

擬1次元化合物 $KFe(S_{1-x}Se_x)_2$ におけるトンネル伝導

西岡, 志道
九州大学大学院システム情報科学研究科電子デバイス工学専攻

栗焼, 久夫
九州大学大学院システム情報科学研究科電子デバイス工学専攻

平川, 一美
東和大学工学部マルチメディア工学科

<https://doi.org/10.15017/1495231>

出版情報：九州大学大学院システム情報科学紀要. 2 (1), pp.151-155, 1997-03-26. 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 $\text{KFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ におけるトンネル伝導

西岡志道*・栗焼久夫*・平川一美**

Tunneling Conduction in Quasi-One-Dimensional Compound $\text{KFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

Shido NISHIOKA, Hisao KURIYAKI and Kazuyoshi HIRAKAWA

(Received December 24, 1996)

Abstract: The nonmetallic behavior in the resistivity of KFeS_2 is thought to be dominated by tunneling process between the metallic domains. Two theoretical models are examined: "activated tunneling" and "fluctuation induced tunneling" respectively developed by Abeles *et al.* and by Sheng. Both theories explain the temperature dependence of the resistivity in a wide temperature range. However, the dependence on the applied electric field is satisfactorily explained only by the latter model. Selenium substitution for sulfur sites brings effectively a reduction of height and width of the barrier potential at the domain boundary.

Keywords: Tunneling conduction, Low-dimensional material, Quasi-one-dimensional structure, Electrical property, Defects

1. はじめに

低次元物質は、擬1次元的物質や層状物質のように、結晶構造に特異な異方性がみられる物質である。基本構造には、本質的に弱い結合が含まれており、このために構成原子・分子の交換などに対しても基本的構造を保持することが多い。その例として、結晶内に異種原子・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がしばしば可能になることがあげられる¹⁾。この性質を利用し、低次元伝導物質の2次電池の電極材料としての応用が進みつつある。さらに、湿式太陽電池²⁾、酸素センサ³⁾としての応用も期待されている。

KFeS_2 は擬1次元的な結晶構造(単斜晶系, $a = 0.7084\text{nm}$, $b = 1.1303\text{nm}$, $c = 0.5394\text{nm}$, $\beta = 113.2^\circ$)⁴⁾を特徴とする三元硫化物である。Feを含んだSの四面体が一辺を共有しながらc軸方向に連なって FeS_2 1次元鎖を構成しており、Kは各1次元鎖間に位置する。 FeS_2 1次元無限鎖に対して行われたバンド計算の例⁵⁾では、 $\text{Fe}^{3+}:\text{3d}^5$ の場合に金属的なバンド状態が得られており、 KFeS_2 ($\text{Fe}^{3+}:\text{3d}^5$)が高い伝導性を示す期待がもたれる。

我々は、この物質について、電気的性質を中心に物性の評価を行ってきた⁶⁾⁻¹⁰⁾。その結果、帯磁率には温度依存性の弱いPauli常磁性的振る舞いが観測され⁹⁾、この物質が金属的バンド状態にあることを示している。しかし、c軸(1次元軸)方向の抵抗率 ρ は、温度減少とともに値が増大する、非金属的な振る舞いを示すことがわかっ

た。そこで透過電子顕微鏡(TEM)観察を行い、試料内の組織が不均一であるという観測結果を得た⁹⁾。したがって、この物質は、本質的に金属的性質をもつ微小な単結晶より構成されているが、結晶境界では格子の周期性が乱れており、マクロな電荷輸送がこの部分において制限されていると考えられる。我々は、絶縁層として振る舞うこの境界部分をキャリアがトンネリングするプロセスが、結晶全体の伝導を特徴づけているものと考えている⁹⁾。その結果として、抵抗率に非金属的な振る舞いが観測されると思われる。しかし、非金属的な $\rho(T)$ の起源となる、具体的な伝導メカニズムはこれまではっきりしなかった。

金属部分を有する、不均一な伝導物質がもつ伝導特性の理論的取り扱いについて、これまで二つのモデルが提案されている。Abelesら¹¹⁾は、絶縁物中に分散された微小サイズの金属粒子系におけるトンネル伝導を扱った。彼のモデルによれば、電気的に中性な金属微粒子に、単位電荷を導入するために要する帯電エネルギーが、電荷の微粒子間輸送に伴う活性化エネルギーに相当するため、系の伝導率は高温側で増大し、非金属的な温度依存を示すとした。一方、Sheng¹²⁾は、断面積の小さなトンネル接合においては、接合を流れるトンネル電流が温度依存をもつことを指摘した。このモデルでは、接合電極部における電荷の熱揺らぎによって生じた、接合間の揺らぎ電界が重要な役割をする。この電界は、バリアポテンシャルを変形させ、電子のトンネル確率を増大させる。このfluctuation induced tunneling(FIT)機構により系の伝導率は高温で大きくなる傾向を示すとした。

本研究では、 KFeS_2 系の伝導が、上に述べた二つのモデルのいずれによって理解されるか比較検討を行った。

平成8年12月24日受付

* 電子デバイス工学専攻

** 東和大学工学部マルチメディア工学科

その結果, ShengのFITモデルが適切であることがわかった. さらに, このモデルを用いて, SサイトのSe置換に伴う電気的性質の変化の原因を考察した.

2. 試料作製・実験

KFe(S_{1-x}Se_x)₂ (0 ≤ x ≤ 0.89)の合成法については, ほぼ前報における¹⁰⁾のKFeS₂のとおりである. SサイトのSeによる置換は仕込み段階で行った. この置換は(0 ≤ x ≤ 1)の範囲で可能であり, 格子定数は組成xに対する線形則に従うことが西山ら¹³⁾により報告されている. Fe粉(99.99%), K₂CO₃粉末(99.5%), S粉末(99.999%)およびSe粒(99.999%)の原料混合物を, 石英管(15mmφ×250mm)の中に入れ, アルゴンガス1気圧下で反応させる. 900°Cで4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. 反応物中に含まれる水溶性の不純物を純水で洗浄して除去し, エタノール及びジエチルエーテルを用いて脱水, 乾燥を行った. 得られた試料の組成xを, 粉末X線回折により得られた格子定数から決定した. さらに10⁻⁴Paの真空中で300°C, 1ヶ月程度の熱処理を行った. この300°Cでのアニールにより, 試料の抵抗率は大きく減少する⁹⁾. 最終的に得られた試料から, 目視および光学顕微鏡により, 曲がりやクラック等の欠陥が観察されない微小な結晶を選び出し, 金ペースト(徳力化学, 金塗料8560)を用いて, c軸方向に沿って2端子の電極付けを行った. 抵抗率の温度依存性の測定時の電界は約20V/cmである.

3. 実験結果, 解析および議論

3.1 KFeS₂における伝導モデル

Fig.1にKFeS₂の抵抗率ρの温度依存性を示す. ρは室温で~10⁴Ωcmであり, 温度減少とともに増大し, 50Kで~10⁹Ωcmに達する. この抵抗率の振る舞いは以前の報告⁹⁾とほぼ一致する. 挿入図にはアレニウスプロットの結果を示している. データは単一の活性化エネルギーで表すことはできず, 単純な半導体の振る舞いとは言えない. 交流法で複素伝導率を測定した結果, 60K以下の低温では, 10⁶Hz以下の低周波において大きな周波数依存性が観測される¹⁴⁾ことがわかった. これは, 材料内の伝導が不均一である場合に広くみられる現象である¹⁵⁾. したがって, 結晶全体の伝導は, 電気伝導パス中に含まれる格子欠陥などによって阻害されていると考えられる.

そこで, ρ(T)に対してまずFITモデルの適用を試みる. 系の伝導を支配するトンネリング接合を特徴づけるバリアVの形を, 最も簡単に次のような放物線型,

$$V(x) = V_0 - (4V_0 / W)x^2 \tag{1}$$

(x: 接合面の法線方向に測った座標, V₀:トンネリングバ

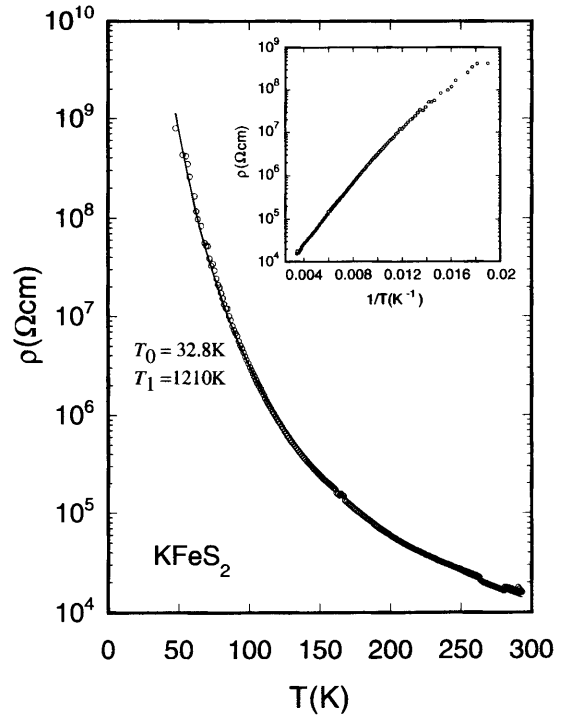


Fig.1 Temperature dependence of the resistivity of KFeS₂. Solid curve is calculated by Eq. (2) with parameters: T₀ = 32.8K and T₁ = 1210K.

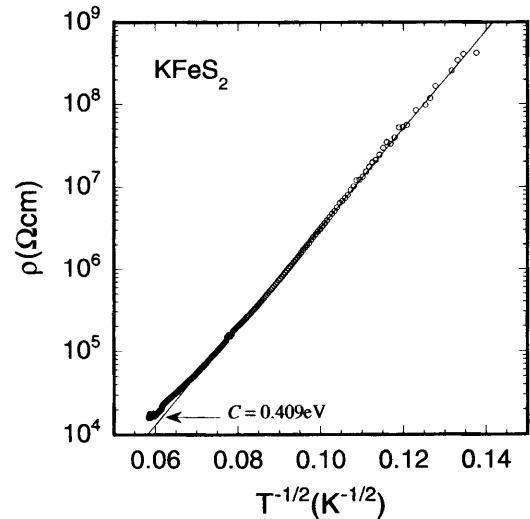


Fig.2 The resistivity of KFeS₂ replotted versus T^{-1/2}.

リア高さ, W:バリア幅)

とするとき, 弱電界のもとでの抵抗率の温度依存性は,

$$\rho_S(T) = \rho_{S0} \exp\left(\frac{T_1}{T + T_0}\right) \tag{2}$$

(T: 温度, T₀, T₁: 特性温度)

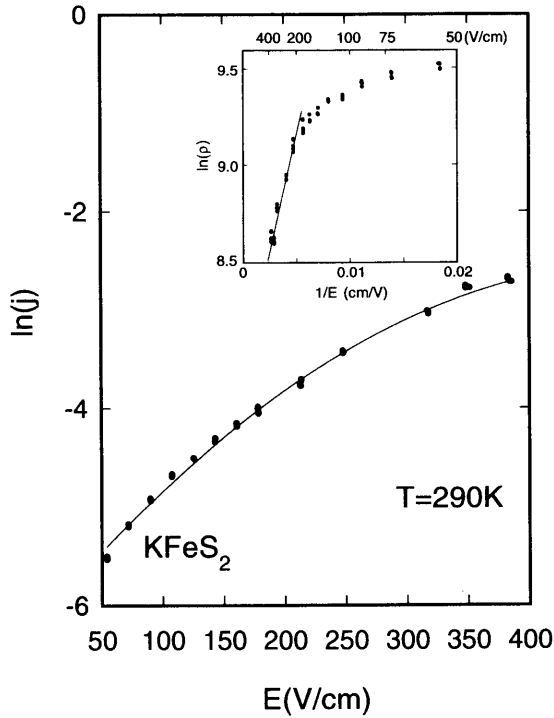


Fig.3 Plot of current density versus electric field at 290K in KFeS_2 .

で表される。(添字Sは、Shengの理論における表式であることを示す) この式を用いてフィッティングを行った結果をFig.1中に実線で示す。実験結果がよく再現されていることがわかる。

一方、Abelesらの理論¹¹⁾による、弱電界における抵抗率 ρ_A は、

$$\rho_A(T) = \rho_{A0} \exp \left\{ 2 \left(\frac{C}{kT} \right)^{1/2} \right\} \quad (3)$$

(k : ボルツマン定数, C : 材料固有の定数) と表される。(添字Aは、Abelesらの理論における表式であることを示す) そこで、 $\log(\rho) - T^{-1/2}$ プロットを行った。その結果をFig.2に示す。データはほぼ直線で近似されることがわかる。すなわち、上の二つのモデルはどちらも、 KFeS_2 の $\rho(T)$ を説明しており、どちらのモデルが妥当かは依然として不明瞭である。

そこで、290Kにおいて、高い電界領域での電流密度(j)の電界(E)依存を測定した。Fig.3にその結果を示す。図中実線で示したのは、Shengのモデルによる電流密度の電界依存の式、

$$j_S(E) = j_{S0} \exp \left\{ \frac{T_1}{T + T_0} \left(1 - \frac{E}{E_{S0}} \right)^2 \right\} \quad (4)$$

によるフィッティングである。ここでFig.1から得られた

$T_0 = 32.8\text{K}, T_1 = 1210\text{K}$ ならびに系の温度 $T = 290\text{K}$ を用いた。 j_{S0}, E_{S0} をフィッティングパラメータとして実験結果を説明できることがわかる。

一方Abelesのモデルによる、高電界における抵抗率 ρ_A の非オーミック特性は、

$$\rho_A(E) = \frac{E}{j(E)} = \frac{1}{j_{A0}} \exp \left(\frac{E_{A0}}{E} \right) \quad (5)$$

$$E_{A0} \simeq \frac{C}{ed} \quad (6)$$

(e : 電子の電荷, d : 特徴的な結晶粒径)

と表される。そこで $\ln(\rho) - 1/E$ のプロットを行った結果をFig.3挿入図に示す。直線による近似は適当でないように思われる。この、高電界部分から、式(5)の E_{A0} を見積もり、式(6)を用いて結晶粒の大きさ d を計算すると、 $d \sim 20\mu\text{m}$ となり、TEM観察結果 $d < \sim 100\text{nm}$ ⁹⁾に比べ明らかに大きい。したがってAbelesのモデルは KFeS_2 の伝導のモデルとして適当でないと思われる。

以上の解析・議論を通して、 KFeS_2 の伝導特性は、FITモデルにより説明されることが結論づけられる。このモデルに従うと、 KFeS_2 においては、微小なトンネル接合の特性により試料全体の抵抗率の振る舞いが支配され、非金属的な $\rho(T)$ が現れることになる。この物質における c 軸方向の伝導は、 FeS_2 鎖によって担われていると思われる。複数の FeS_2 鎖によって構成された伝導パス中に、所によりポテンシャル障壁が生じているものと推察される。

擬1次元伝導系においては、伝導パスが、乱れたポテンシャルの影響を受け、切断状態になりやすいことが知られている¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。 KFeS_2 の場合、局所的な組成の揺らぎや、不純物の析出などが、 FeS_2 伝導パスを“切断”する原因となると思われる。また、この物質は力学的に非常に脆弱な結晶であり¹⁰⁾、結晶成長時に試料に導入される内部歪みにより、伝導パスを構成する原子の周期配列が乱されることが考えられる。このような欠陥が、伝導パス内にキャリアに対するポテンシャル障壁を生み出している可能性がある。

3.2 SサイトのSe置換効果

FeS_2 鎖に対するSサイトのSe置換効果を、ShengのFITモデルに基づき議論する。特性温度 T_0, T_1 は、バリアパラメータ W, V_0 を用い次式のように表される。

$$T_1 = \frac{2AV_0^2}{\pi e^2 k W}, \quad (7)$$

$$T_0 = \frac{4\hbar AV_0^{3/2}}{\pi^2 e^2 k (2m)^{1/2} W^2}. \quad (8)$$

(ただし、 A : トンネル接合の断面積, $\hbar = h/2\pi, h$: プランク定数, e, m : 電子の電荷, 及び質量)

Fig.4に $\text{KFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ の抵抗率の温度依存性の測定結果を示す。 x が増大すると系統的に ρ が低下し、また温度依存性も弱くなる。この結果は、我々の以前の結果⁹⁾と

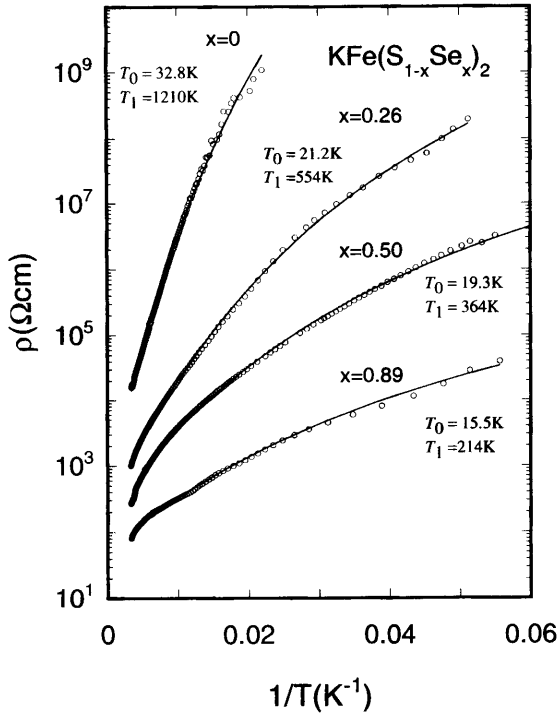


Fig.4 Temperature dependence of the resistivity of $\text{KFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$. The data of $x=0.26$ and of $x=0.89$ have been reported by us⁹⁾. Solid curves are calculated from Eq. (2) with the values of T_0 and T_1 given beside each curve.

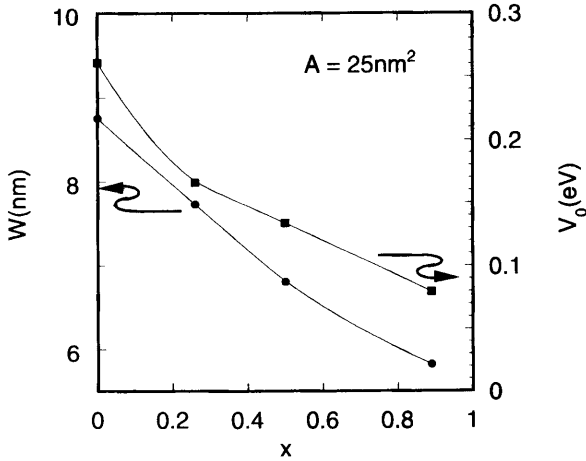


Fig.5 The x dependence of barrier height V_0 and width W in $\text{KFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$. The data are calculated using Eq. (7),(8) with values shown in Fig.4.

コンシステントである。図中に、式(2)によるフィッティングの結果を実線で示した。どの x においても、式(2)により、よく再現されることがわかる。それぞれの組成について、図より得た T_0 、 T_1 を用い、式(7)、(8)を使って、バリアの高さ V_0 、および及び幅 W を求めた。ここで、トンネル接合断面積 $A = 25\text{nm}^2$ は、次のように見積もった。

Table 1 Separation between the nearest neighbor iron along (001) (intra-chain) and along (110) (inter-chain) direction. The data are calculated using lattice parameters reported by Bronger⁴⁾.

	inter-chain (nm)	intra-chain (nm)
KFeS_2	0.666	0.270
KFeSe_2	0.691	0.281

KFeS_2 のTEM観察より、 FeS_2 次元鎖が、面欠陥の存在により c 軸垂直方向に分断されていることが示される¹⁰⁾。TEM実像より面欠陥の代表的な間隔を $\sim 5\text{nm}$ と見積もり、これを1次元的伝導パスの矩形状断面の一辺のサイズと仮定した。得られた結果をFig.5に示す。 x の増大に伴い、 V_0 、 W はともに減少することがわかる。この結果は、Se置換による抵抗率の減少が、1次元的伝導パス中に存在するバリアのポテンシャル高さ及び幅の減少に起因することを示している。

Table 1に、SサイトのSe置換による最近接Fe間距離の変化を、 FeS_2 鎖内および鎖間方向について比較した。SとSeのイオン半径 ($\text{S}^{2-}:0.174\text{nm}$ および $\text{Se}^{2-}:0.191\text{nm}$)の差の2倍、 0.034nm は、Table 1に示した、置換による c 軸方向のFe間距離の伸びに比べて十分に大きい。したがって、 KFeSe_2 における鎖内のSe原子軌道の重なりは、 KFeS_2 のS原子軌道のそれにくらべて大きく、 FeS_2 鎖内の結合エネルギーが増大していることが考えられる。さらに、鎖間方向についても、 KFeSe_2 における鎖間距離が、 KFeS_2 におけるそれよりも小さいことがわかる。以上の簡単な考察から、 x 増大とともに結晶の結合エネルギーが増加することが考えられる。この理由で、 x 増大とともに、組成揺らぎのような結晶の不完全性が減少し、内部ストレスなどの伝導パスに対する影響も低下することになり、Fig.5に示す W および V_0 の低下を引き起こしたと考えられる。

4. おわりに

今回、 KFeS_2 系の結晶においてみられる、非金属的な $\rho(T)$ の起源となる電気伝導メカニズムの検討を行った。その結果、微小なトンネリング接合において成立する fluctuation induced tunneling機構が、 KFeS_2 系の伝導を支配しているという結論を得た。さらにこの理論に基づき、SサイトのSe置換が電気伝導に及ぼす効果を検討した。その結果、系の伝導を決定づける特徴的なトンネリングバリアパラメータが、置換量に依存して変化していることがわかった。伝導パス中に導入されるポテンシャル障壁の起源に対する考察も行ったが、その詳細は今後の課題である。

参 考 文 献

- 1) M. S. Whittingham and A. J. Jacobson: *Intercalation Chemistry* Academic Press, New York, (1982)
 - 2) H. Tributsch: *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors* Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1992) 83.
 - 3) K. Kishiro, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L674.
 - 4) W. Bronger, A. Kvas and P. Muller: J. Solid State Chem. **70** (1987) 262.
 - 5) J. Silvestre and R. Hoffmann: Inorg. Chem. **24** (1985) 4108.
 - 6) S. Nishioka, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Technol. Rep. Kyushu Univ. **65** (1992) 601.
 - 7) S. Nishioka and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L1150.
 - 8) S. Nishioka, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Synthetic Metals **71** (1995) 1877.
 - 9) S. Nishioka, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 648.
 - 10) S. Nishioka, K. Nozaki, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Research Reports on Information Science and Electrical Engineering of Kyushu University **1** (1996) 69.
 - 11) B. Abeles, Ping Sheng, M. D. Coutts and Y. Arie: Adv. Phys. **24** (1975) 407.
 - 12) Ping Sheng: Phys. Rev. B **21** (1980) 2180.
 - 13) N. Nishiyama, J.-H. Lin, A. Okazaki, M. Iwasaka and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 369.
 - 14) S. Nishioka, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: in preparation for publication.
 - 15) K. Shimakawa: Oyo Butsuri **65** (1996) 256.
 - 16) H. R. Zeller: Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 1452.
 - 17) K. Kroghmann: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **8** (1969) 35.
 - 18) A. N. Bloch and R. B. Weisman: Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 753.
- ~~~~~