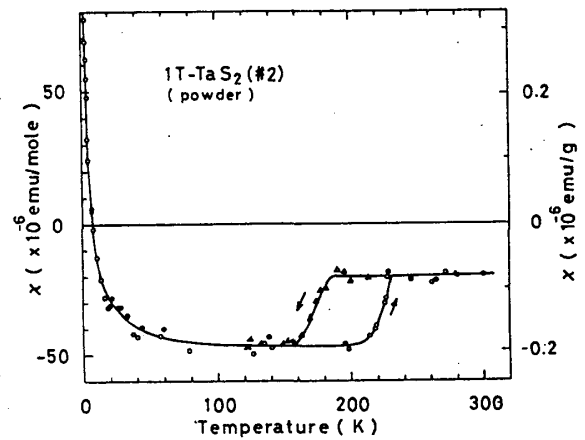


第8図 電子線照射による局在への影響

り上の温度では、直線からづれ、しかも傾きがゆるくなつて、更に高温領域では活性化型なので、傾きは急なので大変不自然なプロットとなる。ところが第7図に示すように $T^{-1/2}$ で横軸をプロットすると、4K以下からよく直線にのり、より高温領域でのづれは傾きが急な方へづれるので妥当なプロットとなる。第8図は単結晶を二分して片方に電子線を照射し、自己インターカレーションを増した場合と、照射しない残りの半分とを比較し局在への影響を示したものである。照射によりアンダーソン局在は果進されている。この場合も $T^{-1/2}$ プロットの方が妥当である。 $-1/2$ 乗の理論的意味付けは今後の問題である。

第9図に、帯磁率の温度依存性を示す。100 K以下では温度によらない反磁性に、キュリー帯磁性が加算されている。このキュリー・テイルの温度・磁場依存性は単純なブリルアン関数でも、またアンダーソン局在下の小林先生方の磁化の式にもあてはまらない。

低温での電気抵抗の急激な増加、ホール係数に現われる20~30Kでのピーク、正の磁気抵抗の極大、帯磁率のキュリー・テイル等、更に理論的説明が必要であるが、これらの実験結果はすべてアンダーソン局在に関係していて、その原因になるのが、層間とインターカレートしたTaや高濃度点欠陥などの欠陥である。



第9図 1T-TaS₂の帯磁率の温度依存性

References

- (1) S. Takeuchi and H. Katsuta, J. Japan Inst. Metals 34(1970)758.
- (2) M. Onoda, M. Saeki and I. Kawada, Physica 105B(1981)200.
- (3) J.A. Wilson, Phys. Stat. Solidi 86(1978)11.
- (4) J.A. Wilson, Solid State Commun. 22(1977)551.
- (5) F.J. DiSalvo and J.E. Graebner, Solid State Commun. 23(1977)825.
- (6) S. Kobayashi, Y. Fukagawa, S. Ikehata and W. Sasaki, J. Phys. Soc. Jpn. 45(1978)1276.
- (7) R. Inada, Y. Ōnuki and S. Tanuma, J. Phys. Soc. Jpn. 50(1981)1217.
- (8) R. Inada, Y. Ōnuki and S. Tanuma, Phys. Lett. 69A(1979)453; Physica 99B(1980)188.
- (9) S. Tanuma, R. Inada and Y. Ōnuki, Phys. Lett. 66A(1978)416.
- (10) Y. Ōnuki, R. Inada and S. Tanuma, Physica 99B(1980)177.