

《解説》

モルデナイト細孔中の一次元カルコゲン鎖

京都大学理学部物理学第一教室

遠藤裕久，八尾 誠

1. はじめに

セレン (Se) は、2 配位の鎖状構造を基本として三方晶系の結晶を構成する (図 1 参照)。鎖は三回螺旋を形成し、隣接原子間距離 (共有結合長) は 2.37 \AA 、結合角は 103.1° である。Se 原子の最外殻電子配置は $4s^2 4p^4$ で、 $4s$ 電子軌道のエネルギーは $4p$ 電子軌道に比べ低く、結合には殆ど関与しない。鎖内の共有結合 (σ 結合軌道) には $4p$ 電子のうち 2 個が係っており、残りの 2 個は価電子帯の最上部を占める lone pair (LP) 電子軌道を形成している。一方、伝導帯は共有結合の反結合 (σ^*) 軌道により形成されている。Se 原子の LP 軌道は隣接鎖の最近接原子の σ^* 軌道と向いているため、両軌道間に混成が起こり、隣接鎖間には比較的強い結合が生じている。三方晶系セレン (t-Se) 結晶の安定性は、この比較的強い鎖間結合に係っていると思われる。

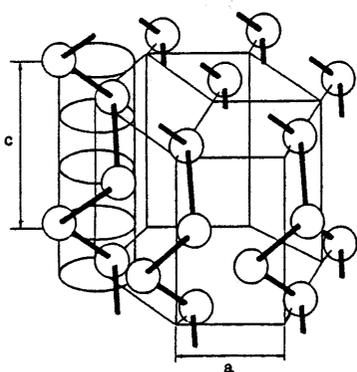


図 1 三方晶セレンの結晶構造

a 軸は 4.37 \AA 、c 軸は 4.95 \AA である。
太線は鎖内の共有結合を表わす。

『鎖間の相互作用を取り除いて、Se 鎖を孤立化させた場合、Se 原子の配列や半導体特性がどのように変化するのか?』これが我々の研究の出発点である^{1~4)}。一本の Se 鎖を包む円柱の直径は約 6 \AA であり、モルデナイト結晶の c 軸方向に延びる一

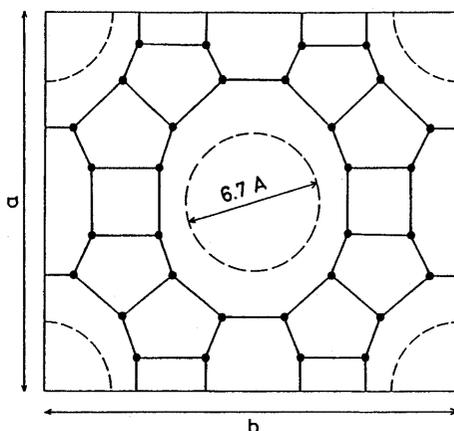


図 2 c 軸方向から見たモルデナイトの骨組

黒丸は珪素又はアルミニウム原子を表わす。
内壁の酸素原子の大きさも考慮すると、細孔の有効径は約 6.7 \AA である。

次元細孔の有効径 6.7 \AA にほぼ近い。図 2 に、モルデナイト結晶における SiO_4 四面体・ AlO_4 四面体の連結の様子を見るために、c 軸方向からの骨組の模式図を示した。a 軸は 18.13 \AA 、b 軸は 20.49 \AA である。

本稿では、モルデナイトが提供する空間を利用して作製した一次元孤立カルコゲン鎖の構造及び電子状態について、最近の広範囲 X 線吸収端微細構造 (EXAFS) 測定、光音響分光 (PAS) 測定の結果を報告する。

2. 孤立カルコゲン鎖の構造解析⁵⁾

Toso 製の人工合成 Na 型モルデナイト ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20 \text{ SiO}_2$) 粉末を高真空中で 300°C の温度で約 6 時間加熱脱水した後、 350°C で約 6 時間 Se の蒸気と接触させることにより、モルデナイト細孔中に Se を吸蔵した。この方法により、主細孔中に Se が閉じ込められることは、東北大学グループ⁶⁾の電

子顕微鏡観察によっても確かめられている。

結晶を構成する原子の配列を調べる最も一般的な手段はX線回折法であるが、この方法では粉末モルデナイトの細孔中に閉じ込めたSeの構造解析には不適當である。これは、X線回折パターンには、複雑な単位胞を有するモルデナイトからの夥しい回折線が現われるため、Seからの寄与が覆い隠されてしまうからである。Se原子に注目し、その周囲を調べるEXAFS法は、我々の目的に適っている。SeのK吸収端(12.658 keV)より高いエネルギーのX線を入射すると、Se原子から光電子が飛び出し、波動として周囲に広がるが、その一部が周辺の原子により後方散乱されて中心原子に戻ってくるため、干渉が起こる。吸収端近傍のX線吸収曲線に振動構造(即ちEXAFS)が現われるのは、この干渉効果による⁷⁾。

図3(a)に、Na型モルデナイト(M(Na)と略す)にSeを吸蔵した試料(Se-M(Na)と略す)についての80KにおけるEXAFS振動 $\chi(k)$ の測定結果を示す。ここで k は光電子の波数である。実空間における原子配列を調べるために、 $k\chi(k)$ をフーリ

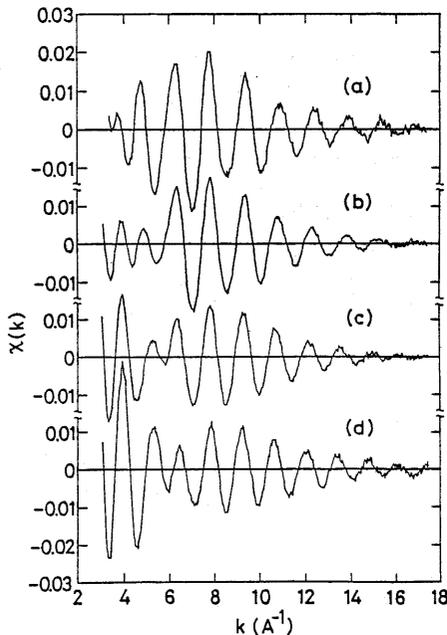


図3 SeのK吸収端近傍の80KにおけるEXAFS振動 $\chi(k)$

- (a) Se-M(Na)
- (b) $\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ -M(Na)
- (c) $\text{Se}_{0.68}\text{Te}_{0.32}$ -M(Na)
- (d) $\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ -M(Na)

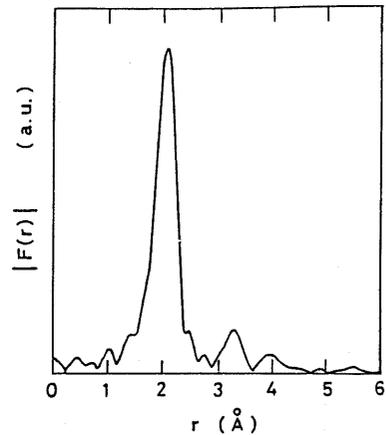


図4 Se-M(Na)の動径分布関数 $|F(r)|$

エ変換して動径分布関数 $|F(r)|$ を求めた(図4参照)。2.0Å付近に顕著な第一ピーク、3.3Å付近に第二ピークが観測される。Seから放出される波の位相は、中心原子や周辺原子からの影響により、変化を受ける。この位相シフトの効果を取り入れて、 $|F(r)|$ の各ピークをカーブフィット法により解析することにより、Se-M(Na)の第一、第二近接原子間距離が、各々、2.33Å、3.61Åであることが判明した。これらの値はいずれも、t-Seにおける対応する原子間距離に比べ、明らかに短い。この結果は、鎖間相互作用を取り除くことにより、鎖内の共有結合が強くなることを意味している。

テルル(Te)は、Seと同族元素で、Seと同様に三方晶系の結晶構造を有する。鎖内の最近接原子間距離 r_1 と鎖間の最近接原子間距離 R_1 の比 R_1/r_1 は、Seでは1.45、Teでは1.21であり、Teの方が鎖間相互作用が強いことを示している。また、SeとTeの混合系は全濃度領域において三方晶系の固溶体を形成し、その格子定数は濃度と共にほぼ直線的に変化することが知られている。我々は、モルデナイト細孔中にSe-Te混合系を閉じ込めることにより、種々の濃度をもつ一次元合金の作製の試みを行った。図3(b),(c),(d)には、各々、 $\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ 、 $\text{Se}_{0.68}\text{Te}_{0.32}$ 、 $\text{Se}_{0.48}\text{Te}_{0.52}$ をM(Na)に閉じ込めた試料の、80KにおけるSeのK吸収端のEXAFSスペクトルを示してある。Te濃度の増加と共に、8Å⁻¹付近の振動が減少し、 k の小さい領域での振動が増大する。図5にSeやTeからの後方散乱振幅 $B(k)$ の k 依存性を示す⁸⁾。 $\chi(k)$ の結果を、後方散乱振幅と合わせ考えると、着目するSe原子の隣

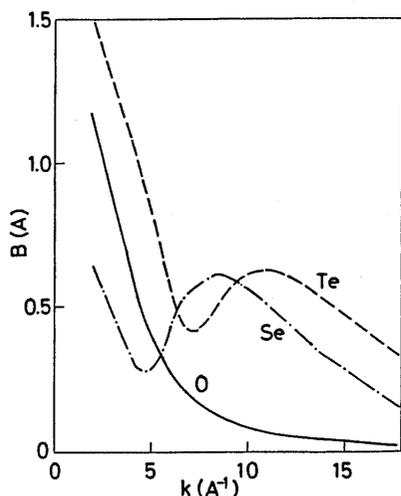


図5 TeoとLeeの理論計算に基く、酸素、セレン、テルルからの後方散乱振幅

が、Te濃度の増加に伴ない、SeからTeへ次第に変化していることが定性的にわかる。モルデナイト細孔内でTeとSeが二配位の混合鎖を形成することを仮定して、各々の動径分布関数 $|F(r)|$ の第一ピークをカーブフィット法により解析した結果、Se原子の隣にTe原子が存在する確率がほぼTe濃度に比例していることがわかった。すなわち、TeとSeが鎖内でランダムに分布していると考えられる。また、図6には、この解析により求められたSe-Se結合長及びSe-Te結合長の濃度依存性を、モルデナイト中のSe-Te混合系($Se_{1-x}Te_x-M(Na)$)と三方晶系混合系($t-Se_{1-x}Te_x$)について示した。いずれの場合も、Se-Te結合長はSe-Se結合長よりも0.2Å程度長い。また、 $Se_{1-x}Te_x-M(Na)$ のSe-Se及びSe-Te結合長は $t-Se_{1-x}Te_x$ に比べて著しく収縮している。これは前述のように、鎖間相互作用を取り除いたことによる共有結合の強化のあらわれと考えられる。興味深いことには、孤立カルコゲン混合鎖において、Te濃度の増加と共に、Se-Se結合長が伸長しているのに対し、Se-Te結合長は殆ど変化しない。この原因として、TeのLP電子軌道がある程度広がっているため、鎖内の隣接するSeの σ^* 軌道と混成し、Se-Se結合が弱まることが考えられる。図7にこの様子を模式的に示した。Te-Se結合長は、TeとSeをつなぐ結合軌道がTeのLP軌道と直交しているため、殆ど影響を受けないと考えられる。

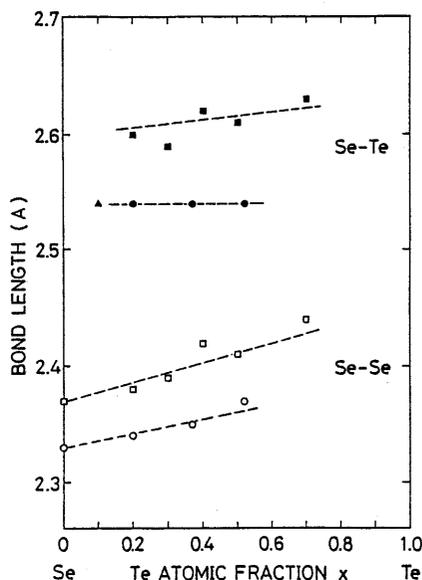


図6 Se-Se結合長(○: $Se_{1-x}Te_x-M(Na)$, □: $t-Se_{1-x}Te_x$)及びSe-Te結合長(●: $Se_{1-x}Te_x-M(Na)$, ■: $t-Se_{1-x}Fe_x$)の濃度依存性

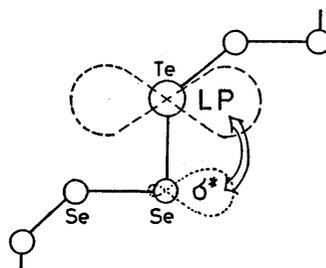


図7 カルコゲン混合鎖におけるTeのLP軌道とSeの σ^* 軌道の混成

3. 孤立カルコゲン鎖の電子状態

前節では、隣接するカルコゲン原子のLP軌道と σ^* 軌道の混成が、カルコゲンの鎖状構造に影響を与えることを指摘した。ここでは、モルデナイト細孔中の一次元カルコゲン鎖の電子状態について、最近の光学的性質の測定結果を踏まえて検討を加える。

図8は、Na型モルデナイト中のSe-Te混合鎖($Se_{1-x}Te_x-M(Na)$)について、光音響分光法(PAS)を用いて得られた、室温における光吸収スペクトルである。PASは、通常の透過法では測定しにくい粉末試料についても吸収スペクトルを得ることができ、また、高感度であるため低吸収領域までの測定が可能である。試料に光を照射すると、

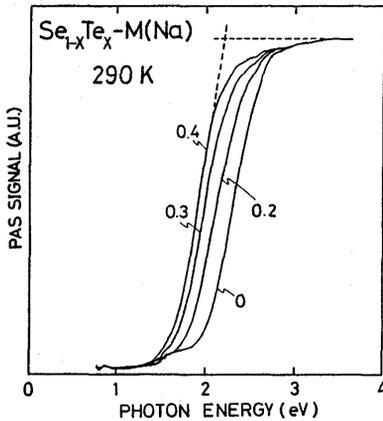


図8 290 Kにおける $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{-M(Na)}$ の光音響分光スペクトル

図中の数字はTe濃度 x を表わす。
点線の交点から吸収端 E_g を見積る。

試料によって吸収された光エネルギーの一部が熱に変換され、これにより試料周辺の気体が熱膨張する。照射光として断続光を用いれば、周辺の気体が膨張・収縮をくりかえすことにより、音波が発生する。この音波の強度変化から光吸収スペクトルを導出するのがPASの原理である⁹⁾。Se-M(Na)では、光吸収は2 eV付近から急激に、ほぼ直線的に増大する。2.7 eVより高エネルギー領域では、試料による吸収が大きいためPAS信号は飽和する。Teを添加していくと、スペクトルは低エネルギー側へほぼ平行移動する。PASスペクトルから吸収係数の絶対値を導出することは困難であるが、PAS信号の飽和値に対応する吸収係数は、カルコゲン結晶のデータなどを援用して、 10^8 cm^{-1} より大きいと見積られる。ここでは、図8に点線で例示したように、PASスペクトルの直線部分を高エネルギー側へ外挿し、飽和値に達するエネルギーを吸収端 E_g と考える。 $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{-M(Na)}$ の E_g の濃度依存性を図9に示す。比較のため、 $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ についても同様の方法で E_g を求めてプロットした。Se-M(Na)の E_g が、 $t\text{-Se}$ に比べて1 eV近くも大きいことがわかる。これは、Se鎖を孤立化し、隣接鎖間の相互作用を取り去ると、共有結合が強化されることを示している。Teを添加していくと、孤立カルコゲン鎖の E_g は減少する。 E_g の減少は、Teの比較的広がったLP軌道とSeの σ^* 軌道間の混成に起因すると考えられる(図7参照)。これは、EXAFS実験から得られたSe-Se結合長がTeの添加により増

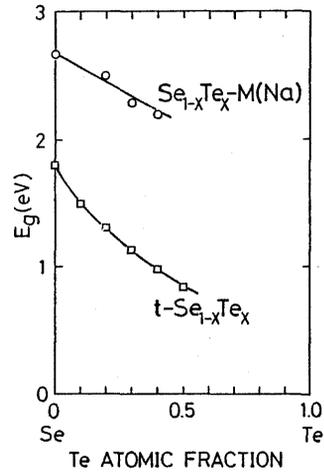


図9 290 Kにおける $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x\text{-M(Na)}$ と $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ の E_g の濃度依存性

加するという図6の結果と符合する。結晶で、 E_g の濃度変化がより大きいのは、隣接鎖間の相互作用の寄与が付け加わったためである。

4. カルコゲン鎖に及ぼす交換性カチオンの効果

モルデナイト内壁に存在する交換性カチオンが細孔中に導入されたカルコゲン鎖にどのような影響を及ぼすか、について検討を加える。図10はRb型モルデナイト(M(Rb))にSeを吸蔵した試料(Se-M(Rb))について、RbのK吸収端近傍のEXAFS振動 $\chi(k)$ を示す。この $\chi(k)$ は、酸素からの後方散乱振幅(図5参照)が大きい k の小さい領域でのみ振動が大きく、Seからの後方散乱振幅が大きい 8 \AA^{-1} 近傍では殆ど振動が見られない。すなわち、細孔中のSe鎖は内壁の Rb^+ イオンと殆ど空間的な相関をもたないことが結論される。

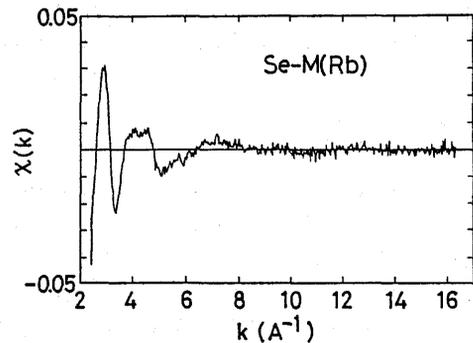


図10 Se-M(Rb)についてのRbのK吸収端近傍でのEXAFS振動 $\chi(k)$

ところが、内壁の交換性カチオンを Co^{2+} などの遷移金属イオンに交換すると、Se を包接したモルデナイトはオレンジ色から黒色へと変化する。これは、遷移金属の d 電子軌道が Se の p 電子軌道との間に混成を起こすことによる²⁾。

EXAFS 測定は、内壁の Co イオン周辺の原子配列、細孔中の Se の原子配列等の情報を引き出すための有力な手段である。図 11 に、Co の K 吸収端近傍の EXAFS 振動が、Se を吸蔵することによりどのように変化するかを示した。吸蔵前の Co 型モル

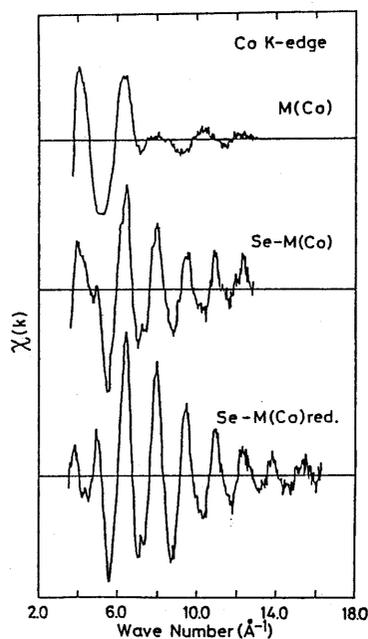


図 11 M(Co)とSe-M(Co)及びこれを水素還元した試料(Se-M(Co) red.)についてのCoのK吸収端近傍でのEXAFS振動 $\chi(k)$

デナイト(M(Co))では、酸素からの後方散乱が強くCo-O相関が強いことを示している。ところがSeを吸蔵する(Se-M(Co))と、 8\AA^{-1} 近傍に明白な振動が出現し、Co-Se間の相関が現れる。動径分布関数 $|F(r)|$ をカーブフィット法により解析すると、Co-O間距離は 2.2\AA 、Co-Se間距離は 2.4\AA であった。更に、Se-M(Co)を水素気流中で還元した試料(Se-M(Co) red.)では、Co-O相関は殆どなくなり、Co-Se相関がより顕著になる。水素還元により、内壁の Co^{2+} イオンは H^+ イオンと交換し、細孔中にSeとCoの合金が形成されると考えられる。この時、SeのK吸収端近傍のEXAFS振動も大きく変化する。

本研究は、乾 雅祝、片山芳則、丸山健二、星野英興、田村剛三郎各氏の協力によって行なわれたものである。

文 献

- 1) K. Tamura, S. Hosokawa, H. Endo, S. Yamasaki and H. Oyanagi, *J. Phys. Soc. Japan*, **55**, 528 (1986).
- 2) 遠藤裕久, セラミックス, **22**, 125 (1987).
- 3) 遠藤裕久, 八尾 誠, 表面, **25**, 394 (1987).
- 4) H. Endo, M. Inui, M. Yao, K. Tamura, H. Hoshino, Y. Katayama and K. Maruyama, *Z. Phys. Chemie, Neue Folge*, **156**, 507 (1988).
- 5) M. Inui, M. Yao and H. Endo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, 553 (1988).
- 6) O. Terasaki, K. Yamazaki, J. M. Thomas, T. Ohsuna, D. Watanabe, J. V. Sanders and J. C. Barry, *Nature*, **330**, 58 (1987).
- 7) B. K. Teo, EXAFS: Basic Principles and Data Analysis (1986) Springer.
- 8) B. K. Teo and P. A. Lee, *Am. Chem. Soc.*, **101**, 2815 (1979).
- 9) 沢田嗣郎, 光音響分光法とその応用 — PAS (1982) 学会出版センター.