

$1T-TaS_2$ と層間化合物 $3R-TaS_2(en)_x$ の電気抵抗

京大・理・化

福田誠司・辻川郁二

低次元特有の電子系の秩序状態の一つとして、電荷密度波(CDW)が遷移金属カルコゲナイトに見い出されてから久しいが、その中でも $1T-TaS_2$ は $1T-TaSe_2$ と共にかなりの高温から CDW が発生しているという点で特異である。また他のポリタイプに比べてインタカレーションの反応性に乏しく、層間化合物として報告された例は少ない。本研究ではすでに Meyer により、報告されている $1T-TaS_2$ とエチレンジアミン(en)との層間化合物 $3R-TaS_2(en)_x$ を合成し、電気抵抗を測定することによって、 $1T-TaS_2$ に見られる CDW 相転移に起因した ρ の劇的な変化が、(en)のインタカレーションによってどのように影響されるかを調べた。インタカレーションの効果は、

- (1) Charge Transfer による Fermi 面の変化
- (2) 層間の拡大による異方性の増大
- (3) (en) が格子系に及ぼす影響

等が考えられる。

$1T-TaS_2$ の電気抵抗

$1T-TaS_2$ は、転移の層間の温度幅や、特に低温での電気抵抗率 ρ の値等に、試料依存性があることが報告されている。我々が ρ の測定に用いた試料は I_2 を用いて $\sim 900^\circ\text{C}$ で成長させた単結晶である。面内を等方的な単体と仮定して、van der Pauw 法を用い室温で ρ を決定した結果を Fig. 1(a) に示す。 $\sim 350\text{K}$ と $\sim 200\text{K}$ に 2 つの転移が観測され、更に cooling では 230K に、heating では 270K に小さな異常が見うけられる。(Fig. 2) これは何によるものかを調べる為に、試料を取り出して、背面ラウエ法により、軸方向を決定し $[110]$ 方向と $[001]$ 方向の ρ を直流四端子法で測定した結果 (Fig. 1(a), Fig. 3) 対応する異常は観測できなかった。 $[110]$ 方向は、 $I \cdot \text{CDW}$ の向きと一致しており、 350K 以上では、Fermi 面の nesting によって $\rho_{\parallel \text{layer}} < \rho_{\parallel [110]}$ の差が大きく、面内で等方的導体であるとした仮定は、必ずしも正しくはなく、小さな抵抗異常も、面内での異方性の変化に対応し

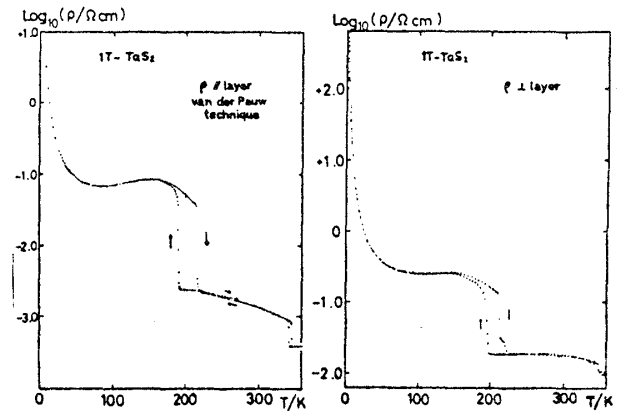


Fig. 1

(a)

(b)

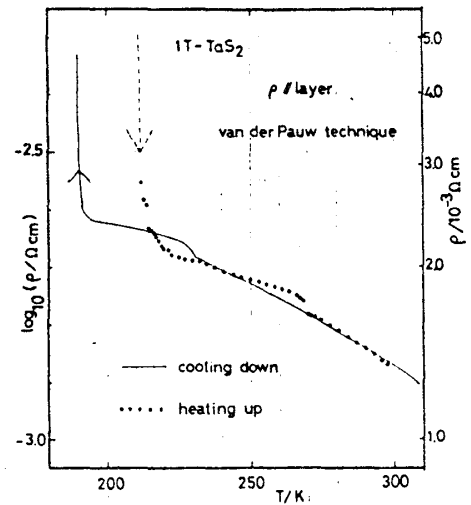


Fig. 2

ていると思われる。異常が見られる温度が、
 $1T-C$ 相転移点の直上であることを考えると、
 $1T$ 相に於ける Commensurate domainの発達
 に起因するものであろう。Nakanishi^{17,22)}によれば、
 $1T$ 相ではほぼ円形の Commensurate domainが
 でき、その境界が六角形の網目を形成しており、
 これは McMillan³⁾の discommensuration に対応して
 いる。電気伝導の立場で眺めると C 相の領域は
 伝導にはあまり寄与せず、マクロな ρ の値に對
 して網目の部分が支配的になる。従って ρ が面
 内で異方的になる為には、 C domainだけでは不
 充分で、網目部分自体が異方的な伝導を示す必
 要がある。その意味に於て、 350 K 以上の $1T$ 相
 で、 $\rho_{\parallel(110)}$ と $\rho_{\parallel\text{layer}}$ の値が違ふことは、補助的
 な証拠となっている。

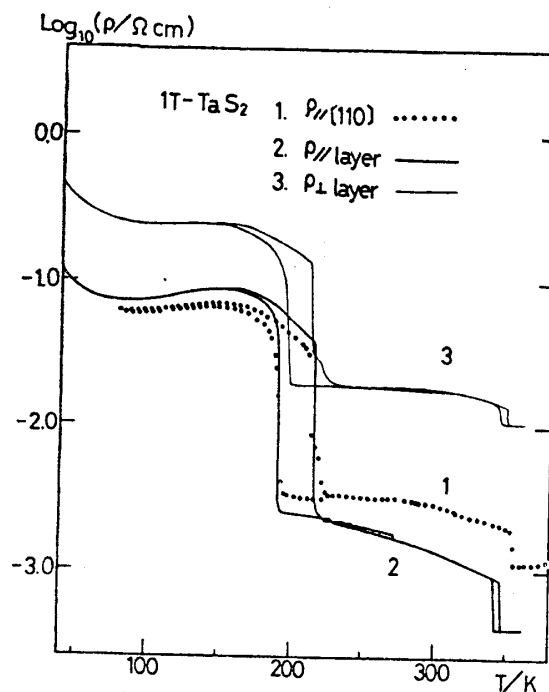


Fig. 3

2. $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (en) のインタカレーション

反応はエチレンジアミン溶液中に $1T-TaS_2$ を入れて真空封入し 120°C で加熱した。
 1週間～2週間の反応期間後、重量測定と元素分析を行い、モル比を決定した。また粉
 末X線回折のパターンを Fig. 4の(a)(b)に示す。特徴としては、 (100) の消失であり、また
 (102) の回折線の消滅則から3層周期になっていることがわかる。また決定された格子定
 数は、Meyer⁴⁾の結果と一致した。しかし、
 重量測定と元素分析の結果はともに $x=0.4$
 となり、彼らの $x=1/4$ と不一致である。単結
 晶での反応は、徐々に温度を上げて行い、元
 素分析の結果 $x=0.36$ を得た。またへき開面
 の (002) 回折線を測定し層間の広がりを確
 認した。(Fig. 4(c))

3. $3R-TaS_2$ (en)_x の電気抵抗

Meyer⁵⁾は AC van der Pauw法によつて ρ
 を測定しており、 $1\text{ K} \sim 400\text{ K}$ の温度範囲で
 330 K に1つだけ転移を見い出している。そ
 れに対して我々の測定では、 $1T-TaS_2$ とほぼ
 同じ温度に2つの転移が見られた。(Fig. 5)
 この場合まず考えなければならぬのは、単
 結晶の一部に未反応の $1T-TaS_2$ の部分が残
 っていて、その部分が転移する際の信号を測定
 している可能性である。確かに単結晶でのモ

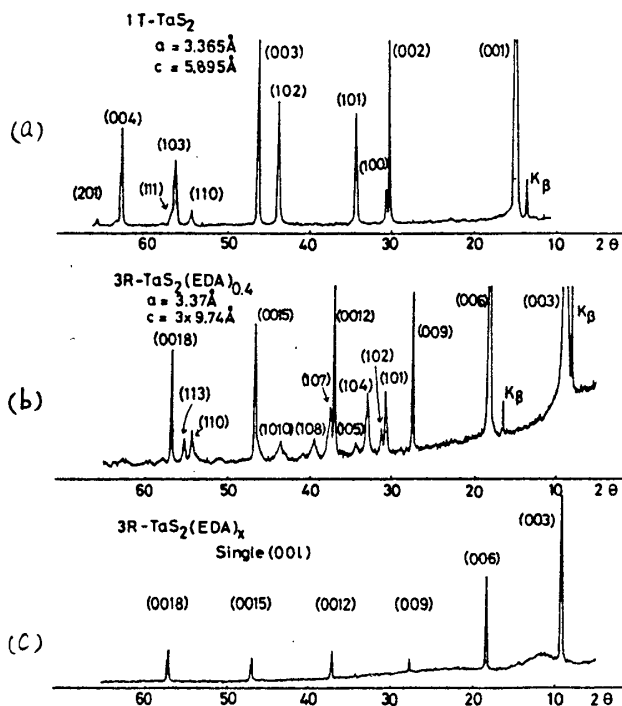


Fig. 4

X-ray Patterns Cu Kα

ル比 x は、粉末での値0.4に比べて若干小さく
反応が充分ではないことが予想されるが、それ
でも $1/4$ よりはむしろ大きい値である。また ρ
の測定に大きく影響する程の $1T-TaS_2$ の部分が
残っているならば、X線ですれに相当する面間
距離のピークが出てくる筈であるのに、見当ら
ない。可能性がすべて否定されたわけではない
が、モル比の違いも考慮して無視できると思わ
れる。従って測定した試料は (en) が full charge
にはされていないにして、層間は一様に広がっ
ていると考えてよいだろう。Fig. 5の中に書き入
れた矢印の幅は、挿入によって広がった約4 Å
の層間隔が面方向の伝導に与える、たく穿与して
いないと仮定したときに、 TaS_2 -層当りに換算
すると小さくなる ρ の値に対応している。

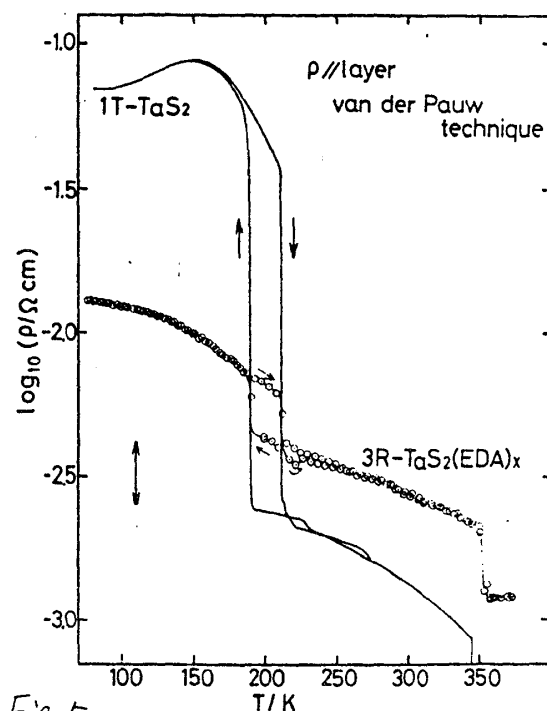


Fig. 5

この測定結果で最も驚くべきことは、転移点
が変化していないことである。これは、 $3R-TaS_2(en)_x$ に於いても、CDWが高湿から、
I相・NC相・C相と変化することを予想させ、層間の広がりが、 TaS_2 の電子系に本質的
な影響は全く与えていないことを意味している。もちろん (en) からの Charge Transfer の影
響も見られない。僅かに350 K以上のI相での ρ の相違と、2つの転移点での ρ の変化量
の減少とが、 (en) による変化としてあげられる。I相での ρ の違いは単純に (en) が面方向
の移動度を小さくしている為か、もしくはICDWによってできたFermi面付近のgapが
大きくなっている為であろう。しかし (en) の挿入によってCDWが強調されるとは考えに
くい。むしろそれと逆の機構が働いてNC相での ρ の違いが少なくなっているのであらう。
すなわち、 (en) の density の不均一さがICDWを抑制してgapを小さくし、NC相とC相では
 ρ を小さくしているのであらう。しかしながらその影響は、単なる pinning 中心を増やし
ただけで、面方向の弾性定数を変化させることによって転移点を下げる程ではなかったよ
うである。このことは、 (en) 分子の2つのアミノ基が同一層の2つのTa原子に配位してい
るのではなく隣り合った層のTa原子に配位している構造を支持しているように思われる。

文献

- 1) K. Nakanishi, H. Takatera, Y. Yamada and H. Shiba; J. Phys. Soc. Japan 43 (1977) 1509
- 2) K. Nakanishi, H. Shiba; J. Phys. Soc. Japan 43 (1977) 1839
- 3) W. L. McMillan; Phys. Rev. B14 (1976) 1496
- 4) S. F. Meyer, R. E. Howard, G. R. Stewart, J. V. Acrivos and T. H. Geballe; J. Chem. Phys. 62 (1975) 4411