

$\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Se}_2$ 系の半導体的性格と相転移

(相転移/層状化合物)

田 口 功

物理学教室

Semiconductinglike Character of Transport Properties and Phase Transition in $\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Se}_2$

(phase transition/layer compounds)

Isao TAGUCHI

Department of Physics

(Received October 11, 1978)

The electrical resistivity ρ and Hall coefficient R_H have been investigated on pressed powder samples of $\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Se}_2$ and sublimation grown crystals of TiSe_2 from 22 K to 300 K. With decreasing temperature the resistivity exhibits a peak below the onset temperature of the superlattice in the case of small x . Then at lower temperatures a semiconductinglike resistivity is observed, suggesting that the initial band gap is positive in the mixed system $\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Se}_2$. While the resistivity ρ at 22 K is also found to be larger than ρ at 300 K for both pressed samples and sublimation grown crystals of TiSe_2 , this increase appears to be due to internal strain possibly present in the samples. The results indicate that the mechanism for driving the phase transition is mainly relevant to an excitonic electron-hole instability.

1. 緒 言

層状化合物である TiSe_2 は, 200 K 付近で2次の相転移を起こし, 超格子

構造をとることが知られている¹⁻⁴⁾。TiSe₂ は、以前は半導体であると考えられていた。しかし、最近のバンド構造の計算⁵⁾ と実験結果は^{1,6)}、カルコゲンの *p* バンドと Ti の *d* バンドとがわずかに重なった半金属であることを示している。

相転移の機構としては、現在までにいくつかのモデルが提唱されている^{1-3,7)}。 *p/d* バンドの重なりによって Brillouin ゾーンの *L* 点と *Γ* 点近傍に存在する電子とホールが、電子—フォノン相互作用、またはクーロン相互作用により結合する可能性がある。Wilson は²⁾、エキシトンの形成により 200 K 以下で nested phase⁸⁾ が実現しているものと推測している。こうして、バンドギャップ E_g と相転移との相関が注目されるところであるが、これに関連する実験としては、Di Salvo 等¹⁾ の TiSe_{2-x}S_x 系の電気抵抗率の測定がある。その実験では、TiS₂ を半導体と仮定し、TiSe₂ に TiS₂ を混合することにより系の E_g が負から正の値に変化するものと考えられた。しかしながら、TiS₂ は半金属的な電気抵抗率の温度依存性を示し⁹⁾、それ自身が半導体なのか半金属なのか明確でない^{2,9)}。さらに、TiS₂ の結晶では、その性質に非化学量論性と格子欠陥が重要な影響をおよぼすことが指摘されている²⁾。

本研究は、TiSe₂ における相転移とエキシトニック相との関連を、上記の困難を取り除いて調べる目的で行なわれた。HfSe₂ は半導体 ($E_g = +1.15$ eV)¹⁰⁾ であることが明らかならえ、非化学量論性についても TiS₂ にくらべて無視してよい²⁾。HfSe₂ と TiSe₂ との混晶を作成し、電気抵抗率 ρ 、および、ホール係数 R_H の測定を行なった。

2. 試料作成と測定方法

試料作成には粉末を用いたが、その純度は Ti : 99.8%, Hf : 99%, Se : 99.999% である。これらの混合物を過剰の Se とともに石英管中に封じ、600°C で4日間反応させた。次に、できた粉末をすりつぶしてから、再び過剰の Se とともに700°C で4日間反応させた。このようにして得られた粉末を室温で圧縮して棒状試料としたのち、過剰な Se とともに石英管中に封じて、800°C でさらに5日間反応させた。拡散により均一な試料ができているものと考えら

れる。TiSe₂ の単結晶は、昇華法によって約700°C で成長させた。単結晶の厚さは、10~60 μm であった。

電気抵抗率 ρ の測定は、直流4端子法により棒状の粉末試料および単結晶について行なった。電流方向と電圧を変えた測定の結果、非オーミック性は認められなかった。ホール係数 R_H の測定は、約 0.5 mm の厚さの円板状粉末試料について Van der Pauw 法¹¹⁾ によって行なった。 ρ の測定は圧縮方向に電流を流して行なったが、微結晶の形が六角形の層状であるため、圧縮の際、微結晶の c 軸は圧縮方向と平行になり易い。従って、粉末試料でもある程度の異方性が生じる。ちなみに、同じ層状化合物である WSe₂ の粉末試料の場合には、圧縮方向に電流を流した時の ρ は垂直方向に流した時の約3倍になることが報告されている¹²⁾。また、Di Salvo 等の TiSe₂ 単結晶では、 ρ の温度依存性の様子は両方の場合で同じであった¹⁾。なお、ホール係数に関しては、WSe₂ の場合に方向によらないことが報告されている¹³⁾。

以上の測定は、簡易冷凍機を取りつけたクライオスタット¹⁴⁾ を用い、約20 K~300K の範囲で行なった。温度測定には、Au + 0.07% Fe 対クロメル熱電対を使用した。

3. 測定結果

粉末試料の電氣的性質に関する測定結果を表 I に示す。

TABLE I. *Electrical Properties of Ti_{1-x}Hf_xSe₂ Pressed Samples*

x	$\rho(300\text{ K})$ ($\Omega\text{ cm}$)	$\rho(22\text{ K})$ ($\Omega\text{ cm}$)	$\frac{\rho(22\text{ K})}{\rho(300\text{ K})}$	R_H (cm^3C^{-1})	Carrier concentration (cm^{-3})
0.0	5.8×10^{-3}	1.7×10^{-2}	2.9	1.9×10^{-2}	3×10^{20}
0.1	5.5×10^{-2}	1.8	33	6.1×10^{-2}	1×10^{20}
0.3	1.1×10^{-1}	10	91	7.2×10^{-1}	9×10^{18}
0.4	1.0	36	36	1.4	4×10^{18}
0.5	1.2	25	21	2.8	2×10^{18}

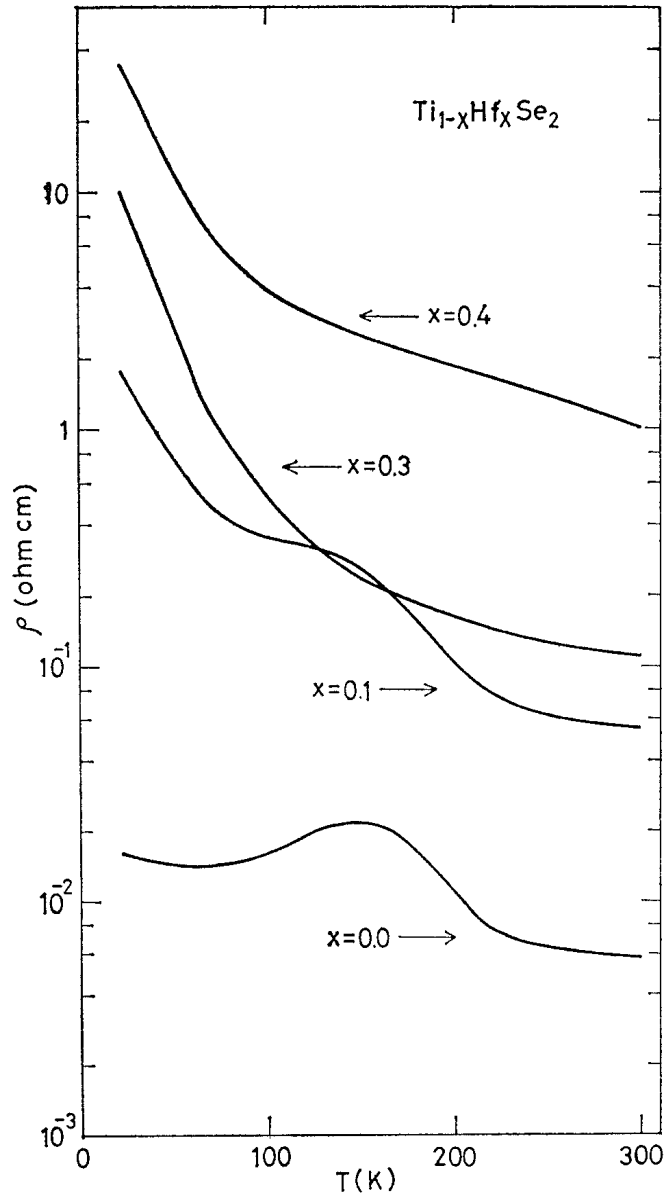


Fig. 1. Electrical resistivity vs temperature for pressed samples of $\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Se}_2$.

次に、 x が異なる種々の粉末試料に関する ρ の温度依存性を図 1 に示す。 $x = 0.0, 0.1$ の場合、200 K 以下で相転移により生じる ρ のピークが見られる。 $x = 0.0$ の場合、 ρ の極大値を ρ_m とすると $\rho_m/\rho(300\text{K}) = 3.7$ である。また、 $x = 0.0$ の場合異方性を考慮すると、圧縮方向に垂直に電流を流した場合の $\rho(300\text{K})$ の値は、約 $1.9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ となる。この値は、Di Salvo 等¹⁾ が I_2 による気相輸送法により作成した単結晶、および本研究において育成された単結晶での値に近い。

図 1 をみると、 x の増加とともに ρ の曲線は上方へ移動していき、 $\rho(300$

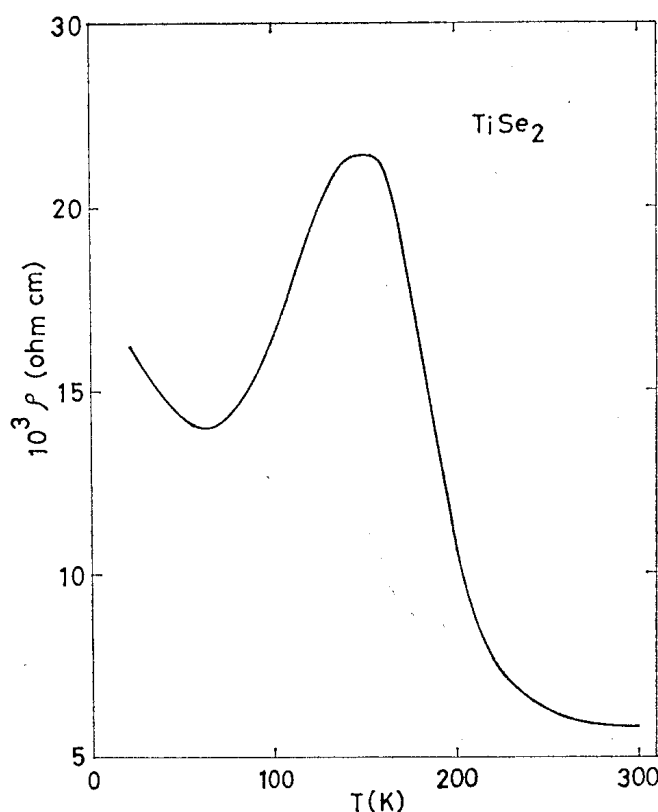


Fig. 2. Electrical resistivity vs temperature for a pressed sample of TiSe₂.

K) の値も大きくなる。さらに、 ρ の温度依存性は相転移に伴うピークの部分を除けば半導体的であり、 $\rho(22\text{ K}) > \rho(300\text{ K})$ である。この種の傾向は、 $x = 0.0$ 、つまり TiSe₂ の場合においてもみられる。リニアスケールで表した図2は、それをよりはっきりと示している。

$x = 0.0$ と 0.1 の粉末試料に関するホール係数 R_H の温度依存性を図3に示す。 $x = 0.0$ の場合、まず常温で $R_H > 0$ であり、キャリアとしてホールが存在する。さらに、約 190 K を境にして符号が反転する。また、 $R_H(300\text{ K}) = 1.9 \times 10^{-2}\text{ cm}^3\text{ C}^{-1}$ は、 $\rho(300\text{ K})$ の場合と同様に、Di Salvo 等¹⁾ の TiSe₂ 単結晶についての値とほぼ一致する。 $x = 0.1$ の場合には R_H の値が増加し、符号が反転する温度が下がる。 $R_H(300\text{ K})$ の x 依存性を示すと図4のようになる。図からわかるように、 $x = 0.5$ の場合にもやはり $R_H(300\text{ K}) > 0$ で、その値は TiSe₂ の場合の約 150 倍に達する。

昇華法により育成した2つの TiSe₂ の単結晶 (a), (b) についての ρ の温度依存性を図5に示す。傾き $|d\rho/dT|$ が最大となる温度でもって相転移温度

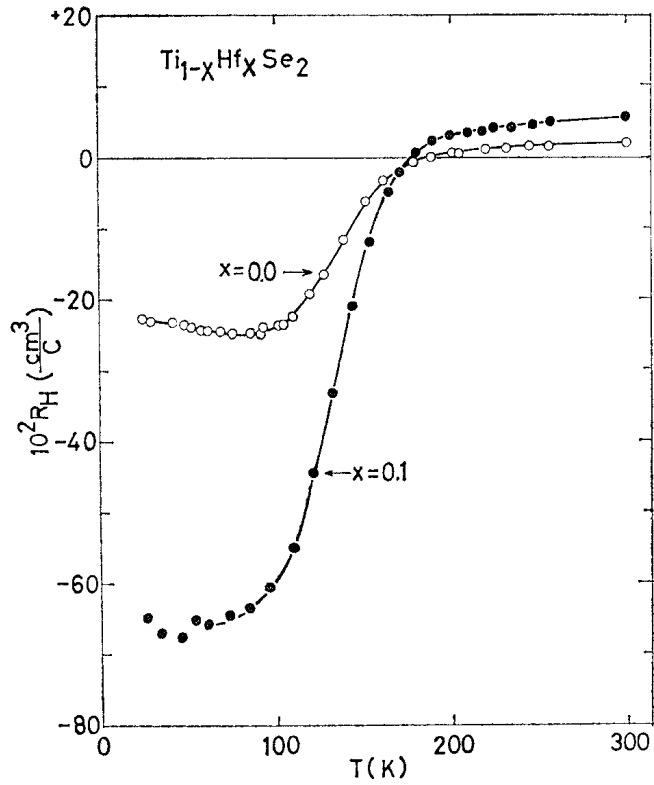


Fig. 3. Hall coefficient vs temperature for pressed samples of $\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Se}_2$.

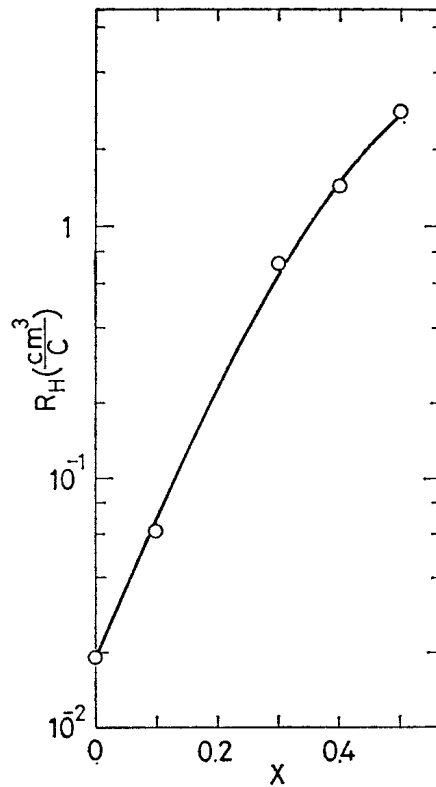


Fig. 4. Room temperature Hall coefficient vs x for pressed samples of $\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Se}_2$.

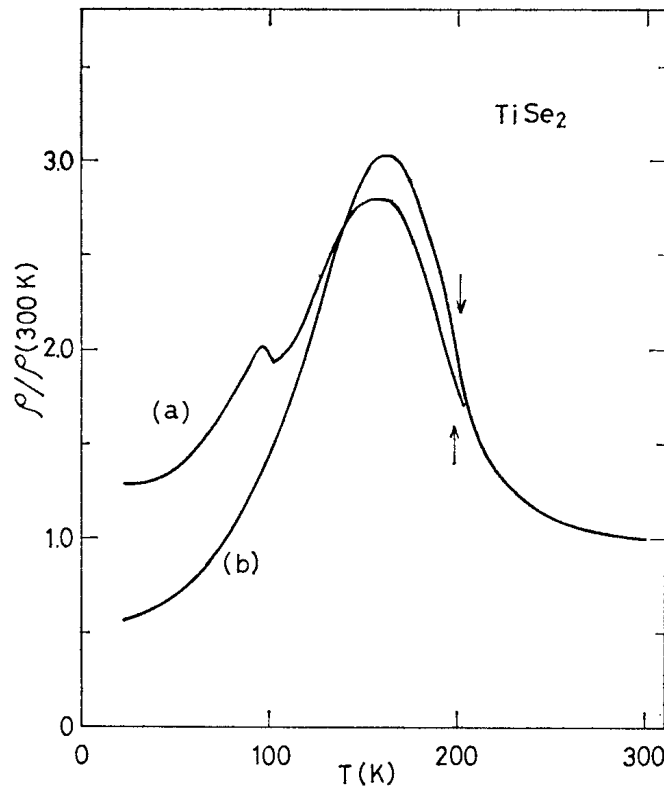


Fig. 5. Electrical resistivity perpendicular to the *c* axis for TiSe₂ crystals grown by sublimation. The arrows indicate the points at which the superlattices appear.

T_0 を定義すると、(a) では $T_0 = 198$ K, (b) では 201 K である。次に、 ρ の温度依存性に関しては試料(a)の方が図1の $x = 0.0$ の場合に類似している。一方、試料(b)では半金属的な温度変化がみられ、 $\rho(22\text{ K}) < \rho(300\text{ K})$ である。さらに、試料(a)では100 K 付近に ρ の小さいピークが余分にみられる。これに関連して2つの試料をくらべてみると、(b)の方が大きくて厚い。また、光学顕微鏡での観察によれば、(a)の方は(b)にくらべて結晶の質が劣る。

4. 考 察

2バンドモデルによれば、 ρ と R_H は次式によって与えられる¹⁵⁾。

$$1/\rho = |e|(n_h\mu_h + n_e\mu_e), \quad (1)$$

$$R_H = \frac{1}{|e|c} \left\{ \frac{n_h\mu_h^2 - n_e\mu_e^2}{(n_h\mu_h + n_e\mu_e)^2} \right\}, \quad (2)$$

ただし、 n_h と n_e はそれぞれホールと電子の密度で、 μ_h と μ_e はホールと電子の易動度である。式(1)および(2)には多くのパラメーターが含まれている。そのため、Di Salvo 等¹⁾の実験においては、 $R_H \rightarrow 0$ になる 200 K で $\mu_e = \mu_h = 15 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ と仮定することにより、 $n_e = n_h = 10^{20}/\text{cm}^3$ が導かれた。いま、その場合に1種類のキャリアを仮定してみると、 $R_H(300 \text{ K})$ の値からキャリア数 $n \sim 3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ が得られ、上の数字と近い値になる。そこで、大まかな評価を得るために粉末試料の場合にも1種類のキャリアを仮定し、 $R_H(300 \text{ K})$ の値から n の値を計算してみた。結果は表Iにまとめられている。 $x = 0.5$ の場合、 n は $x = 0.0$ の場合にくらべて約1/150に減少する。図1において相転移がほとんど抑えられている $x = 0.3$ の場合には、 $n \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ である。なお、 $x = 0.5$ の場合にもホールが存在する事実は、本研究での試料作成方法に関して非化学量論性が影響を与えないことを示している。

図1からわかるように、 x の増加に伴い ρ が増大するとともに、低温での ρ の上昇の割合が大きくなる。これに類似する ρ の温度依存性は、 $1T-M_x \text{ Ta}_{1-x}\text{Se}_2$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)で観測され、 M の導入による無秩序ポテンシャルによる伝導電子のAnderson局在のためと解釈されている¹⁶⁾。ところが、図1および図2の場合、 $x = 0.0$ つまり TiSe_2 でも $\rho(22 \text{ K}) > \rho(300 \text{ K})$ であるうえ、 ρ の温度変化の特徴的な傾向は $x > 0.1$ の場合と本質的には同一のものであるように考えられる。また、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Se}_2$ 系においてはHfによる置換によってキャリア数の増減は生じない筈であるが、図4によれば x の増加とともにキャリア数が減少していく。これらの事実により、 x の増加に伴う ρ の増大は、 HfSe_2 の混合によってバンドギャップの符号が正になり、大きくなることによるものと考えられる。 $x = 0.0$ の場合にも、すでにわずかながら $E_g > 0$ になっている。そして、図1は $x = 0.0, 0.1$ の場合に、 $E_g > 0$ の系で相転移が起きていることを示している。以上の結果に加え、 TiSe_2 ではフォノンの役割が重要ではないこと¹⁷⁾を考慮すると、相転移の機構としてはエキシトニック不安定性の可能性が強いと言える。理論的には、その場合 nested phase⁸⁾が現れるが、図1では200 K付近でのピーク以外には余分な

ρ の異常は見られない。もっとも、これには粉末試料である点に関係しているかもしれない。

上述のごとく、TiSe₂ の粉末試料ではほとんどゼロギャップで、わずかに $E_g > 0$ である。最近のフォトエミッションの実験⁶⁾によれば、 p/d バンドの重なりは極めてわずかである。従って、試料中に存在する歪みによってもバンドの重なり具合の変化が予想される。Zunger 等¹⁸⁾は、Ti-Se 間の距離が約 1.5%減少すると E_g の符号が反転して半導体になることを計算で示した。すでに述べたように、層状化合物の粉末試料を圧縮成形すると、それを構成する微結晶は c 軸が圧縮方向と平行になってそろおう傾向がある。従って、本研究における粉末試料は、圧縮成形の過程で c 軸方向の 1 軸性圧力を受けたものと考えられる。その結果、Ti-Se 間の距離が縮まっており、TiSe₂ の場合でも $E_g \geq 0$ となる可能性が理解される。さらに、昇華法により育成した単結晶 (a) の場合にも $\rho(22\text{ K}) > \rho(300\text{ K})$ であるが、この場合、(a) は (b) にくらべて結晶の質が劣っている。従って、単結晶 (a) の場合にはおそらく内部歪みが存在し、その結果、わずかにギャップが開いていると考えられる。また、図 5 における 100 K 付近の ρ の異常も、相転移に伴って原子が変位する際、内部歪みの影響を受けることが原因になって生じているかもしれない。もっとも、nested phase^{2,8)} の証拠である可能性も否定できず、今後の研究が必要とされる。最後に、Di Salvo 等¹⁾により昇華法で作成された単結晶も図 2 および図 5 の (a) と類似の ρ の温度依存性を示しているが、その場合も結晶が薄く、内部歪みのために $E_g \geq 0$ になっていることが想像される。

5. 結 言

Ti_{1-x}Hf_xSe₂ 系において得られた結果を要約する。

- (1) $x = 0.0, 0.1$ の場合、相転移に伴って ρ のピークが生ずる。
- (2) ρ の温度依存性は、 x が異なる種々の場合について、相転移に伴うピークを除けば半導体的である。Ti_{1-x}Hf_xSe₂ 系においてはバンドギャップが開いていると考えられる。これらの結果は、相転移に伴ってエキシトニック相が出現している可能性を強く示している。

(3) 昇華法により育成された TiSe_2 単結晶でも $\rho(22\text{ K}) > \rho(300\text{ K})$ となる場合があり, p/d バンドの重なり具合は内部歪みの影響を受けると考えられる.

(4) ρ の別なピークが TiSe_2 の単結晶で見いだされたが, nested phase を示す証拠かどうかは明らかでない.

本論文の要旨の一部は日本物理学会 (1978年10月, 静岡大学) において発表された.
本研究の一部は昭和52年度文部省科学研究費による補助を受けて行なわれた.

文 献

- 1) F. J. Di Salvo, D. E. Moncton and J. V. Waszczak : *Phys. Rev.* **B14** (1976) 4321.
- 2) J. A. Wilson and S. Mahajan : *Commun. Phys.* **2** (1977) 23 ; *Solid State Commun.* **22** (1977) 551 ; *Phys. Status Solidi* **B86** (1978) 11.
- 3) R. M. White and G. Lucovsky : *Nuovo Cimento* **B38** (1977) 280.
- 4) K. C. Woo, F. C. Brown, W. L. McMillan, R. J. Miller, M. J. Schaffman and M. P. Sears : *Phys. Rev.* **B14** (1976) 3242.
- 5) A. Zunger and A. J. Freeman : *Phys. Rev.* **B16** (1978) 906.
- 6) M. M. Traum, G. Margaritondo, N. V. Smith, J. E. Rowe and F. J. Di Salvo : *Phys. Rev.* **B17** (1978) 1836,
- 7) H. P. Hughes : *J. Phys.* **C10** (1977) L319.
- 8) W. Kohn : *Phys. Rev. Letters* **19** (1967) 439.
- 9) A. H. Thompson : *Phys. Rev. Letters* **35** (1975) 1786.
- 10) D. L. Greenaway and R. Nitsche : *J. Phys. Chem. Solids* **26** (1965) 1445.
- 11) L. J. Van der Pauw : *Phillips tech. Rev.* **20** (1958) 220.
- 12) L. H. Brixner : *J. electrochem. Soc.* **110** (1963) 289.
- 13) W. T. Hicks : *J. electrochem. Soc.* **111** (1964) 1059.
- 14) I. Taguchi : (unpublished).
- 15) J. M. Ziman : *Theory of Transport Phenomena in Solids* (Oxford University, New York, 1963).
- 16) F. J. Di Salvo, J. A. Wilson and J. V. Waszczak : *Phys. Rev. Letters* **36** (1976) 885.
- 17) F. J. Di Salvo and J. V. Waszczak : *Phys. Rev.* **B17** (1978) 3801.
- 18) A. Zunger and A. J. Freeman : *Phys. Rev. Letters* **40** (1978) 1155.