実験番号：202206030（2 シフト）

BL6N1

硫化モリブデンクラスター層状化合物の化学組成分析

青柳 忍 [1]，黒田 琉奈 [1]，中西 勇介 [2]
1 名古屋市立大学，2 東京都立大学

キーワード：遷移金属カルコゲナイド，クラスター化合物，XANES，XRF

1. 背景と研究目的

遷移金属カルコゲナイド（Transition-Metal Chalcogenides, TMC）は，遷移金属（Mo, W など）とカルコゲン（S, Se など）からなるクラスターで構成され，クラスターの化学組成と構造，配列に高い自由度があることから，その違いを反映した多彩な物性·機能の発現が期待できる。例えば代表的な TMC 化合物である MoS_2 の単層は，グラフェンに似た二次元ハニカム構造を有するが，グラフェンに見られない有限のバンドギャップをもつことから，それを利用した光デバイスや電界効果トランジスタへの応用が進められている。また一部の TMC クラスター化合物において，超伝導転移，モット絶縁体転移，電場誘起抵抗変化，触媒活性，ガス吸着などの物性・機能が報告されている。しかしながら TMC クラスター化合物の多量合成と構造制御は難しく，その物性研究はいまだ限定的である。従って今後，革新的な合成法の確立により新規な TMC クラスター化合物群を多数発掘・開拓するとともに，その物性・機能を明らかにしていくことは，ナノ物質科学の研究領域を拡張・深化させていく上で意義がある。本研究では TMC クラスター化合物の物性研究を推進するために，近年申請者らが発見したモリブデンと硫黄，塩素から成る 2 種類の TMC クラスター層状化合物 $Mo_xS_yCl_z$ について [1]，XANES および XRF スペクトル測定によりその価電子状態と化学組成を明らかにする。この 2 種の化合物に対して，これまでに SPring-8 にて単結晶 X 線構造解析を行っているものの，S と Cl の判別が難しく，詳しい化学組成とクラスター構造の解明に至っていない。

2. 実験内容

試料には異なる条件で合成した結晶構造の異なる 2 種類の $Mo_xS_yCl_z$ 粉末試料（α-MSC とβ-MSC）を用いた。標準試料として，MoS_2，$MoCl_5$，MoO_2，MoO_3 粉末に対しても測定を行った。XANES は Mo *L*，S *K*，Cl *K* 吸収端について部分蛍光収量/全電子収量法により測定した。XRF は 3.5 keV の入射 X 線を用いて測定した。

3. 結果および考察

MoS_2，α-MSC，β-MSC の S *K* および Mo *L* 吸収端の XANES を Fig. 1 に示す。Mo の価数と配位構造の違いを反映したスペクトル形状の違いが観測された。今後，単結晶 X 線構造解析の結果をもとにした XANES の理論計算結果と比較することで，詳しい局所構造を議論したい。XRF スペクトルからは，単結晶 X 線構造解析の結果を概ね支持する化学組成が得られた。

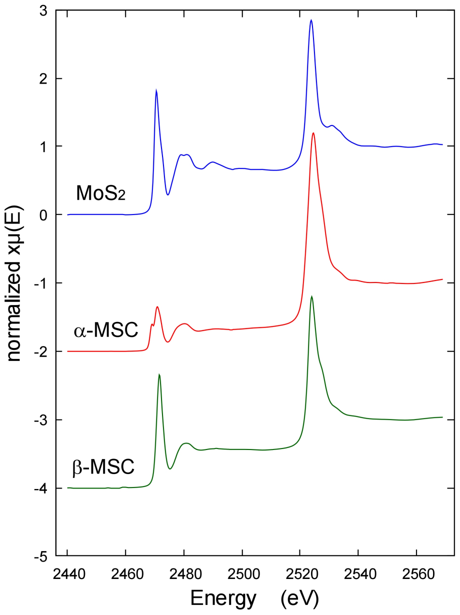

Fig. 1　MoS_2, α-MSC, β-MSC の S *K* および Mo *L* 吸収端 XANES

4. 参考文献

1. R. Kuroda, S. Aoyagi, Z. Liu, N. Kanda, Y. Nakanishi, The 64th Fullerene-Nanotube-Graphene General Symposium (Nagoya Univ., March 1-3, 2023)