

遷移金属不純物を含む液体Se-Te混合系の電気伝導度

新潟薬科大 大野 智

§ 1. はじめに

液体Snに3d遷移金属を添加したときの電気抵抗率の増加は、一連の遷移金属に対してFeとV不純物に二つの山を持つ特徴を示す。¹⁾ 液体Sn母体に対するこのような抵抗率の増加は、伝導電子がd電子状態に散乱されるとするs-d共鳴散乱の効果から検討されてきた。²⁾ 液体Sbを母体としたときの抵抗率の増加は、VとFe不純物で二つの山を持つ点では同じ効果で説明される。しかしながらこの液体母体ではNi不純物の添加に伴い抵抗率の減少が見い出された。³⁾ Ni不純物添加に伴うこの抵抗率の減少は、液体Sbのような多価金属母体の電子的性質と密接に関係すると考えられる。そこで液体金属の融点近傍での抵抗率と平均自由行程を参考にする、価電子数が増加するに従ってこれらの液体金属の抵抗率は増加し、これに関連して平均自由行程が段々と短くなる傾向がある。⁴⁾ また液体Alなどでは状態密度が比較的良く自由電子近似に一致するが、液体BiやSbでは状態密度に浅いくぼみが生じてくる特徴がある。⁴⁾ 遷移金属であるNi不純物を添加したときの抵抗率の減少は液体Sb母体の電子状態が自由電子近似では不十分になることに関係していると考えられる。そこで状態密度にくぼみを持つ母体を選び遷移金属を添加することによって特徴あるd電子状態がこれらの母体の電子状態にいかなる影響を与えるかに注目して実験を試みた。

次にこの実験に母体として用いた液体Se-Te混合系について述べる。最近の一連の遠藤グループの論文によれば、^{5,6)} 液体Se-Te混合系は圧力を加えたり温度を上昇させたりすることにより、電子的性質や熱力学的性質が半導体的振る舞いから金属的振る舞いに徐々に転移することが、二配位から三配位への構造変化に伴う現象として検討されてきた。液体状態でのゆるやかな転移は、Te濃度の高い液体Se-Te混合物においては比較的低い温度で起りSe濃度の増加とともに高温に移っていく。半導体的領域にある液体SeやSe濃度の高いSe-Te混合物の融点近傍では平均の配位数が約2個程度であり鎖状構造が残っているとされ、一方金属的領域では液体Teと類似の性質を有すると考えられている。また、この金属的領域では遷移金属を良く溶かす特徴がある。

この金属的領域の電子状態について少し具体的に触れると、三配位の結合に寄与している電子状態と反結合の電子状態がフェルミ・レベル近くで重なって *pseudogap* を持った状態密度であることが考えられてきた。^{7,8)} このモデルは最近の光反射の実験結果の解析からも支持されている。⁹⁾ またこのような物質では伝導電子の平均自由行程が原子間距離程度であり、むしろフェルミ・レベルでの状態密度の大きさが重要となり伝導度はこの値の二乗に比例すると考えられている。そこで伝導度のデータを参考にするれば、液体Se-Te混合系はフェルミ・レベルでの状態密度の大きさがSe濃度の増加とともに単調に減少するので、*pseudogap* がSe濃度の増加に従って段々と深くなって行くことがわかる。このような液体Se-Te母体の特徴を考慮し、Se濃度を変化させ遷移金属不純物を添加して伝導度

を測定した。

§ 2. 実験方法と結果

電気伝導度の測定は四端子直流法により石英セルを用いて行った。¹⁰⁾ 液体Te母体の測定は底に小さな穴があるU字型のセルを用いた。測定系はこのセルを上部に固定し、試料を入れたタンマン管を押し上げるによりセル中に液体試料が入るようになっていた。液体Se-Te混合物の測定は、Seの高い蒸気圧のために密封型のセルを主に用いた。電極は分光用の炭素棒を細く削ったものを用いた。

TiとFe不純物を添加した液体Te母体の伝導度の温度依存性を図1に示す。液体Teの伝導度は融点で $1650 (\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ であり、温度の上昇とともに増加し 800°C で $2650 (\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ になる。温度の上昇とともに伝導度が増加することは半導体的であるが、高温での伝導度の値は液体Sbの約 $1/3$ 程度であり、少し伝導性の悪い金属である。液体Te母体にFe不純物を添加すると、図1に示すように不純物濃度に依存し伝導度が増加する。¹¹⁾ CoとNi不純物も同様にかなり母体の伝導度を良くする。Ti不純物を添加すると、これらとは対照的に母体の伝導度は減少する。V、CrとMn不純物を添加した場合にも同様に伝導度は減少する。

次にVとNi不純物を添加した液体 $\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8}$ 母体の伝導度の温度依存性を図2に示す。この母体の伝導度の温度依存性は液体Teと類似の傾向を示すが、融点で $130 (\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$

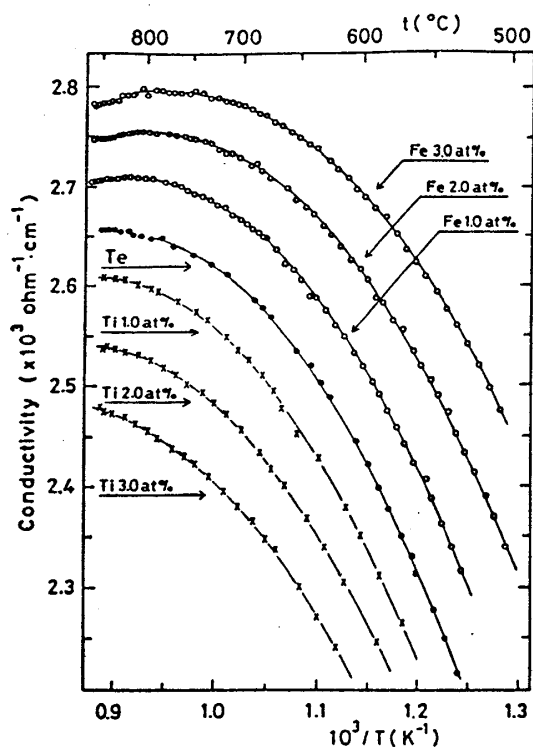


図1 TiとFe不純物を添加した液体Te母体の伝導度の温度依存性

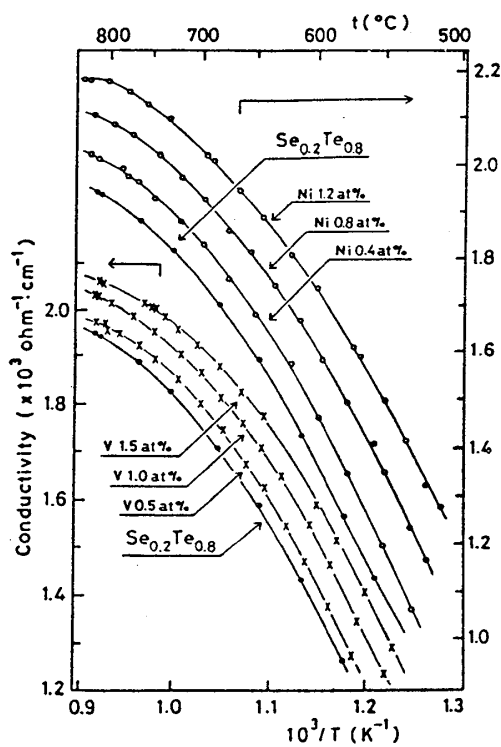


図2 VとNi不純物を添加した液体 $\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8}$ 母体の伝導度の温度依存性

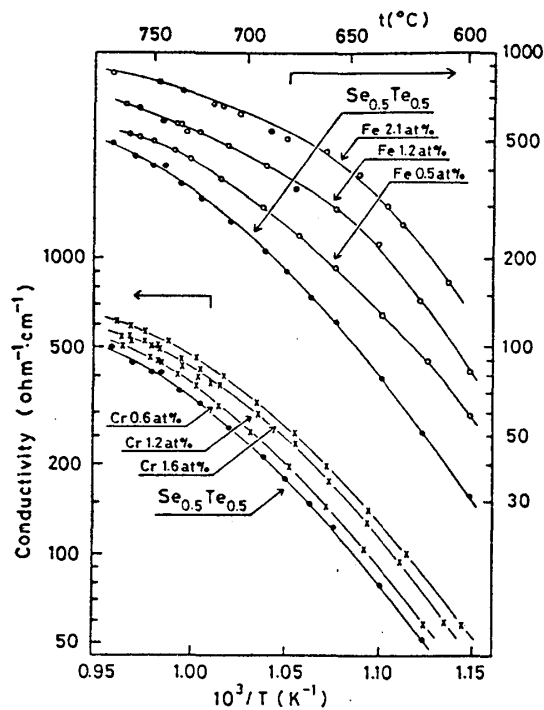


図3 CrとFe不純物を添加した液体 $Se_{0.5}Te_{0.5}$ 母体の伝導度の温度依存性

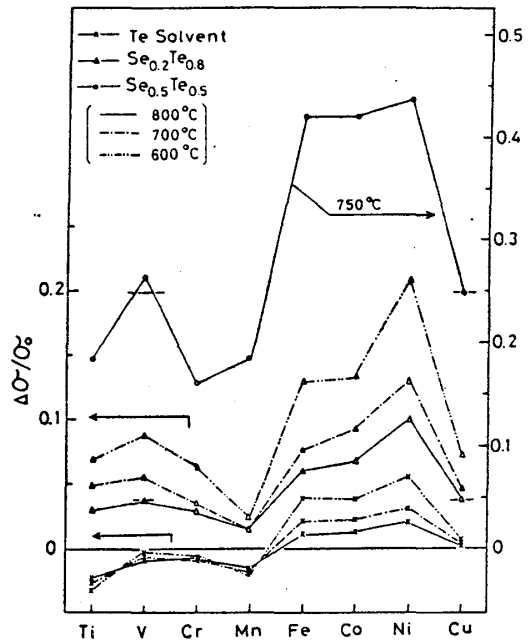


図4 一連の遷移金属不純物を1at%添加した液体Te、 $Se_{0.2}Te_{0.8}$ と $Se_{0.5}Te_{0.5}$ 母体の伝導度の増加率

とかなり小さく温度の上昇とともに急激に増加し、 800°C で $1920(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ になる。V不純物を添加したときこの母体の伝導度は増加し、同様にTi、CrとMn不純物の添加によっても母体の伝導度は増加するようになる。Ni不純物の場合はさらに母体の伝導度を増加させ、同様にCoとFe不純物もかなりこの母体の伝導度を増加させる。

次に液体 $Se_{0.5}Te_{0.5}$ 母体にCrとFe不純物を添加した伝導度の温度依存性を図3に示す。このグラフは温度の逆数に対して伝導度の対数をプロットした。650°Cあたりで母体の伝導度は序々に直線から下方にずれる。これは伝導電子状態に縮退が生じたことに関係すると考えられる。この温度より高い所では遷移金属が良く溶けるので、この領域を中心に検討する。Cr不純物添加によってもかなり母体の伝導度が増加するようになり、Fe不純物添加ではさらに母体の伝導度が増加することがわかった。

一連の遷移金属不純物を1at%添加したときの伝導度の増加が得られたので、この値を母体の伝導度の値で割った伝導度の増加率を図4に示す。ここで母体のSe濃度を20%、50%と増すと、Fe、CoとNiを中心にした山は段々と大きくなって行く。また母体の温度を 800°C 、 700°C 、 600°C と下げるとこの傾向がよりはっきりする。液体 $Se_{0.5}Te_{0.5}$ 母体に対しても同様な傾向が見られる。これらの実験結果から、液体Se-Te母体に遷移金属不純物を添加したときの伝導度の増加率の特徴は、Ni、CoとFe不純物での大きな山とV不純物を中心にした小さな山が生じることである。

§ 3. 実験結果の検討

遷移金属を添加した液体金属における伝導度の減少の特徴を参考に、得られた実験結果について定性的に検討を加える。液体母体を変えることによるd電子状態の役割りの変化を見るために、液体母体の伝導度の値の順序に一連の遷移金属を添加した伝導度の増加率を図5にまとめて示した。すでに良く理解されている効果として液体金属母体では比較的平均自由行程の長い伝導電子がフェルミ・レベル(E_F)近くの仮想束縛状態に散乱されることにより伝導度の減少が生じる。^{1,2)} この効果により液体Sn母体では図5に示すようにVとFe不純物において伝導度の増加率に二つの極小値を取る。Mn不純物に関してはspin upとspin downの二つの仮想束縛状態が E_F をはさみ上下に分離した磁性状態になっている。このため E_F 近くの仮想束縛状態の密度は比較的小さく、伝導度を減少させる割合はVやFe不純物より少なくなると考えられる。液体Sb母体に関しても伝導度の増加率がVとFe不純物で谷を示し、s-d共鳴散乱の効果が生じている。しかしながら先に述べたようにNi不純物を添加した場合、この母体ではほんのわずかであるが伝導度を良くする効果が起る。³⁾

液体Fe母体においては、Fe、CoとNi不純物での伝導度の増加率の山が生じる。さらに液体Se-Te母体においては、Fe、CoとNi不純物での大きな山とV不純物を中心とした小さな山がはっきりしてくる。伝導電子の平均自由行程のたいへん短い液体Se-Te母体中では、液体金属母体中とは対照的に、V、Fe、CoとNi不純物のd電子状態が伝導度を増加させるように働いている。一方Mn不純物に関しては、これらの母体中でも磁性状態にあり、¹²⁾ この

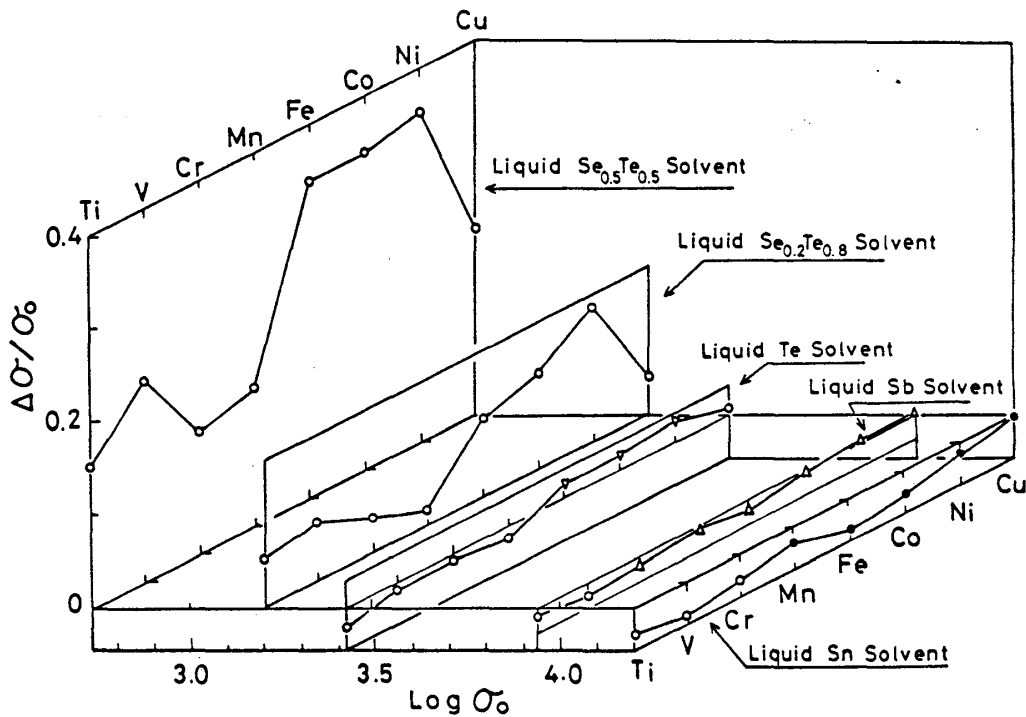


図5 一連の遷移金属を添加した伝導度の増加率。—○— present work, —●— Ref.1, —△— Ref.3, —▽— Ref.11.

結果 E_F 近くのd電子状態の密度はかなり小さい。またCu不純物のd電子状態は E_F よりかなり深い位置にあり、 E_F 近くのこの密度はやはり小さい。そこで液体Se-Te母体の伝導度の増加率の特徴は、 E_F からのd電子状態の位置やd電子状態を含んだ E_F での状態密度の大きさと密接に関係していると考えられるので、次に添加された遷移金属不純物のd電子状態と母体の電子状態の変化を検討する。

液体Teや金属的領域にある液体Se-Te混合系は、図6に示すような浅いpseudo gapがあるとする。遷移金属を添加することは、d電子状態が母体のsp電子状態に加わることになる。そしてd電子状態とsp電子状態との相互作用により、d電子状態は広がる¹³⁾。またd電子状態が割り込むので、sp電子状態がd電子状態のエネルギーの中心より低い側では押し下げられ、高い側では押し上げられる。この母体のsp状態の変化による伝導度の増減を生じさせる効果についてはここでは省略する⁴⁾。

液体Se-Te母体の伝導度の増加率がすべての遷移金属不純物で正であることに注目し、 E_F 近くのd電子状態による伝導への寄与を明らかにするために、sp-d混成によって生じる広がったd-like状態の特徴を検討する。液体Se-Te母体に遷移金属を添加したときの帯磁率の増加のデータから、遷移金属不純物の局在d電子数 N_d やd-like状態の半値幅 Δ などが求められる。この解析から得られた液体 $Se_{0.2}Te_{0.8}$ 母体中でのVとCo不純物のd-like状態密度を点線で図6(a)と6(b)に示す。VとCo不純物是非磁性状態にある。V不純物の N_d と Δ は約2.9個と0.64 eVであり、Co不純物の N_d と Δ は約7.9個と1.15 eVである。Mn不純物は磁性状態にあり、spin upとspin downの数 N_d^{\uparrow} と N_d^{\downarrow} がそれぞれ4.6個と0.4個程度である。液体Se-Te母体中での遷移金属不純物の N_d と Δ の値は液体金属中と多少異なる値を取るが、sp電子と相互作用することによってd-like状態に幅を生じることではほぼ同じと考えられる。

液体Se-Te母体の伝導度を大きく増加させる遷移金属不純物は、 E_F 近くにd-like状態がかなり存在するようである。またこれらの母体では伝導電子の平均自由行程よりも E_F 近くの状態密度の大きさが伝導には重要である。これらのことから、 E_F 近くのd-like状態も含めた全状態密度が伝導に寄与しているとして

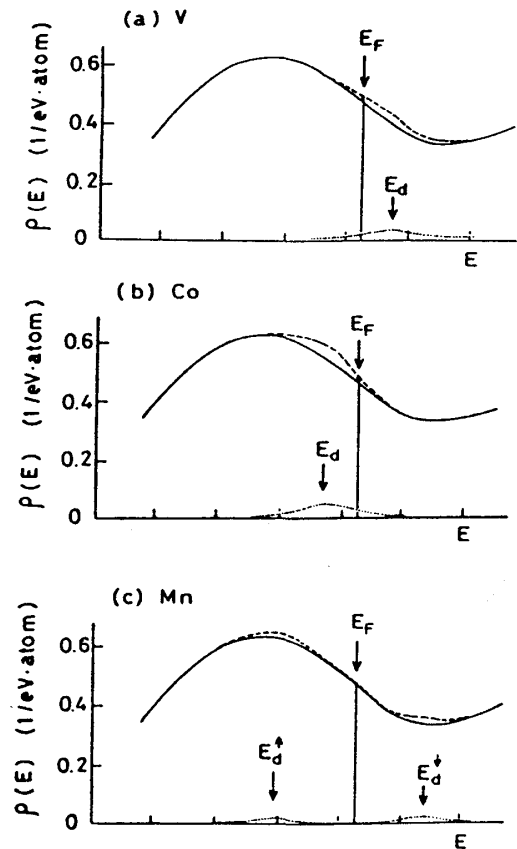


図6 遷移金属を添加した金属的領域における液体Se-Te混合系の状態密度(破線)。液体Se-Te母体の状態密度(実線)。V、CoとMnのd-like状態密度(点線)。

伝導度の増加を検討する。

これらの物質の伝導度は E_F での状態密度の二乗に比例するとすれば、⁸⁾希薄に遷移金属を添加したときの伝導度の増加率は E_F での状態密度の増加率の2倍になる。ここで状態密度の増加率とは、 E_F でのd-like状態密度の値を母体の状態密度の値で割ったものである。液体 $Se_{0.2}Te_{0.8}$ 母体に遷移金属を1at%添加した伝導度の増加率の実験値と計算値を図7に示す。800℃では全体に実験値よりも計算値が大きく、液体Te母体ではさらにこの傾向が強くなる。600℃では比較的良く一致する。また液体 $Se_{0.5}Te_{0.5}$ 母体では実験値が計算値より少し大きくなる傾向がある。

以上のように、液体Se-Te母体に遷移金属不純物を添加したときの伝導度の増加は、sp-d混成から生じるd-like状態が加わったことによる E_F 近くの状態密度の増加によって定性的に説明される。

参考文献

- 1) S. Tamaki: J. Phys. Soc. Jpn. 25 (1968) 1596.
- 2) J. Friedel: Nuovo Cimento supplemento 7 (1958) 287.
- 3) S. Ohno, H. Okazaki and S. Tamaki: J. Phys. Soc. Jpn. 35 (1973) 1060.
- 4) T.E. Faber: Theory of Liquid Metals (Cambridge University Press, London, 1972) p.263-330.
- 5) H. Endo: J. Non-Cryst. Solids 61 & 62 (1984) 1.
- 6) M. Yao, M. Misonou, K. Tamura, K. Ishida, K. Tsuji and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 109.
- 7) B. Cabane and J. Friedel: J. Phys. (France) 32 (1971) 73.
- 8) N.F. Mott: Philos. Mag. 24 (1971) 1.
- 9) K. Tamura, P. Seyer, H. Hoshino, F. Hensel and H. Endo: to be published in Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
- 10) S. Ohno: J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986)
- 11) S. Takeda, S. Ohno and S. Tamaki: J. Phys. Soc. Jpn. 40 (1976) 113.
- 12) S. Ohno: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 1934; J. Non-Cryst. Solids 61 & 62 (1984) 1341.
- 13) P.W. Anderson: Phys. Rev. 124 (1961) 41.
- 14) S. Ohno and S. Harada: J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 189.

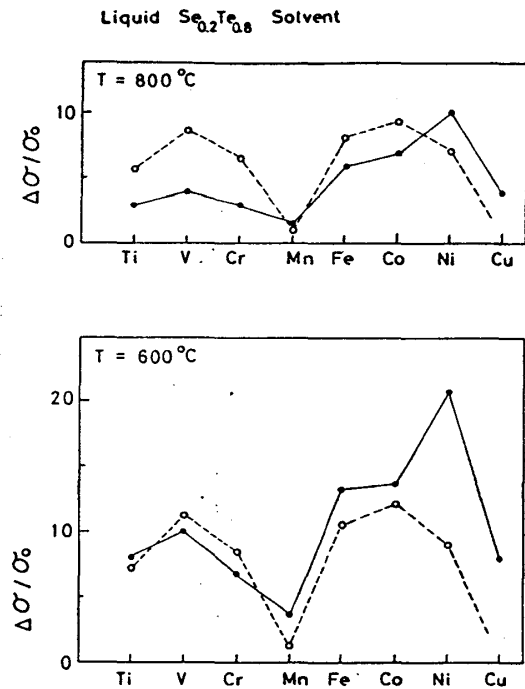


図7 遷移金属を1at%添加した液体 $Se_{0.2}Te_{0.8}$ 母体の伝導度の増加率。
—●— 実験値、—○— 計算値