

擬1次元化合物KFeS₂における電気伝導異常

西岡, 志道
九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学専攻

野崎, 健一
九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学専攻 : 修士課程

栗焼, 久夫
九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学専攻

平川, 一美
東和大学工学部電気工学科

<https://doi.org/10.15017/1474947>

出版情報 : 九州大学大学院システム情報科学紀要. 1, pp.69-77, 1996-09-27. 九州大学大学院システム情報科学研究院
バージョン :
権利関係 :

擬1次元化合物 $KFeS_2$ における電気伝導異常

西岡志道*・野崎健一**・栗焼久夫*・平川一美***

Electrical Resistivity Anomaly in Quasi-One-Dimensional Compound $KFeS_2$

Shido NISHIOKA, Kenichi NOZAKI, Hisao KURIYAKI and Kazuyoshi HIRAKAWA

(Received June 24, 1996)

Abstract: The origin of an anomalous behavior of DC resistivity in a quasi-one-dimensional compound $KFeS_2$ was studied using transmission-electron-microscopy (TEM) and differential scanning calorimetry (DSC). The resistivity of the as-grown crystal exhibits sharp decrease around room temperature with a thermal hysteresis. However, this sharp decrease in the resistivity disappears after annealing the specimen at 300 °C for two days. A endothermic peak in DSC is found in the range of 230K-280K, which corresponds to that of the decrease in the resistivity. TEM images of as-grown specimens show larger numbers of dislocations and higher density of plain defects comparing with annealed specimens. The FeS_2 chain is supposed to be interrupted and to form "FeS₂ segment". A model based on some kind of defects relaxes to thermal equilibrium state is proposed.

Keywords: Low-dimensional compound, Quasi-one-dimensional structure, Electrical property, Resistivity anomaly, Thermal hysteresis, Defects

1. はじめに

低次元物質では、その電子構造の低次元性を反映して磁氣的性質、電氣的性質に、しばしばスピン密度波、電荷密度波転移など低次元特有の興味ある現象が出現する¹⁾。また、方向によって原子間結合力が大きく異なることから、低次元母結晶に対し、異種原子・分子を可逆的に吸収、放出するインターカレーション反応²⁾が可能になることも多い。この反応は、室温で、かつ母結晶の基本構造を保持したまま起こることが大きな特徴であり、母結晶の物性を広い範囲で制御する手段を提供する。この低次元物質特有の現象を利用して、超伝導体の合成³⁾、低温動作型の酸素センサ⁴⁾、光誘起インターカレーションの概念によるエネルギー貯蔵型太陽電池⁵⁾など、さまざまな応用が試みられている。またこの現象を物質の複合化とみると、これは原子・分子レベルでの複合化であり、高密度集積材料の基本物質設計手段としても期待できる。最近、有機の系を中心にこのような"分子複合デバイス"の概念が浸透しつつあり、開発に向けての研究が活発になりつつある。無機化合物においても、最近層状物質を原子レベルで積層した、複合層状硫化物の合成が可能であることがここ数年にわたって報告されてきており、注目を集めつつある。このように低次元物質は、複合材料設計において、広い組み合わせの自由度をもつ点で非常

に興味深い。

しかしながら、低次元化合物の基礎物性は、最近酸化物において注目されつつあるが、硫化物においては、まだ各物質の研究例は少ない。しかし、イオウは酸素に比べて電気陰性度が小さいことから、共有性の高い結合を作りやすく、結合には異方性が現れやすい。この性質は、硫化物が多彩な低次元構造を含むことにつながる。したがって早急にこれらの物性評価が望まれる。

$KFeS_2$ の結晶構造は、中心にFeを含むSの四面体が辺を共有してc軸方向に鎖状に連なり、この一次元鎖の間にKが位置した構造をとる。低次元化合物としては比較的単純な $K+FeS_2$ の組み合わせ構造であるといえる。遷移金属のFeはc軸方向に一直線状、等間隔に並んでいる。Goodenough⁶⁾は、Fe硫化物において、d電子が非局在状態となるための臨界Fe間距離を0.30nmと与えており、これと比べて $KFeS_2$ のc軸方向の最近接Fe-Fe間距離0.270nmは十分に小さい。さらに、SilvestreとHoffmann⁷⁾は、 $KFeS_2$ の FeS_2 一次元鎖について、拡張ヒュッケル法によるバンド計算を行って、金属的バンドもしくは、周期的格子歪みを伴ったナローギャップの半導体的バンドを予想している。一方、*ab*面内の最近接Fe-Fe間距離は0.670nmと大きく、先のGoodenoughの基準を満たさない。このことは、この物質の電気伝導が、 FeS_2 鎖内、鎖間方向で本質的に異なるメカニズムをもつ可能性があることを示している。このように、 $KFeS_2$ は FeS_2 一次元鎖を基本とした一次元金属的伝導を示すことが十分に期待される。

しかし、これまでこの物質の電氣的測定の報告はこ

平成8年6月24日受付

* 電子デバイス工学専攻

** 電子デバイス工学専攻修士課程

*** 東和大学工学部電気工学科

れまでなかった。そこで我々はこの物質をさまざまな方法で作製し、抵抗率の測定を行ってきた。その結果、 c 軸方向の抵抗率 ρ はいずれも室温付近で $10^3 \Omega \text{cm}$ 以上と高く、250K以下では温度低下とともに上昇する非金属的な振る舞いを示す⁸⁾ことがわかった。しかし KFeS_2 の帯磁率は温度にほとんど依存しないPauli常磁性的な振る舞いを示す⁹⁾。抵抗率の温度依存性も、低温まで測定できる試料については、 $\ln \rho \sim (T_0/T)^{1/2}$ の温度依存が観測され^{8),10)}、半導体や絶縁体のそれとは本質的に異なる。以上のことから、結晶内の FeS_2 伝導パス自体は、金属的なバンド状態にあって固有の伝導性は高いが、伝導パス中に伝導性の低い部分が存在し、全体の抵抗率を支配していると考えられる。その結果、抵抗率の温度依存性は、低温域で非金属的な振る舞いを示すと結論づけられる¹⁰⁾。

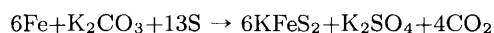
注目すべきことは、ほとんどの試料が280K付近に極小値を持つという、抵抗率異常を示すことである。この抵抗率異常は全ての試料に観測されるわけではなく、試料依存性が大きい。高温から急冷した試料では特に顕著であり、抵抗率の極大値と極小値の比は 10^4 にも及ぶ⁸⁾。これは半導性 BaTiO_3 において観測される、キュリー点直上での抵抗率の異常増加の値にも匹敵する大きさである。しかし、帯磁率には、対応する温度に何の異常も観測されず⁹⁾、この現象が電子構造の変化に起因するものとは考えにくい。

一方、これらの結晶は非常に弱い力で変形する。またアルコール中に浸した試料を市販の48kHz級の超音波洗浄器に入れると簡単に微結晶に粉砕されるなど、力学的に極めて脆弱である。したがって、結晶内の伝導パスの状態が、外的な要因に非常に敏感であることが考えられる。そこで、抵抗率の異常は結晶内の伝導パスの連続性が温度によって変化することが原因ではないかと予想した。したがって、結晶内に含まれる欠陥や構造変調を調べ、温度変化に伴う変化を検討することで、伝導パスの状態と抵抗率異常との関係を明らかにすることが必要である。

そこで本研究では、透過電子顕微鏡(TEM)観察、示差走査熱量(DSC)測定と抵抗率(ρ)測定をあわせて行い、それらを参考にして抵抗率異常のモデルをたてることを目的とした。

2. 試料作製・実験

KFeS_2 の合成法についてはDeutschらの記述¹¹⁾があり、基本的にはそれに従った。Fe粉(99.99%) 1.1g, K_2CO_3 粉末 5.4g (99.5%), S粉末6.2g (99.999%)を次の反応式にしたがって反応させた。



ここで、反応式に比較してイオウが大過剰に仕込まれているが、これは反応過程において蒸気圧の高いイオウ

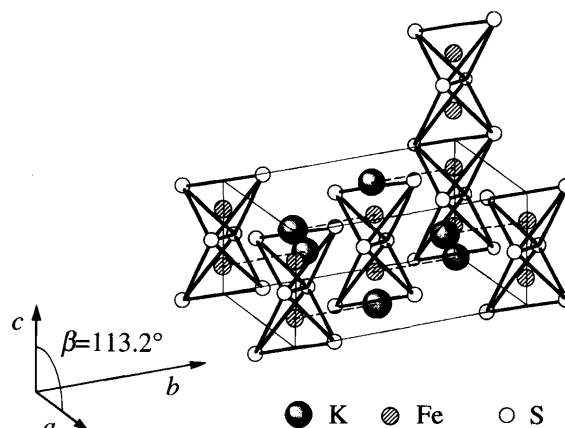


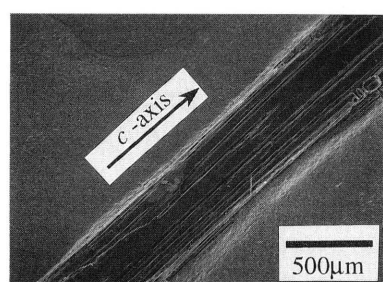
Fig.1 Crystal structure of KFeS_2 ¹²⁾.

の損失が見込まれているためである。

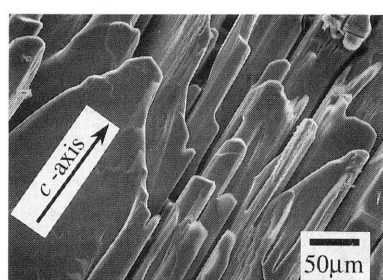
これらの原料混合物を、不透明石英管(15mm ϕ ×250mm)内に入れ、アルゴンガス1気圧下で反応させる。まず400°Cに昇温して1時間程度保持した後、さらに900°Cで2時間反応させ、50°C/hで750°Cまで温度を下げ、さらに100°C/hで室温まで冷却する。反応物には副産物として K_2SO_4 が含まれる。これは水溶性の不純物であるので、純水で洗浄し除去する。さらにエタノールで水を溶出、除去した。最後に洗浄後の結晶をジエチルエーテルを用いて乾燥させた。

試料は、黒色の金属光沢をもち、最大10mm×2mm×0.5mm程度の平板状、あるいはこれが劈開して生じた棒状の結晶として得られる(これを以下、as-grown試料と呼ぶ)。これらの結晶は外観上、 KFeS_2 の結晶構造(Fig.1)を反映して、微細針状結晶が一方向にそろった形で成長しているように見える。またas-grown試料に対し、 10^{-4}Pa の真空下で300°C、2日間アニールを行った試料(アニール試料)も作製し、as-grown試料との比較を行った。

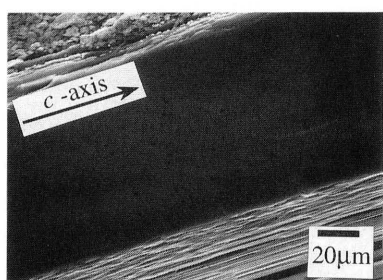
試料の走査電子顕微鏡(SEM)写真をFig.2に示す。電氣的測定に用いるmmサイズの試料は $\sim 100\mu\text{m}$ の結晶が c 軸に相当する長軸の方向に配向した結晶束である。また、結晶の破断面に見られるように(Fig.2(b))、さらに小さな針状結晶に劈開しやすい。したがって抵抗率測定に当たっては試料の取り扱いや、温度上昇、下降によって電極リード線から試料に加わる程度の応力にも注意を払う必要がある。そこで、9mm×6mmの雲母板の上に金線(50 $\mu\text{m}\phi$)を緩やかに張り、その上に針状の試料を導電ペーストを用いて保持する方法を用いた。導電ペーストには、金ペースト(徳力化学、金塗料8560)、および銀ペーストの接着剤(藤倉化成、ドータイト)を用いたが両者で結果に差異はなかった。実測される抵抗が $10^4 \Omega$ 以上と大きいことと、使える試料のサイズが限られているこ



(a)



(b)



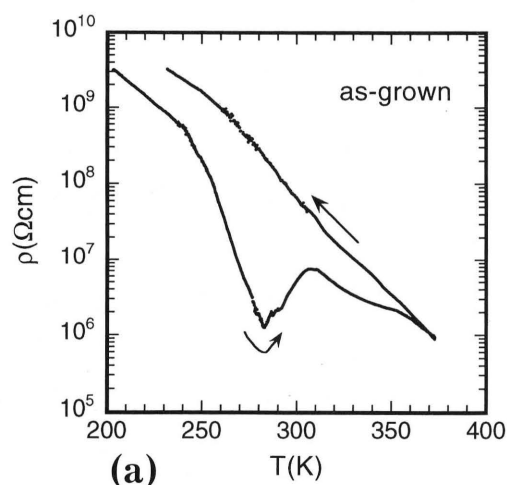
(c)

Fig.2 SEM images of as-grown samples.

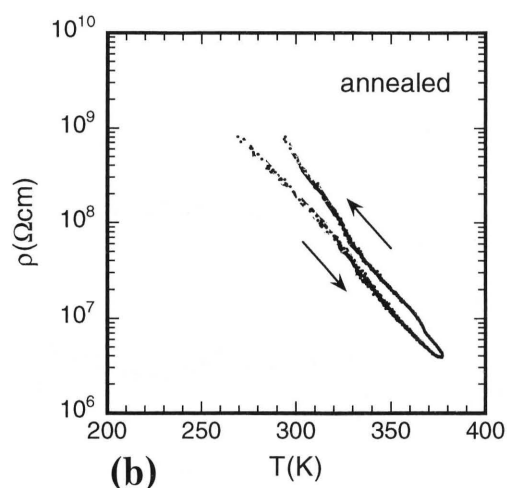
- (a) A typical sample consists of needlelike crystals.
 (b) A ruptured region in a sample.
 (c) Close image of a cleaved plane

とから、2端子法（電極間距離: 0.5mm）を用いて c 軸に平行方向の直流抵抗率を測定した。測定時の昇温、降温速度はそれぞれ 1K/min, 2K/min である。

SEM観察用の試料は、1%硝酸水により5分間表面をエッチングした。またTEM観察用の試料は、粘着テープを用いて結晶を劈開させ、生じた小片をアルコール中に分離し、マイクログリッド(3mmφ)ですくったものを使用した。



(a)



(b)

Fig.3 Temperature dependence of the resistivity. (a) As-grown sample. (b) Annealed sample.

3. 実験結果および議論

3.1 抵抗率の温度依存性

得られた試料の粉末X線回折測定を行い、単相の KFeS_2 であることを確認した。Fig.3(a)に今回作製した as-grown試料の抵抗率の温度依存性を示す。200Kから温度を上げていくと、240Kまでは抵抗率は半導体的に減少していくが、240K付近から急激に減少し始め、約280Kで極小値 $\sim 10^6 \Omega\text{cm}$ を示す。その後増大しはじめ、約310Kで極大値をとった後、再び温度上昇とともに減少する半導体的温度依存性を示す。370Kまで温度上昇の後、冷却すると、温度上昇時とは異なり抵抗率は単調に増大する。この抵抗率の温度依存性にみられる、ヒステリシスをもった異常な振る舞いは、複数回サイクルの温度の上昇・下降に対して再現性がある。

一方アニール試料においては(Fig.3(b))、基本的に半導体的な温度依存性を示すという点では同じであるが、

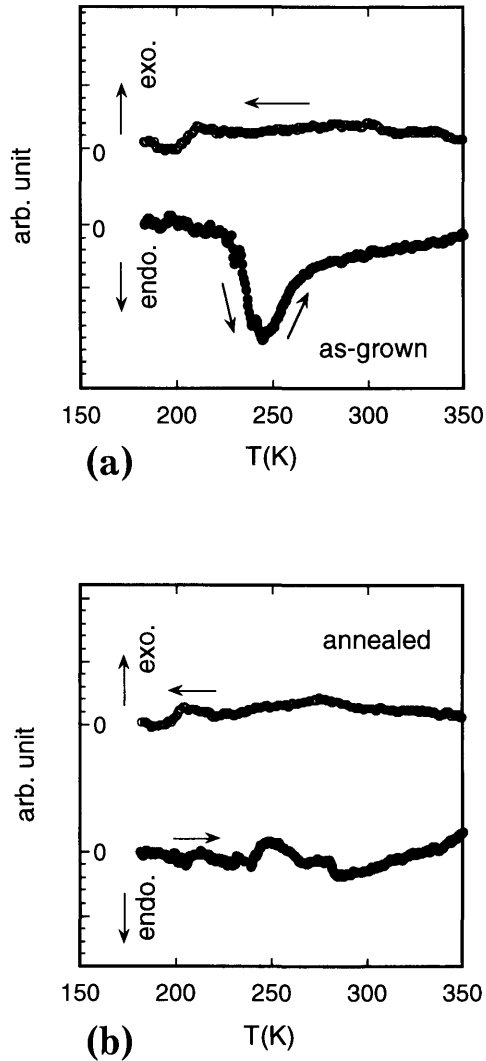


Fig.4 DSC signal in a thermal cycle. (a) As-grown sample. (b) Annealed sample.

抵抗率が極小を示すという異常が消失している。ヒステリシスも本質的に見られない。温度上昇時と下降時の曲線が一致していないのは、測定時の熱サイクルによって試料の内部応力の状態などが若干変化をしたためと思われる。

3.2 示差走査熱量測定

示差走査熱量計(DSC)によって抵抗率測定に用いた同一バッチの試料を測定した。昇温・降温速度はいずれも5K/minである。標準試料にはインジウムを用いた。as-grown試料における、DSC測定結果をFig.4(a)に示す。昇温過程において、ちょうど ρ の減少が急激になり始める230K付近で吸熱が観測されはじめ、240Kでブロードなピークを示す。さらに、前述の ρ が極小を示す280Kで吸熱が終了している。ところが降温過程では、 ρ が降温

過程で異常がみられなかったように、DSCにおいても発熱や吸熱を示すピークは見られなかった。このように、DSCが示す試料の熱的な変化が、 ρ 異常の有無、温度範囲、ヒステリシスに対し、密接な対応関係にあることがわかった。

DSCの結果において、 ρ の異常に直接対応しているようにみえるのは吸熱反応である。吸熱の原因として正のエントロピー変化をもたらす反応、融解、ガラス-過冷却液体への緩和が考えられる。KFeS₂の場合、FeS₂鎖間に位置するKは、共有結合性が弱く、結晶内での位置の自由度が高い。この性質は、KFeS₂結晶がもつ顕著な劈開性にも示されている。したがって、結晶の状態によっては、FeS₂鎖間に位置するK部分構造が局所的に”融解”する可能性があると思われる。固体の部分構造が低温で”融解”する例としては、層状物質であるグラファイトにCsをインターカレーションさせた化合物C₂₄Cs^{16),17)}における層間中でのCsが、230K付近で融解することが報告されている。この物質の場合、Csはグラファイトのファンデルワールスギャップに位置し、グラファイト層との相互作用が通常の化合物に比べ弱いことが、この現象をもたらしていると考えられる。したがって、同じ低次元物質であるKFeS₂においても、FeS₂鎖間にあるKの融解が吸熱反応を引き起こしていると考えられるかもしれない。

3.3 透過電子顕微鏡観による観察

Fig.2(c)に示したSEM像から、 μm オーダーの表面観察では粒界などの構造の存在が見られないことがわかる。そこで結晶内部構造を調べるためTEM実像および回折像の観察を行った。Fig.5, Fig.6にその結果を示す。as-grown試料の実像観察Fig.5(a),(b)では、等傾角干渉縞が著しい。このコントラストは結晶が褶曲していることを示す。また、*c*軸方向に平行にのびる筋は面欠陥の存在を示している。1 μm の制限視野回折像に、Fig.5(c)に示すようなストリークがしばしば観測されることから、面欠陥が高い密度で分布することがわかる。多数の回折像を解析した結果、*c*軸垂直方向(*a*^{*}, *b*^{*}など)にストリークを示す場合が多いことがわかった。これは*c*軸垂直方向には結合は比較的弱く、特に100面、010面の面欠陥が生じることを意味している。また*c*^{*}方向にはストリークは見られないことから*c*軸方向には結合は比較的強く、少なくとも、 μm オーダーで原子配列の周期性は保たれていると考えられる。しかし、拡大像(Fig.5(b))から、試料を横断する転位が、1 μm 以下の間隔で含まれていることがわかる。つまり、*c*軸方向に平行な面欠陥とこれらの転位によって、FeS₂鎖は、”セグメント”状態に分断されていると考えられる。したがって、これら”FeS₂セグメント”の配列状態が、試料の電気伝導性に対し決定的な影響を与えている可能性が高い。

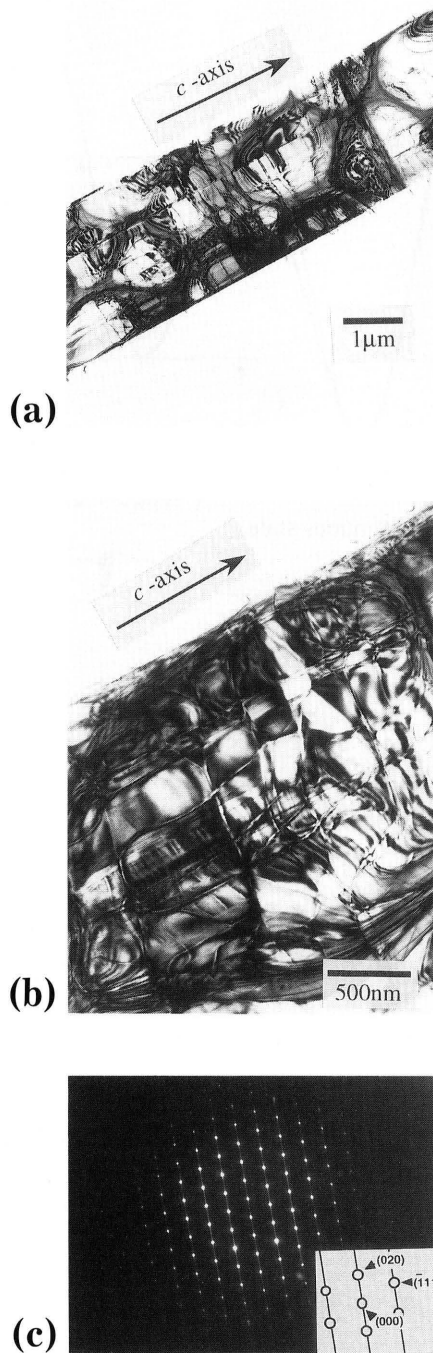


Fig.5 TEM images of as-grown sample. (a) Low magnification image. Bend contours are remarkable. (b) High magnification image of (a). Dislocations running are seen. (c) A selected area diffraction pattern. Streaks are running along b^* direction.

次にアニール試料の実像を **Fig.6(a)** に、回折像を **Fig.6(b)** に示す。アニール試料においては、as-grown 試料に顕著に現れる等傾角干渉縞があまり見られない。さらに回折像においては、**Fig.6(b)** に示すように、衛星反射が 010, 100 の位置にしばしば観測される。つまりこれらの方向には、格子定数の2倍の周期が現れている。この

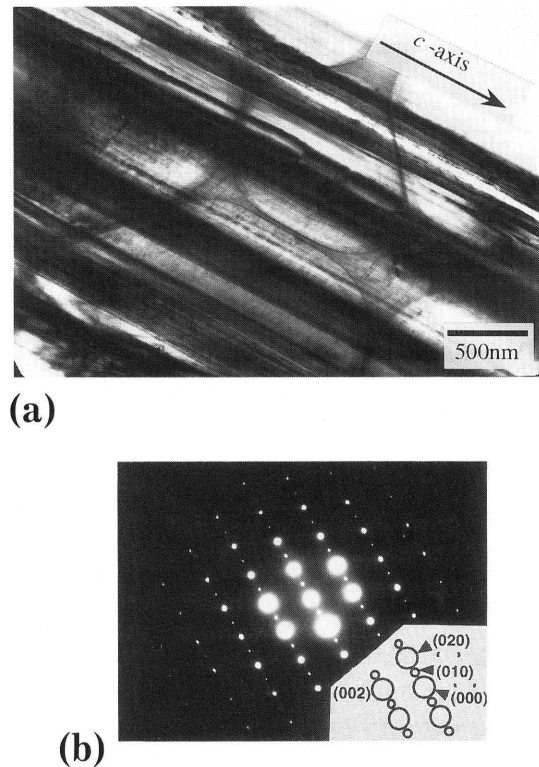


Fig.6 TEM images of annealed sample. (a) A image of texture. No bend contours are seen. (b) A selected area diffraction pattern. Satellite spots are observed in the direction of 010.

試料の回折像 (**Fig.5(c)**, **Fig.6(b)**) が見られる部分においてはある程度の長さをもつ FeS_2 鎖が存在していて、それらの間の相互配列の自由度が大きく、秩序あるいは無秩序といった状態変化が生じていると考えられる。そこで 130K-320K まで温度を変化させ回折パターンの変化を観察した。その結果、少なくとも、室温付近での温度サイクルによって、新たな周期をもつ構造や析出相などは現れないことがわかった。

3.4 抵抗率異常のモデル

以上の実験結果から、上に述べた抵抗率の異常の原因を考察する。

as-grown 試料における TEM 観察結果からは、試料は、 c 軸垂直方向成分をもつ面欠陥が高密度に分布していることを示している。一方、試料の軸に垂直方向に走る転位によって、 FeS_2 鎖は分断されていると思われる。このことから、試料内の FeS_2 鎖の多くは、上記の結晶が含む欠陥によってセグメント状に分断されているといえる。このとき試料の抵抗は、この FeS_2 セグメントの間のキャリア輸送に支配されていると考えられる。しかし、点欠陥や転位といった、微視的な欠陥によってパスが分断された場合、格子の不整部分は高々数原子程度と考えられるので、 c 軸方向に隣接するセグメント間には一定の

相互作用が存在し、弱い結合状態にあると考えられる。この場合、セグメント端から伸びる波動関数が重なりあうことによりキャリアがセグメント間をトランスファーする確率が生じる。この確率が大きくなると、電氣的に連続した伝導パスが構成される可能性がある。このセグメント間の”準連続状態”が、エネルギー最小の状態を与えると考えられる(Fig.7)。つまり、基底状態とみなせる。しかしセグメント同士の”弱い結合”の結合エネルギーは小さく、容易にセグメント間のパスが切断された”欠陥状態”に陥る。この状態は、おそらく自由度の比較的高いc軸垂直方向の、両者の配列の乱れであると思われる。同時にキャリア輸送の確率も低下する。このとき、二つの隣接するセグメントは、図に示すポテンシャル状態をとると考えられる。すなわち、この”欠陥状態”は、生成エネルギー U_B で熱力学的欠陥が発生した状態であるとみなすことができる。この種の欠陥の特徴は、系の温度に依存する平衡濃度をもつことである。したがってこれを含むFeS₂鎖の電気抵抗も極めて大きな温度依存性をもつことが当然予想される。しかも、この種の欠陥の熱平衡化過程は、欠陥生成・消滅の活性化エネルギー E_B で支配される緩和時間をもつので、現実的な速さの温度変化に対して、熱ヒステリシス現象を示す可能性がある。このように熱力学的欠陥の影響を大きく受ける、電極間を結ぶ伝導パスをaffected pathと呼ぶことにする。

全体としての試料内伝導の等価回路はFig.8(a)に示されているように考えられる。 R_p は、電極間を結ぶ欠陥の影響を受けていない完全なパス(perfect path)による抵抗、 R_r は、クラックなどにより破断したパス(ruptured path)の抵抗を示す。 R_a は、微視的欠陥を含み、その熱平衡濃度の影響を大きく受けるパス(affected path)の抵抗である。ここで、perfect pathは、試料内の存在比率が極端に小さく、伝導に対する寄与は無視できる($R_p \rightarrow \infty$)ものとする。またruptured pathの伝導の寄与も十分小さい($R_r \rightarrow \infty$)とする。TEM観察の結果より、この仮定は妥当であると考えられ、結局 R_a のみを考慮すればよいことになる。すなわち、

$$\frac{1}{R_{total}} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_r} \approx \frac{1}{R_a}$$

そこで、 R_a について考察する。affected pathに含まれる”弱い結合”部位は、平衡欠陥濃度に応じた確率で欠陥を発生し、準連続状態”および”切断状態”のどちらかをとる。”切断状態”は”準連続状態”に比べ、その位置でのキャリア輸送の確率ははるかに小さくなるため、パス全体のコンダクタンスが著しく小さくなると考えられる。そこで、簡単のためパス中一箇所でも”切断状態”をとる部位が含まればそのパス全体として”切断状態”である

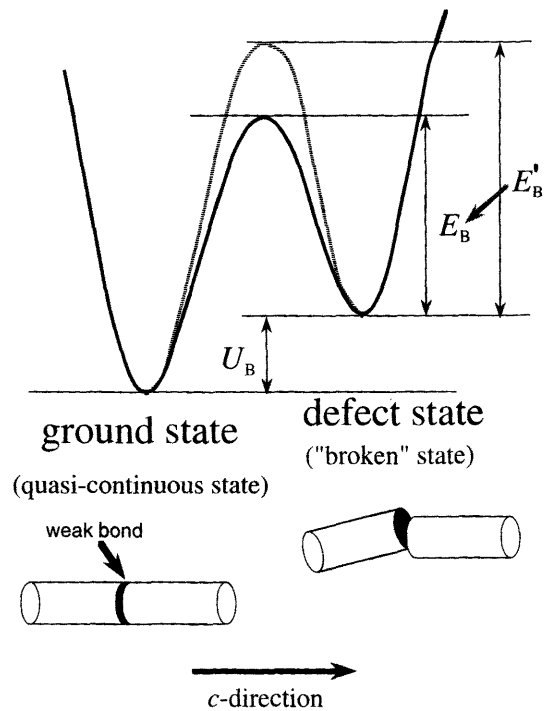


Fig.7 Configurational coordinate diagram of the "weak bond" state.

とみなし、一つも”切断状態”を含まないときのみパス全体が”準連続”であると考え、その抵抗をそれぞれ R_b 、 R_c とする。等価回路をFig.8(b)に示す。すなわち、

$$\frac{1}{R_{total}(T)} \approx \frac{1}{R_a(T)} = \frac{1}{R_c(T)} + \frac{1}{R_b(T)} \quad (1)$$

となる。

一般在Fig.7で示されるようなエネルギー状態にある欠陥状態に対しては、熱平衡での欠陥発生数 N_d は、 N_a を欠陥が発生する可能性のあるサイト数とすれば、

$$N_d = N_a \exp(-U_B/kT) \quad (2)$$

と書けることが知られている¹⁸⁾。ここで k はBoltzmann定数である。熱平衡欠陥濃度

$$D = N_d/N_a \quad (3)$$

は、ある一つの”弱い結合”箇所が切断される確率とみなされる。そこで、電極間を結ぶ次元伝導パス1本当たり n_{wb} 個”弱い結合”が含まれるとすると、そのいずれの部位でも切断されていない確率 X は、

$$X = (1 - D)^{n_{wb}} \quad (4)$$

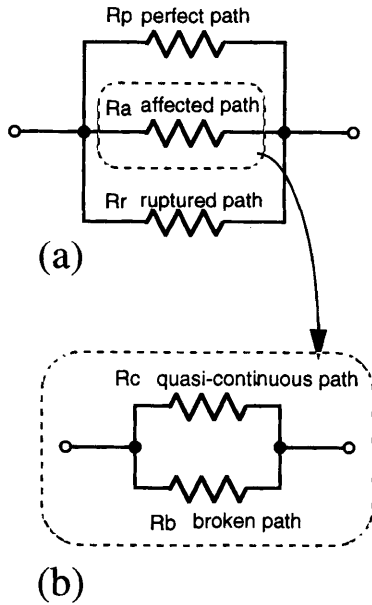


Fig.8 The equivalent circuit of the total resistance

となる。これは、1本のパスが準連続状態にある確率であり、affected path中に占める、準連続状態であるパスの比率とみなせる。

次に、準連続状態および切断状態のパスが示す抵抗率（それぞれ ρ_c 、 ρ_b ）の温度依存性を考察する。準連続状態のパスにおいて、弱い結合部位での伝導はセグメント間のエネルギー障壁をキャリアがトンネリングする機構によると考えられる。一方FeS₂鎖自体の ρ の温度依存性は、 $\ln\rho \sim (T_0/T)^{1/2}$ ¹⁰⁾と考えられる。したがって低温側では、本質的に温度依存しないトンネリング機構による抵抗率より大きく、パス全体の抵抗率を支配していると思われる。切断状態においては、抵抗率を支配すると思われるプロセスは切断箇所でのキャリアのhoppingであり、その温度依存性は熱活性化型であると考えられる。すなわち、

$$\rho_c(T) = \rho_{c0} \exp \left\{ (T_{c0} / T)^{1/2} \right\} \quad (5)$$

$$\rho_b(T) = \rho_{b0} \exp \{ \Delta E_b / kT \} \quad (6)$$

ただし、 T_{c0} は特性温度、 ΔE_b は切断箇所におけるキャリアのhoppingに要する活性化エネルギー、 ρ_{c0} 、 ρ_{b0} はある定数である。

そこで全体の抵抗率 ρ_{total} は、(1)式、(4)式を参考にし、次のように書くことができる。

$$\frac{1}{\rho_{total}(T)} = A \cdot \left(\frac{X(T)}{\rho_c(T)} + \frac{1 - X(T)}{\rho_b(T)} \right) \quad (7)$$

ただし、 A は、試料の断面積の中で、affected pathが占有する比率を示す。以上、系が熱平衡状態にある時を考えてきたが、欠陥濃度の平衡化には次式で表される緩

和時間を要する。

$$\tau(T) = \frac{1}{\nu} \exp (E_B/kT) \quad (8)$$

ここで、 ν は特徴的なフォノン周波数、 E_B は欠陥生成・消滅に要する活性化エネルギーである(Fig.7)。温度を変化させたとき、欠陥濃度は次の簡単な式¹⁹⁾、

$$\frac{dD(T)}{dt} = \frac{D(T) - D_{eq}(T)}{\tau(T)} \quad (9)$$

にしたがって緩和するものとする。ただし、 $D_{eq}(T)$ は、式(2)、(3)によって求められる、 T における熱平衡欠陥濃度である。

そこで、降温速度2K/min、昇温速度1K/min、 $U_B=0.07$ eV、 $E_B=0.71$ eV、 $\nu=10^{10}$ Hzとして(9)式の数値積分を行った。その結果をFig.9に示す。温度降下時に、それまで熱平衡にあった欠陥は、温度降下速度に追従できず、ある欠陥濃度で凍結される。したがって、低温ではその温度における系の平衡欠陥濃度より高い濃度の欠陥が含まれていることになる。これは準安定状態であって、再び温度を上昇させると250K付近からその温度の平衡濃度に緩和し、欠陥濃度は減少する。最終的に約290Kで平衡濃度に達した後は平衡曲線に沿って上昇する。このように通常の ρ の測定時の加熱・冷却速度程度で、室温付近にヒステリシスを描くことがわかる。

さらに、この結果と式(1)-(6)を用い、 ρ_{total} を計算した結果をFig.10に示す。ただし、パラメータは、 $\rho_{c0}=2.5 \times 10^{-13}$ Ω cm、 $\rho_{b0}=2.5 \times 10^1$ Ω cm、 $T_0=2 \times 10^5$ K、 $\Delta E_b=0.32$ eV、 $n_{wb}=300$ とした。実験で得られた ρ 異常の曲線が定性的に再現できることがわかる。

最後にDSC測定から得られた、吸熱反応と抵抗率異常の対応関係を考察する。Kは結晶内でFeS₂鎖間の c 軸垂直方向の相互作用に寄与しているものと思われる。したがって、FeS₂セグメントの配置の乱れが凍結した場合、低温ではK部分構造がセグメント配置をロッキングしていることが考えられる。この状態で温度が上昇し、まずKの位置の自由度が大きくなることによって、特に ab 面内でのセグメント配向の自由度が大きくなる。すなわち、温度上昇によりFig.7における欠陥生成・消滅の活性化エネルギーがそれまでの E'_B から低い値、 E_B に低下する。したがって、パスの欠陥状態の平衡状態への緩和時間が(7)式にしたがって低下する。この機構によって、K融解をきっかけとして、パス欠陥状態が熱平衡濃度へ緩和することが考えられる。

一方、アニール試料において、昇温時の吸熱反応および ρ 異常が観測されないことは次のように考えられる。TEM観察の実像に等傾角干渉縞が顕著でなくなっていることから、外的な応力などにより生じた結晶の褶曲は回

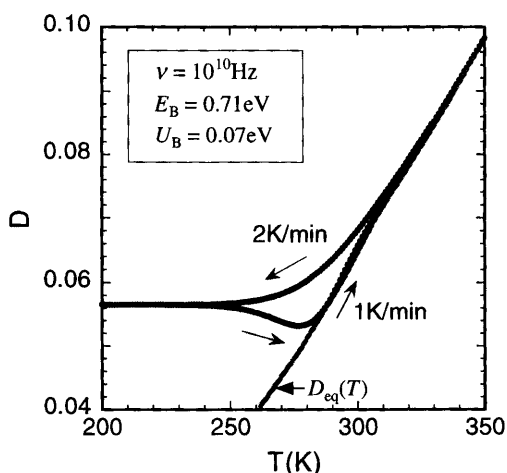


Fig. 9 Behavior of the defect density in thermal cycles. Data are calculated using Eq. (9) (parameters: $\nu = 10^{10}$ Hz, $E_B = 0.71$ eV and $U_B = 0.07$ eV), where the cooling and the heating rate is 2K/min and 1K/min, respectively.

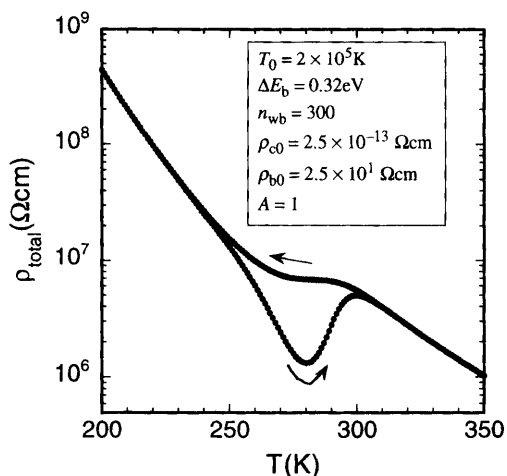


Fig. 10 Result of the simulation of ρ_{total} using the result of Fig. 9 and Eq. (4)-Eq. (7) (parameters: $T_0 = 2 \times 10^5$ K, $\Delta E_b = 0.32$ eV, $n_{wb} = 300$, $\rho_{c0} = 2.5 \times 10^{-13}$ Ω cm and $\rho_{b0} = 2.5 \times 10^1$ Ω cm.)

復していると考えられる。これは内部歪みの減少を意味するだろう。電子線回折像でc軸垂直方向に2倍周期が顕著になることは、K欠損など欠陥配置を含め、FeS₂鎖が再配列していることを示している。また、この状態でc軸垂直方向に長距離の相互作用が存在することを意味している。このとき、K及びFeS₂セグメントの配列はアニール前に比較するとエネルギー的に安定な状態にあり、室温付近の温度サイクルでは ρ 異常を引き起こすFeS₂セグメントの配列状態の緩和が観測されない可能性がある。

4. おわりに

今回、擬1次元化合物KFeS₂に観測された、室温付近の大きな電気伝導異常の原因を、TEMによる微細構造観察、およびDSC測定を通して調べ、結晶に生じる熱力学的欠陥のダイナミクスが支配的役割を果たしていることを指摘した。考察の対象となったのは、局所的構造で、その変化は、FeS₂鎖セグメントの間のわずかな配列の揺らぎであり、特に結合力が比較的弱いc軸垂直方向の揺らぎが支配的だと考えられた。さらに、抵抗率の異常に対し、鎖間に位置するKの振る舞いが大きく関与している可能性を指摘したが、その詳細は今後の課題である。

5. 謝 辞

SEM観察は九州大学中央分析センター工学分室の走査型電子顕微鏡ABT-32を使用した。また、DSCは同センター分室の示差走査熱量計SEIKO DSC220Cを利用した。TEM観察には九州大学超高压電顕室の200kV電顕、JEM-200CXを使用し、写真撮影は同電顕室、田中鉄士技官の技術的なご支援によるところが大きい。また、結果については同電顕室、友清芳二助教授から数々のたいへん貴重なご議論、ご助言をいただきました。ここに記して感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) J. Rouxel: "Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures" Reidel Publishing Co., Dordrecht, (1986)
- 2) M. S. Whittingham and A. J. Jacobson: "Intercalation Chemistry" Academic Press, New York, (1982)
- 3) R. B. Somoano, V. Hadek and A. Rembaum: J. Chem. Phys. **58** (1973) 697.
- 4) K. Kishiro, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L674.
- 5) H. Tributsch: "Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors" Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1992) 83.
- 6) J. B. Goodenough: Mat. Res. Bull. **13** (1978) 1305.
- 7) J. Silvestre and R. Hoffmann: Inorg. Chem. **24** (1985) 4108.
- 8) S. Nishioka, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Synthetic Metals **71** (1995) 1877.
- 9) S. Nishioka and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L1150.
- 10) S. Nishioka, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 648.
- 11) J. L. Deutsch and H. B. Jonassen: "Inorganic Synthesis", E. G. Rochow(McGraw Hill, New York, 1960) **6**, p. 170.
- 12) W. Bronger, A. Kyas and P. Muller: J. Solid State Chem. **70** (1987) 262.
- 13) S. Nishioka, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Technol. Rep. Kyushu Univ. **65** (1992) 601.
- 14) R. A. Street, J. Kakalios C. C. Tsai and T. M. Hayes:

- Phys. Rev. B **35** (1987) 1316.
- 15) S. Matsuo, H. Nasu, C. Akamatsu, R. Hayashi, T. Imura and Y. Osaka: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L132.
- 16) R. Clarke, J. N. Gray, H. Homma and M. J. Winkur: Phys. Rev. Letters **47** (1981) 1407.
- 17) Y. Yamada and I. Naiki: J. Phys. Soc. Jpn **51** (1982) 2174.
- 18) 例えば, 吾妻潔ほか: "金属工学講座基礎編1「金属物理学」", 朝倉書店, 東京 (1970) 262.
- 19) S. Matsuo, H. Nasu, C. Akamatsu, T. Imura and Y. Osaka: Mat. Res. Symp. Proc. **118** (1988) 297.
-