

## 擬一次元化合物 $\text{KFeS}_2$ 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 $\text{KFeS}_2$ 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 $\text{KFeS}_2$ by Heat Treatment under Iodine Pressure

Kiichiro TAKENAKA and Hisao KURIYAKI

(Received June 21, 1999)

**Abstract:** Quasi-one-dimensional compound  $\text{KFeS}_2$  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り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 $\text{CuFeTe}_2$ 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、 $\text{KFeS}_2$  (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>。 $\text{KFeS}_2$ の結晶構造は単斜晶系で、格子定数は $a = 0.7084\text{nm}$ ,  $b = 1.1303\text{nm}$ ,  $c = 0.5394\text{nm}$ ,  $\beta = 113.2^\circ$

である。 $\text{Fe}$ 原子に4個の $\text{S}$ 原子が配位して $\text{FeS}_4$ 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、 $\text{FeS}_2$ 一次元鎖を形成する。その一次元鎖の間に $\text{K}$ 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>。 $\text{KFeS}_2$ 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。

一般に鉄硫化物において $\text{Fe-Fe}$ 間距離が臨界距離 $0.30\text{nm}$ より短いと、 $\text{Fe } 3d$ 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>。 $\text{KFeS}_2$ の $c$ 軸方向の $\text{Fe-Fe}$ 間距離は $0.270\text{nm}$ 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 $\text{FeS}_2$ 一次元鎖のバンド計算では、 $\text{Fe}^{3+}:3d^5$ 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>  $\text{KFeS}_2$ 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 $\text{KFeS}_2$ 結晶を合成し、その $c$ 軸方向（ $\text{FeS}_2$ 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 $\sim 10^5 \Omega\text{cm}$ 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、結晶内部はマイ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 $\text{KFeS}_2$ 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

\* 電子デバイス工学専攻修士課程

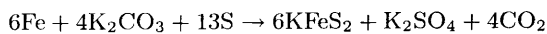
\*\* 電子デバイス工学専攻

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、 $\text{KFeS}_2$ 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。



$\text{K}_2\text{CO}_3$ 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 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 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°Cで1時間放置後、4時間で920°C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 $10^{-6}$ torrで真空排気を行いながら300°Cで2日間熱処理を行った。 $\text{KFeS}_2$ 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c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 $\rho_{\text{room}}$ 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 $\rho_{\text{room}}$ 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。

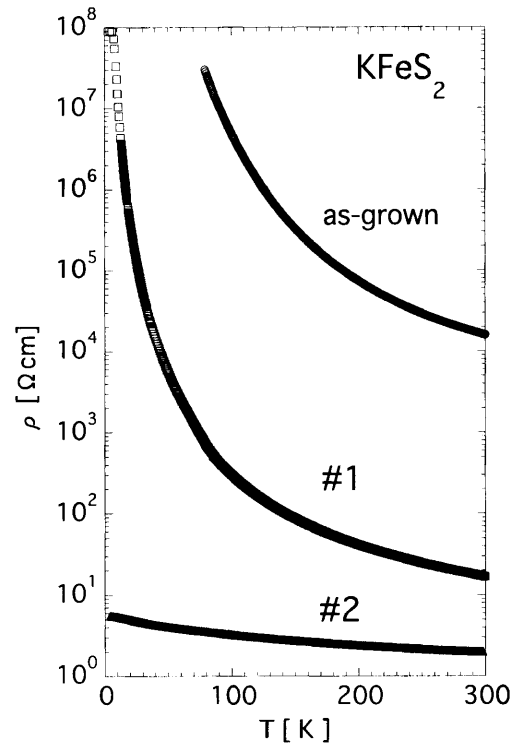
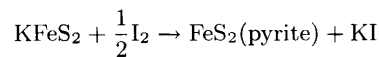


Fig.1 Temperature dependence of resistivity in as-grown, #1 and #2 sample

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

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

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 $\text{KFeS}_2$ 単相であることがわかる。試料#1は $\text{KFeS}_2$ の回折ピークがほとんど見られず、あらたにKIと $\text{FeS}_2$ (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



の反応が起こり、 $\text{KFeS}_2$ はヨウ素によってK原子が引き抜かれて、 $\text{FeS}_2$ 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 $\text{FeS}_2$ 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。

一方、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 $\text{KFeS}_2$ 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、 $\text{FeS}_2$ の回折ピーク

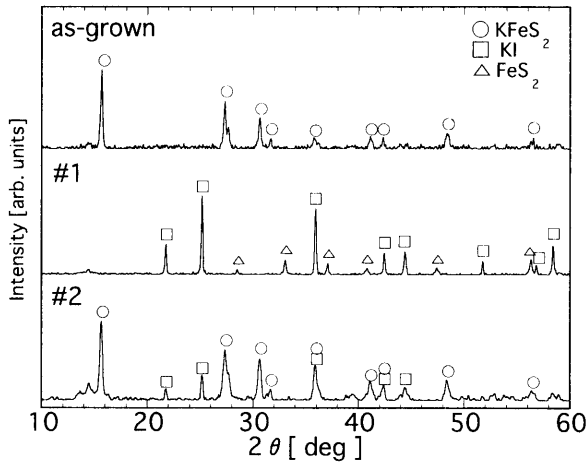


Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of as-grown, #1 and #2 sample

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  $\text{KFeS}_2$  の  $\text{FeS}_2$  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

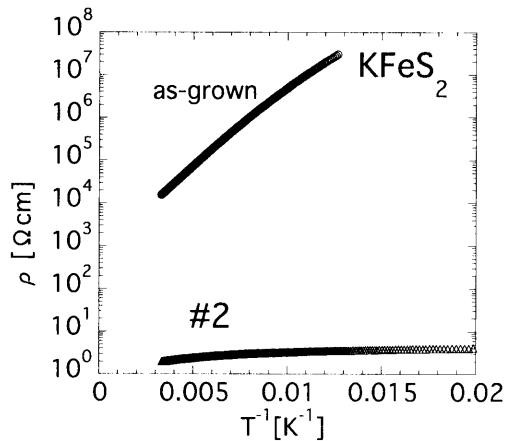


Fig.3 Arrhenius plot of resistivity in as-grown and #2 sample

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

$\text{KFeS}_2$  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

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

と表される。ここで特性温度  $T_0$ 、 $T_1$  は、

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

$$T_1 = \frac{2AV_0^2}{\pi e^2 kW} \quad (3)$$

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  $[\ln(\rho/\rho_0)]^{-1}$  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  $\text{KFeS}_2$  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  $T_0$ 、 $T_1$  を式 (2)、(3) に代入してバリアポテンシャルの高さ  $V_0$ 、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  $A = 25\text{nm}^2$  は TEM

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

sample	$T_0$ [K]	$T_1$ [K]	$V_0$ [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 より明らかのように、ヨウ素熱処理によってバリアポテンシャルの高さ  $V_0$ 、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。

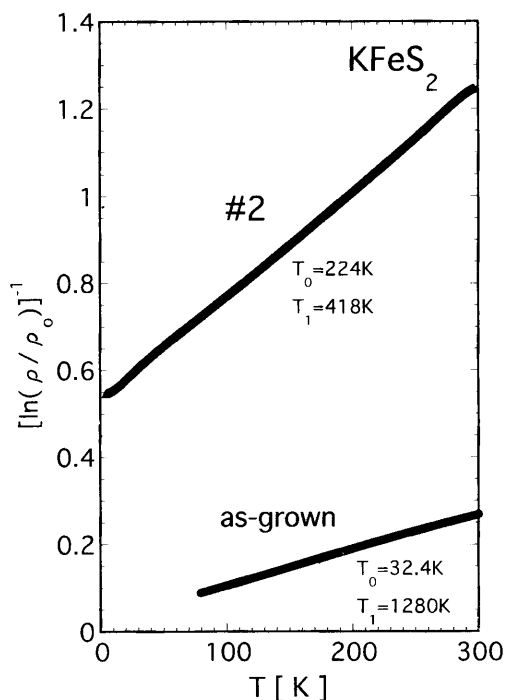


Fig.4 Replotted temperature dependence of resistivity in as-grown and #2 sample based on FIT model

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°C-300°C)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°C-100°C)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KFeS<sub>2</sub>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KFeS<sub>2</sub>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微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

- 1) K. Kishiro, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993)L674.
- 2) H. Tributsch: *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors* Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1992)83.
- 3) A. J. Jacobson, M. S. Whittingham and S. M. Rich: J. Electrochem. Soc. **126**(1979)887.
- 4) W. Bronger, A. Kyas and P. Müller: J. Solid State Chem. **70**(1987)262.
- 5) K. Preis: J. Prakt. Chem. **107**(1869)12.
- 6) 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.
- 8) C. A. Taft, D. Raj and J. Danon: J. Phys. Chem. Solids **36**(1975)283.
- 9) 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.
- 11) 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.
- 15) 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.