九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

# 擬一次元化合物KFeS\_2のヨウ素熱処理による高伝導化

竹中, 幹一郎 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: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科電子デバイス工学専攻

https://doi.org/10.15017/1515766

出版情報:九州大学大学院システム情報科学紀要.4(2), pp.195-198, 1999-09-24.九州大学大学院シ ステム情報科学研究院 バージョン: 権利関係:

# 擬一次元化合物 KFeS2のヨウ素熱処理による高伝導化

竹中 幹一郎\* · 栗 焼 久 夫\*\*

# High Conductivity of Quasi-One-Dimensional Compound $KFeS_2$ by Heat Treatment under Iodine Pressure

### Kiichiro TAKENAKA and Hisao KURIYAKI

(Received June 21, 1999)

**Abstract:** Quasi-one-dimensional compound  $KFeS_2$  crystals have been heat-treated under iodine pressure. In comparison with the as-grown crystal, the electrical resistivity of the iodine-treated crystal shows a weak temperature dependence. Applying Sheng's fluctuation induced tunneling model to the temperature dependence of the resistivity, an effect of the iodine heat-treatment can be understood to bring reduction of a potential barrier formed between the fine crystals.

**Keywords:** Quasi-one-dimensional compound, Potassium dithioferrate, Iodine treatment, Fluctuation induced tunneling

# 1. はじめに

層状物質はその層間(ファンデルワールスギャップ)に 他種の原子・分子を吸蔵することがある.このような現象 はインターカレーションとして知られている.近年,急 速に普及している小型軽量なリチウムイオン二次電池は, 正極のコバルト酸リチウムと負極のグラファイトへのLi イオンのインターカレーションが基本動作原理となって いる.また,酸素分子のインターカレーション量に応じ て層状物質CuFeTe2の抵抗率が変化する現象を利用した 酸素ガスセンサーの開発<sup>1)</sup>,およびインターカレーション を利用した湿式太陽電池の研究<sup>2)</sup>などが行われている.

インターカレーションは狭義においては層状物質への 他種原子・分子の吸蔵を指すが、広義においては一次元 物質(鎖状物質)や、ゼオライトなどの原子トンネル構 造を有する化合物への他種原子・分子の吸蔵も指す.と くに一次元物質は層状物質と比べて、単位体積あたりに 吸蔵する原子・分子の量の多さ、また反応に寄与する界 面の広さという観点からインターカレーションの工業的 応用に有利である.しかし、一方で一次元物質は、結晶 性や歪みなどが電気的性質に著しく影響を与えるという 欠点も持ち合わせている.

そのような観点から,擬一次元化合物の一つ, KFeS<sub>2</sub>(Potassium dithioferrate)はリチウムインターカ レーションを利用した二次電池の研究などがなされてい る<sup>3)</sup>. KFeS<sub>2</sub>の結晶構造は単斜晶系で,格子定数はa =0.7084nm, b = 1.1303nm, c = 0.5394nm,  $\beta = 113.2^{\circ}$  である. Fe原子に 4 個のS原子が配位してFeS<sub>4</sub>四面体を 形成し、これがおのおのの辺を共有してc軸方向に連なり、 FeS<sub>2</sub>一次元鎖を形成する. その一次元鎖の間にK原子が 位置して全体として擬一次元的な構造をとっている<sup>4)</sup>. KFeS<sub>2</sub>は19世紀の報告<sup>5)</sup>以来、数多くの報告がなされて いるが<sup>6),7),8),9)</sup>、その多くは磁気的な性質について述べら れたもので<sup>4),10),11)</sup> 電気的な性質について述べられたも のはほとんどなかった.

ー般に鉄硫化物においてFe-Fe間距離が臨界距離 0.30nmより短いと、Fe 3d電子軌道の直接オーバーラッ プにより金属的伝導が発現するとGoodenoughは指摘し ている<sup>12)</sup>. KFeS<sub>2</sub>のc軸方向のFe-Fe間距離は0.270nmで、 その臨界距離より短いため金属的伝導が期待される.ま た、Silvestreらの拡張ヒュッケル法によるFeS<sub>2</sub>一次元鎖の バンド計算では、Fe<sup>3+</sup>:3d<sup>5</sup>の状態のとき、これが金属的、 あるいはギャップの狭い半導体的なバンド状態であると予 測された<sup>13)</sup>. さらに、帯磁率測定においても値が小さく 温度依存の弱いパウリ常磁性が確認され<sup>14)</sup> KFeS<sub>2</sub>が金属 的バンド状態であることが示されている.

我々は、種々の作製法によりKFeS<sub>2</sub>結晶を合成し、そ のc軸方向(FeS<sub>2</sub>一次元鎖方向)の抵抗率 $\rho$ を測定してき た<sup>15),16)</sup>.室温での抵抗率は~ $10^5\Omega$ cmと大きく、また温 度減少とともに値が増大する非金属的な振る舞いを示し た.これは先ほどのGoodenoughのモデル、Silvestreらの 計算や帯磁率測定から金属的伝導が期待されることと大 きく矛盾する。そこで透過電子顕微鏡(TEM)観察を 行ったところ、結晶内部はミクロなレベルで多数の欠陥・ 転位によって分断されていることがわかった<sup>14)</sup>.した がってKFeS<sub>2</sub>結晶は本質的に金属的性質をもつ微結晶よ り構成されているが、微結晶境界では格子の周期性が乱

平成 11 年 6 月 21 日受付

<sup>\*</sup> 電子デバイス工学専攻修士課程

<sup>\*\*</sup> 電子デバイス工学専攻

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ため、高抵抗で非金属的な温度依存性を示して いると考えられる<sup>17)</sup>.

本研究では、KFeS<sub>2</sub>結晶にたいしてヨウ素ガス中での 熱処理を行い、その微結晶境界の改善により高伝導化を 計る実験を行った.またヨウ素ガス中での熱処理が結晶 に与える効果について Fluctuation Induced Tunneling モデル<sup>18)</sup>を適用して考察した.

#### 2. 試料作製と実験

試料作製は次式の固溶反応により行った.

#### $6\mathrm{Fe} + 4\mathrm{K}_2\mathrm{CO}_3 + 13\mathrm{S} \rightarrow 6\mathrm{KFeS}_2 + \mathrm{K}_2\mathrm{SO}_4 + 4\mathrm{CO}_2$

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末(99.5%)5.4g,Fe粉末(99.9%)1.08g,S粉末 (99.999%)6.2g および、フラックスとしてNa2CO3粉末 (99.5%)1.1gをよく混合し、内径16mm、長さ30cmの石英 管に入れ、管内をアルゴンガスで置換し、縦型電気炉に 入れた. その際,石英管の上部に1ℓのガスバックホルダー を付ける.これは反応中,常に1気圧に保つためである. 400℃で1時間放置後,4時間で920℃まで昇温する.これ を4時間保持した後、約10時間かけて炉冷する。フラック スなどの水溶性不純物を取り除くため、水でよく洗浄す る。その後、脱水のためエタノール、ジエチルエーテルで 洗浄する。得られた結晶はわずかながらも水などの不純 物を含み、内部歪みを有していると考えられる。そこで 10<sup>-6</sup>torrで真空排気を行いながら300℃で2日間熱処理を 行った。KFeS2の結晶は針状で黒色だった。X線回折測定 を行ったところ、針状方向がe軸方向に対応していた。こ のようにして得られた試料を以下, as-grown試料と呼ぶ.

ヨウ素熱処理は以下のように行った。内径8mm,長さ 20cmのパイレックス管の一端にas-grown試料を入れ,他 端にヨウ素を入れ真空封入した。これを横型二段電気炉 に入れ、ヨウ素を高温側,as-grown試料を低温側になる ように配置してヨウ素熱処理を行った。このようにして 得られた試料を以下、ヨウ素熱処理試料と呼ぶ。電気抵 抗率測定は,as-grown試料およびヨウ素熱処理試料いず れも長さ5mm,直径0.3mm程度の良質と思われる針状結 晶を選び出し、金ペーストを用いて端子付けを行い、四 端子法で抵抗率を測定した。

#### 3. 実験結果

ヨウ素熱処理試料およびas-grown試料における, c軸方 向の抵抗率 $\rho$ の温度依存性を**Fig.1** に示す. ヨウ素熱処理 を施した試料の熱処理条件,および室温での抵抗率の値  $\rho_{room}$ を**Table-1**にまとめた. ヨウ素熱処理試料#1, #2 はいずれもas-grown試料より $\rho_{room}$ が3桁以上減少し,温 度依存性も弱くなっていることがわかる.



Fig.1 Temperature dependence of resistivity in asgrown, #1 and #2 sample

Table-1 Iodine treatment condition and resistivity at room temperature of as-grown, #1 and #2 sample

sample	Iodine heat treatment	$ ho_{ m room}[\Omega  m cm]$
as-grown		$1.59  imes 10^4$
#1	(400°C – 300°C), 3days	$1.66 imes 10^1$
#2	(170°C – 100°C), 11days	$1.99  imes 10^{0}$

これらの試料の粉末X線回折測定の結果をFig.2 に示 す. as-grown試料はKFeS<sub>2</sub>単相であることがわかる. 試 料# 1はKFeS<sub>2</sub>の回折ピークがほとんど見られず,あらた にKIとFeS<sub>2</sub>(pyrite)の回折ピークが観察される. このこ とから,試料#1においては,熱処理温度が高すぎて

$$\mathrm{KFeS}_2 + \frac{1}{2}\mathrm{I}_2 \rightarrow \mathrm{FeS}_2(\mathrm{pyrite}) + \mathrm{KI}$$

の反応が起こり、KFeS2はヨウ素によってK原子が引き抜 かれて、FeS2になったものと考えられる。イオン結晶KI は絶縁体であり、伝導には寄与していないであろう。報 告されているFeS2の抵抗率温度依存性<sup>19)</sup>にFig.1中の試 料#1はほぼ一致した。

--方,比較的低温でヨウ素熱処理を長時間施した試料 #2では、as-grown試料のKFeS2回折ピークパターンとほ ぼ同じ回折ピークパターンが見られる.これに加えて、 KIの回折ピークも見られる.しかし、FeS2の回折ピーク



Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of as-grown, #1 and #2 sample

は見られない.このことから,試料#2は結晶構造を大き く破壊されることなくas-grown試料と同じ構造をほぼ 保っていることがわかる.これはKFeS2のFeS2一次元鎖 間のK原子が一部,脱離(デインターカレーション)して KIが析出したものと考えられる.

as-grown試料と試料#2の抵抗率温度依存性をアレニウ スプロットした結果を**Fig.3**に示す.いずれの試料におい



Fig.3 Arrehnius plot of resistivity in as-grown and #2 sample

ても,直線上に乗っていないことから単一の活性化エネ ルギーでは表せない.このことから単純な半導体的描象 で記述できないと考えられる.

## 4.考察

KFeS<sub>2</sub>結晶は金属的性質をもつ微結晶により構成され ているが,格子の周期的乱れによる微結晶境界部分が絶 縁層として振る舞い,そこをキャリアがトンネリングす る過程が結晶全体の伝導を特徴づけていると考えられる. これはShengによって提案されたFluctuation Induced Tunneling(FIT)モデル<sup>18)</sup>により説明できる. Shengは, 断面積の小さなトンネル接合において,接合を流れるト ンネル電流が温度依存性を持つことを指摘した. このモ デルでは,接合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. ここでトンネル接合のバリアポテン シャルVを最も簡単な放物線型 $V(x) = V_0 - (4V_0/W)x^2$ と仮定する. ここでxは接合面の法線方向に測った座標,  $V_0$ はトンネリングバリアの高さ,Wはバリア幅である. すると,抵抗率の温度依存性は

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_1}{T + T_0}\right) \tag{1}$$

と表される. ここで特性温度To, T1は,

$$T_0 = \frac{4\hbar A V_0^{\frac{3}{2}}}{\pi^2 e^2 k (2m)^{\frac{1}{2}} W^2}$$
(2)

$$T_1 = \frac{2AV_0^2}{\pi e^2 kW} \tag{3}$$

のように表される. ここでAはトンネル接合の断面積,  $\hbar = h/2\pi$ , hはプランク定数, kはボルツマン定数, e, mはそれぞれ電子の電荷, および質量である.

as-grown 試料 および 試料#2の抵抗率温度依存性 (Fig.1)を[ $\ln(\rho/\rho_0)$ ]<sup>-1</sup>対Tで再プロットした結果を Fig.4に示す.いずれの試料も測定温度範囲でほぼ直線関 係にあることがわかる.これはFITモデルがKFeS2結晶 の伝導をよく説明できることを示している.Fig.4から決 定されたT<sub>0</sub>,T<sub>1</sub>を式(2),(3)に代入してバリアポテンシャ ルの高さV<sub>0</sub>,幅Wを求めた.それらの値をTable-2に示 す.ここで用いたトンネル接合断面積A = 25nm<sup>2</sup>はTEM

**Table-2** Fitting parameter  $T_0, T_1$  in FIT model and barrier hight  $V_0$  and width W of as-grown and #2 sample

$\mathbf{sample}$	$T_0$ [K]	$T_1$ [K]	$V_0  [{ m eV}]$	$W \ [nm]$
as-grown	32.4	1280	0.30	9.0
#2	418	224	0.056	0.98

観察より見積もった<sup>17)</sup>.

**Table-2** より明らかなように,ヨウ素熱処理によって バリアポテンシャルの高さV<sub>0</sub>,幅Wともに大きく低減し ている.つまり,ヨウ素熱処理によって抵抗率が著しく 減少し,その温度依存性が弱まるのはバリアポテンシャ ルが小さくなるためだと考えられる.



Fig.4 Replotted temperature dependence of resistivity in as-grown and #2 sample based on FIT model

このバリアポテンシャルはKFeS<sub>2</sub>結晶の微結晶境界部 分の絶縁層に起因する.この部分では格子の周期性が乱 れており、S原子欠損サイトの密度が高いと考えられる. ヨウ素熱処理を行うことによってヨウ素が微結晶境界部 分に拡散し、S原子欠損サイトにヨウ素が結合することで バリアポテンシャルを小さくさせていると考えられる.

#### 5. ま と め

KFeS<sub>2</sub>結晶のヨウ素ガス中での熱処理を行った.高温 (400℃-300℃)でのヨウ素熱処理ではヨウ素と反応し KFeS<sub>2</sub>はFeS<sub>2</sub>とKIに分解した.低温(170℃-100℃)で の長時間にわたるヨウ素熱処理によってKFeS<sub>2</sub>の結晶構 造を保ったままKFeS2結晶の抵抗率の値を激減させ、そ の温度依存性を極めて弱くすることができた。またFIT モデルをKFeS2結晶の伝導について適用することによっ て、低温でのヨウ素熱処理により徴結晶境界部分に形成 されるバリアポテンシャルが著しく小さくなることがわ かった。

## 参考文献

- K. Kishiro, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993)L674.
- H.Tributsch: Photoelectrochemistry and Photovoltalics of Layered Semiconductors Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1992)83.
- A. J. Jacobson, M. S. Whittingham and S. M. Rich: J. Electrochem. Soc. 126(1979)887.
- W. Bronger, A. Kyas and P. Müller: J. Solid State Chem. 70(1987)262.
- 5) K. Preis: J. Prakt. Chem. 107(1869)12.
- J. W. Boon and C. H. MacGillavry: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 61(1942)910.
- 7) D. Raj and S. P. Puri: J. Chem. Phys. 50(1969)3184.
- C. A. Taft, D. Raj and J. Danon: J. Phys. Chem. Solids 36(1975)283.
- D. O. Cowan, G. Pasternak and F. Kaufman: Proc. Natl. Acad. Sci. 66(1970)837.
- 10) W. Bronger: Z. Anorg. Allg. Chem. 359(1968)225.
- D. C. Johnston, S. C. Mraw and A. J. Jacobson: Solid State Commun. 44(1982)255.
- 12) J. B. Goodenough: Mat. Res. Bull. 13(1978)1305.
- 13) J. Silvestre and R. Hoffmann: Inorg. Chem. 24(1985)4108.
- 14) S. Nishioka, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys. 35(1996)648.
- S. Nishioka, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Tec. Rep. of Kyushu Univ. 65(1992)601.
- 16) S. Nishioka, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Synthetic Metals 71(1995)1877.
- 17) S. Nishioka, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Res. Rep. on ISEE of Kyushu Univ. 2(1997)151.
- 18) P. Sheng: Phys. Rev. **B21**(1980)2180.
- 19) T. Harada: J. Phys. Soc. of Jpn. 67(1998)1352.