

アルカリ金属挿入化合物の超伝導転移および層間の電荷移動機構について

青山学院大学理工学部

神崎 愼

松本 修

[I] 緒言. IV~V属遷移金属ニカルコゲン化合物においてルイス塩基である有機化合物を挿入した場合には一般的にいて電気抵抗は減少し、異方性は著しく増大することが知られている。一方電荷移動の割合が非常に大きいと考えられるアルカリ金属挿入化合物においては、黒鉛を除き信頼できるデータは少ないが、一般的にいて電気伝導は挿入により増大し異方性は減少すると考えるのが妥当¹⁾のようである。一方以下で述べるようなインダクタンス法による超伝導転移温度の測定およびESR、NMRの測定によれば層と層との間での電荷移動相互作用はアルカリ金属の挿入により減少し、異方性は増大していることを示唆するような現象が現われている。²⁾ この矛盾は今般解決にはほど遠い段階であるが問題提起の意味で現象のみを報告する。

[II] 超伝導性の喪失について. インダクタンス法による超伝導転移温度の測定はマイスナー効果を利用したものであり、異方性の少ない³⁾ $2H-NbSe_2$ (T_c Onset: 7.3 K) や $2H-NbS_2$ (T_c Onset: 6.5 K) などにおいては他の等方的超伝導体と較べて異常なことは何ら観測されなかった。一方アルカリ金属挿入化合物のうち超伝導性を示すことが知られている $2H-MoS_2$, $2H-TaS_2$, $2H-NbS_2$ などにアルカリ金属を挿入した化合物においては転移やが母体の NbS_2 などに比べ著しく減少し極端な場合には転移が消失してしまう。この原因としては (i) アルカリ金属挿入化合物は超伝導性を示す領域が狭く、測定結果通りバルクの大部分は超伝導転移を起していない、(ii) アルカリ金属を挿入するとこの電荷の99%以上が層の方へ移動しアルカリ金属は事実上イオンとなるので層と層との間の電荷移動相互作用は母結晶に比べて小さくなり、非常に薄い超伝導膜が重なり合った化合物を形成するのでその結果として母結晶に比べ磁場の侵入深さが著しく増大し³⁾ インダクタンス法による測定ではコイルの作る磁場により超伝導性が消失したように挙動する、ことの二つが考えられるであろう。現在のところこの両者を区別する適当な方法が見当たらないが、抵抗法の測定結果などと比べると後者の見解が有力であると思われる。

[III] 層間の電荷移動について. IV属およびV属の遷移金属ニカルコゲン化合物は半導体であるのでこれにアルカリ金属を挿入したものはESRによる測定が可能であると予想される。事実V属のニオブおよびタングスタルの化合物の場合アルカリ金属挿入化合物は金属的なためにESRスペクトルは全く観測できなかったが、前者の場合は予想通りアルカリ金属に局在していると思われるスペクトルとIV属ジルコニウム化合物においてはこの他に伝導バンドへ移動した電子によると思われるスペクトルも観測された。 SeS_2 および MoS_2 の場合アルカリ金属に局在していると思われる電子のスペクトル強度は非常に弱く、“99%以上のイオン化”と対応しているようなスペクトルが得られた。しかしながら線巾および

g値の異なる2つのスペクトルをアルカリ金属と層内の伝導バンドとに部分的に分配された電荷に帰属させることは、移動する電子がアルカリ金属の電子であるので全く不合理である。したがってこのアルカリ金属に局在すると思われるスペクトルの存在は層間において何らかの形で層内の伝導バンドとは相互作用をもたないアルカリ金属原子の存在を意味しており、これは間接的に層と層との間での電荷移動の相互作用が金属的でありことを示唆している。一フジルコニウム化合物において観測された伝導バンドに移動した電子のESRスペクトルの存在も面に垂直方向の電荷移動相互作用が少ないことを示唆している。

[IV] まとめ。以上述べてきたようにアルカリ金属の挿入は抵抗法によれば異方性を減少させることおよび電気抵抗を金属的にする⁴⁾にもかかわらず、上記の[II]、および[III]の例ではこれと逆のことを示唆する現象が観測された。この矛盾の原因は今の所明らかではないが、電気抵抗についての信頼できるデータをもとにその原因を明らかにしてゆく予定である。

1) A. M. Herman, R. Somoano, V. Hadek, and A. Rembaum, Solid State Commun. 13, 1065 (1973).

2) 神野 愷, 松本 修, 未発表データ。

3) D. E. Prober and M. R. Beasley, "Low Temperature Physics - LT13", K. D. Timmerhaus, W. J. O'Sullivan and E. F. Hammel (eds.) Vol. 3 "Superconductivity", p. 428, Plenum Press, New York (1974).

4) 大貫博隆, 私伝。