

# ZrS<sub>3</sub>, ZrSe<sub>3</sub> の共鳴ラマン散乱

横浜国立大学工学部応用物理

栗田 進, 岡田 佳子, 田中 正俊

遷移金属トリカルコゲナイド (MX<sub>3</sub>) は鎖構造をもつ、一次元的異方性の大きい物質である。このため NbSe<sub>3</sub> 等の V 族遷移金属トリカルコゲナイドで電荷密度波が発見されたが、以来構造的、電気的性質の研究が数多くなされている。しかし、これらの物質は単位胞に 4 又は 6 分子もあり、構造的に複雑である。これに対して IV 族のそれは単位胞に 2 分子の比較的簡単な構造をもつ半導体である。それ故、半導体的測定法が応用出来るので、我々はこれまで ZrS<sub>3</sub>, ZrSe<sub>3</sub> の吸収スペクトルから吸収端の電子状態を論じてきた。

格子振動については詳しい測定があり、各振動モードとラマン線の同定が行なわれている。<sup>1)</sup> 図 1 は 5145 Å のレーザー線で励起した場合のラマンスペクトルである。図で A, B, C, D で振動モードを区別した。同じ結晶構造の ZrS<sub>3</sub>, ZrSe<sub>3</sub> でかつ同一振動モード (例えば B, C) にもかかわらずスペクトルは全く違っている。5145 Å は ZrS<sub>3</sub> では direct gap よりわずかに低エネルギーであるが、ZrSe<sub>3</sub> では gap より 0.7 eV 深いところをたたいている。<sup>2)</sup> このため図のようなラマンスペクトルの振舞いは散乱に関係している電子状態が両物質で違っているためと思われる。したがって同一振動モードについて共鳴ラマン散乱を観測することによって、ZrS<sub>3</sub> と ZrSe<sub>3</sub> の吸収端の電子状態を調べるこ

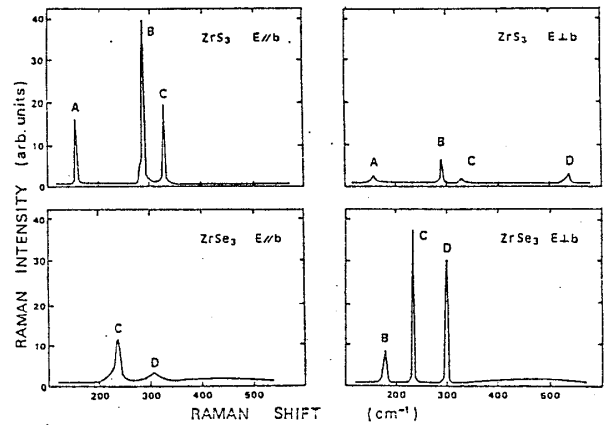


図 1 励起光 5145 Å でのラマンスペクトル E//b 等は E<sub>1</sub>//E<sub>2</sub>//b をあらわす

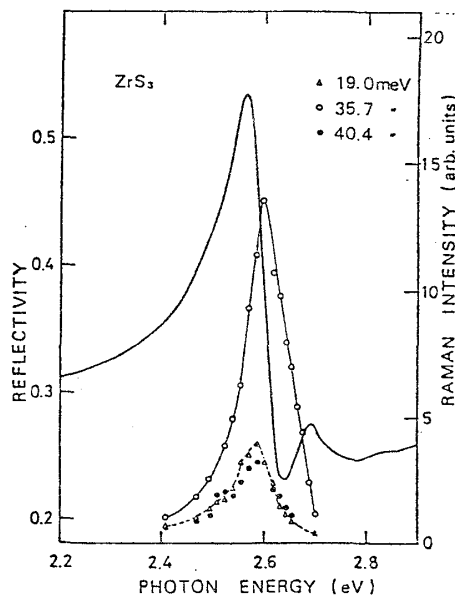


図 2 2K での反射スペクトルとラマンの励起スペクトル

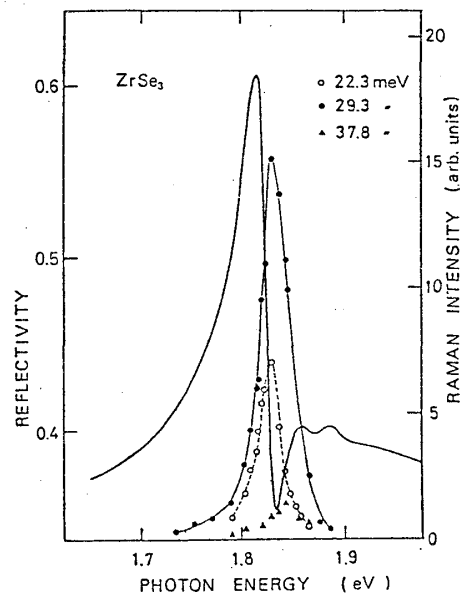


図 3 2K での反射スペクトルとラマンの励起スペクトル

とが出来よう。

図2, 3は  $ZrS_3$ ,  $ZrSe_3$  の吸収端での  $E_c \parallel E_s \parallel b$  (b // 鎖軸) のラマン強度 (吸収等の補正はしていない) と反射スペクトルである。この図からわかるように, 吸収端では両物質とも図1と違って偏光依存性も含めて全く同じラマンスペクトルを示している。このことから吸収端における電子状態は  $ZrS_3$ ,  $ZrSe_3$  とともにほとんど同じ性質のものと言えよう。

$ZrS_3$ ,  $ZrSe_3$  の電子状態は,  $MX_3$  が  $M^{+4}X^{-2}(X_2)^{-2}$  とみなせること, 及び XPS の結果の解釈から価電子帯は  $X^{-2}$ ,  $(X_2)^{-2}$  の P 電子, 伝導帯は  $(X_2)^{-2}$  の P 電子の antibonding 軌道であると考えられている。しかし図1及び2, 3の結果は吸収端より 1eV も入ると電子状態がかなり変化していることを示している。このことをさらに確かめるために,

Zr を Ti に 10% 置換えた混晶をつくった。Ti の d 軌道は Zr に比べてはるかに小さいことから, Zr と Ti では P バンドへの混ざり (もしあれば) が違ってくるはずである。図4は, その UPS の結果である。図から価電子帯の Top はあまり影響を受けないが 4eV 以下のバンドには遷移金属の d (S) 軌道がかなり混ざっていることがわかる。ラマン散乱 (図1) の複雑な振舞いは吸収端と深い準位とで電子状態が違っているためで, その違いは遷移金属の d (S) 軌道の混ざりによるものであると言えよう。

図5に  $ZrS_3$  の共鳴領域におけるラマン効率を示す。35.7 meV のフォノンについて

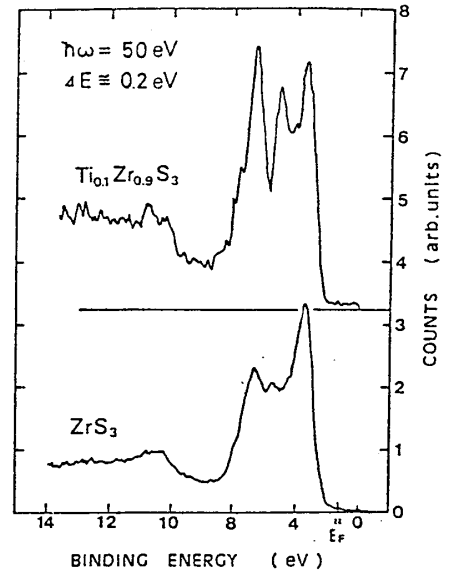


図4  $ZrS_3$  及び  $Ti_{0.1}Zr_{0.9}S_3$  の光電子分光スペクトル

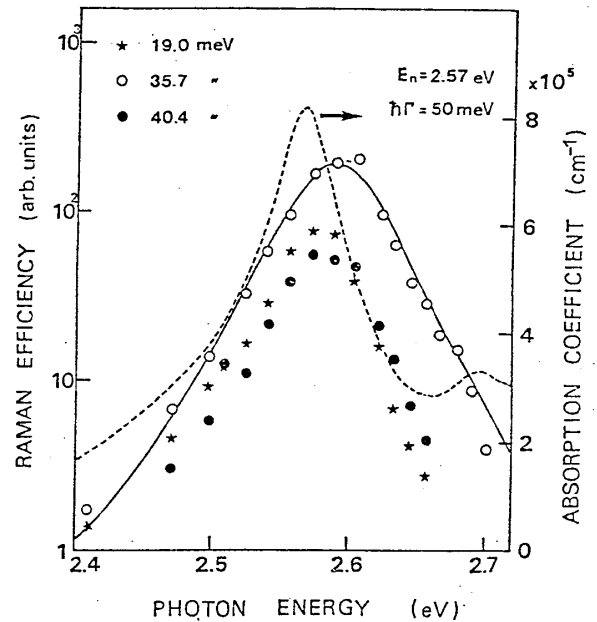


図5 吸収スペクトルとラマン効率

$$R \propto \left| \frac{C}{(E_n - \hbar\omega_i + i\hbar\Gamma)(E_n + \hbar\Omega - \hbar\omega_i + i\hbar\Gamma)} \right| \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_s - \hbar\Omega) \quad (1)$$

で  $E_n = 2.57 \text{ eV}$ ,  $\hbar\Gamma = 50 \text{ meV}$  で実験に合わせたのが実線である。2.56 eV にある吸収の半値中が大きいこと, 2.7 eV にあるバンドの吸収強度が小さいことが (1) 式のような単一準位で実験データがあらわされた理由であろう。

- 1) A. GRISEL et al, Physica 99B, 365 (1980)
- 2) S. KURITA et al, Physica 105B+C, 169 (1981)
- 3) F. JELLINEK et al, Mat. Res. Bull. 9, 845 (1974)