

X線分光法による遷移金属ダイカルコゲナイドとその第一遷移金属層間化合物の電子状態に関する研究

宇都宮大工^A, 宇都宮大教養^B 大野洋一^A, 平間仁章^A, 渡辺 育^A, 中井俊一^A
杉浦主税^A, 岡田省三^B

我々は、一連の遷移金属ダイカルコゲナイド(TX_2)とその第一遷移金属層間化合物のX線スペクトルを測定することにより、その電子状態と電子状態に及ぼすインターカレーションの効果について調べている。ところで、X線スペクトルからどのような情報が得られるのか、一連の TX_2 化合物の吸収スペクトルを例にして説明する。図1に一連の二硫化遷移金属(TS_2)のS-K吸収スペクトルを示す。これらのスペクトルはお互いに、比較的

似ていることがわかる。特に、同じ結晶構造をもつものに対しての類似性は顕著である。S-K吸収スペクトルは、Sの1s電子を空な準位に励起する際に吸収されるX線量を反映し、また、これらのX線吸収に伴う電子の遷移過程においては選択則が存在するため、そのスペクトルはS原子近傍のP特性をもつ空なエネルギー状態を反映していると言える。図2に VS_2 のV-KおよびS-K吸収スペクトルを示す。これらのスペクトルは同じ空なP特性をもつエネルギー状態を示すので、同じ形状のスペクトルが期待されるが、実際のスペクトルはそうでないことがわかる。これは、X線スペクトルの局在性による。しかし、これらのスペクトル間には強い相関があることも理解できる。それは、各スペクトルがその原子内電子によるバンドへの寄与を反映しているからである。図3に MoS_2 の $Mo-L_{III}$ およびS-K吸収スペクトルを示す。 $Mo-L_{III}$ 吸収スペクトルは、また、他の二つのスペクトルと異なっていることがわかる。これは、このスペクトルが選択則によりバンド内の異なる特性を反映しているからである。即ち、K吸収スペクトルがバンド内のP特性を示すのに対し、 $Mo-L_{III}$

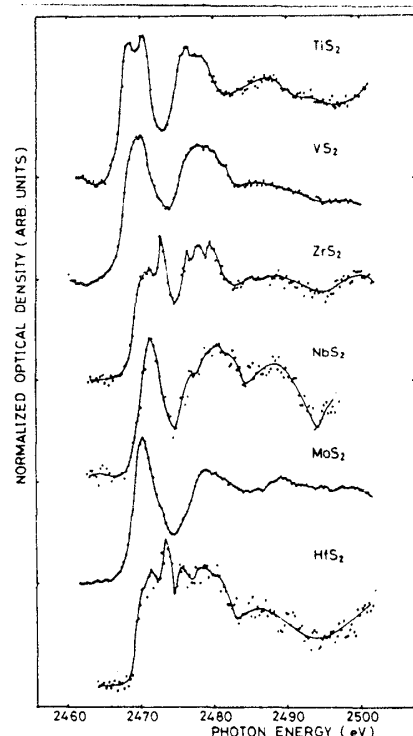


図1. TS_2 のS-K吸収スペクトル

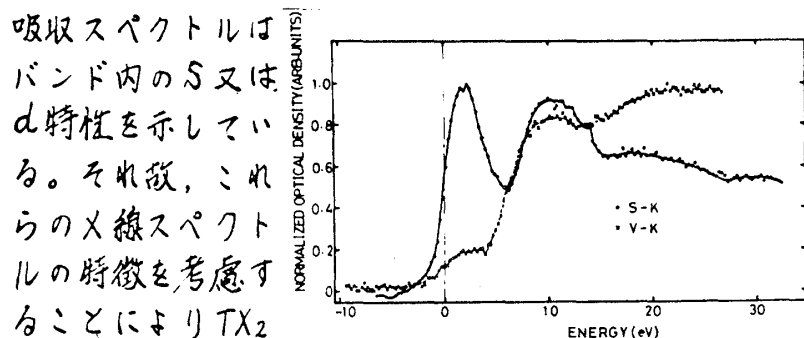


図2. VS_2 のV-K およびS-K吸収スペクトル

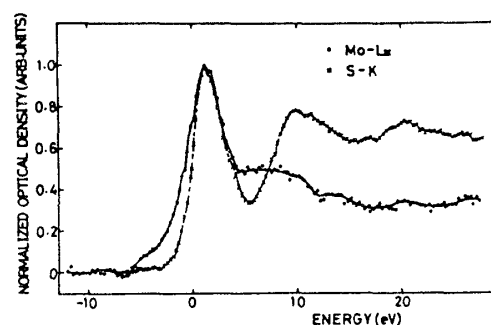


図3. MoS_2 の $Mo-L_{III}$ およびS-K吸収スペクトル

化合物のバンド構造

造とバンドの特性について評価できる。図1に示された一連のS-K吸収スペクトルの類似性と、図2, 図3に示されたバンドの特性を考慮すると, TiS_2 化合物の空なバンドのうら, 吸収端から5eV近傍までの構造は, Tのd軌道とSのp軌道との混成によって生じたバンドを反映し, また, 6eVから14eV近傍までの構造は, Tのs, p軌道とSのp軌道との混成によって生じたバンドを反映していると

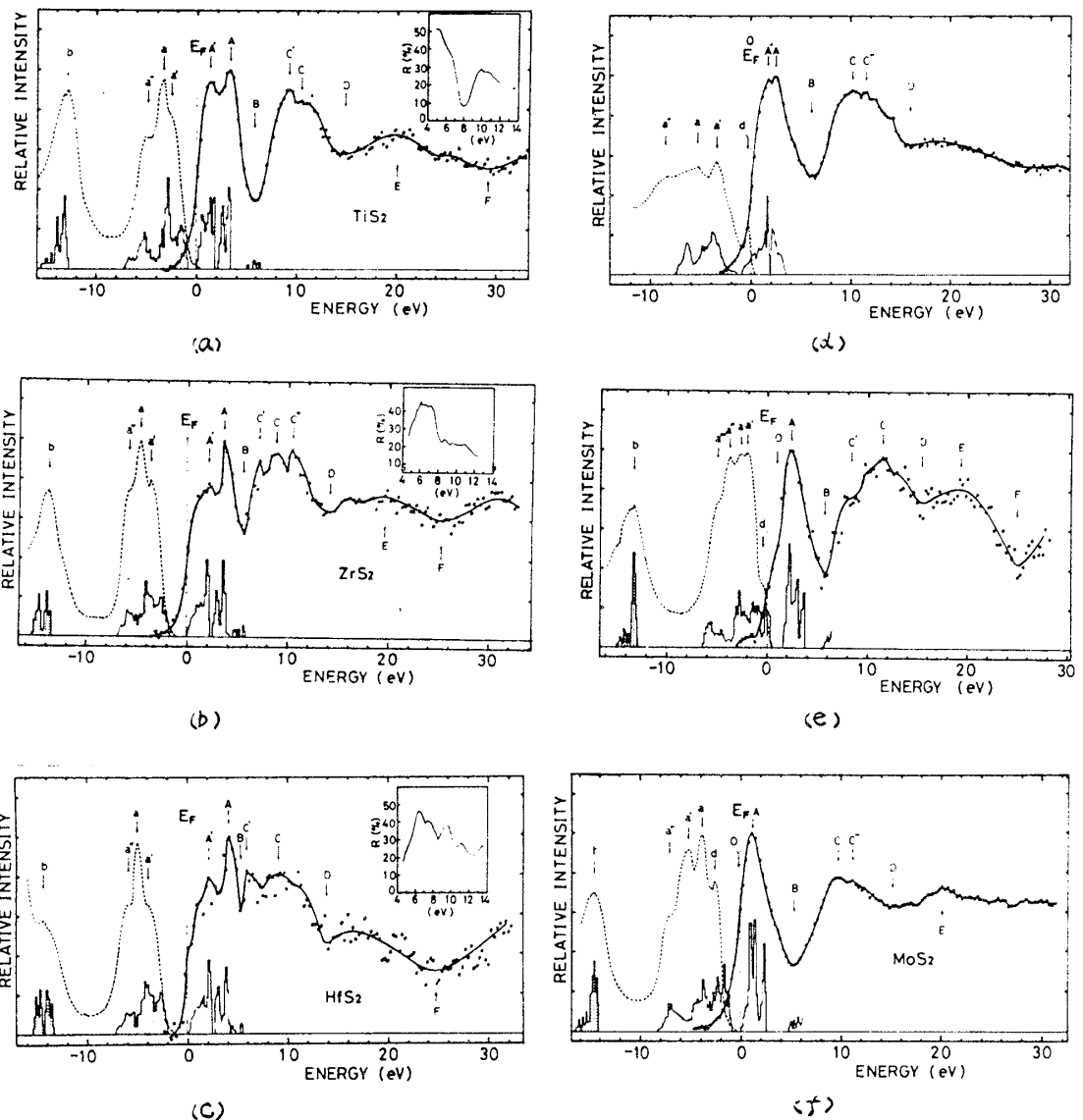


図4. TiS_2 のS-K吸収スペクトル, 光電子スペクトル, 状態密度; (a) TiS_2 , (b) ZrS_2 , (c) HfS_2 , (d) VS_2 , (e) NbS_2 , (f) MoS_2 . 挿入図は, 反射スペクトルである。

言える。これらのバンドは, 一般に, この種の化合物に対して "d" バンドおよび "金属のsp" バンドと呼ばれているバンドに対応している。図4 (a)~(f) は, それぞれ, TiS_2 , ZrS_2 , HfS_2 , VS_2 , NbS_2 および MoS_2 のS-K吸収スペクトルを Wertheim¹⁾ らにより測定された光電子スペクトルと Bullett²⁾ により計算された状態密度と一緒に同じエネルギー・スケール上でプロットしたものである。(但し, VS_2 と NbS_2 の光電子スペクトルと状態密度としては, バンド構造が似ている VSe_2 と $NbSe_2$ の光電子スペクトル³⁾ と状態密度⁴⁾ が用いられている。) これらの図は, 実験結果と理論結果とのよい一致を示している。それ故, これらの図から多くの実験結果を説明することが可能であり, また, 新しい洞察を可能とする。例えば, (i) TiS_2 , ZrS_2 , HfS_2 , および MoS_2 は, n型半導体である。これは, McTaggart⁵⁾ の電気的測定の結果を伴う多くの実験結果と一致する。但し, TiS_2 は過剰なTiや結晶の欠陥によって誘起された伝導電子のため, 縮退した半導体であるかも知れない。(ii) 光学反射スペ

クトル⁶⁾やエネルギー損失スペクトル⁷⁾の結合状態密度における2~3eV近傍での鋭いピークは、価電子帯および伝導帯での状態密度のピークを反映していると考えられるより、むしろ、価電子帯と伝導帯のエネルギーのk依存性が同じであるために生じたと考えるべきである。(3) 一般に、IV族、V族、およびVI族 TX_2 化合物に対して、それぞれ、 d^0 , d^1 および d^2 の完全イオン性の場合のd電子配置が考えられているが、実際のd電子配置は、Bullett²⁾の理論結果の $d^{2.2\sim 2.7}$, $d^{3.8}$ および $d^{4.7}$ 配置がより正しいであろうと思われる。(4) これらの物質には、イオン性も存在するが、主たる結合は共有結合である。

層間化合物へのX線分光法の適用

上述した以外に、X線スペクトルからさらに重要な情報を得ることができる。それは、化学シフトに起因するスペクトルのエネルギーシフトを解析することにより構成成分元素の結合状態に関する情報が得られることである。しかし、スペクトルの吸収端のシフトには二つの要因が関係する。一つは、上述した化学シフトであり、もう一つは、空なバンドのエネルギー状態の変動、例えば、金属の場合ではフェルミ準位の位置の変動であり、半導体や絶縁体では伝導帯の底のエネルギー的変動である。そして、後者は、一般に、バンド構造に入れられるべき性質のものである。ところで、 TX_2 の第一遷移金属層間化合物(M_3TX_2)の電子状態は、母体のバンドによりジードバンドモデルと層間物質から母体層への電荷の移動によって一般的に解釈されている。⁸⁾ (最近、 M_xZrS_2 と M_xHfS_2 の光学吸収スペクトルにおいて、これらのモデルだけでは説明され得ない現象が観察されていることに注目すべきではあるが⁹⁾ 図5と図6に、それぞれ、 M_3VS_2 のV-Kおよび Γ -K吸収スペクトルを、また、図7に M_3NbS_2 のNb-L_{III}吸収スペクトルを示す。これらのスペクトルの全体の形状は、母体のスペクトルの形状と非常に似ている。これは、第一近似としてリジッド・

バンドモデルが適用できることを示している。 M_3VS_2 のスペクトルの吸収端のシフトを比較してみると、V-K吸収端が母体のものと同じ位置にあるが、0.5eV程度高エネルギー側にシフトしているだけに、 Γ -K吸収端は、母体のものに比べ

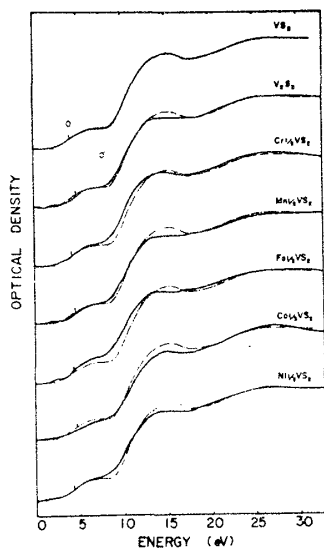


図5. M_3VS_2 のV-K吸収スペクトル
一点鎖線は母体のスペクトルを示す。

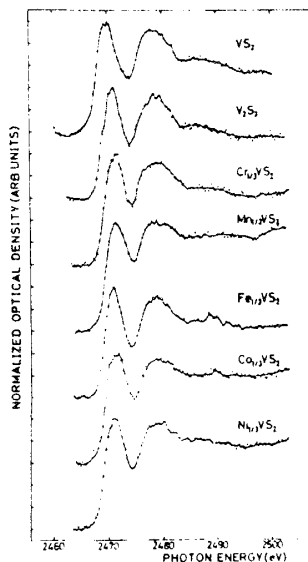


図6. M_3VS_2 のS-K吸収スペクトル

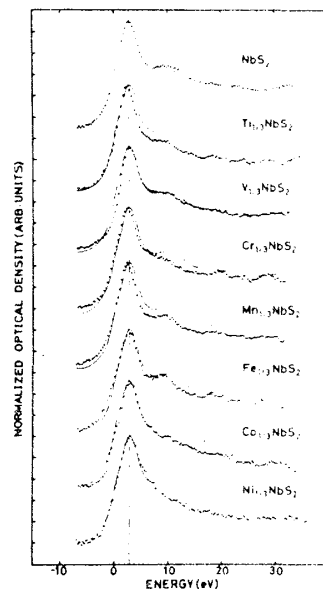


図7. M_3NbS_2 のNb-L_{III}吸収スペクトル
細線は母体のスペクトルを示す。

て1.0~1.4 eV 高エネルギー側にシフトしている。もし、リジッドバンドモデルが成り立ち、 M_3VS_2 に対して1個の電子が層間物質から母体層に移動すると仮定した場合、フェルミ準位の高エネルギー側へのシフトは、Myron⁽⁴⁾のフェルミ準位での状態密度を用いると、約0.5 eVであることが理論的に評価される。それ故、V-K吸収端のシフトおよびS-K吸収端のシフトのうち約0.5 eVのシフトは、フェルミ準位のシフトによって説明が可能である。しかし、S-K吸収端の残りの0.5~1.0 eVのシフトは、これによって説明され得ない。それ故、我々は、このシフトは化学シフトに起因したものであると考える。この考察は、 M_3VS_2 のS-K吸収スペクトルの第一ピークも母体のもものと比較して0.7~1.2 eV 高エネルギー側にシフトしていることによって支持される。(これに対して、 M_3NbS_2 のNb-L_{III}吸収スペクトルのピークは、誤差範囲内で一致している。)我々は、この化学シフトの内容を解析することにより、層間物質が母体層のSと共有結合を形成しているという結論に到達する。図8と図9に組成のみを変化させた場合の $V_{1-x}Se_2$ のV-K吸収スペクトルと $Ti_{1-x}S_2$ のS-K吸収スペクトルを示す。これらの物質は、 $x=1$ のとき、 $ViAs$ 型構造をとり、 $x=2$ のとき、 CdI_2 型構造をとる。これらのスペクトルの吸収端のシフトの様子は、上で行な、 x の層間物質とS原子との間に共有結合が形成されているという結論を支持する。

ところで、インターカレーションに伴うスペクトルの形状の変化として、(1) "sp"バンドによるピークが広がり、"d"バンドとの重なりが大きくなる、(2) NbS_2 のNb-L_{III}スペクトルにおいて、吸収端近傍の片構造が消滅していく、(これは、"d_{xy}"バンドからの寄与が減少していることを示していると思われる。)(3) TiS_2 のS-K吸収スペクトルにおいて、配位子場によって分離した二つの"d"バンドを反映した二つのピークが、 Ti の増加とともに一つになる、ことがあげられる。

参考文献

- (1) G. K. Wertheim, F. J. DiSalvo and D. N. E. Buchanan, Solid State Commun. **13** (1973) 1225.
- (2) D. W. Bullett, J. Phys. C: **11** (1978) 4501.
- (3) F. R. Shepherd and P. M. Williams, J. Phys. C: **7** (1974) 4427.
- (4) H. W. Myron, Physica **99B** (1980) 243.
- (5) F. K. McTaggart, Austral. J. Chem. **11** (1958) 471.
- (6) D. L. Greenaway and R. Nitsche, J. Phys. Chem. Solids, **26** (1965) 1445.
- (7) M. G. Bell and W. Y. Liang, Advances in Phys. **25** (1976) 53.
- (8) A. R. Beal, "Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures" ed. by F. Lévy, **6** (1979) 251.
- (9) B. G. Yacobi, F. W. Boswell and J. M. Corbett, J. Phys. C: **12** (1979) 2189.

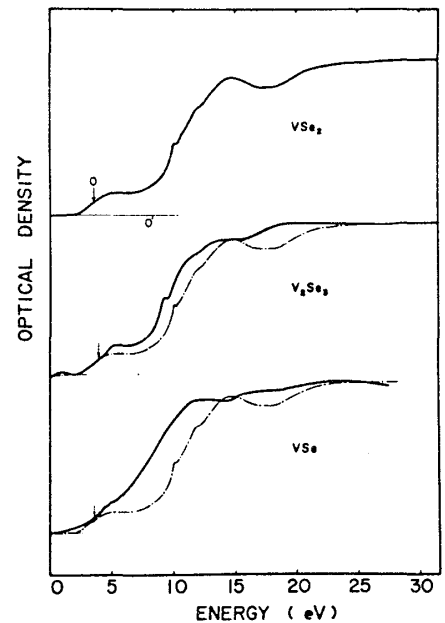


図8. $V_{1-x}Se_2$ のV-K吸収スペクトル
一点鎖線は VSe_2 のV-K吸収スペクトル

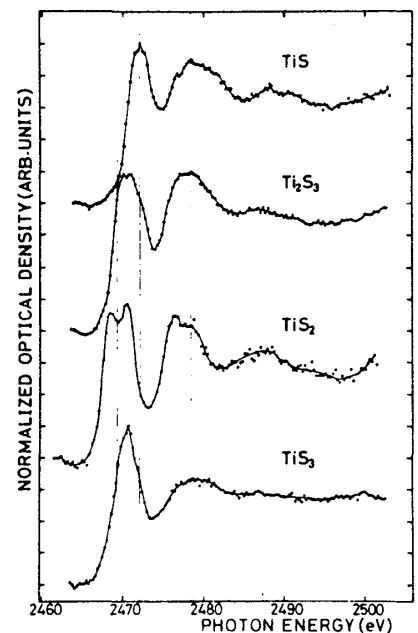


図9. $Ti_{1-x}S_2$ のS-K吸収スペクトル