

## 2H-NbSe<sub>2</sub> の電気抵抗異常と CDW

小原 幸三・平常三

(受理 昭和 53 年 5 月 31 日)

### ELECTRICAL RESISTANCE ANOMALY AND CDW OF 2H-NbSe<sub>2</sub>

Kozo OBARA and Tunezo TAIRA

The compounds have been prepared by direct synthesis in quartz ampoules. Transport is performed with iodine-5 mg cm<sup>-3</sup> tube volume-in 300 mm × 10<sup>6</sup> mm tube in a gradient  $T_H=800^\circ\text{C}\rightarrow T_L=725^\circ\text{C}$ .

Crystals are investigated by X-ray technique and electron microscope technique, and decided as 2H-NbSe<sub>2</sub>.

Single crystals of 2H-NbSe<sub>2</sub> have been studied using measurement of temperature dependence of electrical resistance. The onset temperature of the incommensurate state is 35K.

#### 緒言

NbSe<sub>2</sub> は、層状の結晶構造を持ち、層の積重なり方によって、1T (三方晶)、2H<sub>a</sub> (六方晶)、2H<sub>b</sub> (六方晶)、3R (菱面体晶)、4H (六方晶) の 5 種の結晶構造がある。4H はさらに、4H<sub>b</sub>, 4H<sub>a</sub>, 4Hd<sub>1</sub>, 4Hd<sub>2</sub> の 4 種に分類可能である。各構造を (11·0) 断面で Fig. 1 に示す。

各結晶構造の安定組成範囲は、過剰の Nb が、八面体空間に無秩序に分布し、広い組成範囲をもつ<sup>1)2)6)</sup>。層状の化合物として、電気抵抗、磁気抵抗等において著しい異方性を示し<sup>3)4)</sup>、又、7.2K で遷移する<sup>5)</sup> 第 2 種超伝導体でもある。臨界磁場も著しい異方性を示し、非常に高い臨界磁場を持っている。

この系の電子-格子の結合はかなり強く、遷移温度その他の物理的測定より求められた Mcmillan の  $\lambda$  は、1.0 である<sup>7)</sup>。高臨界温度を持つ A-15 型の Nb<sub>3</sub>Ge, V<sub>3</sub>Si, Nb<sub>3</sub>S<sub>n</sub> 等<sup>8)</sup> でも、同様であり強結合として考えなければならない。A-15 型の物質では、最近、構造相転移が低温の領域にあり、遷移温度に何らかの関係があることが示されている。高臨界磁場と層状化合物、高臨界温度と構造相転移、層状化合物と構造相転移、この三つの事象は、お互いに関係があり、高臨界温度の超伝導材料を研究する上で非常に重要なものである。本研究では、結晶構造的にも、バンド構造的にも、擬

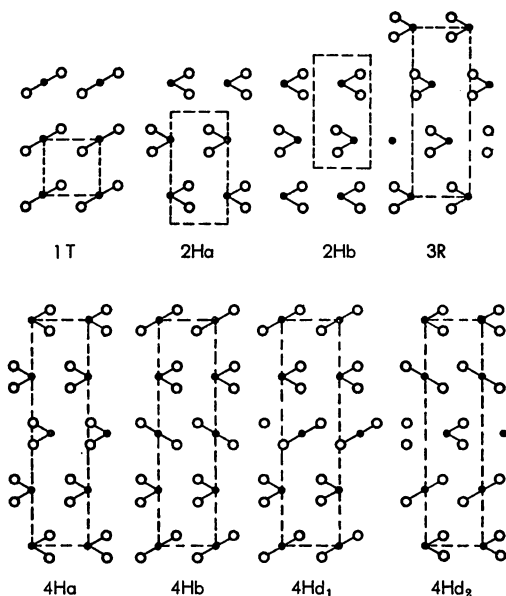


Fig. 1 (110) sections of the various polytypes observed in layer-type NbSe<sub>2</sub> compounds with octahedral and trigonal-prismatic cation coordination.

Large circles; anions  
Small circles; cations

二次元物質として考えられる 2H-NbSe<sub>2</sub> において、抵抗の温度依存性、電子顕微鏡による結晶性について調べ、CDW (Charge-density-wave)<sup>8)9)</sup> によると思わ

れる電気抵抗の異常を観測した。

### 単結晶作成

結晶は、ヨウ素を使った Chemical vapor transport (CVT)<sup>8)10)11)</sup> で作った。純粋な単結晶を得る為には、成長過程での不純物の混入を最少限にしなければならない。ヨウ素を使用する CVT では、ヨウ素量が多ければ成長速度は速いが、結晶中に不純物としてヨウ素が混入する。又、ヨウ素を少なくすると、成長速度は非常におそくなる。ヨウ素量は、炉の特性、使用石英アンプルの体積によって最適値があるが、ここでは  $5\text{mg}/\text{cm}^3$  とした。NbSe<sub>2</sub> に関する R. Kershaw<sup>8)</sup> 等の報告は、良く引用されているが、NbSe<sub>2</sub> を合成してから再封入し、ヨウ素で単結晶を成長させている為の不純物が混入しやすい。本研究では、Nb, Se, I を元素のまま不透明石英管に封入し、合成から単結晶成長まで封入のまま行なった。石英管の使用量も少なく、純粋な試料を効率良く作れた。

封入量は、石英管の容積によるが、最も注意しなければならないのは、Se の量である。Se は、高温において、蒸気圧が非常に高くなる為、使用する最高温度での蒸気圧が、3 気圧を越えないようにすることが、必要である。Se の蒸気圧に関しては、Brooks<sup>12)</sup> の実験式

$$\log P = \frac{-4989 \pm 4.5}{T} + 8.0886 \pm 0.0048$$

を使って計算した。ただし、P は、蒸気圧で mmHg, T は、絶対温度である。その温度での解離定数については、文献 13 にある。高温での管内の反応は、種々の物質の蒸気を生成するが、Se の蒸気圧に比し無視できる。

ヨウ素は、沸点が低いので、封入の際、試料部が、100°C 以上にならないよう冷却する必要がある。電気炉は、Charge Zone (200mm), Growth Zone (100mm), Idle Zone (200 mm) の 3 つの Zone よりなり、各々、独立に温度を変えられる。使用最高温度は、1200°C である。アンプルの大きさは、炉心の内径 50 mm まで大きくできるが、長さは、炉内の温度分布に依存する。本実験では、 $10^6 \times 300$  とした。アンプルの形状は、合成と単結晶成長を同一管内で行なう為に Fig. 2 のようにした。A 部に、Nb (99.98%) 粉末を入れ、後で粒状セレン (99.999%) を、計算されたヨウ素と共に B 部に入れ、石英のキャップを入れる。真空引きの

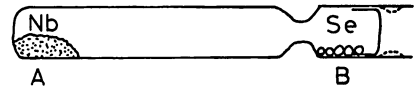


Fig. 2 Quartz ampoule

際キャップが、管外に吸出されない様にくびれをつけて、封じ切りは、 $10^{-4}\text{mmHg}$  以上で行なった。

セレンの部分沸点にし Nb の部分を  $850^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  にして 4 日間保持する。その後温度を、室温まで下げた。決して、 $300^\circ\text{C}$  に下がるまでアンプルに衝撃を加えてはならない。(爆発の危険がある) 室温まで下がったら十分に攪拌し、再び炉に挿入する。その後、Idle Zone を  $850^\circ\text{C}$  に 24 時間保ち、Charge Zone を  $800^\circ\text{C}$  まで上げた。Growth Zone は、徐々に温度を下げ  $725^\circ\text{C}$  にした。最終的には、Charge Zone  $800^\circ\text{C}$ , Growth Zone  $725^\circ\text{C}$ , Idle Zone  $750^\circ\text{C}$  で一週間保持すると、 $10 \times 8 \times 0.2 \text{ mm}^3$  程度の板状結晶が得られた。結晶は、 $2\text{H-NbSe}_2$  であった。

### 結晶性について

X 線ディフラクトメータより  $2\text{H-NbSe}_2$  の格子定数を求め他の研究結果と比較した。Fig. 3 における組成のずれ X は、井垣等の結果と比較し大きめに見積ったものである。

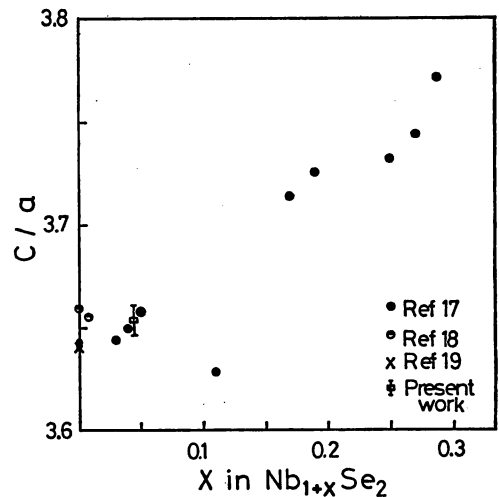


Fig. 3 Variations in lattice constants ratios of the Nb<sub>1+X</sub>Se<sub>2</sub> phase as function of composition.

Fig. 4 は、結晶表面の金属顕微鏡像である。成長の

ステップはかなり大きく1~2 $\mu$ 程度である。板状結晶で良く見られるステップは100Åのオーダーであるのに比較して非常に大きい<sup>1)</sup>。Fig. 5では、大きなステップができる様子が、推測される円形の部分がある。良く見ると六角形になっている。成長の間の温度の変動に同期して、成長速度が、変化すると、前のステップに後のものが追いつき、厚くなる。厚くなるとそれだけ成長速度がおそくなって、増々厚くなって行くのではなかろうか。Fig. 6は、さらに拡大して表面の斑

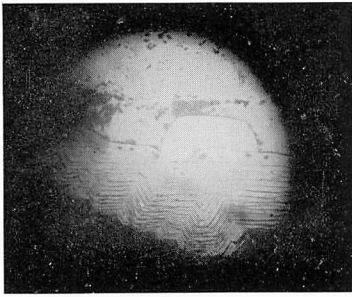


Fig. 4 A surface of 2H-NbSe<sub>2</sub> at magnification 210 $\times$

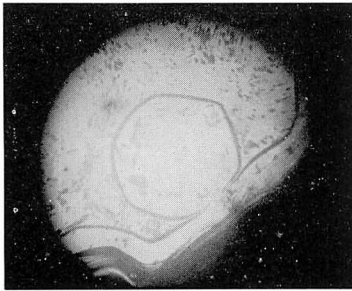


Fig. 5 A surface of 2H-NbSe<sub>2</sub> at magnification 210 $\times$

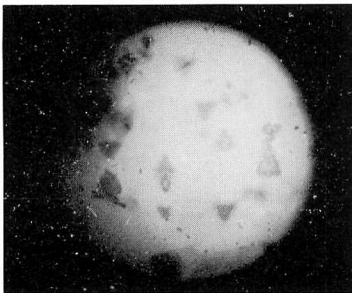


Fig. 6 A surface of 2H-NbSe<sub>2</sub> at magnification 840 $\times$

点の部分を見たものである。これらは、さらに小さい点の集合で各々三角形になっている。表面のポランシヤルの不均一に関係し、成長温度から、常温への降温の時に生成されたものであろう。

ミクロな結晶の状態は、電子顕微鏡で調べた。試料が、ヘキ開しやすい為に、セロテープとカミソリを使って、ヘキ開し、電顕の試料とした。Fig. 7は、3~4層の結晶が重なっている為にコントラストが、明確に違っている。0.1~0.2 $\mu$ の波状の線は、積層欠陥によるもので、文献1に詳しく述べられている。ストレスを、ほとんど受けなかった領域では、Fig. 8のようなパターンがでてくる。結晶の対称性より、3回対称が、期待されるが、観測されたものは、完全な3回対称ではない。特に注目されるのは、規則正しく流れている線と、写真中央上部に見られる、まるくなって接している線である。これは、文献1には見られない。

Fig. 9は、同じ試料の電子線回折像である。各等価なスポットの輝度が一樣でなく、特定の晶帯軸にそって、強く変化する部分と、単独に強い部分がある。晶帯軸にそった変化は、透過像におけるリボンの方向と一致している。輝度の変化は、逆格子ベクトルと、Burger's ベクトルの積が、整数にならないところでおこる<sup>1)</sup>。(11.0) type では、整数の為に変化はないが、欠陥のリボンに平行なものは、変化をおこしている。

2H-NbSe<sub>2</sub>は、低温でCDWの出現がある為に室温付近では、衛星反射は現われない。しかし、結晶の持つ変位のしやすい方向は、理解できる。

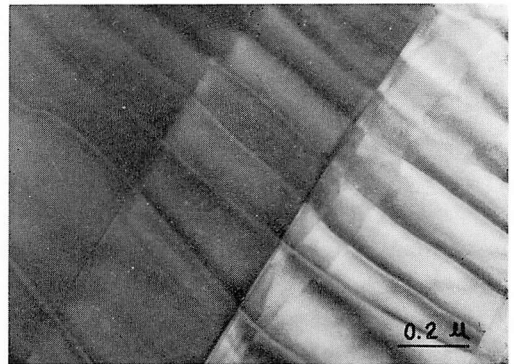


Fig. 7 Transmission electron micrograph showing dislocations in a basal oriented thin platelet of 2H-NbSe<sub>2</sub>.

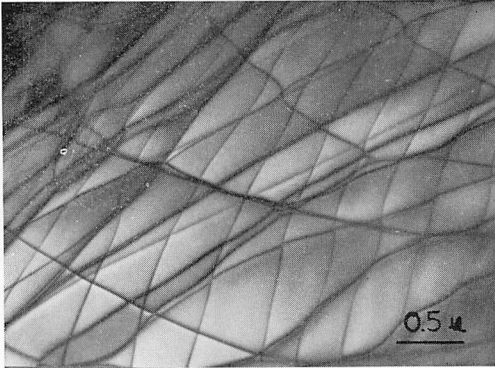


Fig. 8 Transmission electron micrograph showing partial dislocation ribbons in  $2H-NbSe_2$ . At several places jogged ribbons are formed by close to each other.



Fig. 9 A representative diffraction pattern observed in  $2H-NbSe_2$  used for electron microscopic investigations. The spots on the hexagonal grid nearest to the direct beam are 10.0 type and those on the hexagonal grid next to it, are of the 11.0 type.

### 抵抗の温度依存性と CDW

抵抗を4端子法で、室温より 10 K まで測定した。試料は、板状の単結晶をヘキ開し適当な厚さ (0.1~0.2 mm) にした後、電解研磨法によって、電圧端子をつけた長方形に形成する。電圧端子の幅 0.68 mm, 端子の間隔 1.83 mm, 試料断面  $1.63 \times 0.13 \text{ mm}^2$  であった。電解研磨のマスクは、精密を必要とする時は、フォトレジストを使うが、簡単にはセロテープでマスクを作り良く密着すれば、数秒の研磨には耐える。

温度依存性は、クライオメックを利用し、そのヘッドに、銅のケースをつけ、銅のケース内に試料を入れ

て測定した。結果を Fig. 10, 11 に示す。

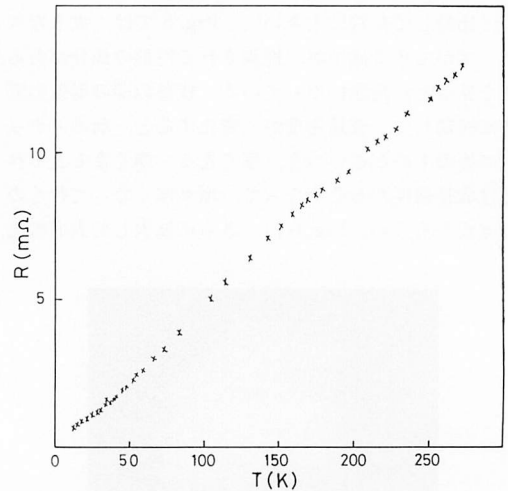


Fig. 10 Temperature dependence of electrical resistance of  $2H-NbSe_2$ .

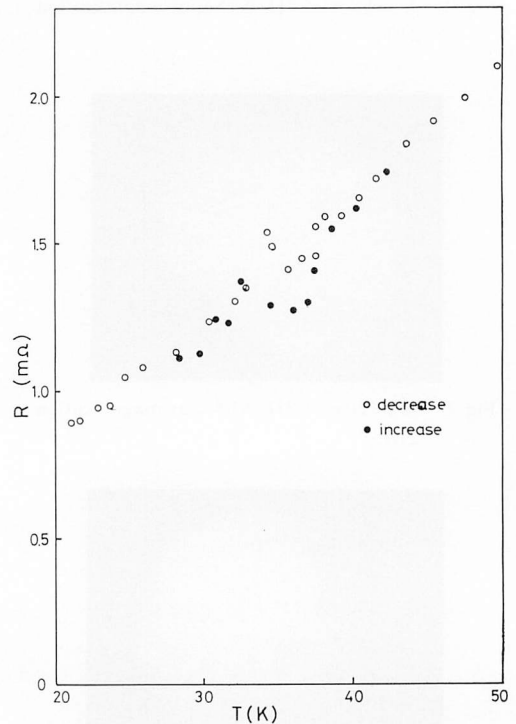


Fig. 11 Temperature dependence of electrical resistance of  $2H-NbSe_2$ . Electrical resistance anomaly is due to the onset of incommensurate stae.

試料が低抵抗の為に、電圧が小さく増幅の必要があった。増幅器のドリフトの為に、幾分変動しているが、180K と、35K 付近に急激な変化がある。

35K までの低温の領域では、 $T^2$  に近い形で変化しており、最近 A-15 形の物質の抵抗変化を説明しようとしている理論<sup>14)</sup>が適応できるものと思える。35K 付近では、温度の上昇、下降でヒステリシスがあり、一次の相転移を、しているものと思われる。この領域は、CDW が onset し、格子が変形し、Incommensurate な状態になっている。この温度は、Disalvo 等<sup>9)</sup>の結果とも一致する。

遷移金属カルコゲナイドは、二次元物質と言われるが、完全な低次元ではなく、厳密には、三次元構造を持っている。したがって二次元物質という言葉は、ある物性で二次元的振舞いを示す物質と理解すべきである。電気伝導度等の大きな異方性は、有効質量の異方性による場合と、層内と層間では伝導機構が、異なる場合とがある。前者はむしろ3次元的であり、後者は二次元的と考えられる。

CDW は、二次元性の際立った物性の一つである。

一般に電子系の誘電関数は

$$\chi(q) \propto \sum_k \frac{n_k(1-n_{k+q})}{E_k - E_{k+q}}$$

$K$ : 波動ベクトル

$E_k, E_{k+q}$ :  $K$  および  $K+q$  の状態のエネルギー

$n_k, n_{k+q}$ :  $K$  および  $K+q$  の状態の電子占有確率で表わされる。電子-Phonon, 電子-電子相互作用を取入れたものもあるが、上式で本質的なことは説明できる。

$E_k - E_{k+q} = 0$  の部分が、Fermi 面上で多く存在するほど  $\chi(q)$  は強く発散する。その為電子系は、不安定になり、電荷密度が周期的に変化するような安定な相に転移する。同時に、電子-格子相互作用により格子にも  $q$  と同じ波数で歪みを生じ、転移により、電子系の得るエネルギーが、格子の歪みのエネルギーを越えると、安定した CDW 相が、出現する。この場合、結晶内に超格子が形成され、電子線回折の主スポットの周囲に、サテライトスポットが生ずる。これは、1974年、J. A. Wilson 等<sup>15)</sup>によって、はじめて見出された。

2H-TaSe<sub>2</sub>, 2H-NbSe<sub>2</sub> では、バンド構造の複雑化に伴って、nesting が起りにくくなり、CDW が弱いものになる。2H-NbSe<sub>2</sub> では、31~35K で CDW が出現するが、この時の転移は、nearly Incommensurate か

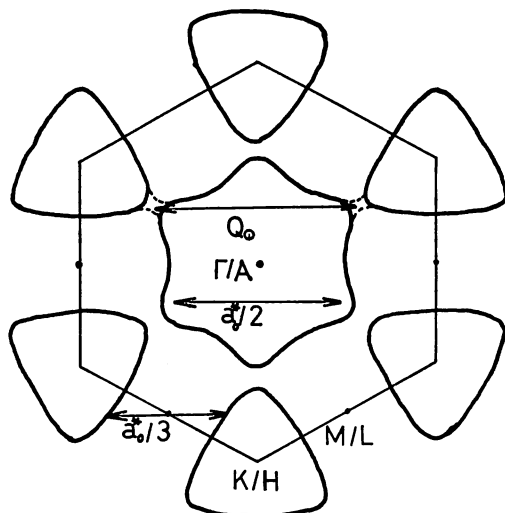


Fig. 12 (hk,0) projection of Fermi surface for 2H-NbSe<sub>2</sub>. Alternative Fermi surface spanning vector joining saddle points which may give rise to the  $3a_0$  superlattice.

ら、Incommensurate な状態への転移である。転移前の格子に対しての CDW の周期性は、整数比になっていない為、Incommensurate CDW と呼ばれている。CDW の強度は、温度が低くなるに従って、強くなるが、ずれ  $\delta$  は小さくなる。しかし、2H-NbSe<sub>2</sub> は、4.2K まで、Incommensurate であるとの報告がある。2H-NbSe<sub>2</sub> は、7.2K で超伝導になるが、静水圧をかけると、CDW の onset が下がり、逆に超伝導への遷移温度が上がる。これは、A-15 型の物質における、低温での martensite 変態と遷移温度の関係に似ていて、非常に興味深い。ちなみに、遷移金属カルコゲナイドの中では、2H-NbSe<sub>2</sub> が、最高の遷移温度を持っている。

### 考 察

CVT による単結晶成長では、温度のフラクチュエーションが、きく為に、試料の形状を決定した後、熱処理する必要がある。本実験では、成長のままの結晶を使っている為、過剰 Nb や、種々の欠陥については、十分に検討できていない。しかしながら、抵抗の温度変化の傾向は、他の研究者のものとも一致するものであり、特に、CDW の onset については、非常に良い一致を得ている。抵抗比 ( $R_{300}/R_{10}$ ) は、25 にも達し、

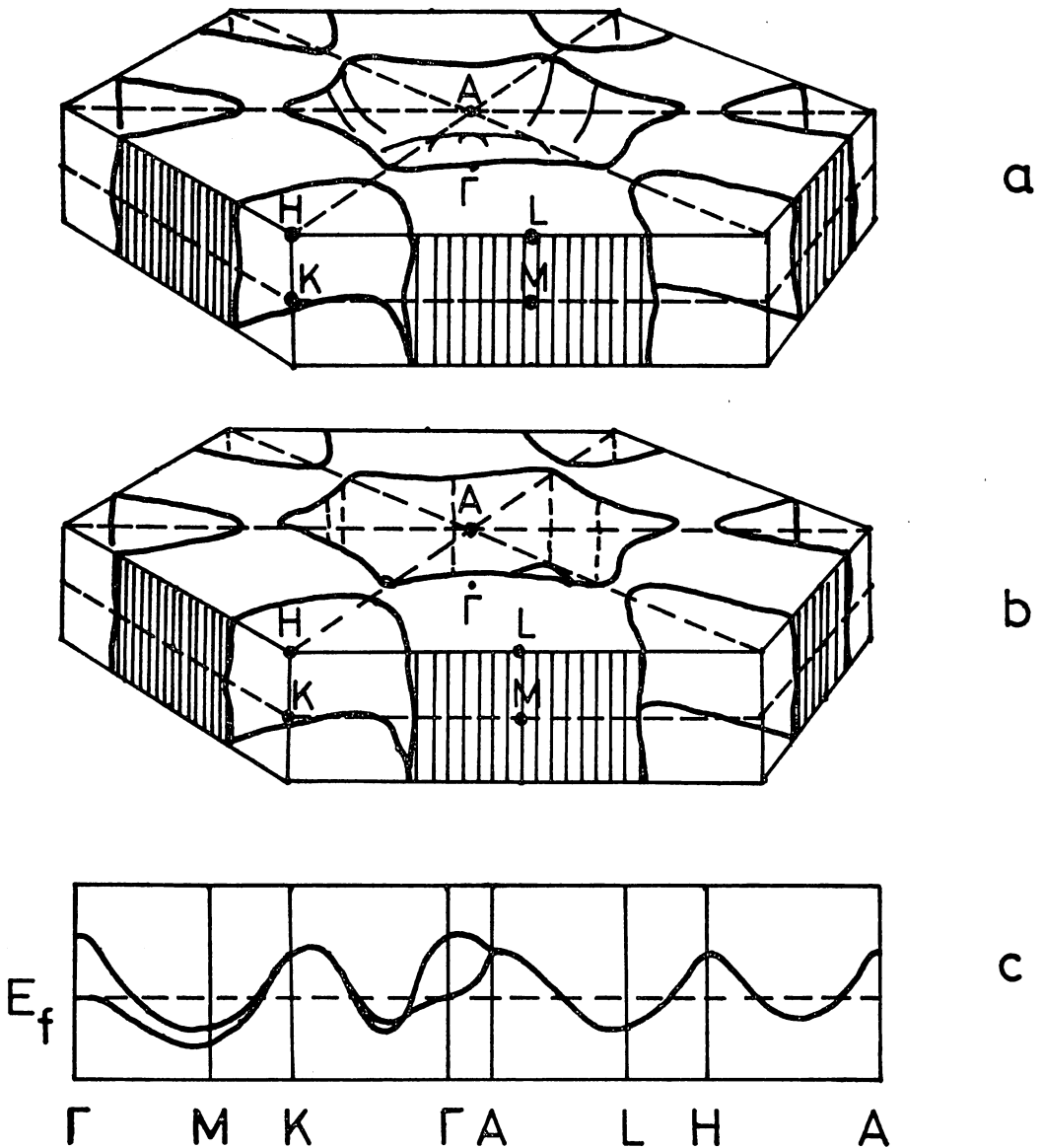


Fig. 13 a) Fermi surface for 2H-TaS<sub>2</sub> lower band b) upper band, deduced from average of APW and tight binding calculations. c) d-manifold in APW calculation for 2H-NbSe<sub>2</sub>.

むしろ、文献で見られるものより良い。35K 付近のヒステリシスの大きさには、平衡状態からのずれが、大きく寄与することが考えられるので、この点については、再度実験する予定である。

今回は、抵抗の温度変化しか、報告できなかったが、CDW は、磁気抵抗、ホール係数にも強く影響するので、異方性の測定と共に、測定することを、考えてい

る。

### 結 言

高臨界温度の超伝導物質研究の一側面として、層状化合物 2H-NbSe<sub>2</sub> の物性の一部を紹介報告したが、この分野は、応用との関係で非常に重要である。層状

化合物は、層間に他の元素、有機物を、挿入可能であり、自由度が、大きい。この点の実験は、超伝導に関して多くあるが、いまだ、統一的考察はなされていない。最近の注目すべき物質として PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> という物質<sup>10)</sup> が、あるが、Mo-S系中の Mo<sub>6</sub>S<sub>4</sub> という、不安定な物質に Pb が、挿入され、クラスターを、形成している。これが、高臨界温度、相造相転移、層状化合物の3つの性質に関係している物質として興味が深い。

終りに、この実験を行なうに当たり、ご協力、勇気づけて下さった、柘原助教授、電子工学科電子基礎講座の大串助教授、沼田教授に、そして、顕子顕微鏡利用に、ご協力下さった梶氏、X線回折にご協力下さった、無機工業化学講座の福重氏に、心から感謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) F. Lévy; Crystallography and Crystal Chemistry of materials with Layered structures; D. REIDEL, (1976)
- 2) Fritz Hulliger; Structural chemistry of Layer-type phases; D. REIDEL, Pub. (1976)
- 3) J. A. Willson, F. J. Disalvo and S. Mahajan; Adv. phys. **24**, 117 (1975)
- 4) J. A. Wilson and A. D. Yoffe; Adv. in Phys. **18**, 193 (1969)
- 5) M. H. Van Maaren and G. M. Schaeffer; Phys. Letts. **20**, 131 (1966), **24A**, 645 (1967)
- 6) R. Kershaw, M. Vlasse; A. Wold, Inorg. Chem. VOL. 6, No. 8, (1968)
- 7) F. R. Gamble, J. H. Oscechi, M. Cars, R. Pisharodry, F. J. Disalvo and T. H. Geoballe; Science **174**, 493 (1971)
- 8) 小山富男・立本 昌, 固体物理, Vol. 12, 328 (1977)
- 9) F. J. Dislvo; Electron-phonon Interactions and Phase Transitions, Plenum Pub, (1977) p. 107
- 10) R. M. A. Lieth; Preparation and crystal growth of materials with Layered structure, D. REIDEL Pub. (1977)
- 11) 石沢芳夫, 固体物理 Vol. 9, No. 4 (1974) p. 209
- 12) J. S. Brooks; J. Amer. Chem. Soc, **74**, (1952) 227
- 13) K. C. Mills; Thermo dynamic data for inorganic sulfides, selenides and tellurides, Butterworths (1974) 86
- 14) F. J. Ohkawa; J. Phys. Soc. Japan, Vol. 44, No 4, (1978) 1105
- 15) J. A. Wilson; Phys. Rev. Letts **32**, 882 (1974)
- 16) φ Fischer, M. Decroux, S. Roth, R. Chevrel and M. Sergent; J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 8 (1975) L474
- 17) K. Selte, A. Kjekshus; Acta. Chem. Scand, **18**, 697 (1964)
- 18) 井垣謙三・西根士郎, 日本金属学会誌, Vol. 41, 837 (1977)
- 19) F. Kadijk and F. Jellinek; Acta. Cryst, B**24** (1968), 1102