

Fe_xZrS₂ 及び Fe_xHfS₂ 層間化合物の物性

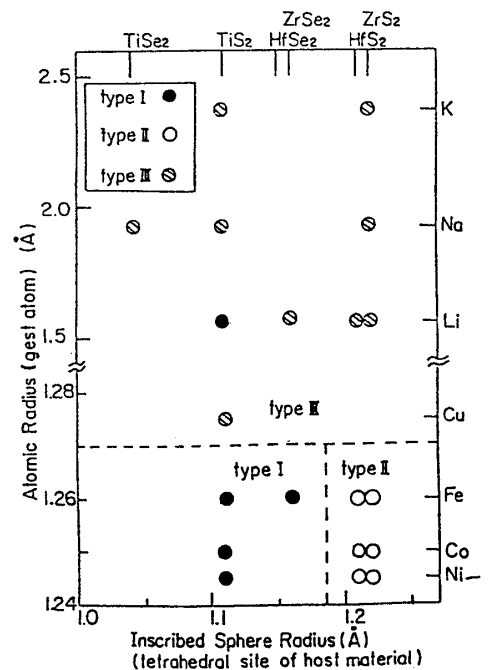
東北大金研 岩崎俊樹, 黒田規敬, 仁科雄一郎

§ 1. はじめに

IVa 属原子の 2 カルコゲン化合物, TX₂, は CdI₂ 型の層状構造を持つ半導体である。金属原子 T (Ti, Zr, Hf) の 4 個の価電子 4d² 及び 5s² は全てカルコゲン, X, の p 軌道に落ち込んで上部価電子帯を構成している。¹⁾ IVa-VIb 属 TX₂ 結晶がイオン結晶ともみなし得る程高いイオン性を持っている²⁾ のはこのためである。他方, Va 又は VIa 属原子の TX₂ 型層状化合物では, 1 分子当り 1 又は 2 個の電子が金属原子の d 軌道に残留しなければならず, それらは半充填伝導帯又は新たな価電子帯を構成する。その当然の結果として IVa 属 TX₂ 型物質とは対照的に, 高い金属性又は共有性を持つことになる。このような化学結合性の相異が, TX₂ 型物質における層間化合物の構造と電子物性に, どのような相異点と共通点をもたらすかは, 興味深い問題である。本研究では ZrS₂ 及び HfS₂ に Fe 原子を, intercalate した場合に, それらの原子が挿入される site とその電子状態, 及び母体結晶の帯間エネルギー差に及ぼす効果について, X 線回折と光学スペクトルの測定により詳しく調べた。

§ 2. Fe_xZrS₂, Fe_xHfS₂ の構造と不純物準位

結晶はヨウ素を用いた化学輸送法により, 0 ≤ x ≤ 1.0 の範囲で作成した。仕込量にほぼ等しい組成比の Fe 原子が intercalate されていることを, 原子吸光分析及び化学分析により確認した。Mo-Kα 線を用いた X 線才差写真には, 母体結晶の Bragg 回折点の強度とその位置にわずかな変化がみられるのみで, 超格子構造の存在を示す如何なる回折像も現われない。又粉末試料の (004) と (003) 回折強度の比は x の増大と共に単調に減少する。この事実は, 明らかに Fe 原子が 1 T タイプの積層周期を保持しつつ, 層間 S 原子の作る 4 面体配置の中心に挿入されていることを示している。このような例はむしろ珍らしく, 多くの金属原子は内接円半径の大きい 8 面体配置の中心に入る事が知られている。後者の場合には, 1 T 周期を保つものと, 3 R 周期に変るものがある。今, 1 T タイプ 8 面体配置を Type I, 1 T タイプ 4 面体配置を Type II, そして 3 R タイプ 8 面体配置を Type III とそれぞれ名付けると, 4 面体配置位置の内接円半径の関数として, 第 1 図のように分類することができる。



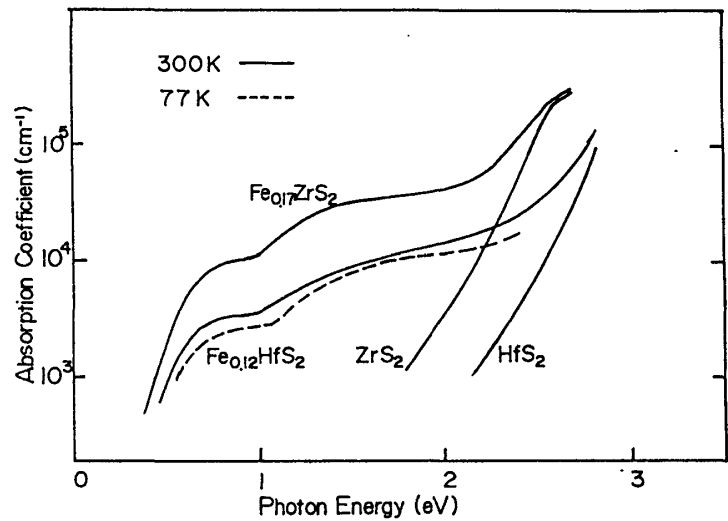
第 1 図

ところで、 ZrS_2 に intercalate された Fe は、最近接の Zr^{4+} イオンに電子を供与して $Fe^{2+}_x - 2(Zr^{3+}S^{2-}_2)_x$ クラスターを形成することが Trichet ら³⁾ により示唆されている。もしそうならば、 Fe^{2+} 及び Zr^{3+} は深いドナーとなるであろう。事実又のどのような値においても、 Fe_xZrS_2 、 Fe_xHfS_2 は共に n 型の半導体である。第2図にこれらの層間化合物の 300 K、77 K での光吸収スペクトルを示す。intercalation によりエネルギー禁止帯内に新しい吸収帯が現われ、この吸収帯は、

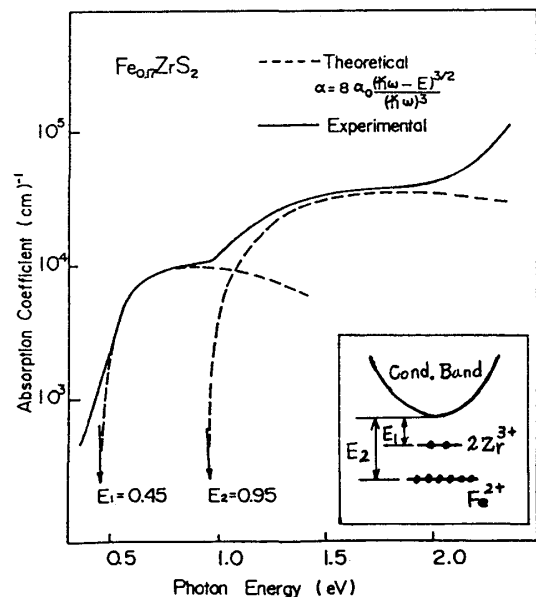
$E \approx 0.5 \text{ eV}$ 及び 1.0 eV にしきい値を持つ2つの階段関数的スペクトルが重畳したものであることがわかる。第3図は、深い準位に関する Bound-to-Band 遷移の理論スペクトル⁴⁾ と実験結果とを比較したものである。両者の一致は極めて良い。母体の伝導帯が金属原子の d 軌道より成っていることを考えれば、挿入図に示すように、低エネルギー側の吸収帯は Zr^{3+} 又は Hf^{3+} ドナーより伝導帯へ、そして高エネルギー側のそれは Fe^{2+} ドナーより伝導帯への遷移に、それぞれ対応するものと解釈するのが自然であろう。事実これらの吸収帯の振動子強度の比は $3 \sim 4$ であり、この値は上に述べたクラスターモデルより期待される、2つのドナー準位の電子数の比、によく一致している。はじめに述べたように、 Fe 原子は例外的に四面体配置の中心に入る。この事実は、 Fe より Zr 又は Hf への電荷移動によるクラスターの形成と密接に関連しているものと考えられる。 ZrS_2 、 HfS_2 の高いイオン性が、そのような電荷移動を可能にしている要因の一つであろう。

§ 3. 帯間光学遷移に及ぼす intercalation の効果

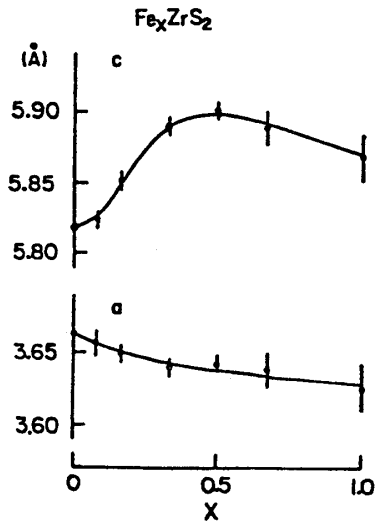
第4図に格子定数の α -依存性を示す。intercalation の増大と共に層間距離が増大し、一方層内結合長はわずかに減少することがわかる。第5図に $\alpha = 0, 0.04$ 及び 0.17 の Fe_xZrS_2 の



第2図. ZrS_2 、 HfS_2 の基礎吸収端光吸収スペクトルにおける Fe intercalation の効果。

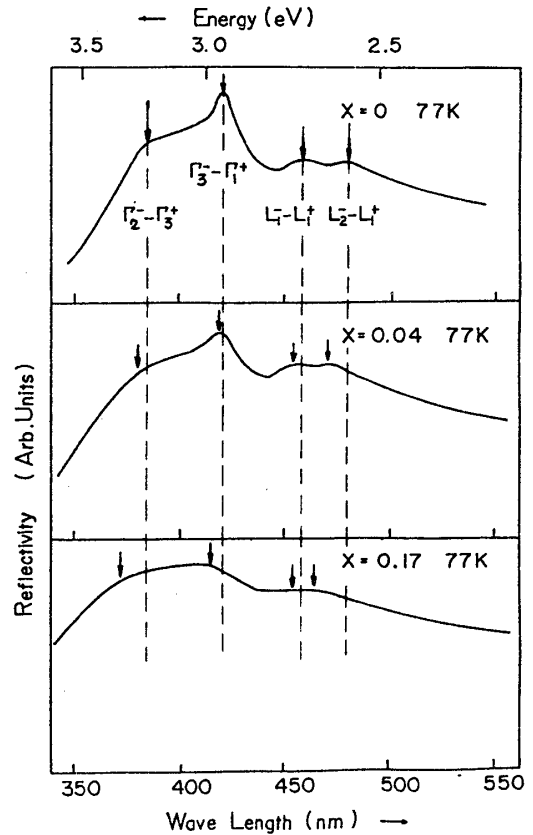


第3図. $Fe_{0.17}ZrS_2$ における外来吸収帯の理論解析。

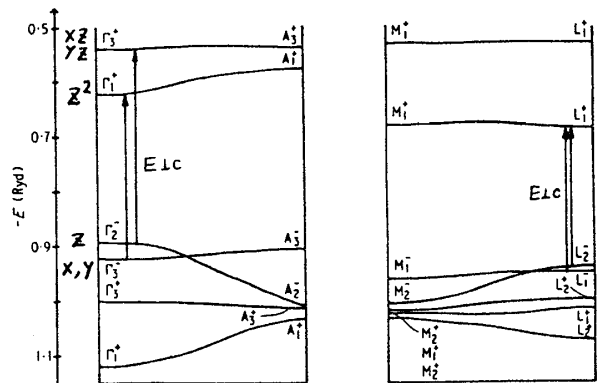


第4図. Fe_xZrS_2 における格子定数のx-依存性。

第5図. Fe_xZrS_2 における帯間反射スペクトルのx-依存性。



帯間遷移反射スペクトルを示す。観測される4つの反射ピークのassignmentは, Murrayらのバンドモデル¹⁾に基づくものである。intercalationにより反射スペクトルは全体的に高エネルギー側にシフトする。中でも $L_2^- \rightarrow L_1^+$ 遷移のシフトが顕著であるのに対し、 $L_1^- \rightarrow L_1^+$ 及び $\Gamma_3^- \rightarrow \Gamma_1^+$ 遷移のシフトは小さい。Murrayらによれば、結晶場分裂を受けたSのp軌道のうち p_z がエネルギー的に最も高い Γ_2^- 価電子帯を、そして p_x, p_y が第2の Γ_3^- 価電子帯を形成する。又最低伝導帯 Γ_1^+ は金属原子の $d_{x^2-y^2}$ より、そして第2の伝導帯 Γ_3^+ は d_{xz} 及び d_{yz} より成っている。第6図にこれらのバンドのc軸方向への分散を示す。垂直矢印は $E \perp c$ に対する許容遷移を表わしている。ここで、c軸方向への分散の度合いはそれぞれのバンドを構成する原子軌道に固有の層間相互作用の大きさを表わしていると解釈することができる。このことは、2Hポリタイプでは、例えば A_2^- バンドは Γ 点に折返され、この時 Γ_2^- バンドとのエネルギー差がDavydov分裂幅を与えることを想起すれば、容易に理解することができる。第6図によれば、 Γ_2^- バンドのエネルギーは層間相互作用の変化に伴って大きく変化すが、 Γ_3^- , Γ_1^+ そして Γ_3^+ の変化は比較



第6図. Murrayら¹⁾により計算された、 HfS_2 の電子帯の Γ -A, M-L分散。

的小さいと云える。従って、第7図に示すように、層間距離の増大による相互作用の減少と共に Γ_2 バンドはエネルギー的に顕著に下がり(A_2 バンドは上がる)、他のバンドは殆んど影響を受けないであろう。即ち $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_3$ 反射ピークは顕著に高エネルギー側に移動し、 $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ ピークは殆んど移動しないことが期待される。L点でも同様に、 $L_2 \rightarrow L_1$ ピークは顕著に高エネルギー側に移動するが、 $L_1 \rightarrow L_1$ ピークはあまり移動しないであろう。これらの予想は第5図に示されている、我々の実験結果と定性的によく一致している。

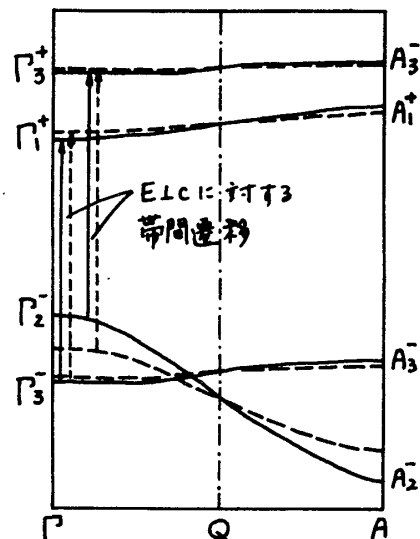
上に述べた伝導帯及び価電子帯は、共にT-X間結合に関しては“結合性”の対称性を持っている。従ってT-X結合長が減少すれば、共に低エネルギー側に移動しよう。intercalationによるa軸の減少の効果が見られないのは、伝導帯と価電子帯が全体にほぼ等量の移動をするためと考えられる。

なお、MattheissのAPW法によるバンドモデル⁵⁾に基づけば、 Γ 点での最小エネルギー直接遷移は、Murrayらとは逆に、 $\Gamma_2(z) \rightarrow \Gamma_3(xy, x^2-y^2)$ とassignされる。しかしながら、E_{1c}に対して予測されるこの遷移の双極子振動子強度はessentialに小さく、かつ上に議論したように、顕著なintercalation効果を示さねばならない。この2点において我々の実験結果と明らかに矛盾する。

§ 4. 結び

ZrS₂, HfS₂にintercalateされたFeは、他の多くの層間化合物とは異り、近接母体金属イオンに電荷を与えてクラスターを形成する。その結果、これらの金属イオンがエネルギー禁止帯内に深いドナー準位を生じることが、光吸収測定により確認された。

一方、このintercalationが母体結晶の光学的帯間エネルギー差を増大させることが、intercalation化合物では初めて見出された。これは層間距離の増大がc軸方向へのエネルギー帯の分散を減少させるために生じるものである。この意味において、いわゆるRigid Band Modelはもはや妥当ではない。3次元結晶では、格子定数の増大は、通常基礎吸収端領域での帯間エネルギー差を減少させることがよく知られている。従って、我々の結果は、アクセプタータイプGICに見られる、電気伝導の2次元化⁶⁾と共に、層間化合物の電子物性上特有の現象の一つと云えるのではなからうか。



第7図. 層間距離の増大によるエネルギー帯分散の変化。
実線: X=0; 破線: X≠0.

参考文献 1) R. B. Murray, R. A. Bromley & A. D. Yoffe: J. Phys. C 15 (1972) 746. 2) G. Lucovsky, R. M. White, J. A. Benda & J. F. Revelli: Phys. Rev. B 7 (1973) 3859. 3) L. Trichet, J. Rouxel; J. Solid St. Chem. 14 (1975) 283. 4) G. Lucovsky: S. S. C. 2 (1965) 299. 5) L. E. Mattheiss: Phys. Rev. B 8 (73) 3719. 6) J. E. Fischer; C. S. S. P. 1 (1971) 93.