

MoS₂ 及び ZrSe₂ ワインターカレート化合物の超伝導

東大物性研・埼玉工大* 木戸真美・大貫惇睦*・田沼静一

〈序〉 遷移金属ジカルコゲン化合物の多くは層状構造をもち、van der Waals 力により弱く結合した層間にはアルカリ金属を始めとしてアルカリ土類金属、金属原子、有機分子等が挿入した層間化合物を作り種々の興味ある物性変化が見られる。今回は、 MoS_2 と $ZrSe_2$ に Na をインターカレートさせて得た $Na_x MoS_2$ 及び $Na_x ZrSe_2$ の電気抵抗の温度変化と超伝導について報告する。 MoS_2 は温度を下げていくと電気抵抗が増加し、絶縁体である事が知られている。しかし、それにアルカリ金属をインターカレートすると電気伝導度は数桁よくなり、インターカレート前とは逆に温度を下げるに従って抵抗は減少し、ついには超伝導となる。 MoS_2 の層間化合物は臨界磁場が大きい事、又、 MoS_2 はエキサイトンスペクトル等の興味からこの系の物質は 1970 年代に Samano により研究されている。 MoS_2 は構造的には trigonal prism 型で、エネルギーバンドで考えると分裂した t_{2g} の d_{xy} まで電子が満たっており、インターカレートすると電荷移動によりさらに上の d_{xy} etc. まで電子が満たされると考えられている。一方、 $ZrSe_2$ の方は構造的には octahedral 型でインターカレーションにより t_{2g} バンドの一部に電子が満たまると思われる。図 1 にその模式図を示す。

<実験> MoS_2 の試料は福島県川俣町でとれた天然のものを 600°C で真空アニールして用いた。 ZrSe_2 の結晶はヨウ素を用いた chemical transport 法により合成したものである。従来、アルカリ金属のインターカレーションは液体アンモニア法で行われていたが、今回は有機溶媒の Hexamethyl phosphor triamide (HMPA) に Na を溶解してインターカレーション反応を進めた。反応時間は Na_xMoS_2 が 1 hr、 Na_xZrSe_2 の方が 1 週間が最適で、

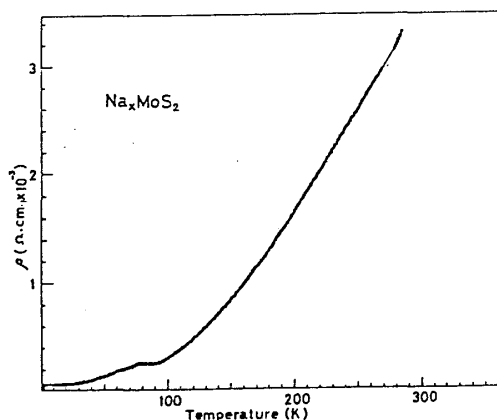
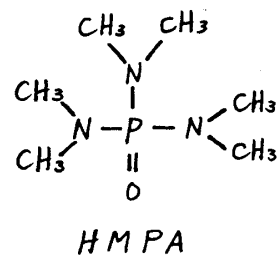


図3 電気抵抗の温度依存性

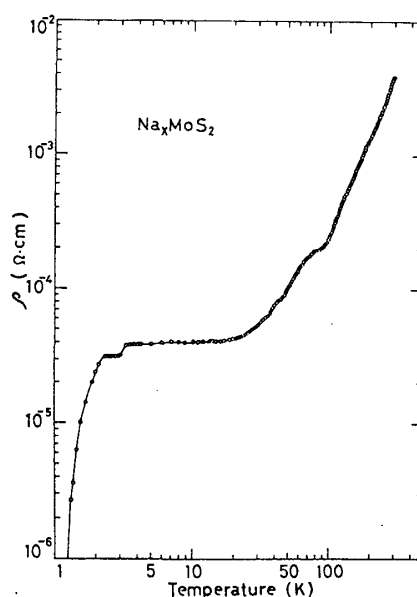


図2 電気抵抗の温度依存性

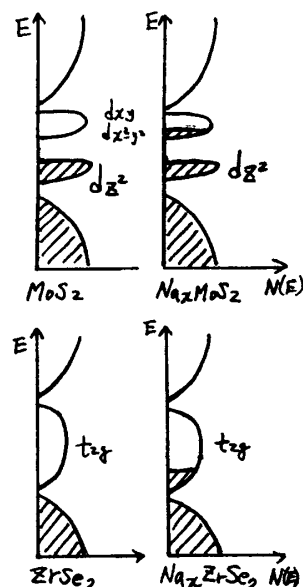


図1 MX_2 の状態密度

結晶の色はそれぞれ銀色→濃紺、真鍮の金色→エメラルドグリーンに変わった。電気抵抗は直流4端子法により測定した。

〈結果〉 図2に Na_xMoS_2 の電気抵抗の温度変化を詳しく測定した結果を示す。温度の下降に伴い電気抵抗はほぼ単調に減少し、その残留抵抗比は約100である。又、80 K付近でプラトーが見られるが、これはNaのstacking等の何らかの構造変化による可能性があると考えられる。この試料では、1.23 Kで超伝導に転移した。文献値の $T_c = 3.6$ Kとかなり異なるのは、製法の違いからくるインターカレーションの様子が異なるためではないかと考えられる。超伝導へ転移する際の温度幅が比較的広いことや、インターカレートさせる反応時間が長いとHMPAまで層間に入ってしまいう（c軸方向に膨らむ）らしいことからそう考えられる。

Na_xZrSe_2 の電気抵抗の温度変化を図4に示す。実線はGrüneisenの式にあてはめて実験値をプロットしたもので、約30 K以上で温度に関して直線的であり金属の電気抵抗を示している。対応するDebye温度は2個のサンプルについてそれぞれ110°と150° Kである。残留抵抗比は約10である。

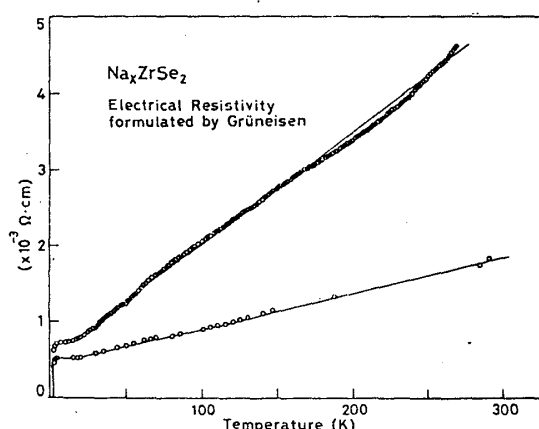


図4 電気抵抗の温度依存性

超伝導は Na_xZrSe_2 について初めて、2.13 Kで見出された。層面に対して磁場が平行な時を H_{c1} として、そのなす角度 θ を0から90°まで変化させたときの電気抵抗の磁場依存性を第6図に示す。図の超伝導から常伝導への遷移の立ち上がりの磁場を臨界磁場 H_{c2} として、その角度変化をプロットすると図7のようになる。異方的な3次元性を考慮したeffective mass modelよりは少しずれており、これが角度のずれ等の条件の誤差によるものかさらに詳細な実験的検討をしている。

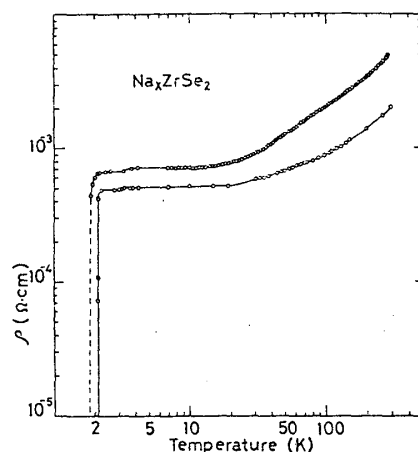


図5 電気抵抗の温度依存性

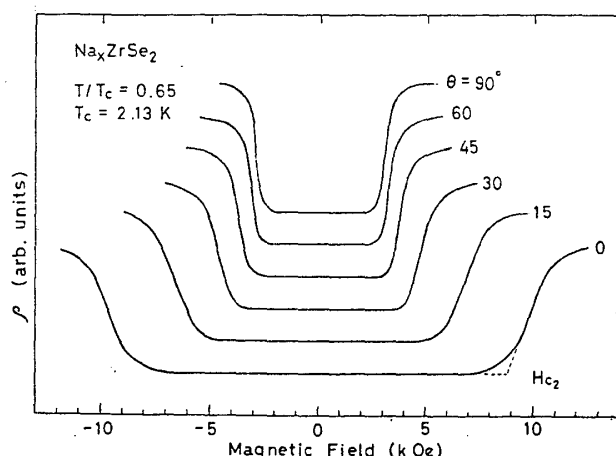
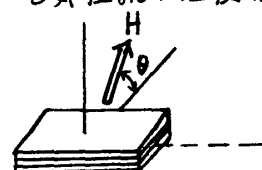


図6 電気抵抗の磁場依存性



臨界磁場の温度変化より $(\partial H_{c1}/\partial T)_{T_c}$ 及び $(\partial H_{c2}/\partial T)_{T_c}$ を求め、それよりコヒーレントレングスを求めると $\xi_{||}(0) = 219 \text{ \AA}$, $\xi_{\perp}(0) = 67 \text{ \AA}$ となる。 $\xi_{\perp}(0) = 67 \text{ \AA}$ は ZrSe_2 の層間距離 $6.16 \text{ \AA}$ に比較して 10 倍程度大きく、3次元性質を示唆している。又、 γ の値は 1610 で 1 よりはるかに大きく、2次元系というよりは異方性のある3次元系であると考えられる。 Li_xZrSe_2 に比べると Na_xZrSe_2 の方が T_c が幾分高く臨界磁場も大きい。表 1 から分るように超伝導に関する諸量はだいたい同じである。

最後に、精製 HMPA を提供して下さり、インターカレーションについてご教示された青山学院大学の神崎愷博士に感謝します。

<文献>

1. R.B. Somoano, V. Hadeh & A. Rembaum
J. Chem. Phys. (1993) 58 (2), 697.
2. Y. Onuki, R. Inada, S. Tanuma, S. Yamanaka & H. Kamimura
J. Phys. Soc. Jpn. (submitted)
3. Y. Kanyaki, M. Konuma, E. Yamada & O. Matsumoto
J. Phys. Chem. Solids (1977) 40, 911.
4. Von H. Normant
Angewandte Chemie (1967) 79, 1029

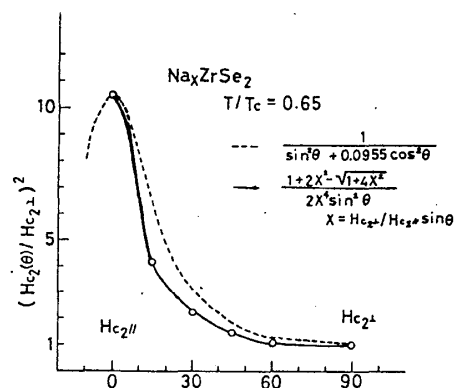


図 7 臨界磁場の角度依存性

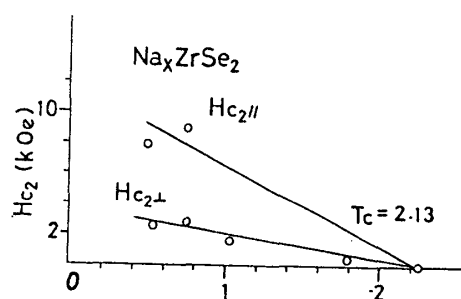


図 8 臨界磁場の温度依存性

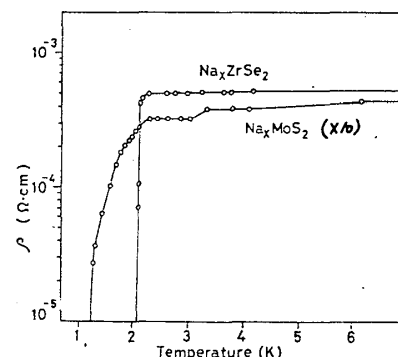


図 9 Na_xMX_2 の超伝導

表 1

	T_c	ΔT	ε^2	$m_{\perp}/m_{ }$	$\xi_{ }/\xi_{\perp}$	$(\partial H_{c1}/\partial T)_{T_c}$	$(\partial H_{c2}/\partial T)_{T_c}$	$\xi_{ }(0)$	$\xi_{\perp}(0)$	γ
	(K)	(K)				(Oe/K)	(Oe/K)	(\AA)	(\AA)	
Na_xZrSe_2	2.13	0.05	0.0955	10.48	3.24	-11200	-2990	219	67	1610
Li_xZrSe_2	1.70	0.2	0.104	9.62	3.10	-2540	-759	506	151	2630