

$Fe_xZrS_2$  及び  $Fe_xHfS_2$  層間化合物の物性

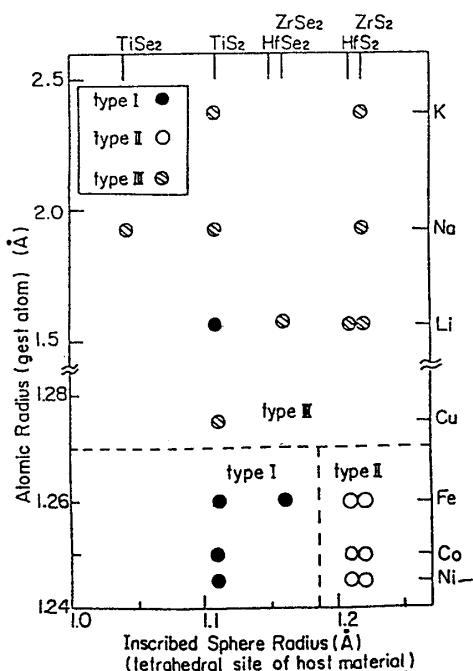
東北大金研 岩崎俊樹, 黒田規敬, 仁科雄一郎

## § 1. はじめに

IVa属原子の2カルコゲン化物,  $TX_2$ , は  $CdI_2$ 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  $4d^2$  及び  $5s^2$  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。<sup>1)</sup> IVa-VIb属  $TX_2$  結晶がイオン結晶ともみなしえる程高いイオン性を持っている<sup>2)</sup> のはこのためである。他方, Va又はVIa属原子の  $TX_2$ 型層状化合物では, 1分子当たり1又は2個の電子が金属原子のd軌道上に残留しなければならず, それらは半充満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  $TX_2$ 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,  $TX_2$ 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  $ZrS_2$  及び  $HfS_2$  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, 及び母体結晶の帶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.  $Fe_xZrS_2$ ,  $Fe_xHfS_2$  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,  $0 \leq x \leq 1.0$  の範囲で作成した。仕込量には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-K $\alpha$ 線を用いたX線赤差写真には, 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の増大と共に單調に減少する。この事実は, 明らかに Fe 原子が 1T + 1A の積層周期を保持しつゝ, 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ことが知られている。後者の場合には, 1T 周期を保つものと, 3R 周期に変るものがある。今, 1T + 1A 8面体配置を Type I, 1T + 1A 4面体配置を Type II, そして 3R + 1A 8面体配置を Type III とそれら名付けると, 4面体配置位置の内接円半径の関数として, 第1図のように分類可能となる。



第1図

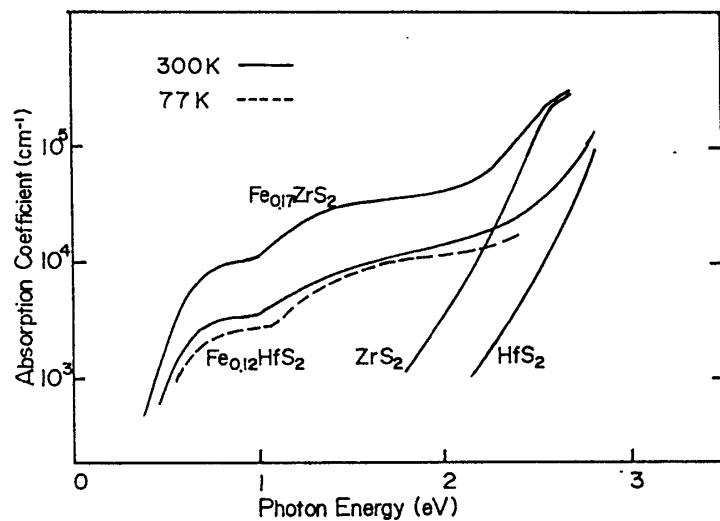
$t = 3 \text{ \AA}$ ,  $\text{ZrS}_2$  に intercalate された Fe は、最近接の  $\text{Zr}^{4+}$  イオンに電子を供与して  $\text{Fe}^{2+}x - 2(\text{Zr}^{3+}\text{S}^{2-})_x$  クラスターを形成することが Trichet ら<sup>3)</sup> により示唆されている。もしもならば、 $\text{Fe}^{2+}$  及び  $\text{Zr}^{3+}$  は深いドナーとなるであろう。事実その比のような値においても、 $\text{Fe}_x\text{ZrS}_2$ ,  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$  は共に I 型の半導体である。第 2 図にこれらの層間化合物の 300K, 77K 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く吸収帯が現われ、この吸収帯は、 $E \approx 0.5 \text{ eV}$  及び  $1.0 \text{ eV}$  にしきい値を持つ 2 つの階段関数的スペクトルが重畠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<sup>4)</sup> 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  $\text{Zr}^{3+}$  又は  $\text{Hf}^{3+}$  ドナーより伝導帯へ、そして高エネルギー側のそれは  $\text{Fe}^{2+}$  ドナーより伝導帯への遷移に、それに対応するものと解釈するのが自然であろう。

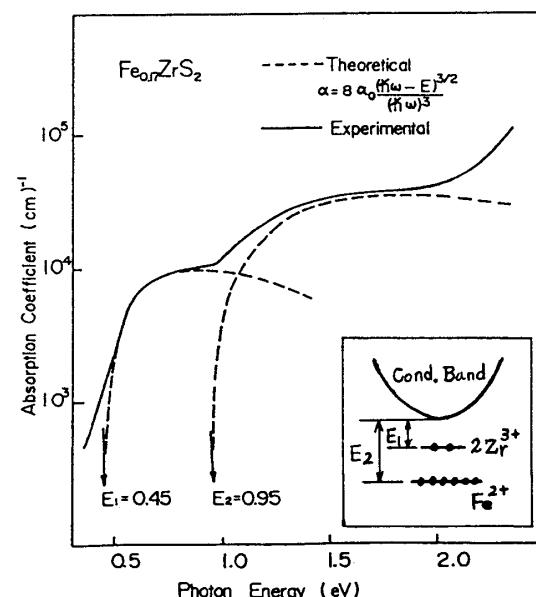
事実これらの吸収帯の振動子強度の比は 3~4 であり、この値は上に述べたクラスター モデルより期待される、2 つのドナー準位の電子数の比、3, によく一致している。はじめに述べたように、Fe 原子は例外的に 4 面体配置の中心に入る。この事実は、Fe より Zr 又は Hf への電荷移動によるクラスターの形成と密接に関連しているものと考えられる。 $\text{ZrS}_2$ ,  $\text{HfS}_2$  の高いイオン性が、そのような電荷移動を可能にさせている要因の一つであろう。

### § 3. 層間光学遷移に及ぼす intercalation の効果

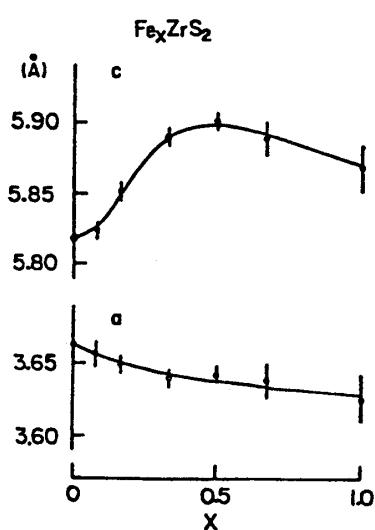
第 4 図に格子定数の  $x$ -依存性を示す。intercalation の増大と共に層間距離が増大し、一方層内結合長はわずかに減少することがわかる。第 5 図に  $x = 0, 0.04$  及び 0.17 の  $\text{Fe}_x\text{ZrS}_2$  の



第 2 図.  $\text{ZrS}_2$ ,  $\text{HfS}_2$  の基礎吸収端光吸収スペクトルにおける Fe intercalation の効果。

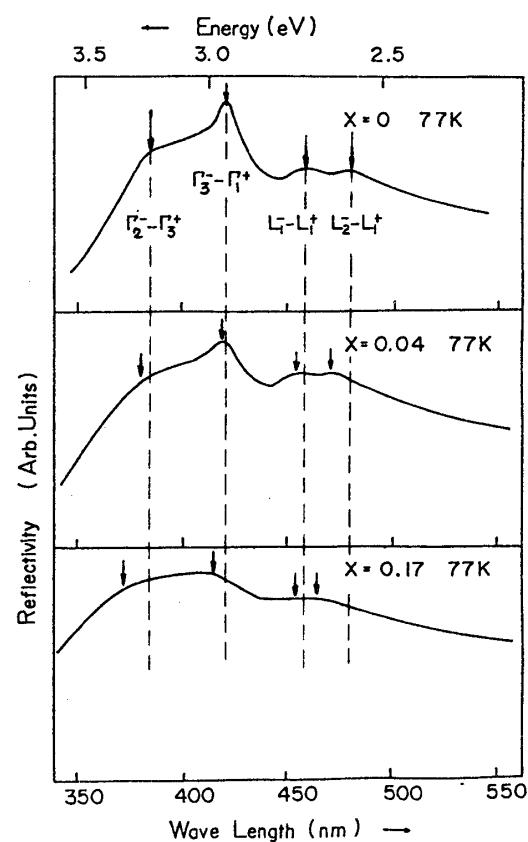


第 3 図.  $\text{Fe}_{0.17}\text{ZrS}_2$  における外来吸収帯の理論解析。

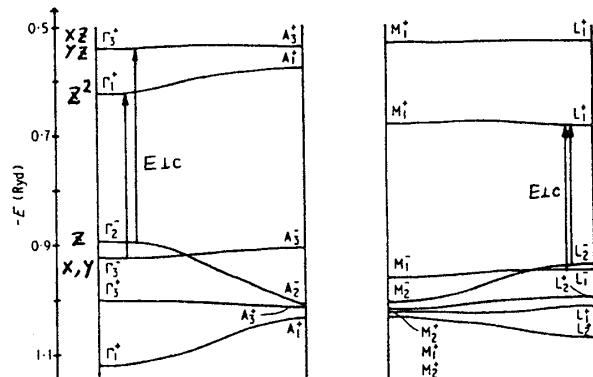


第4図.  $\text{Fe}_x\text{ZrS}_2$ における格子定数のX-依存性。

第5図.  $\text{Fe}_x\text{ZrS}_2$ における帶間反射スペクトルのX-依存性。



帶間遷移反射スペクトルを示す。観測された4つの反射ピークのassignmentは、Murrayらのバンドモデル<sup>1)</sup>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  $\bar{L}_2 \rightarrow \bar{L}_1$  遷移のシフトが顕著であるのに對し、 $\bar{L}_1 \rightarrow \bar{L}_1$  及び  $\bar{P}_3^- \rightarrow \bar{P}_1^+$  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d軌道のうち  $P_z$  がエネルギー的に最も高い  $P_z^-$  値電子帯を、そして  $P_x, P_y$  が第2の  $P_z^-$  値電子帯を形成する。又最低伝導帶  $P_1^+$  は金属原子の  $d_{z^2}$  より、そして第2の伝導帶  $P_3^+$  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ます。このことは、ZnHポリマー<sup>1)</sup>では、例えば  $A_2^-$  バンドは  $\Gamma$  点に折返され、この時  $T_2^-$  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、 $P_2^-$  バンドのエネルギーは層間相互作用の変化に伴なつて大きく変化するが、 $P_3^-, P_1^+$  そして  $P_3^+$  の変化は比較



第6図. Murray<sup>1)</sup>より計算された、 $\text{HfS}_2$  の電子帯の  $\Gamma$ -A, M-L 分散。

的小さ」と云ふ。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 $P_2^-$ バンドはエネルギー的に顕著に下がり( $A_2^-$ バンドは上がり),他のバンドは殆んど影響を受けないであろう。即ち $P_2^- \rightarrow P_3^+$ 反射ピークは顕著に高エネルギー側に移動し, $P_3^- \rightarrow P_1^+$ 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図に示されており、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”の対称性を持つていい。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はほぼ等量の移動をするためと考えられる。

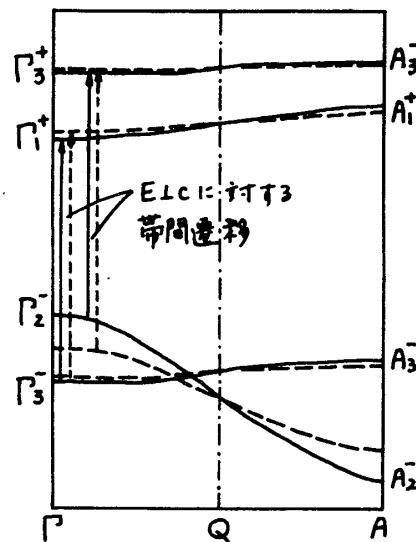
なお、MattheissのAPW法によるバンドモデル<sup>5)</sup>に基づけば、P点での最小エネルギー直接遷移は、Murrayらとは逆に、 $P_2^-(z) \rightarrow P_3^+(xy, x^2-y^2)$ とassignされる。しかしながら、ELCに対して予測されるこの遷移の双極子振動子強度はessentialに小さく、かつ上に議論したように、顕著なintercalation効果を示さねばならない。この2点において我々の実験結果と明らかに矛盾する。

#### § 4. 結び

$ZrS_2, HfS_2$ 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制帶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層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層間エネルギー差を減少させることがよく知られていく。従って、我々の結果は、アクセナ-タ-・タ-<sup>7</sup> GICに見られる、電気伝導の2次元化<sup>6)</sup>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いか。

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. 3 (1965) 299. 5) L. E. Mattheiss : Phys. Rev. B 8 (1973) 3719. 6) J. E. Fischer : C. S. S. P. 1 (1971) 93.



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:  $x \neq 0$ .