

主論文

学位申請論文

液体テルルの静的・動的構造

京都大学理学部物理学第1教室

都築 拓也

概要

カルコゲン系に属する結晶のセレンやテルルは、2配位共有結合で結ばれたら旋鎖状構造を有する半導体である。セレンは、融解後もら旋鎖構造を有し半導体であるのに対し、テルルは液体状態で金属的性質を示す。液体テルルの構造および金属性の原因は、未だに解明されていない。カルコゲンは電子・格子相互作用が強い系であり、液体テルルの金属性は原子配列と密接な関係があると考えられる。液体テルルを過冷却すると金属から半導体へ転移することが予想されており、過冷却過程にともなう構造変化を調べることは、液体テルルの構造および金属性の原因を理解する上で非常に重要である。

本研究では、液体テルルの構造を、融点直上から過冷却液体状態に至る温度領域において調べた。EXAFS、中性子回折、中性子準弾性および非弾性散乱測定を行うことにより、鎖内および鎖間の静的・動的構造に関する情報を得た。特に、試料としてバルクだけでなくドロップレットを用い、低温まで過冷却した液体状態における種々の測定を行った。

その結果、液体テルルは融点近傍において、約3.0 Åの長いボンドと約2.8 Åの短いボンドから成る2配位共有結合鎖状構造を有することが明らかとなった。長いボンドの数は、過冷却するに従い次第に減少する。セレン濃度が増加すると長いボンドの数が減少する。長いボンドが消滅する組成・温度が液体セレン-テルル系の金属-半導体転移領域に位置することから、長いボンドの存在が液体テルルの金属性に関係していることが示唆される。

また、局所構造は、融点近傍では二面角の大きな2配位鎖状構造を取るが、過冷却するに従い二面角が小さくなり、trigonal テルルに類似のら旋鎖状局所構造へと変化することを見いだした。融点近傍の液体テルルでは、液体セレンに比べて強い鎖間相関が存在し、過冷却するにつれて鎖間距離は増大し、鎖間相関は次第に弱まる。

目次

概要

目次

I. 序論	1
I. 1 結晶セレン・テルルの構造	
I. 2 液体セレン・テルルの静的構造	
I. 3 液体セレン・テルルの動的構造	
I. 4 電子状態	
I. 5 液体セレン・テルルの電気的性質	
I. 6 液体セレン・テルルの熱力学的性質	
I. 7 本研究の目的	
II. 実験	13
II. 1 試料作製	
II. 2 EXAFS	
II. 3 中性子回折	
II. 4 中性子散乱	
III. 結果	40
III. 1 EXAFS測定	
III. 2 中性子回折	
III. 3 中性子散乱	
IV. 議論	45
IV. 1 EXAFS測定による局所構造	
IV. 2 中性子回折による静的構造	
IV. 3 中性子非弾性散乱による動的構造	
IV. 4 中性子準弾性散乱と拡散運動	
IV. 5 液体テルルにおける金属-半導体転移の様相	
IV. 6 液体セレン-テルル系における組成変化にともなう金属-半導体転移との比較	
IV. 7 液体セレンにおける圧力変化にともなう金属-半導体転移との比較	

IV. 8 液体テルルの構造と金属-半導体転移の機構

V. まとめ	6 6
謝辞	6 7
APPENDIX	6 8
参考文献	7 1

I 序論

I. 1 結晶セレン・テルルの構造

セレン、テルルは周期律表 6 B 族に属するカルコゲン元素であり、常温常圧下ではともに半導体である。カルコゲン原子は 2 配位共有結合により互いに結び付く。そのため、結晶構造の基本単位は鎖状または環状の分子となり、分子間が比較的弱い結合で結ばれる分子性固体を形成する。

セレンには多くの同素体が存在する。常温常圧下で最も安定なのは trigonal 相であり、図 1. 1 (a) に示すように 3 回ら旋鎖が c 軸方向に平行に並んでいる構造を有する。準安定相として、王冠型 8 員環からなる monoclinic 相がある。分子の重なり方により、 α 、 β 、 γ の 3 タイプが知られている。図 1. 1 (b) に、 β -monoclinic の構造を示す。鎖状分子と環状分子の構造の差異は、二面角の符合の並び方に見ることができる (図 1. 2)。原子を並べる進行方向に対して二面角の符合をすべて正 (+ + + . . .) またはすべて負 (- - - . . .) に取るとき、原子はら旋鎖を形成する。二面角の符合を交互に取る (+ - + - . . .) とき、原子は環状分子を形成する。セレンはまた、ガラス形成能が大きい物質としても知られており、高温液体を急冷する事で容易にアモルファス・セレン (a - S e) を得ることができる。テルルは常温常圧下で trigonal 相をとる。Monoclinic 相は見いだされていない。

表 1. 1 に、trigonal テルル (t - T e)、trigonal セレン (t - S e)、および a - S e における共有結合長 r 、分子間の最近接原子間距離 R 、結合角、二面角を示す。分子内、分子間の結合の強さを比較するために、 R/r も示した。共有結合長は原子が大きくなると長くなるが、分子間距離は殆ど変化しない。 R/r は t - T e の方が t - S e よりも小さく、t - T e がより等方的であることを示している。分子間距離はファン・デル・ワールス半径の 2 倍よりも小さく、単純なファン・デル・ワールス力よりも強い相互作用

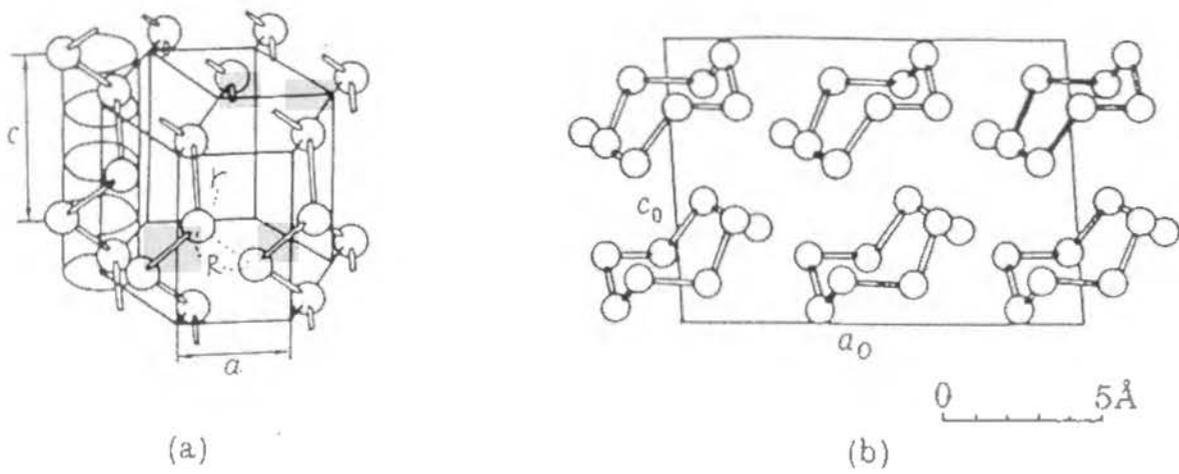


図1. 1 結晶セレンの構造。(a) trigonal 相。r : 共有結合長、R : 分子間の最近接原子間距離。(b) β -monoclinic 相。

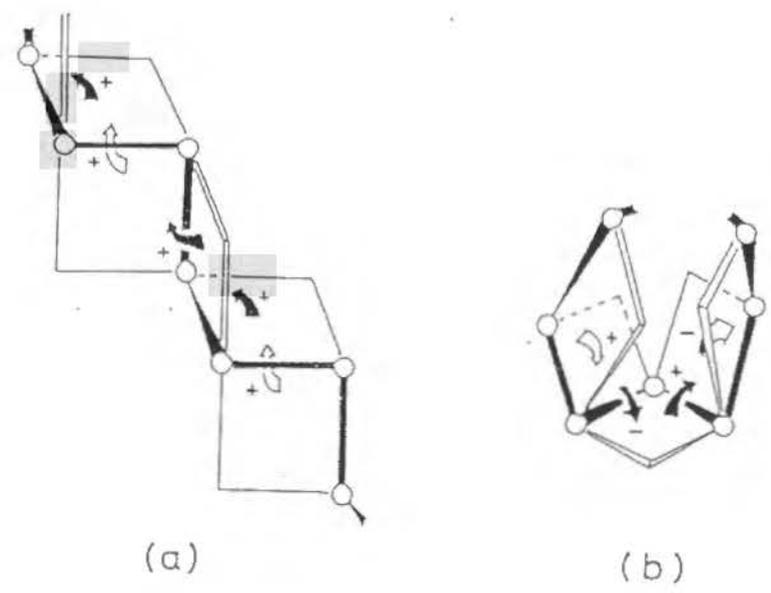


図1. 2 (a) 3回ら旋鎖状に配列したカルコゲン原子の二面角の符合の並び方。(b) 環状に配列したカルコゲン原子の二面角の符合の並び方。

	α -Se	t-Se	t-Te
結晶構造	monoclinic	trigonal	trigonal
結合距離 r (Å)	2.34	2.374	2.834
分子間距離 R (Å)	3.53	3.436	3.494
R/r	1.51	1.45	1.24
ファン・デア・ワールス半径 R_{vdw} (Å)	2.0	2.0	2.2
結合角 ($^{\circ}$)	105.7	103.1	103.2
二面角 ($^{\circ}$)	101.3	100.7	101
電気伝導度 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^6$	2.5
光学ギャップ (eV)	2.53	1.85	0.33

表1. 1 t-Se、 α -Se、t-Teの結合距離 r 、最短分子間距離 R 、その比 R/r 、ファン・デル・ワールス半径 R_{vdw} 、結合角、二面角、室温における電気伝導度、光学ギャップ。

用が分子間に働いていることが分かる。

I. 2 液体セレン・テルルの静的構造

固体でともに半導体であるセレンおよびテルルは、液体状態では異なる振舞いをする。即ち、セレンは融解後も半導体であるのに対し、液体テルル ($l\text{-Te}$) は金属的性質を示す。液体セレン-テルル系の構造は、液体物理学において長年にわたり主要なテーマの1つとして精力的に研究されてきた。

<液体セレン>

セレンやテルルと同じくカルコゲン系に属するイオウの液体状態は、融点近傍では8員環分子からなるが、昇温するにつれて分子が重合し高温では鎖状構造を取ることが知られている。液体セレン ($l\text{-Se}$) の構造は、長い間、鎖状分子と環状分子が混在していると考えられてきた。しかし Lucovsky は、 $l\text{-Se}$ は殆ど鎖状分子からなり環状分子は存在するとしても極僅かであると考えられることをラマン散乱の測定によって示した [1.1]。

Misawa & Suzuki [1.2] や Bellissent & Tourand [1.3] は、中性子回折実験から得られた構造因子 $S(Q)$ が free-rotating-chain model (図1.3) により良く再現できることを指摘した。すなわち、彼らはセレン鎖の二面角はランダムであると考えた。

Hohl & Jones は、 447°C の $l\text{-Se}$ について、Car-Parrinello 法を用いた分子動力学計算機シミュレーションを行なった [1.4]。図1.4に、二面角の分布を示す。 100° 付近にピークを持つかなりブロードな分布をしている。 0° や 180° 付近にも大きな分布があり、局所的に平面鎖構造も存在することを示唆している。彼らはまた、高温で鎖の切断、分岐が起こり、局所的に3配位欠陥 C_3 や1配位欠陥 C_1 、また C_3-C_1 対欠陥など、種々の欠陥が高頻度で出現することを指摘した。

Inui らは、 $l\text{-Se}$ の EXAFS (広範囲X線吸収微細構造) 測定を行ない、セレンは融解後も2配位共有結合を有し、融解に伴い共有結合長が 2.37 \AA から 2.34 \AA へと減少することを明らかにした [1.5]。これは、融解時の隣接鎖間相関の消失に伴い平均鎖

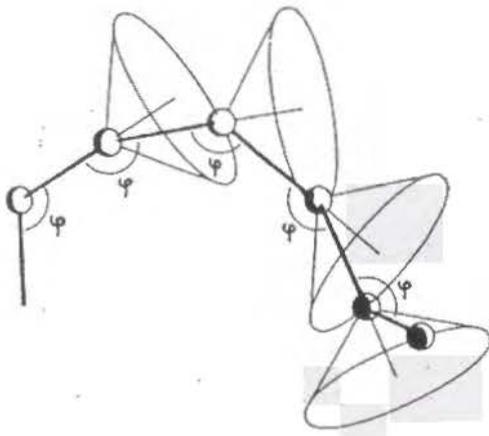


図1.3 Free-rotating-chain model の基本構造単位 [1.2]。結合角 ϕ をほぼ一定に保ちながら二面角が自由に回転する。

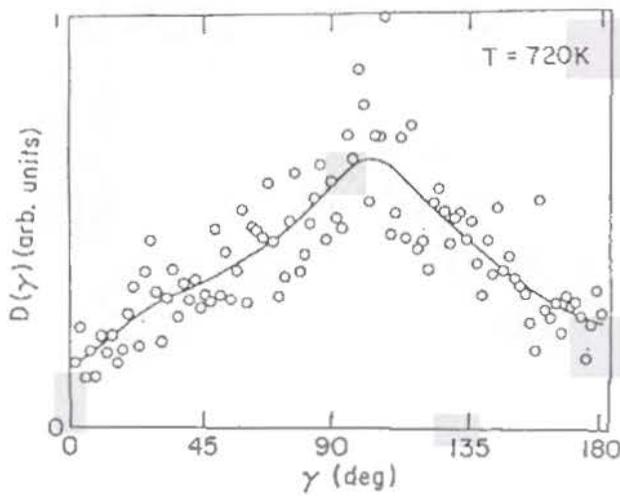


図1.4 Hohl & Jones が Car-Parrinello 法を用いた分子動力学計算機シミュレーションにより求めた、 447°C の $1-\text{Se}$ における二面角の分布 [1.4]。

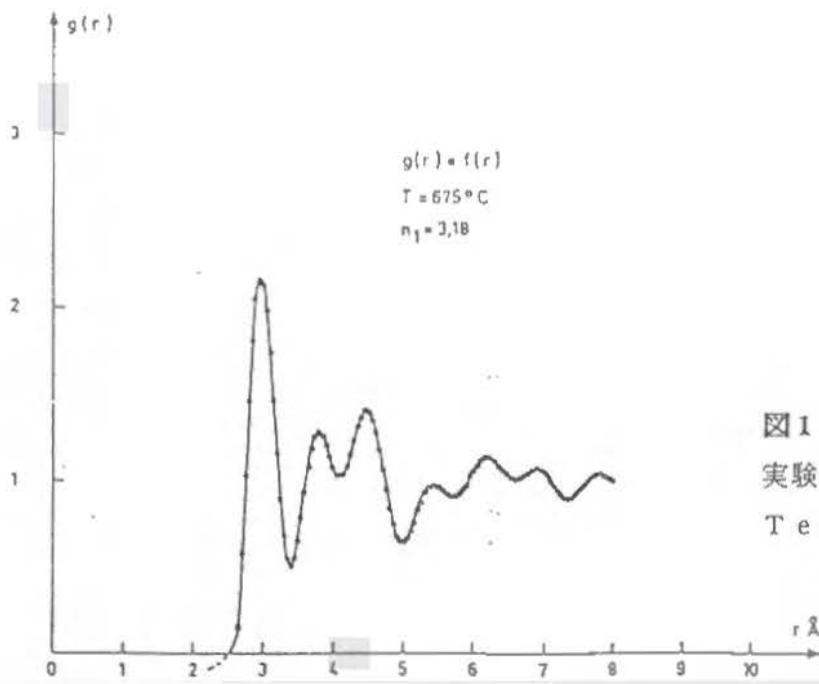


図1.5 Tourand & Breuil が中性子回折実験により求めた、 675°C における $1-\text{Te}$ の動径分布 $g(r)$ [1.6]。

間距離が増大し、鎖間相互作用が減少することにより鎖内共有結合が強まったためと考えられている。

このように、 $1-S e$ は 2 配位共有結合からなる鎖状構造を有すると考えられている。

<液体テルル>

今から 20 年以上も前、Tourand & Breuil は融点以上の広範囲にわたる温度領域において $1-T e$ の中性子回折実験を行なった [1.6]。彼らの得た $675^{\circ}C$ における動径分布関数 $g(r)$ を図 1.5 に示す。明瞭なピークが 3.0 \AA 、 3.8 \AA 、 4.5 \AA に見られる。彼等によれば、各々のピークに対応して配位数は 3、3、7 である。この結果を受けて Cabane & Friedel は、 $1-T e$ には 2 配位の原子以外に図 1.6 に示すような砒素型 3 配位の原子も存在し、温度の上昇とともに図 1.7 に示す 3 配位ネットワーク構造の割合が増加するというモデルを提唱した [1.7]。彼らによれば、4 個の p 電子のうち 3 個が σ 軌道に入り、余った 1 個が伝導帯に供給される。また、価電子帯と伝導帯のオーバーラップが起こり、フェルミエネルギーレベルでの状態密度が増し、金属的性質が出現する (図 1.8)。

続いて、Tourand(1975) [1.8]、Hawker(1978) [1.9]、Bellissent(1982) [1.10]、Nguyen(1982) [1.11]、Enderby & Gay(1980) [1.12] らによる中性子回折、Waseda & Tamaki(1975) [1.13] や Hoyer(1975) [1.14] らによる X 線回折など測定が行なわれ、いずれも Tourand & Breuil(1971) とほぼ同様の結果を得ている。すなわち、 $g(r)$ に 2.95 \AA 、 $3.4 \sim 3.8 \text{ \AA}$ 、 4.4 \AA 近傍にピークがみられ、第 1 ピークの位置と最近接原子数は約 3 である。Bellissent は、3 配位砒素型ネットワークモデルをもとに、 $1-T e$ の準結晶モデルを提案している [1.15]。

しかし Cutler は、砒素型 3 配位ネットワーク・モデルではフェルミレベルが伝導帯に存在し、2 配位から 3 配位への構造変化に伴い熱電能が正から負へと変化することになり、熱電能の測定結果と矛盾することを指摘した [1.16]。また、Perron らが求めた粘性はネットワークモデルでは説明できないほど低い値を取る [1.17]。

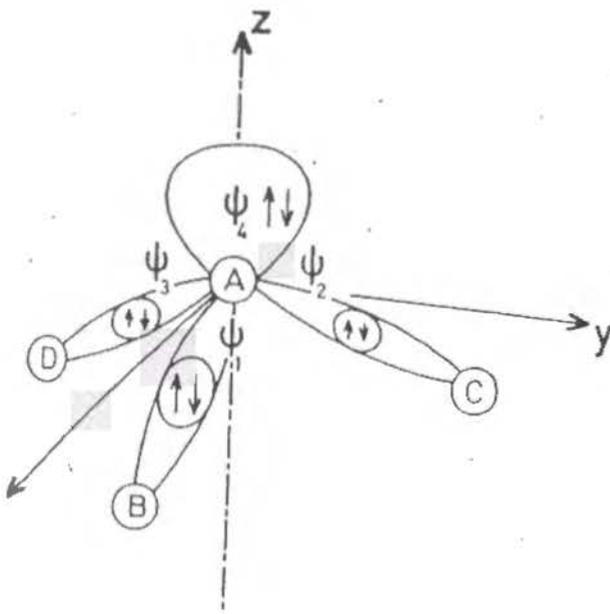


図1.6 Cabane & Friedel らが提唱した、 sp^3 混成軌道による1-Teの3配位原子モデル [1.7]。 ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 は σ 軌道を、 ϕ_4 は結合に関与しないs軌道を表わす。A、B、C、Dはテルル原子の位置を表す。 σ^* 軌道にある伝導電子は図中には示していない。

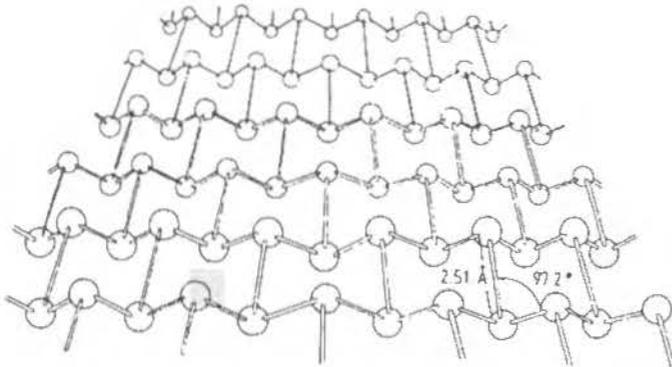


図1.7 Rhombohedral 砷素の2次元層状構造 [1.14]。

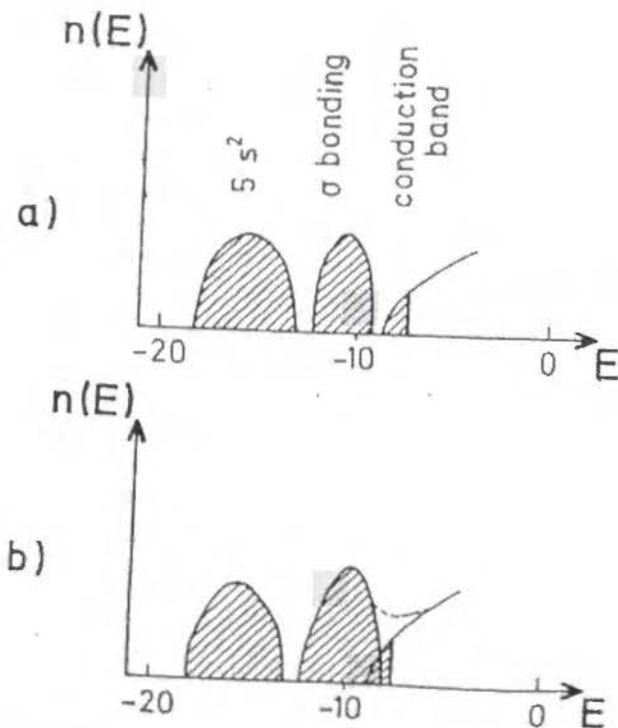


図1.8 Cabane & Friedel らが提唱した、 sp^3 混成軌道による1-Teの3配位原子モデルによる電子の状態密度の概念図。a) 3配位ネットワーク構造における電子の状態密度の定性的説明。4個のp電子のうち3個が σ 軌道に入り、余った1個が伝導帯に供給される。b) 構造の乱れの効果のためにバンドの裾が広がり、価電子帯と伝導帯のオーバーラップが起こった場合。点線はオーバーラップ後の状態密度を示す。フェルミ・エネルギーレベルでの状態密度が増し、金属的性質が出現する。 [1.7]

Enderby & Gay は、 $3.4 \sim 3.8 \text{ \AA}$ のピークの存在に疑問を投げかけた [1.12]。このピークを除外して $g(r)$ を $S(Q)$ にフーリエ変換しても、もとの $S(Q)$ をほぼ再現することが彼らによって示された。また、最近行なわれた回折実験 (Bellissent & Tourand [1.18]、Takeda & Tamaki [1.19]、Welland [1.20]、Menelle [1.21]) はいずれも初期の回折実験とは異なり、 $3.4 \sim 3.8 \text{ \AA}$ には明瞭なピークが観測されていない。それらを受けて Enderby & Barnes [1.22] は、Tourand & Breuil (1971) の結果の信頼性を問題とし、 $g(r)$ の第2ピークが第1ピークに深く重なっているために最近接原子数を第1ピークの面積から求めるのは困難であることを指摘した (図1.9)。

Bellissent [1.18] は、nearly-free-rotating-chain model と quasi-crystalline model を組み合わせて、融点近傍における $S(Q)$ のシミュレーションを行った。その結果、1-Te の $S(Q)$ は2配位鎖状構造で再現できること、および $g(r)$ の第1ピークは鎖内2配位共有結合距離と鎖間距離の2つの分布で表わせることを見いだした。

最近 Menelle らは、過冷却状態を含む 330°C から 850°C までの広い温度領域で中性子回折の実験を行った [1.23]。彼らは、 $g(r)$ の第1極小まで積分して求めた最近接原子数は温度の低下とともに3から次第に2に近づくが、 3.11 \AA まで積分して求めた値は温度に依らずほぼ2であることを示した。Hoyer らは、 460°C におけるX線回折実験を行い、 $S(Q)$ から $g(r)$ を求める際のフーリエ変換の範囲の打ち切り誤差が配位数の見積りに重大な影響を及ぼすことを指摘した [1.24]。フーリエ変換の範囲の上限を大きくするにつれて $g(r)$ の第1ピークの面積が減少し、配位数は3から2に近づくこと、また $g(r)$ の第2ピークの形状もフーリエ変換の範囲の上限に大きく影響されることを明らかにした。彼らは、1-Teが2配位鎖状構造であるとしても実験結果に矛盾しないと考えた。

Hafner は、分子動力的 (MD) 手法による計算機シミュレーションにより、 720 K における1-Teの構造を求めた [1.25]。その結果、図1.10に示すような、互いに絡み合った短い鎖がネットワークを組んでいる構造を得た。最近接原子数の平均値は融点

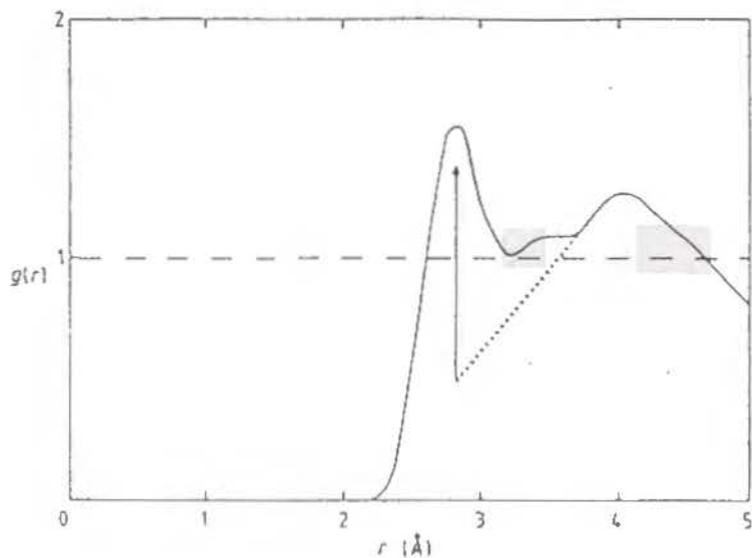


図1.9 793 Kにおける1-Teの動径分布関数 $g(r)$ 。点線は $g(r)$ の第2ピークが第1ピークに深く重なっていることを示す [1.22]。

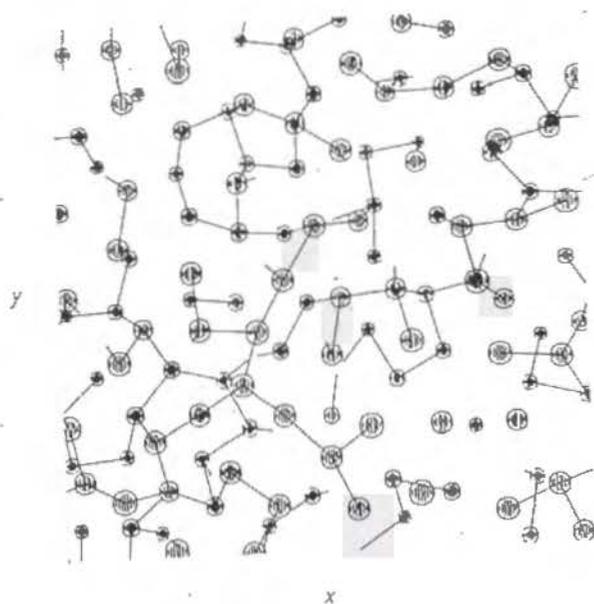


図1.10 Hafner が分子動力的 (MD) 手法による計算機シミュレーションにより求めた、720 Kにおける1-Teの構造 [1.25]。

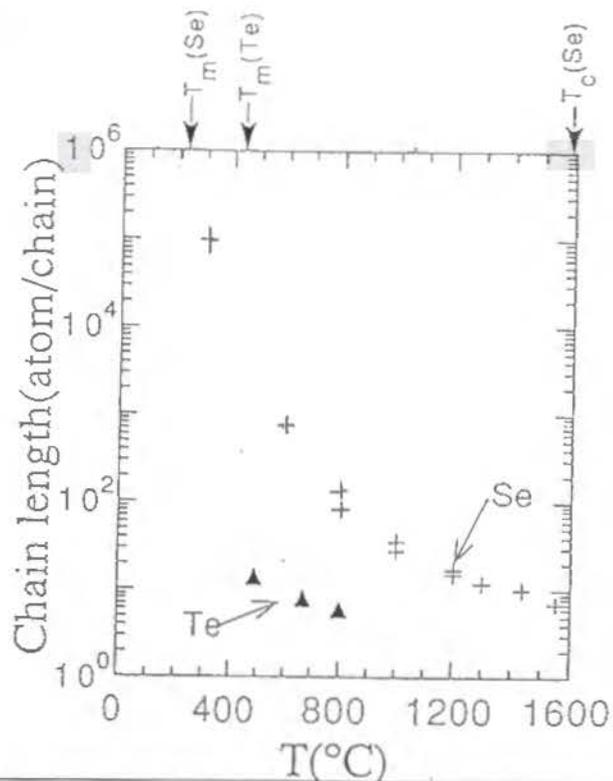


図1.11 Warren によるNMRの測定 [1.27]、Misawa による中性子回折実験 [1.26] から得られた1-Seおよび1-Teの鎖長。 T_m は融点、 T_c は臨界点温度。

直上で2.5となった。結合角の分布は、 $t-T_e$ の結合角を中心にブロードな単一ピークを示した。液体砒素では、結合角の分布が2つのピークを持つ。彼の得た結果は、 $1-T_e$ の構造が液体砒素の構造とは大きく異なる可能性を示している。

Inuiらは、350℃から600℃にわたる広い温度範囲のEXAFS測定から、 $1-T_e$ の動径分布関数の第1ピークが2.8Åと3.0Åにピークを持つ2つのガウシアン・ピークの重ね合わせであるとする、得られたEXAFSスペクトルを良く再現できることを見いだした[1.5]。即ち、 $1-T_e$ は2配位鎖状構造を有し、長い結合と短い結合の2種類の共有結合が存在することを示唆した。

Misawaは、490℃、670℃、800℃における中性子回折実験を行い、得られた $S(Q)$ を分子性液体に対する解析方法を用いて解析した[1.26]。この解析では、テルル2原子分子を基本単位とし、鎖内配向相関、鎖間配向相関を取り入れた $S(Q)$ のカーブ・フィッティングを行なった。その結果、490℃では、テルルは約14個の原子からなる短い鎖を構成し、結合長は約0.5Åだけ $t-T_e$ よりも長いこと、および異なる鎖上の約3個のダイマーがstaggered parallel orientationの配向相関を持つことを示唆した。

このように、 $1-T_e$ の構造は、今までに様々なモデルが提出され長い間調べられてきたが、未だ結論は得られていない。

<鎖長>

セレン、イオウなどの液体半導体では、カルコゲン鎖が切れると鎖端に常磁性中心ができるため、NMR、帯磁率などの測定からカルコゲン鎖の長さを見積ることができる。図1.11に、WarrenのNMRの測定[1.27]、Misawaによる中性子回折実験[1.26]から得られた $1-Se$ および $1-T_e$ の鎖長を示す。セレン鎖は、融点近傍では約1万個の原子からなる高分子であるが、温度の上昇とともに急激に短くなり、臨界温度付近では数個程度にまで短くなる。これに対し、 $1-T_e$ の鎖長は融点近傍で既に10個程度と非常に短い。

1. 3 液体セレン・テルルの動的構造

動的構造を調べる手段に、中性子非弾性散乱および中性子準弾性散乱の測定がある。原子の結合距離は2～3 Åであり、原子の振動や拡散のエネルギーはmeVのオーダーである。熱中性子や冷中性子はこれらとほぼ同じオーダーの波長、エネルギーを持つ。よって、試料により散乱された熱中性子や冷中性子の運動量移行とエネルギー移行を同時に測定することで動的構造因子 $S(Q, E)$ が得られ、そのフーリエ変換により原子の動的構造を表わす時空相関関数 $g(r, t)$ を求めることができる。

中性子非弾性散乱は歴史的に、結晶中の原子の振動モードや液体中の協力運動モード(音波)の分散関係を調べるのに使われてきた。後者に関しては、液体アルゴン、液体鉛、液体ルビジウムなどの研究が知られている[1.28]。最近は、ガラス転移のダイナミックスの分野で、ガラス特有の低エネルギー励起モードの研究に盛んに使われ、モード結合理論の検証などに利用されている[1.29]。中性子非弾性散乱の不規則系の構造の研究への応用としては、Priceらによるアモルファスシリコンの研究が有名である[1.30]。

中性子準弾性散乱ピークの幅からは、原子の拡散運動や分子の回転運動の情報が得られる。中性子準弾性散乱実験は、超イオン伝導体中のイオンの拡散運動や金属中の水素イオンの拡散運動、プラスチック結晶や液晶中の分子の並進・回転運動、アモルファスポリマー中の鎖状分子の回転運動の研究などに利用されてきた[1.31]。最近は、ガラス転移の動的機構の研究にも利用され始めた。硝酸塩ガラス中の硝酸分子の回転がガラス転移過程に及ぼす影響[1.32]や、ポリマーガラスの鎖状分子のガラス転移前後での運動の変化[1.33]など、新しい話題である。

カルコゲンを対象とした中性子非弾性散乱の研究は、いち早く1967年にKotovやAxmannらによって行われた。Kotovは、室温における $t-S_e$ と $a-S_e$ の測定を飛行時間分析法により行い、 $t-S_e$ も $a-S_e$ も共に振動状態スペクトルに3つのピークを持つことを明らかにした[1.34]。図1.12に彼らの結果を示す。ピークは、エネルギー

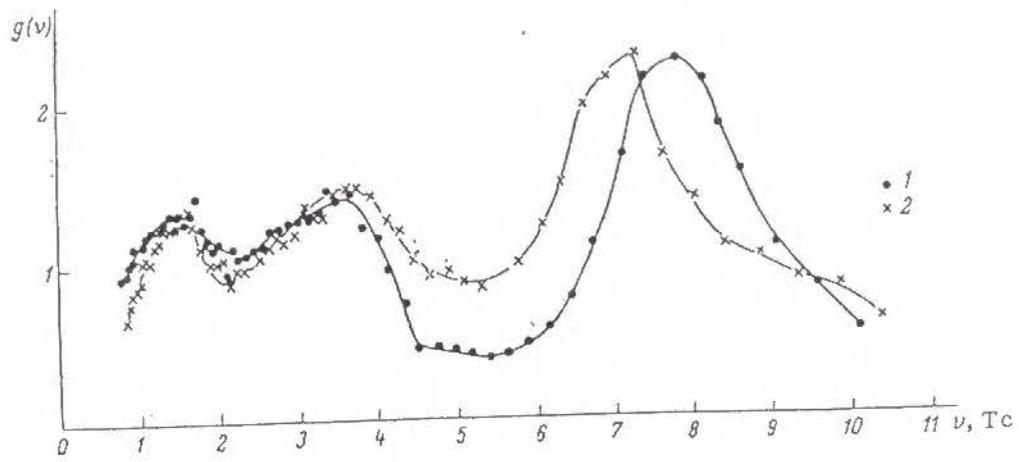


図1. 12 Kotovらによる中性子非弾性散乱測定から求めた、室温における $t-S$ e (x) と $a-Se$ (●) の振動状態密度 [1.34]。

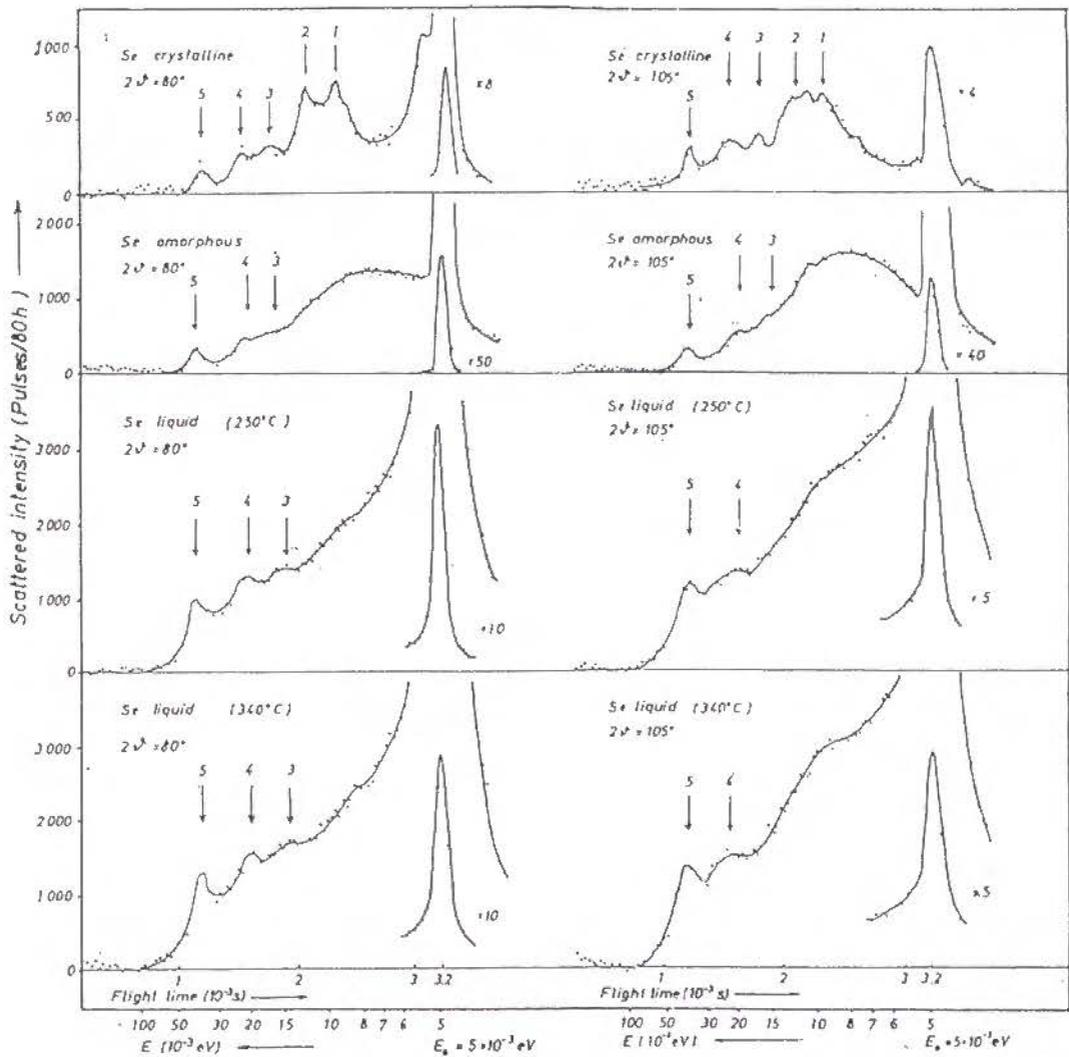


図1. 13 Axmannらによる中性子非弾性散乱測定から求めた、室温における $t-S$ e と $a-Se$ のTOFスペクトル、および 250°C と 340°C における $l-S$ e のTOFスペクトル [1.36]。 2θ : 散乱角。縦軸：中性子カウント数。横軸：中性子飛行時間。横軸はエネルギーに換算した値も示す。準弾性散乱ピークは 5 meV に位置する。種々の補正を行っていない生データであるので、振動状態密度と直接比較できないことに注意。

一の低い方からそれぞれ torsional modes、bond-bending modes、bond-stretching modes を表す。エネルギーがいちばん高いピークの位置は $a-Se$ の方が $t-Se$ よりも高いエネルギーにあるが、他の2つのピークは $a-Se$ の方が $t-Se$ よりも低いエネルギーに位置する。彼らはこの結果から、 $a-Se$ は $t-Se$ と同様にらせん鎖を有するが、 $t-Se$ に比べてらせんのピッチが小さくらせん半径が大きいと考えた。Kotov らはさらに、 $t-Te$ についても室温で同様な実験を行い、振動状態スペクトルが $t-Se$ と同様に3つのピークを持つことを明らかにした [1.35]。

Axmann ら [1.36] は、室温における $t-Se$ と $a-Se$ の測定に加えて、 $250^{\circ}C$ と $340^{\circ}C$ で $l-Se$ の飛行時間分析型中性子非弾性散乱測定を行った (図1.13)。彼らは、 $t-Se$ の非弾性散乱スペクトルに5つのピークを見だし (図中矢印1~5)、赤外吸収スペクトルと比較することにより、エネルギーの低い2つのピークは鎖間結合の振動を反映した音響モードであり、残りのピークは鎖内結合の振動を反映した光学モードの振動に対応するとした。 $a-Se$ では明瞭な音響モードが観測されず、エネルギーがいちばん高いピークは $t-Se$ に比べて約 1 meV 高エネルギー側に現れ、その他の光学モードは約 1 meV 低エネルギー側に観測された。 $l-Se$ のスペクトルは $a-Se$ と同じであった。このことから彼らは、セレンはアモルファス状態や液体状態では、局所構造は $t-Se$ と同じであるが長距離秩序が失われたために音響モードが伝搬しないと考えた。彼らはまた、 $250^{\circ}C$ から $450^{\circ}C$ における $l-Se$ の準弾性散乱ピークの幅から拡散係数を求め、粘性から予想される拡散係数よりも小さい値を取ることを見だし、 $l-Se$ では拡散に寄与する構造単位は粘性に寄与する構造単位よりも小さいと考えた。1年後の1968年に Axmann らは $t-Te$ と $l-Te$ についても同様な実験を行った [1.37]。室温での $t-Te$ の非弾性散乱スペクトルには $t-Se$ と同様5つのピークが観測されたが、 $470^{\circ}C$ の $l-Te$ のスペクトルには構造が全く見られなかった。彼らは、 $l-Te$ では鎖構造が壊れている可能性があると考えた。

$a-Se$ 、 $l-Se$ の振動状態密度は、Gompf [1.38]、Phillips [1.39] らにより中性

子非弾性散乱実験を用いて調べられた。彼らは、約 2 meV 以下でのピークの立ち上がり方が $t\text{-Se}$ よりも $a\text{-Se}$ や $l\text{-Se}$ で急であり、 $a\text{-Se}$ や $l\text{-Se}$ ではこのエネルギー範囲で励起モードが存在することを明らかにした (図 1. 14)。図にみられるような低エネルギー励起モードの存在は、構造不規則系に特有の現象であると言われ始めている。最近 Needham らは、セレン-テルル系について分解能のよい中性子非弾性散乱実験を行い、室温における結晶とアモルファスとの動的構造の相違を議論した [1.40]。

ラマン散乱の測定もまた動的構造の情報を得るための有力な実験手段である。Yashiro & Nishina は 20°C で $a\text{-Se}$ の結晶化過程におけるラマンスペクトルの変化を観測し、結晶化にともないピークが約 2 meV 低エネルギー側へ移動することを見いだした [1.41]。これは、結晶化により鎖間相関が強まり、鎖内共有結合が弱められたことによる。Carroll & Iannin [1.42] は、 20°C での $a\text{-Se}$ と 180°C での $l\text{-Se}$ のラマン散乱を測定した。両者のスペクトルは非常に類似であり、 $l\text{-Se}$ のピークがブロードであるもののピーク位置も同じであった。このことから、 $l\text{-Se}$ の局所構造は $a\text{-Se}$ とほぼ同じであると思われる。

最近のセレンの動的構造に関する研究は、ガラス転移の動的機構の興味から、主にガラス特有の低エネルギー励起モードについて調べられている。

1. 4 電子状態

カルコゲンは、電子格子相互作用の強い系であり、構造は電子状態と密接に関わっている。カルコゲン原子の最外殻の電子配置は、 $(s)^2(p)^4$ である。図 1. 15 に、カルコゲン原子が 2 配位共有結合で結ばれた構造を取るときの電子状態密度を示す。2 個の s 電子はエネルギー的に充分低く、結合にはほとんど寄与しない。4 個の p 電子のうち 2 個は結合軌道 (σ 軌道) に入り、残りの 2 個は孤立電子対軌道 (LP 軌道) に入る。価電子帯の最上部は LP 軌道から成り、伝導帯の最下部は反結合軌道 (σ^* 軌道) から成る。結合に寄与しない軌道が価電子帯の最上部を形成していることは、価電子帯から伝導帯への電

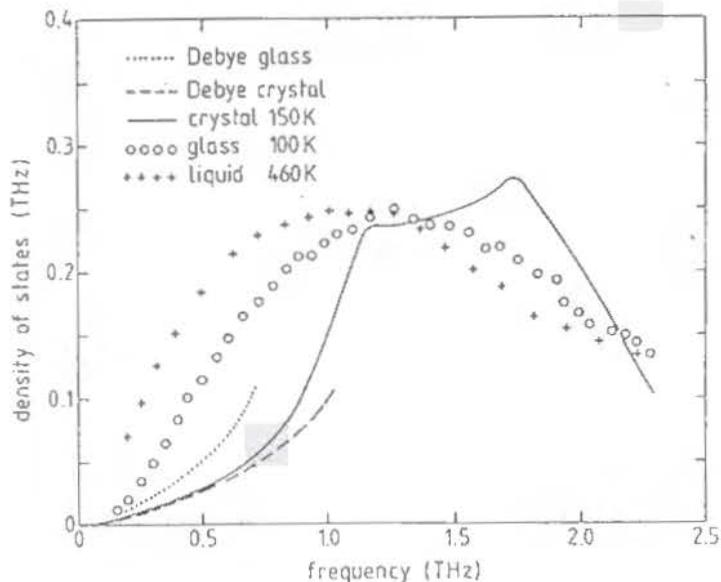


図1.14 Phillipsらが中性子非弾性散乱実験を用いて得た、 t -Se、 a -Se、 l -Seの振動状態密度。Debye型の振動モードも併せて示す [1.39]。

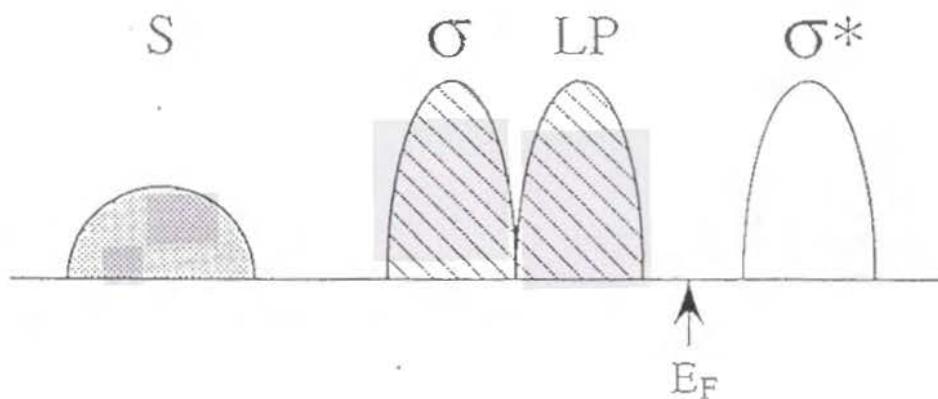


図1.15 2配位共有結合状態におけるカルコゲン鎖の電子状態密度。 E_F :フェルミ・エネルギー。S: s電子バンド。 σ :結合軌道。LP:孤立電子対軌道バンド。 σ^* :反結合軌道。

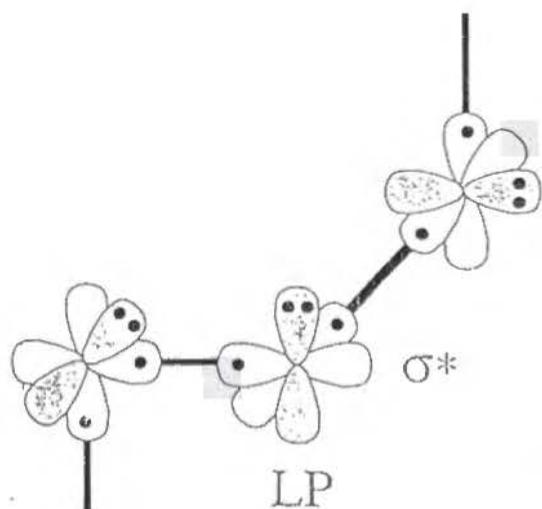


図1.16 カルコゲンら鎖上の電子軌道。 \bullet :電子。影付きの軌道: LP軌道。 σ^* :反結合軌道。

子励起が起り易いことを意味している。フェルミ・エネルギーはLPバンドと σ^* バンドの間に位置する。LPバンドと σ^* バンドの間にギャップが存在するため、カルコゲンは半導体的性質を示す。

ら旋鎖上の電子軌道の様子を図1.16に示す。異なる原子のLP軌道間の交換斥力、およびLP軌道と反結合軌道との相互作用により、二面角が 90° に近い 100° に規定されることが知られている [1.43]。このため、カルコゲンでは鎖状構造や環状構造が安定化される。

Trigonal 結晶では、LP軌道は隣接するら旋鎖上の原子の反結合軌道の方向を向いている (図1.17)。この2つの軌道の重なりにより、鎖間結合がファン・デル・ワールス力よりも強められる一方、鎖内共有結合は弱められ、結合の異方性が小さくなる。鎖内共有結合距離 r と鎖間共有結合距離 R との比 R/r がセレンに比べてテルルで小さいのは、テルルのLP軌道の空間的広がりがセレンに比べて大きく、テルルの鎖間相互作用がセレンより強いことを示している。表1.1にみられるように、 R/r が小さくなるほど光学ギャップが小さくなり電気伝導度が大きくなる。

LP軌道の鎖間相互作用における役割は、trigonal 相を加圧すると明確になる。加圧により鎖内共有結合距離はほとんど変化しないが、鎖間距離は大きく減少する [1.44]。同時に、光学ギャップも減少する。これは、鎖間距離の減少により異なるら旋鎖上のLP軌道と反結合軌道との相互作用が強まり、LPバンドの幅が広がるためであると考えられている [1.45]。また、鎖内共有結合が圧力とともに弱まること、ラマン散乱の A_1 モードの周波数の減少から示されている [1.46]。

Inuiら [1.47] は、モルデナイト結晶の有する直径6.7Åの1次元細孔中に閉じ込めた孤立カルコゲン鎖について、EXAFS測定を行なった。その結果、隣接鎖間相互作用のない孤立セレン鎖では、鎖内共有結合距離が2.34Åと結晶 trigonal セレンよりも0.03Å短く、二面角 74.7° の3.5回ら旋鎖構造を有することを明らかにした。これは、隣接鎖間のLP軌道と反結合軌道との相互作用がないために、鎖内共有結合が強ま

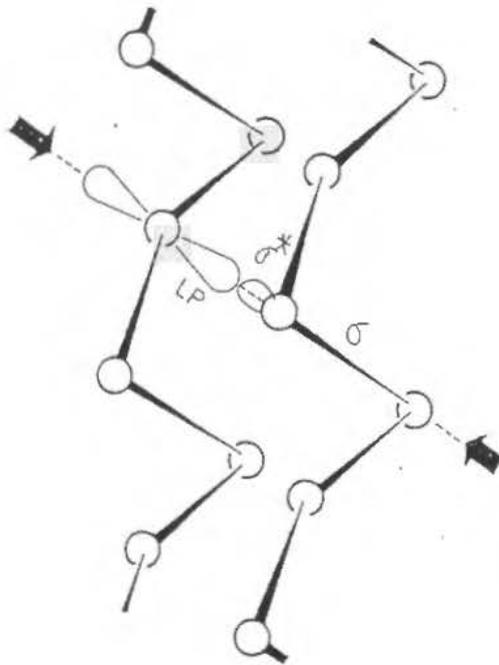


図1. 17 カルコゲンら旋鎖間の配置、およびLP軌道と σ^* 反結合軌道との位置関係。

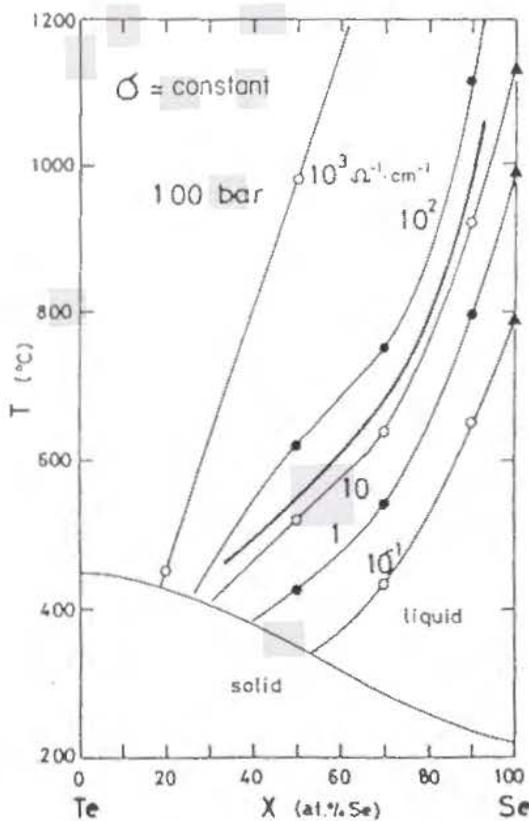


図1. 18 液体セレン-テルル系の組成-温度平面上における直流電気伝導度 σ_{DC} [1. 48]。細い実線：10 MPaにおける等伝導度。太い実線： $(\partial \ln \sigma_{DC} / \partial P)_T$ が最大になる温度・組成。数値は $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ で直流電気伝導度を表す。

ったためであると考えられる。

このように、カルコゲン系では、構造と電子状態とが密接に関係し、LP軌道が重要な役割を果たしている。

I. 5 液体の電気的性質

図1. 18に、Yaoら [1.48] によって測定された液体セレン-テルル混合系の等電気伝導度線を、組成-温度平面上に示す。セレン濃度が高く温度が低い領域では半導体であるが、テルル濃度が高く温度が高い領域では金属である。

Cutlerら [1.49] は、サブミクロンオーダーの光路長を有する光学セルを開発し、常圧下の種々の温度における液体セレン-テルル混合系の光反射率 $R(\omega)$ と光透過率 $T(\omega)$ を同時に測定した。得られた複素誘電率の虚部 $\epsilon_2(\omega)$ を図1. 19に示す。セレン濃度の高い混合系では、半導体特有の約3~4 eVに山を持つスペクトルが見られる。テルルの濃度の増加とともに吸収端は低エネルギー側へ移動し、光学ギャップは減少する。Ikemoto [1.50] らは、1-Teを350℃まで過冷却し、その光反射率を測定した。振動子法による解析から彼らが求めた光学的電気伝導度を図1. 20に示す。金属特有のドルーデ項が低エネルギー領域にみられ、2 eV付近にピークがある。過冷却するに従い、ピークが高エネルギー側へ移動するとともにピークの高さが少し増加し、ドルーデ項の寄与が減少する。仮に1-Teを300℃まで過冷却できれば、ドルーデ項が消滅して光学ギャップが出現し、金属から半導体へと転移する可能性がある。

I. 6 液体の熱力学的性質

図1. 21に、液体セレン-テルル混合系のモル体積の温度変化を示す [1.51]。1-Seのモル体積は温度の上昇とともに直線的に増加するが、1-Teでは融点近傍で極小値を取る。混合系では、高温領域で体積収縮が起こり、温度の上昇あるいはテルル濃度の増加にともない、モル体積の温度変化は1-Se型から1-Te型へと変化する。

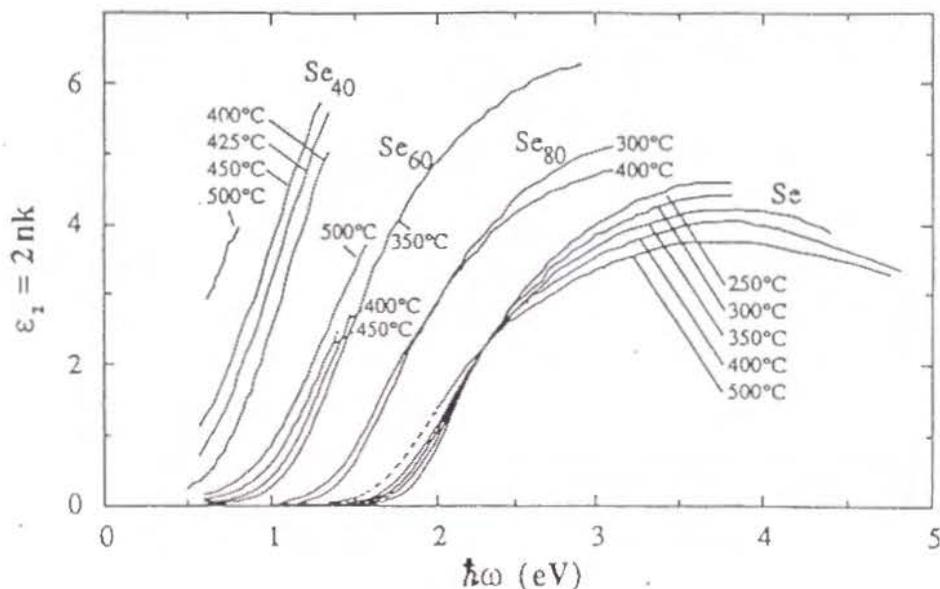


図1. 19 液体セレン-テルル系の誘電関数の虚部 ϵ_2 [1.49]。図中には、セレンの組成を a t. % で表している。

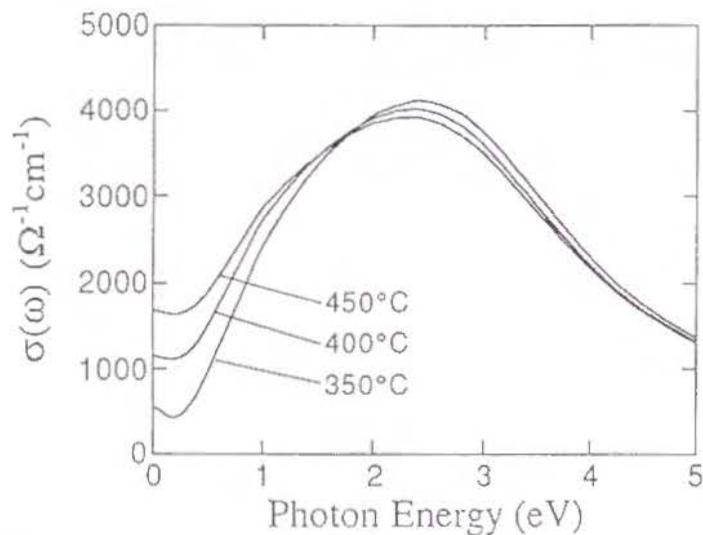


図1. 20 1-Te の光伝導度の融点直上および過冷却液体状態での温度変化 [1.50]。

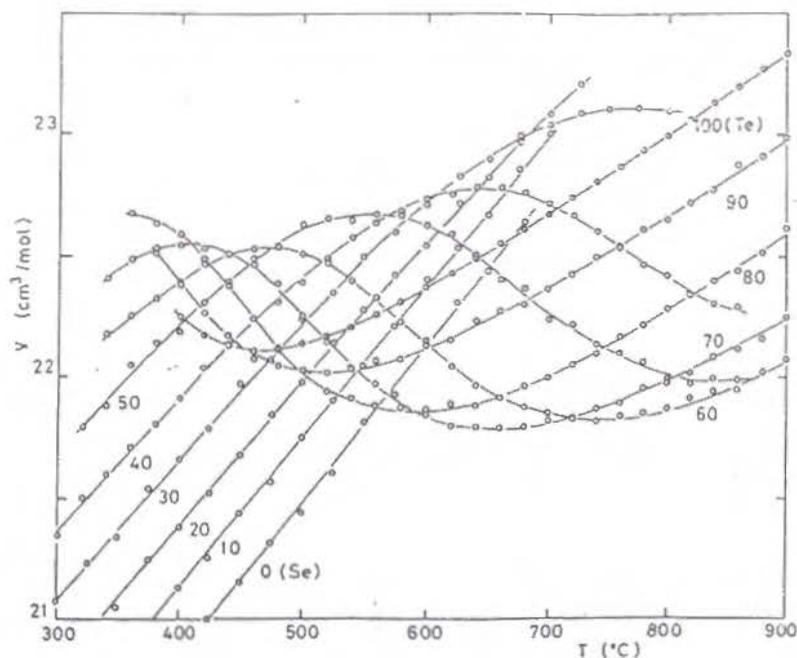


図1. 21 液体セレン-テルル混合系のモル体積の温度変化 [1.51]。図中の数字はテルルの濃度を表す。

Yao ら [1.52] や Takimoto ら [1.53] は、液体セレン-テルル混合系の音速を測定し、断熱圧縮率を求めた (図 1. 22)。I - S e の断熱圧縮率は温度の上昇とともに直線的に増加するが、I - T e では次第に減少する。混合系では断熱圧縮率に極大がみられ、温度の上昇あるいはテルル濃度の増加にともない、温度変化は I - S e 型から I - T e 型へと変化する。

このように、液体セレン-テルル混合系の諸物性は、ある組成、温度で体積収縮を伴ってセレン的な振舞いからテルル的な振舞いへと変化する。図 1. 23 に、その変化の様子をまとめた。図から分かるように、モル体積の温度変化の変極点、断熱圧縮率の温度変化の極大点、電気伝導度 σ と熱電能 S の圧力係数 $(\partial \ln \sigma_{DC} / \partial P)_T$ 、 $-(\partial \ln S / \partial P)_T$ の温度変化の極大点、電気伝導度が $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ である点は、全てハッチで示した狭い領域上に存在する。この領域をテルル 100% の組成まで外挿すると、Ikemoto [1.50] らの実験から過冷却 I - T e が金属-半導体転移を起こすと推測される温度である 300 °C に達する。

このように、液体セレン-テルル系の金属-半導体転移は、構造の変化と密接な関係がある。

1. 7 本研究の目的

以上見てきたように、セレンとテルルの結晶はともに半導体であるが、液体状態では異なり、I - S e は半導体であるのに対し I - T e は金属的性質を示す。このテルルの金属性の原因は、液体金属の分野で長い間議論されてきたが、未だに解明されていない。カルコゲンは電子・格子相互作用が強い系であるので、I - T e の金属性は原子構造と密接な関係があると考えられる。従って、I - T e の構造を調べることは、金属性の解明において重要である。先に述べたように、I - T e は過冷却すると金属から半導体へと転移することが予想される。この転移の際に現われる諸現象が、I - T e の構造、引いては I - T e の金属性を理解する上で重要な情報を与えると思われる。即ち、液体カルコゲンにおい

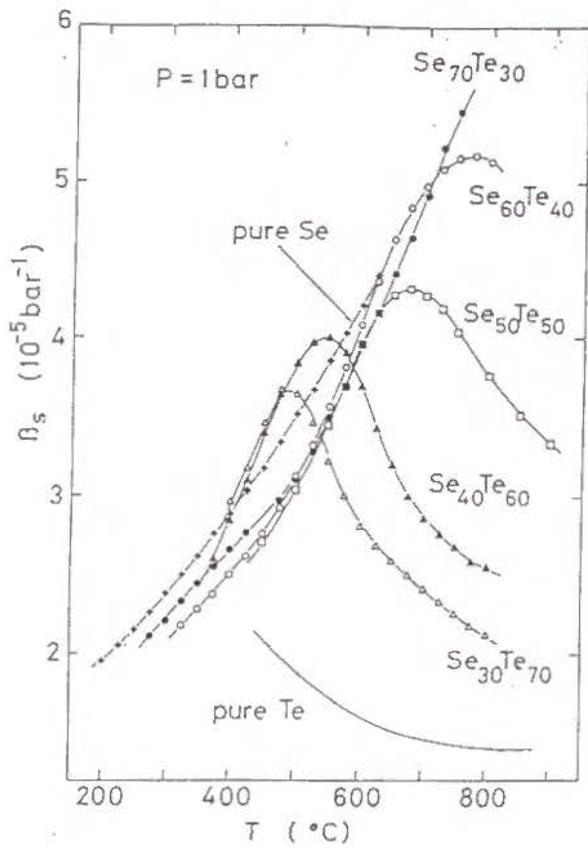


図1. 22 液体セレン-テルル混合系の1気圧における断熱圧縮率 β_s の温度変化 [1.53]。

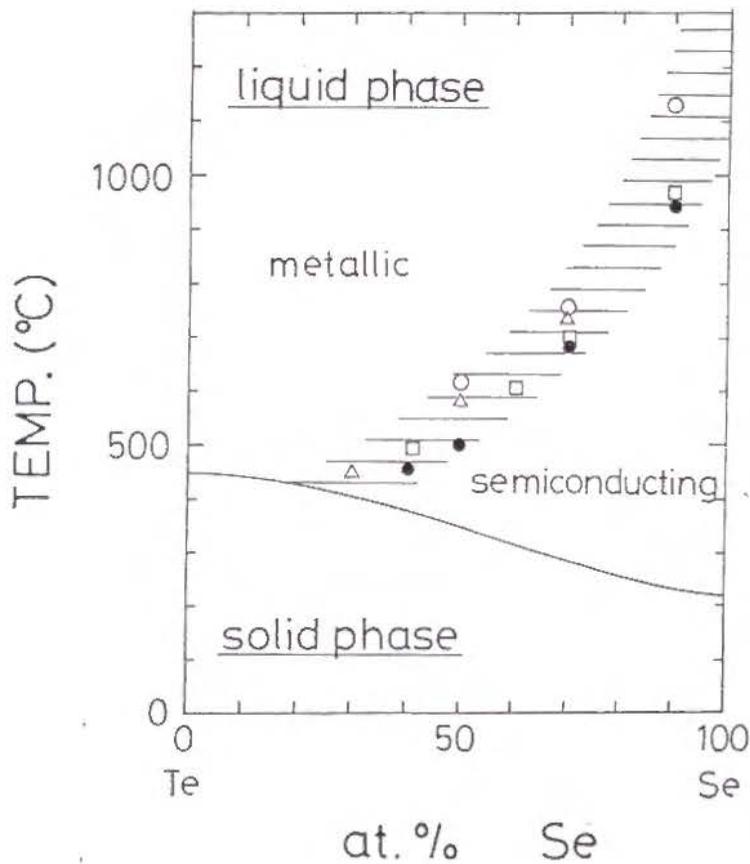


図1. 23 液体セレン-テルル混合系の組成-温度平面上における金属-半導体転移領域(ハッチ)。 Δ : モル体積の温度変化の変極点。 \square : 断熱圧縮率の温度変化の極大点。 \bullet : 電気伝導度 σ と熱電能 S の圧力係数 $(\partial \ln \sigma_{DC} / \partial P)_T$ 、 $-(\partial \ln S / \partial P)_T$ の温度変化の極大点。 \circ : 電気伝導度が $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ である点。実線は固体-液体共存線。

では、過冷却状態における構造及び物性を調べることが非常に重要である。

我々は、 $1 - T_e$ の静的・動的構造および電子物性を、融点直上から過冷却液体状態に至る温度領域において調べた。特に、試料としてはバルクだけでなくドロップレットを用い、低温まで過冷却した液体状態における種々の測定を可能にした。具体的には、以下の点に着目した研究を行った。

(1) 静的構造。EXAFS (広範囲X線吸収微細構造) 測定による局所構造の研究、及び、中性子回折実験による鎖内原子配置および鎖間相関の研究。

(2) 動的構造。中性子非弾性散乱実験による局所的な動的構造の研究、及び、中性子準弾性散乱実験による長距離におよぶ動的振舞いの研究。

これらの研究を通して、 $1 - T_e$ の構造と物性、および金属性の原因について検討を加える。

II 実験

II. 1 試料作成

微小サイズの試料の作成には、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の粒径については島状蒸着法を、約 $1\ \mu\text{m}$ 系の試料は機械的粉碎法を用いた。これらの方法により得た微粒子カルコゲンを、 NaCl 、 KI 、など、比較的柔らかいアルカリハライドの母体中に分散・孤立化させた。

A. 島状蒸着法

カルコゲンは、真空蒸着の初期過程、すなわち薄膜形成の前段階では、下地上に比較的サイズの揃った島状の微粒子が生成される。この島状カルコゲン微粒子に NaCl 、 KI などのアルカリハライドを上部から蒸着し、膜状に覆う。この蒸着を交互に繰り返すことにより、アルカリハライド中に分散・孤立化したカルコゲン微粒子を得る。

蒸着装置の概略図を図2. 1 (a)に示す。物性測定用には、測定感度を向上する上で多量の試料を用意せねばならない。そのため、蒸着を出来るだけ多く繰り返す必要がある。1回の蒸着で有効に微粒子試料を収集するため、蒸発源のまわりに多数の基板を置くことが望ましい。基板は、蒸発源のW-フィラメントを多面体状に取り囲むように加工された $1\ \text{mm}$ 厚の Al 板を基板保持台とし、その各面上に並べた。基板は一度に30枚置ける。基板-フィラメント間距離は $12\ \text{cm}$ である。基板としてスライドガラス($27\ \text{mm} \times 76\ \text{mm}$)を用いた。基板温度は、室温である。

冷却した基板上への蒸着が可能な装置を、別途作成した(図2. 1 (b))。基板支持台として $1\ \text{mm}$ 厚の銅板を用いた。銅版は窒素溜に接続され、基板の表面温度を -40°C にまで下げることが出来る。この冷却基板への蒸着により、著しく小さいサイズの微粒子を得た。

蒸着試料のセレン、テルルは、純度99.999%、 NaCl と KI は99.5%であ

[II. 実験]

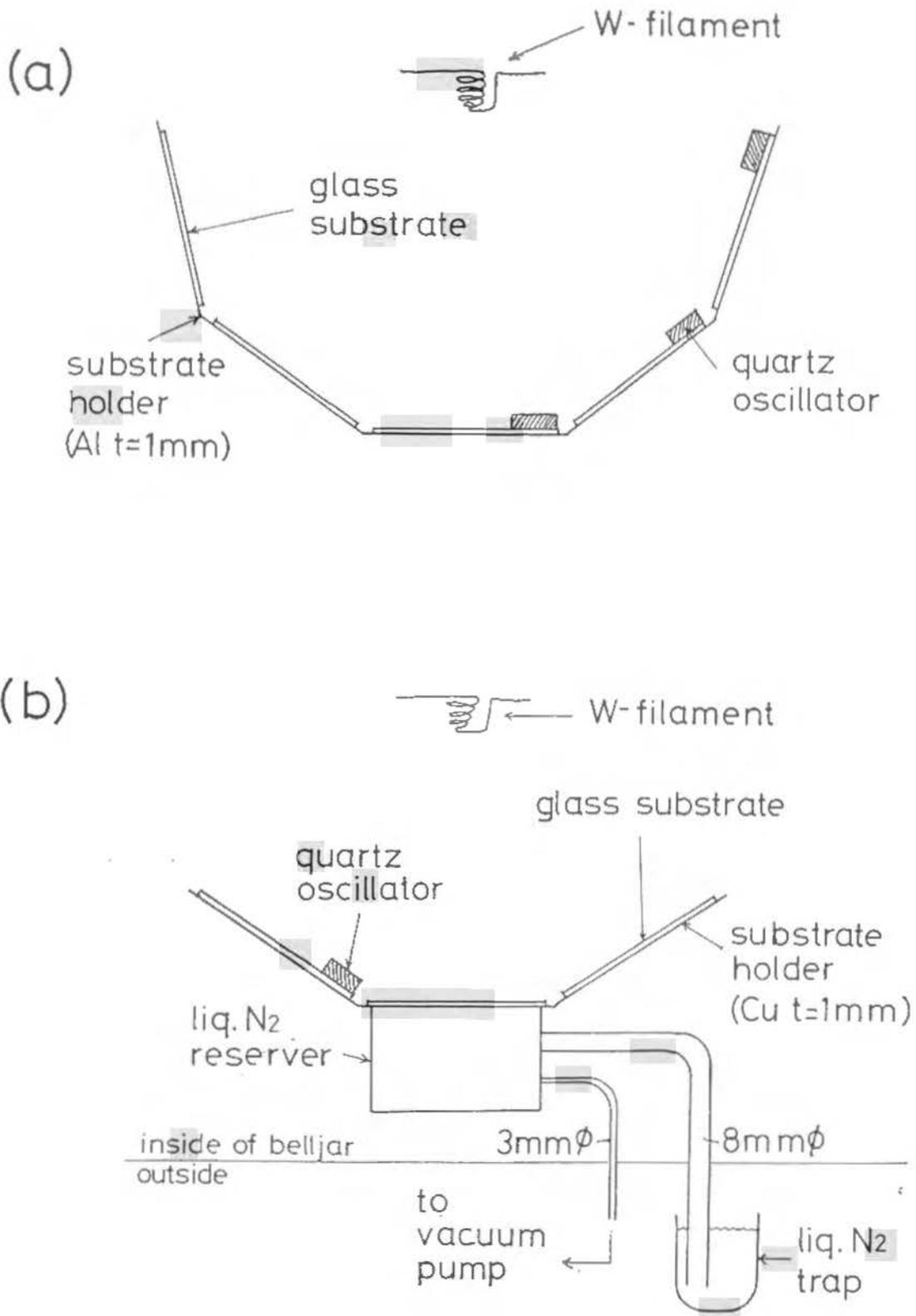


図2. 1 島状蒸着によるカルコゲン微粒子試料作製装置。(a) 基板温度が室温の場合。(b) 冷却基板を用いる場合。

る。セレン-テルル合金は、液体急冷法により作成した。すなわち、それぞれの組成に対応したセレンとテルルの混合系を内径 3 mm φ の石英管中に真空封入し、700 度で 12 時間以上溶融・混合させた後、0 °C の氷水に急冷した。

蒸着には、0.4 mm φ のタングステン線をらせん状に巻いたフィラメント（内径 5 mm φ、高さ 10 mm、8 巻のバスケット型）を用い、通電加熱により試料を蒸発させた。供給電力は、セレン、テルル、NaCl、KI の蒸着に対し、それぞれ 1.5 W、3 W、8 W、5 W である。フィラメントはベルジャー外部から位置の調整・変更が可能である。蒸着量の制御を精度よく行うためには、蒸着速度を遅くするのがよい。蒸着速度は、セレン：0.5 nm/min、テルル：0.3 nm/min、NaCl：20 nm/min、KI：25 nm/min である。ベルジャー内の到達真空度は、約 2×10^{-6} Torr である。粒子サイズは、蒸着量を制御することにより変えることが出来る。得られる最小の粒子サイズは、基板温度が室温の場合、テルルで 10 nm、セレンで 90 nm であった。基板を -40 °C まで冷やすと、テルルで 7 nm、セレンで 50 nm の小さい粒径のものが得られる。蒸着量が増加すると、下地上の島状粒子は互いに融合して膜状に変化する。

蒸着量の制御には、蒸着基板上に置かれた 5 MHz 水晶振動子を用いた。水晶振動子の周波数変化 Δf は、蒸着膜の単位面積当りの質量に比例し、膜厚 d と以下の式で表わされる関係にある。

$$d = A \times \Delta f / \rho \quad (2.1)$$

ここで、 ρ は蒸着膜の密度、 A は比例定数である。比例定数 A は、あらかじめ CaF_2 を用いて校正し、 $1.8 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} / \text{Hz}$ の値を得た。膜厚制御の精度の観点から、振動子の共振周波数としては、比較的高い 5 MHz を選択した。

アルカリハライド中に分散・孤立化された試料は、基板から剃刀で剥ぎ落とした後、ピストン・シリンダーを用いてペレット状に加圧成形した。試料の取扱いは、カルコゲンの酸化およびアルカリハライドの吸湿を防ぐため、すべて乾燥した不活性ガス中で行った。

[II. 実験]

作成した微粒子試料の平均粒径・粒径分布は、後に述べるように電子顕微鏡観察から決定した。表 2. 1 に代表的な蒸着条件を示す。

B. 機械的粉碎法

メノウ製乳鉢を用いてテルルやセレンを粉碎すると、約 $1 \mu\text{m}$ の微粒子が得られる。これとアルカリハライド粉末とを混合しペレット状に加圧成形すると、アルカリハライド母体中に分散・孤立化されたカルコゲン微粒子を得る。カルコゲンとアルカリハライドの体積比は、1 : 20 程度である。

カルコゲン微粒子を分散・包接する母体材料の選択には、以下に示すように種々の条件が考慮されねばならない。(1) テルルの融点は 450°C であるが、高温まで微粒子を安定に分散・孤立化した状態を保持し得ること。(2) カルコゲン微粒子と母体との反応がないこと。(3) 柔らかく、ペレット状に容易に加圧成形ができること。(4) X線、中性子の吸収および散乱断面積が小さく、埋め込まれたカルコゲンの情報を容易に抽出できること。これらの条件を念頭に置いて、母体材料として、 NaCl および KI を使用した。 KI 、 NaCl の融点は比較的高く、それぞれ 680°C 、 801°C である。また、圧縮率が極めて高く、ペレット状に加圧成形することが容易である。

島状蒸着法で作成した微粒子の平均粒径、粒径分布は、電子顕微鏡を用いて測定した。使用した電子顕微鏡は、京都大学理学部物理学科・宮地研究室にある、日本電気製 JEM-100CX である。観察時のビーム電流は $100 \sim 150 \mu\text{A}$ 、加速電圧は $100 \frac{\text{V}}{\text{K}}$ である。

アルカリハライド上に蒸着した微粒子の電子顕微鏡像は島状の分布を示したが、母体による散乱のために明瞭な像を得ることが困難であった。したがって、そのかわりに、同じ蒸着条件でカーボン膜上に島状蒸着したカルコゲン微粒子の粒径分布を参考に、試料の粒径分布の情報を得た。

[II. 実験]

	基板温度	カルコゲン試料		アルカリハライド膜	
		Δf (Hz)	粒径 (nm)	Δf (Hz)	膜厚 (nm)
T e	-40°C	10	7	200	16
	室温	10	11	300	25
	室温	100	20	500	40
S e	-40°C	10	50	1200	100
	室温	10	90	2400	200

表2. 1. 島状蒸着法によるカルコゲン微粒子試料の代表的作製条件。

図2. 2 (a) に、雰囲気圧： 4×10^{-6} Torr、基板温度： -17°C 、基板-フィラメント間距離： 12 cm 、フィラメントへの供給電力： 3 W 、蒸着速度（有効膜厚）： 0.08 nm/min の島状蒸着によって得られたテルル微粒子の電子顕微鏡像を示す。図2. 2 (b) に電子顕微鏡像から求めた粒径分布の例を示す。図より、テルルはカーボン膜上で互いに孤立した島状に成長しているのが分かる。平均粒径はほぼ 8 nm である。また、フィラメントと試料の位置関係の異なる試料についての電子顕微鏡像から、位置関係に依らず均一な試料ができていることを確認した。

図2. 3 (a) 2. 3 (b) に、同一条件下での島状蒸着によって得られたセレンの微粒子の電子顕微鏡写真とその粒径分布を示す。平均粒径は 50 nm である。セレンの場合、テルルと同じ量を蒸着しても平均粒径はテルルの5倍ほどになり、粒径分布は非常に大きくなる。

試料の熱的性質を調べるために、DSC (differential scanning calorimetry) を行った。装置は、理学電気製DSC-8230Bを用いた。試料は、 4 mm φのペレット状に加圧成形し、アルミ製密封型容器の中に乾燥した不活性ガスとともに封入した。アルカリハライド中に閉じ込めた微粒子試料の測定では、アルミ容器に直接試料を置いた。バルクのテルルの測定では、テルルとアルミ容器との反応を避けるために、アルミ容器の底にBN製の皿を置き、その上にテルルを載せた。校正のための物質として、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用いた。試料は、アルゴンガス雰囲気中で室温から融点直上まで加熱し、その後、室温付近まで冷却した。昇温速度、降温速度は一定にした (10°C/min)。

図2. 4 に、NaCl中に孤立化した平均粒径 20 nm のテルル微粒子の結果とバルクのテルルの結果を示す。 450°C 近傍の発熱ピークはテルルの融解を表わしている。バルク試料は 370°C まで過冷却した。微粒子試料は、融点以下 200 度以上も低い約 240°C までも過冷却することが確かめられた。同一試料を用いて繰り返し測定しても同じ結果を得たことから、微粒子はマトリックス中にうまく分散孤立化されていると考えられる。

[II. 実験]

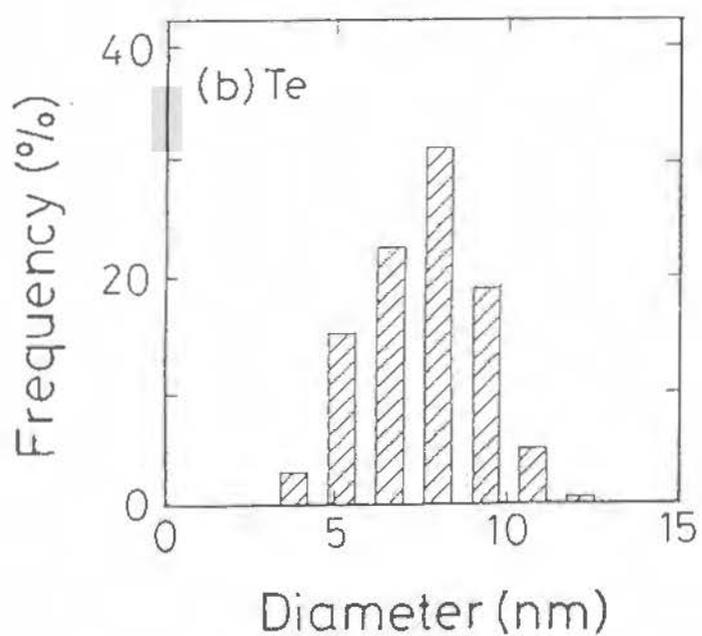
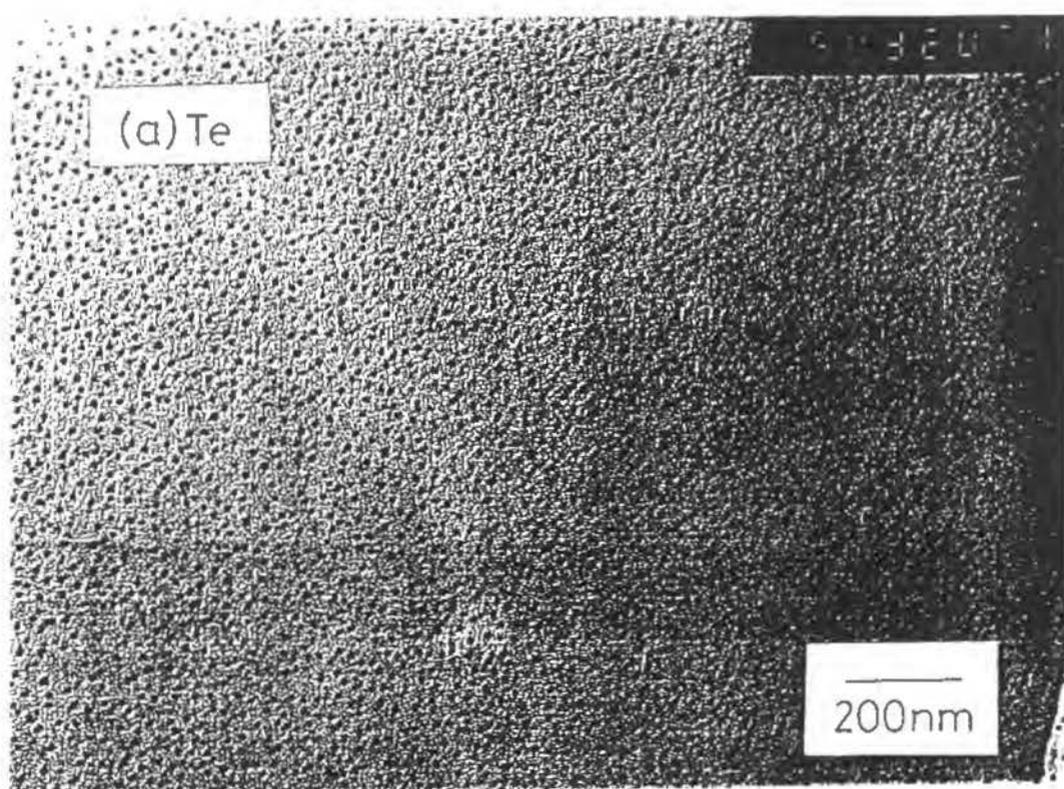
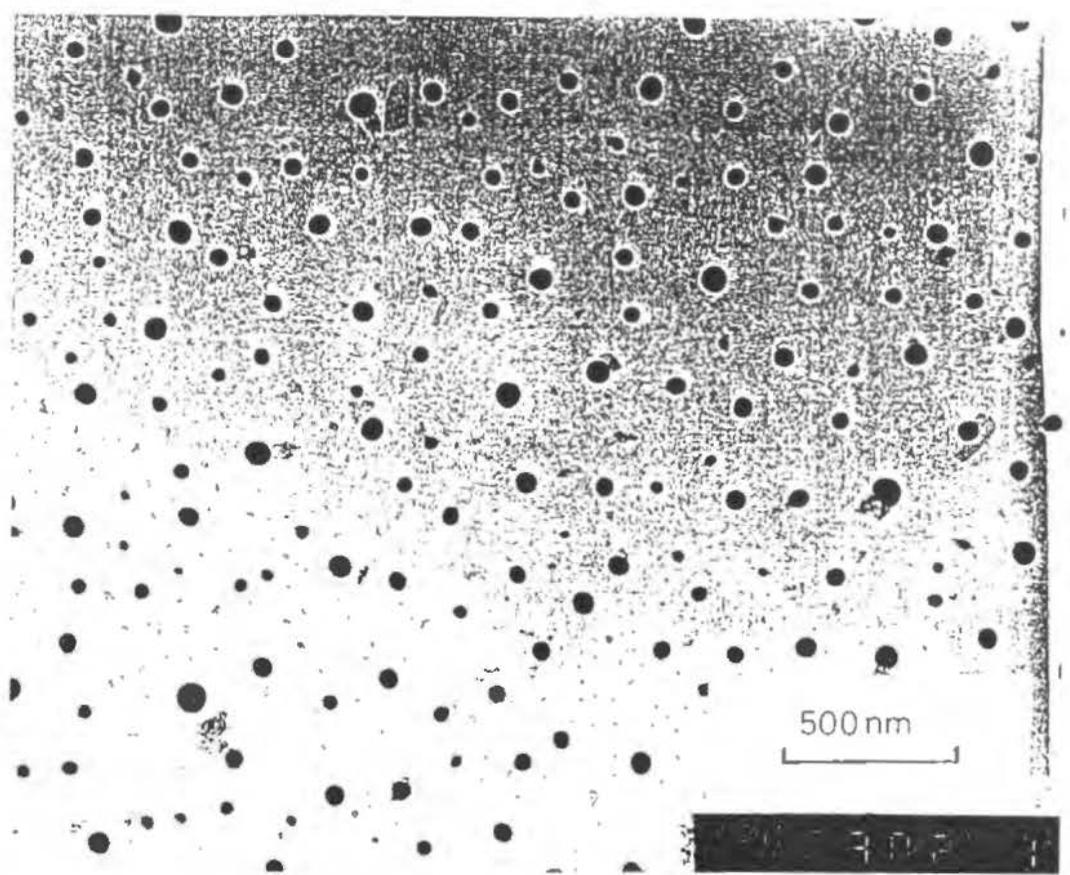


図2. 2 (a) 島状蒸着法により作製したテルル微粒子 (d-Te) の電子顕微鏡像。(b) 電子顕微鏡像より求めた粒径分布。

(a)



(b)

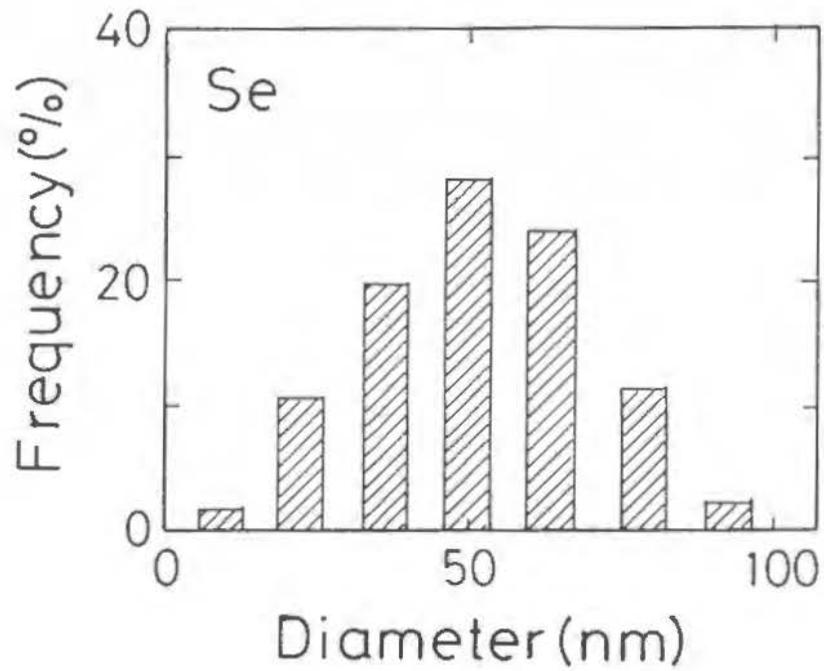


図2.3 (a) 島状蒸着法により作製したセレン微粒子 (d-Se) の電子顕微鏡像。(b) 電子顕微鏡像より求めた粒径分布。

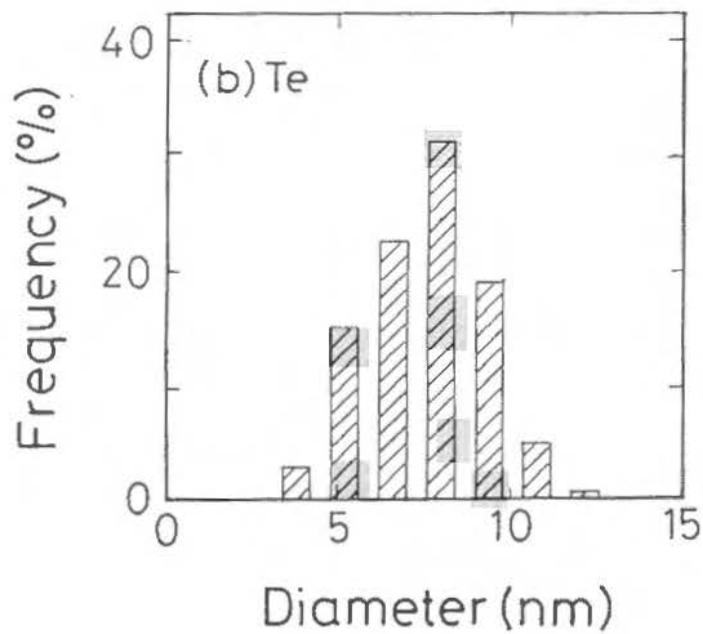
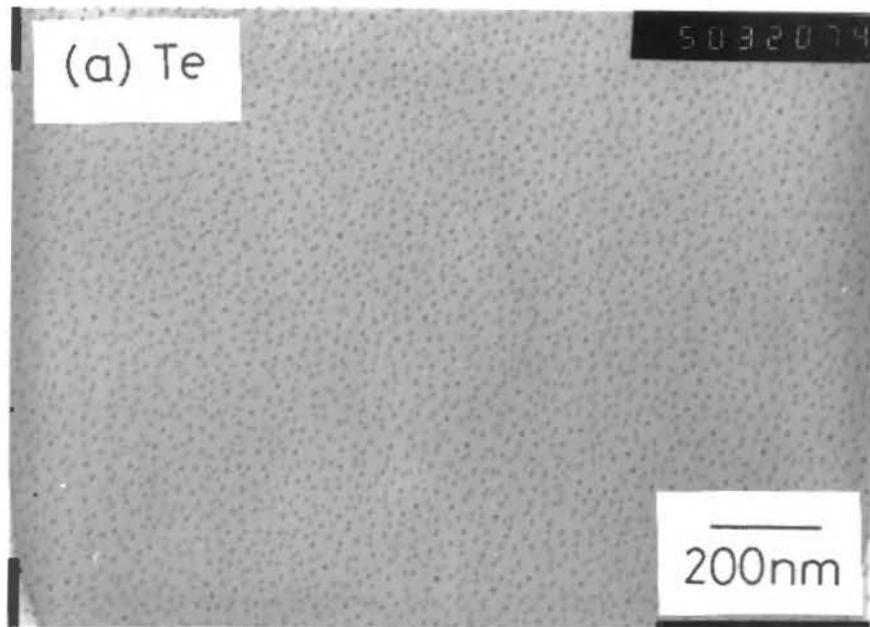
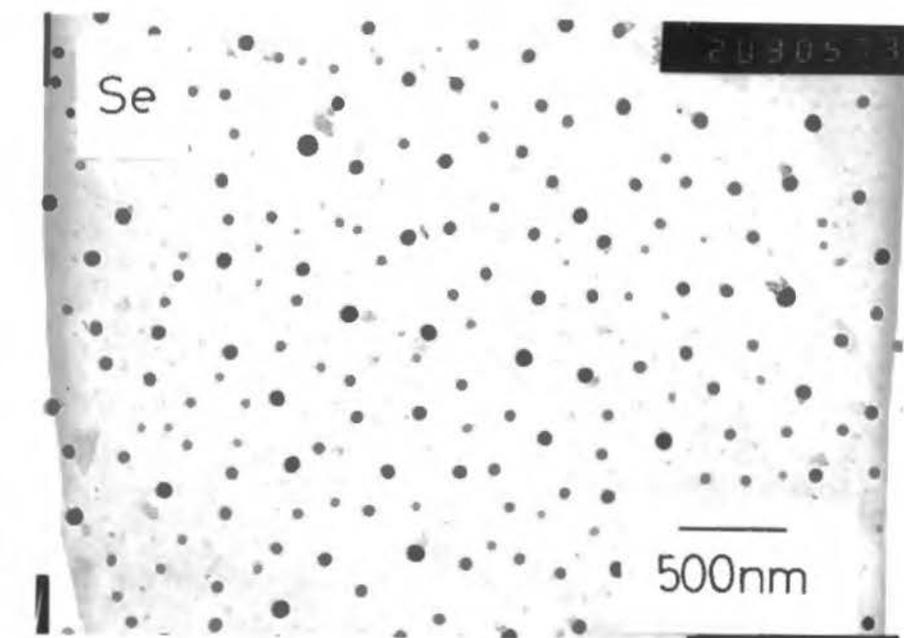


図2. 2 (a) 島状蒸着法により作製したテルル微粒子 (d-Te) の電子顕微鏡像。(b) 電子顕微鏡像より求めた粒径分布。

(a)



(b)

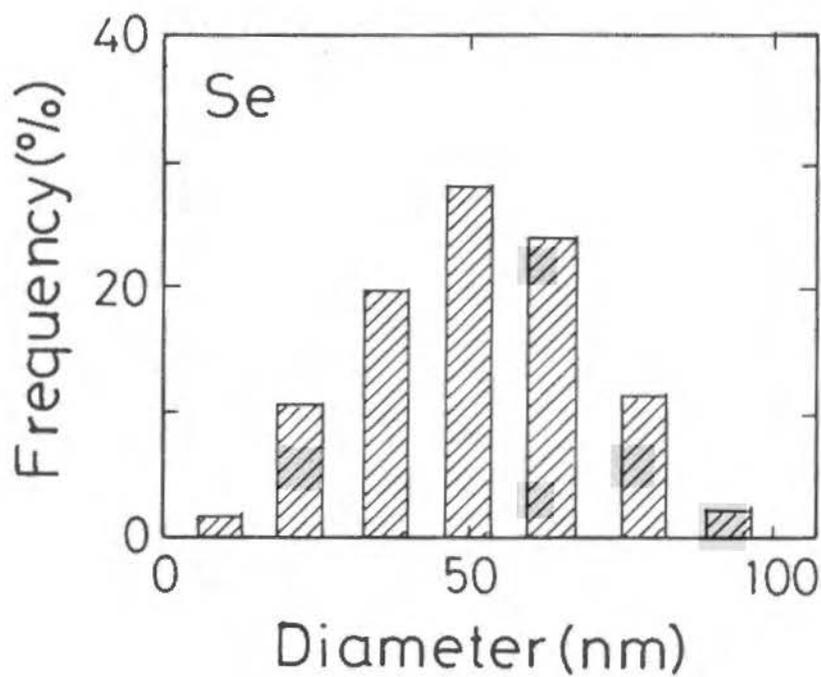


図2.3 (a) 島状蒸着法により作製したセレン微粒子 (d-Se) の電子顕微鏡像。(b) 電子顕微鏡像より求めた粒径分布。

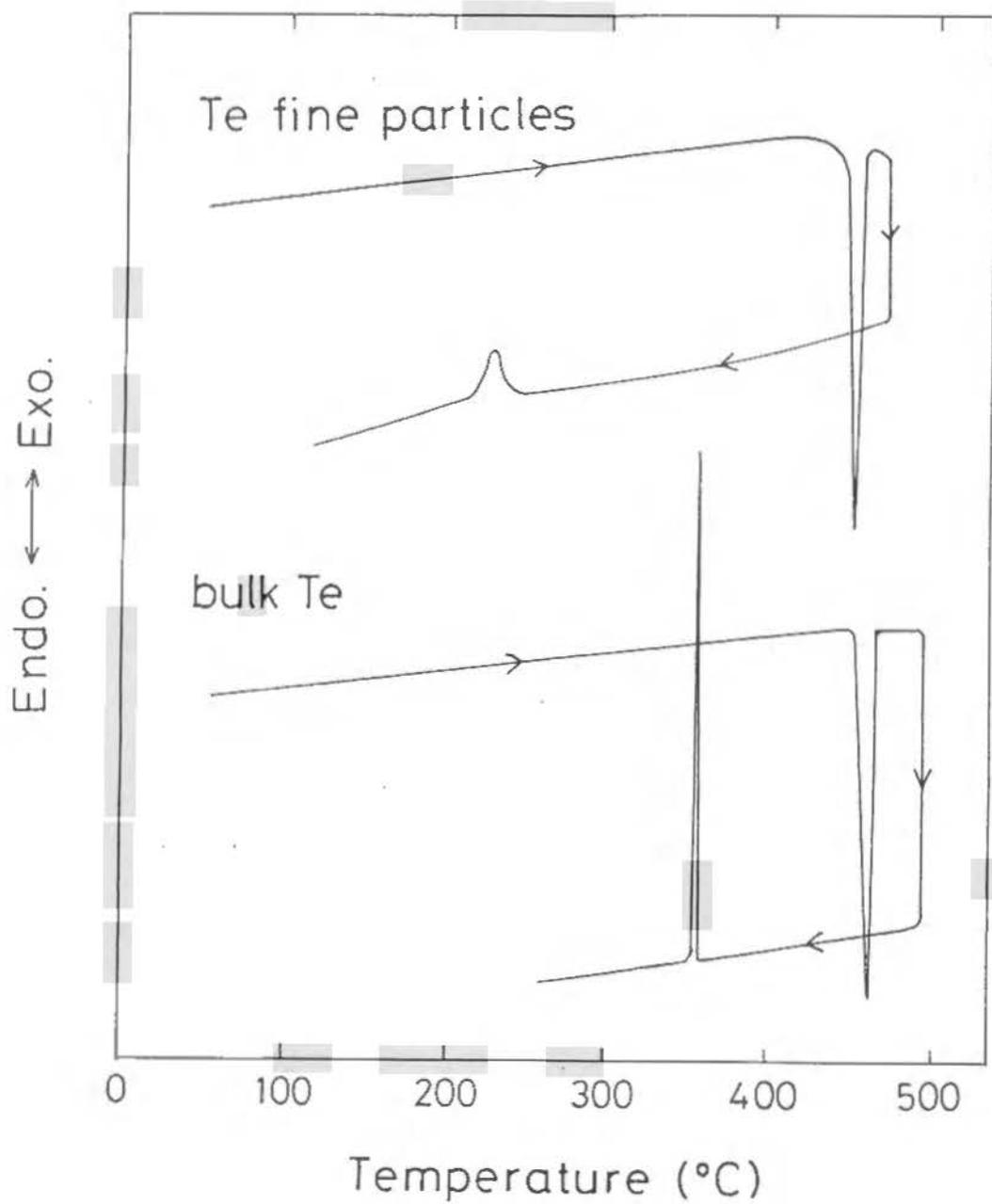


図2. 4 NaCl中に分散・孤立化された平均粒径20nmのテルル微粒子およびバルク・テルルのDSC曲線。昇温速度・降温速度はともに10°C/min。

図2. 5に、種々の粒径のテルル・微粒子の融点 (T_m) および過冷却限界温度 (凝固点、いわゆる freezing point、 T_f) を示す。粒径が減少するにつれて凝固点が減少する。これは、サイズの現象とともに結晶核生成確率が減少したためと考えられる。

図2. 6に、平均粒径が20 nmから50 nmのセレン-テルル混合系微粒子における、凝固点とガラス転移点 (T_g) の組成変化を示す。テルル濃度が高い試料は著しく過冷却するが、セレンの添加量が増加するにつれて凝固点が高くなる。セレン濃度が50%よりも多くなると、凝固点が融点とほぼ同じになり、同時にガラス化するようになる。さらにセレン濃度が増加すると、結晶化は観測されず、ガラス転移が見られるようになる。

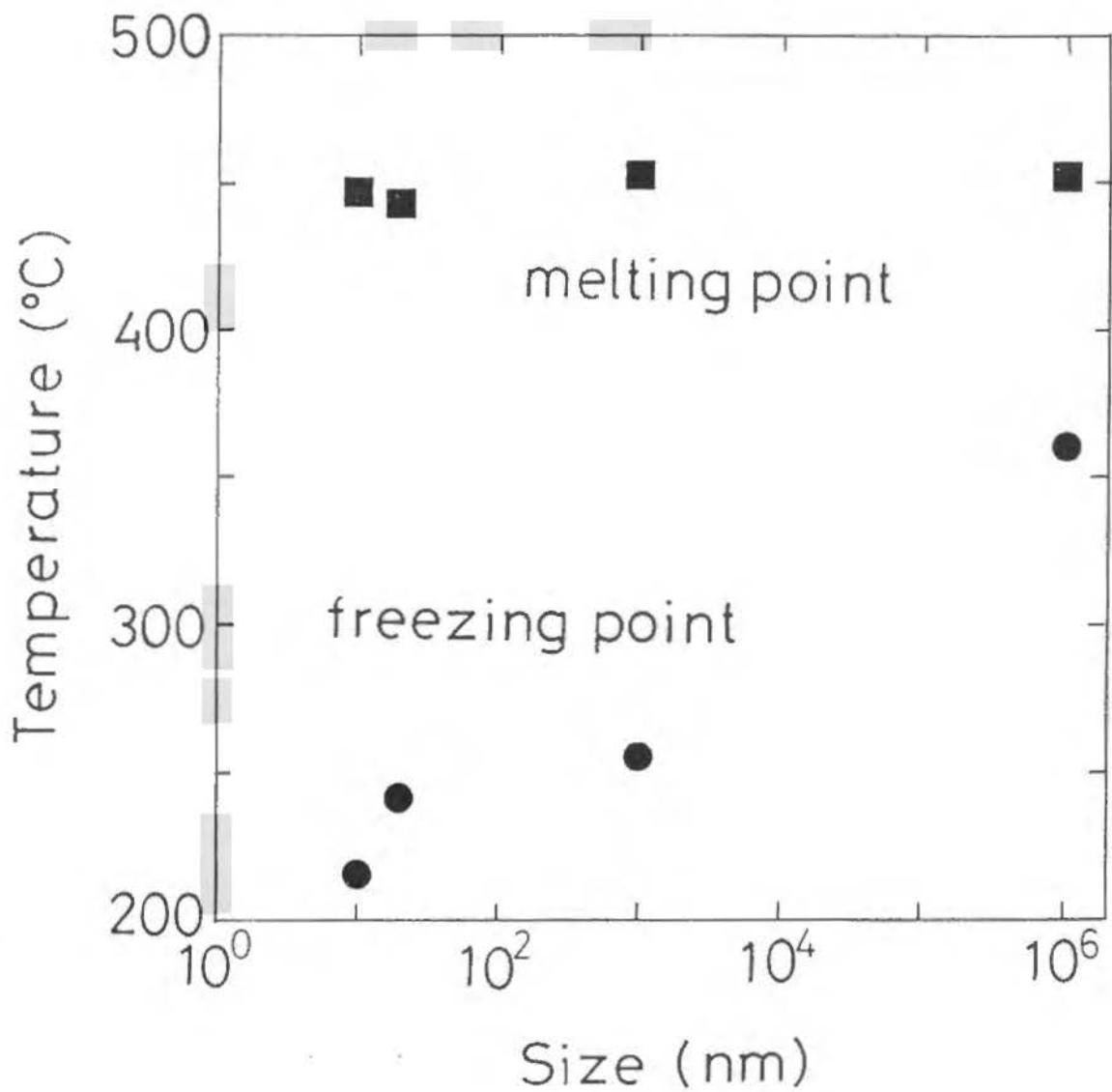


図2.5 テルル微粒子の融点 (melting point) および凝固点 (freezing point) の粒径依存性。

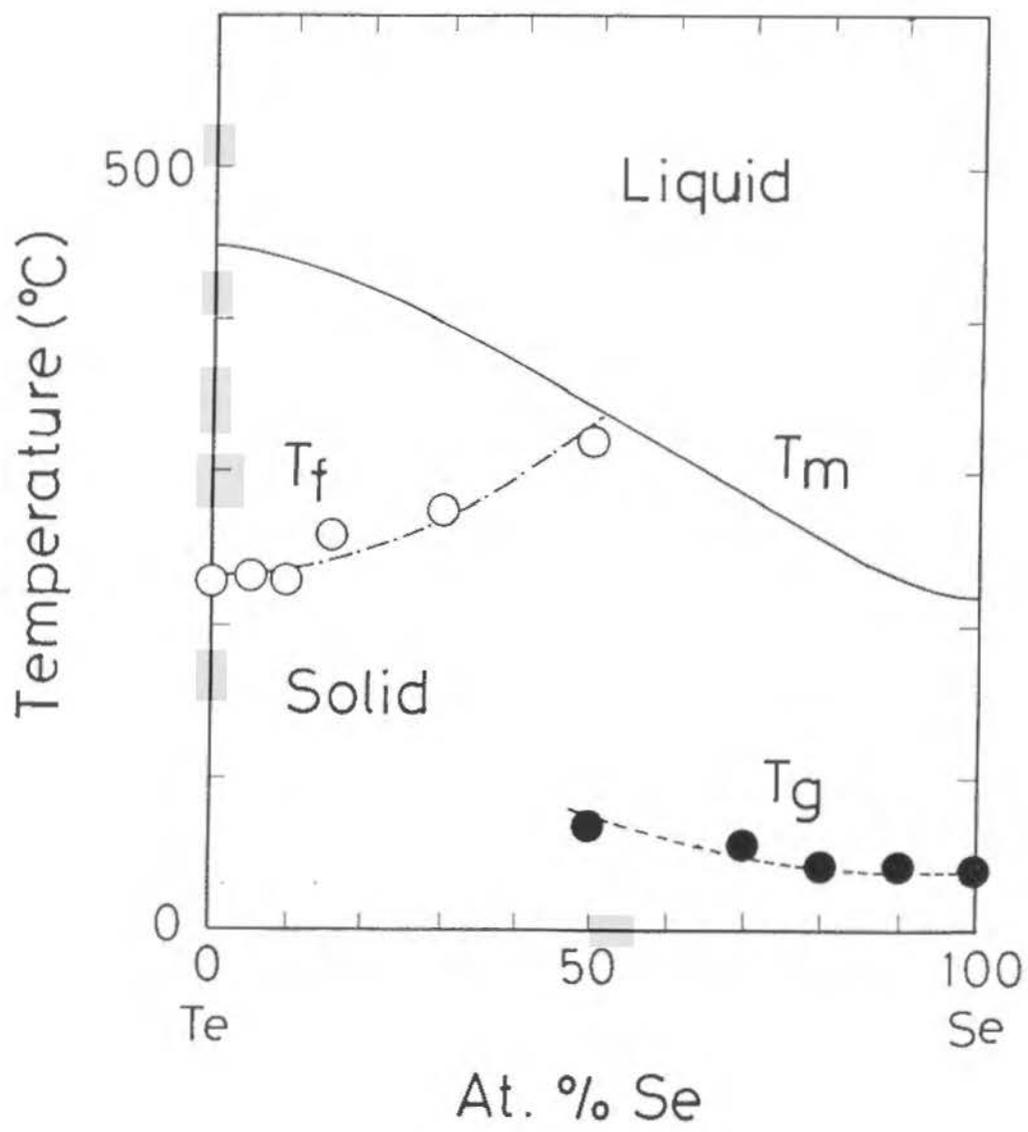


図2. 6 セレン-テルル混合系微粒子における、凝固点 T_f とガラス転移点 T_g の組成依存性。 T_m は融点。

II. 2 広域X線吸収微細構造 (EXAFS)

K殻、L殻などの内殻X線吸収スペクトルには、吸収端の高エネルギー側に微細な振動構造が現われる。この微細構造は、EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) と呼ばれ、X線を吸収する原子の周辺の原子による光電子の散乱効果によって生じる。すなわち、X線によって内殻から励起された光電子が吸収原子から球面波状に広がり、吸収原子周辺の原子により後方散乱され、干渉を起こす。そのため、X線吸収係数が変調を受ける。このEXAFS振動の周期は中心原子と周辺原子間の距離について、振幅は原子の配位数についての情報を含む。また、電子後方散乱振幅の波数依存性は原子の種類により異なるので、中心原子の周辺に存在する原子の種類についての情報も含まれる。EXAFS測定の長所は、物質を構成するそれぞれの種類の原子について、その周囲の原子配置の情報を抽出できることである。テルル、セレン微粒子を分散・孤立化させるための母体として用いたNaClは、Na、ClともにX線吸収端のエネルギーがセレン、テルル微粒子試料の吸収端と著しく離れている。したがって、EXAFS測定により、カルコゲン原子の局所配置のみを抽出することができる。

1. 測定装置

EXAFS測定は、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 (KEK-PF) のBL10Bステーションに設置されたEXAFS測定装置を用いた [2.1]。線形加速器によって2.5 GeVまで加速された陽電子は、蓄積リングに300 mA程度まで蓄えられる。BL10Bビームラインには、偏光磁石によって加速された陽電子から放射されるシンクロトロン放射光が導かれる。放射光は、シリコン(311)面を用いたチャンネルカットモノクロメーターにより単色化される。

測定は、テルルK吸収端 (31.813 keV) 近傍における、31.5 keVから33.0 keVのエネルギー領域で行った。X線検出装置としては、試料の前後に置かれた

[II. 実験]

ガス・イオンチャンバーを用い、入射 X 線強度 I_0 と透過 X 線強度 I を測定した。測定には、 I_0 検出用に Ar ガスを、 I 検出用に Kr ガスを用いた。X 線ビームサイズは、水平方向 2.5 mm、垂直方向 1.0 mm である。2.5 GeV 運転の場合、1 エネルギー点あたり 10 秒間カウント数を積算し、1 回の測定 (450 点) に約 80 分要した。

最近になって新しく、線形加速器の加速電圧を上げることで陽電子を 3.0 GeV まで加速する、いわゆる 3 GeV 運転が試験的に行われるようになった。3 GeV 運転時では、テルル K 吸収端付近でも十分な強度の放射光が得られ、より高い精度の測定が可能である。そこで、一部のテルル微粒子試料については、この 3 GeV 試験運転時に測定を行った。

2. 試料セル

最良の S/N 比をもつ EXAFS 信号を得るには、吸収係数を μ 、試料の厚みを t とすると、吸収端前後での吸収量の飛び $\Delta \mu t$ をほぼ 1 にとる必要がある。このため、テルルの最適厚みは $48 \mu\text{m}$ 、セレンは $17 \mu\text{m}$ と見積られる。島状蒸着法または機械的粉碎法により作成された試料はアルカリハライド母体により希釈されているが、ペレット中のカルコゲン試料の有効厚みが上に述べた最適厚みになるように、ペレットの厚さを調節した。NaCl 中に孤立化した 10 nm 径のテルル微粒子の場合、ペレットは約 1 mm の厚さとなる。

ペレットは、図 2.7 に示す石英セルの中に、乾燥した 1 気圧の Ar ガスとともに封入した。石英セルのビームが通過する部分は、二重石英管からなる。内管は、内径 4 mm、外径 6 mm で、一端を閉じ、これを $300 \mu\text{m}$ の厚さにまで研磨して窓としてある。

試料の加熱には、アルミナ製炉心管にニクロム線を巻き付け、その周りにカオウールを巻いた電気炉を用いた。X 線が通過する窓にはカプトン・フィルムをはり、空気の熱対流を防いだ。試料の温度勾配をできるだけ少なくするため、石英セルの外側をアルミホイルで覆い、セルの周りにカオウールを詰めた。試料をまず融点直上まで加熱し、その後、約 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度でゆっくり降温した。

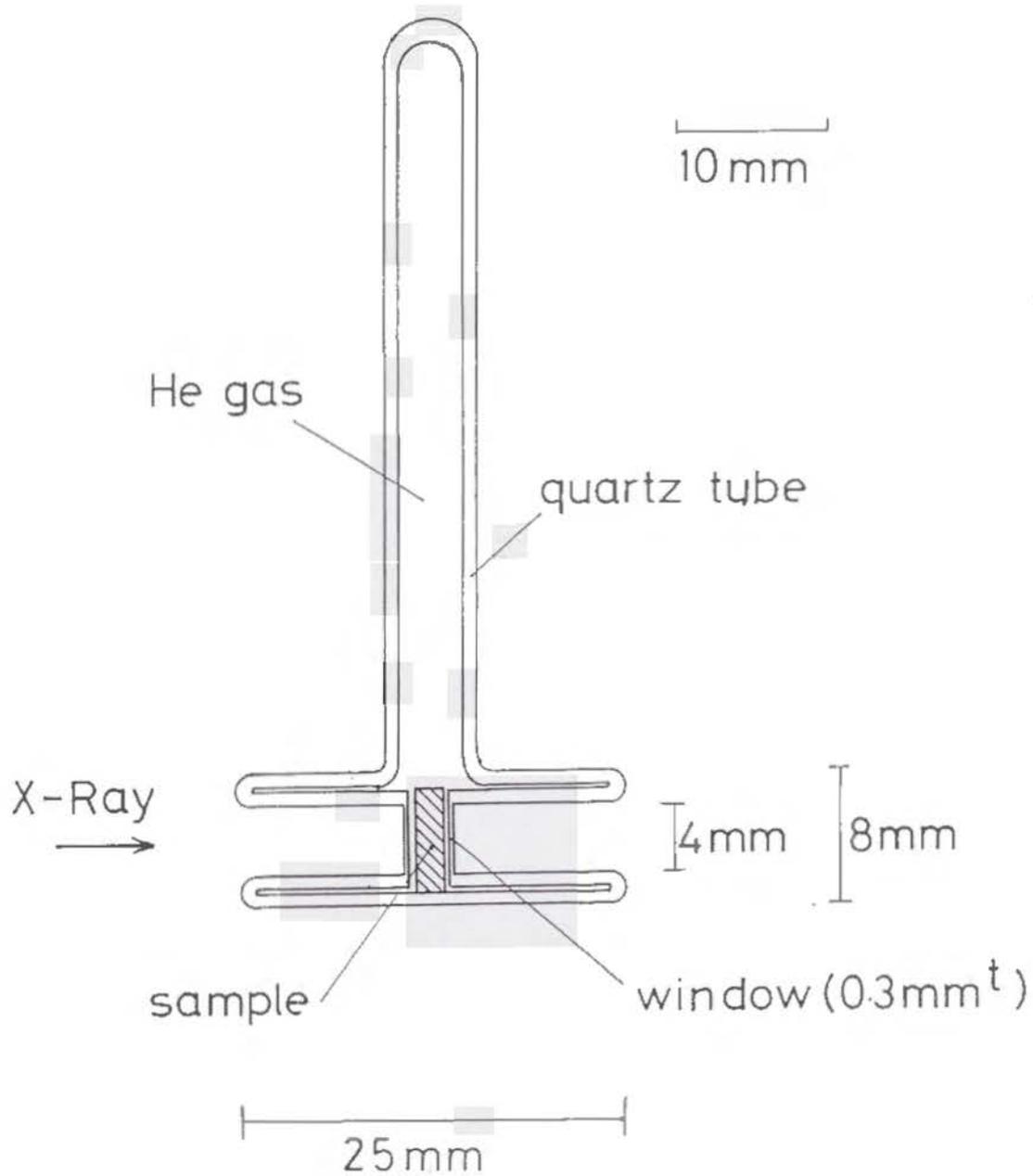


図 2. 7 EXAFS 測定に用いた石英製試料容器。

3. EXAFS関数の導出

X線吸収スペクトルからEXAFS関数 $\chi(k)$ を求めるには、次の手続きを行う。

まず、試料前後に置かれたイオン・チャンバーの出力 I 、 I_0 から、次式により試料のX線吸収係数 $\mu_s t$ が求まる。

$$\mu_s t = \ln(I_0 / I) \quad (2.2)$$

ここで、 t は試料の有効厚みである。

注目する原子のK吸収端よりも低エネルギー側の吸収は、L殻、M殻などの低エネルギーの吸収端のすそや、試料に含まれる他の原子による吸収等からなる。これらは、いわゆるVictoreenの式

$$\mu t = \alpha E^{-3.5} \quad (2.3)$$

を用いてK吸収端よりも低エネルギー側の吸収を最小自乗フィットし、それを全吸収から差し引くことにより除去できる [2.2]。これにより、注目する原子のK吸収端による吸収 μt を得る。

光電子の干渉がない場合の原子によるX線の吸収 $\mu_0 t$ を3次スプライン関数を用いて測定データから推定し、次式によって規格化されたEXAFS振動 $\chi(k)$ を得る。

$$\chi(k) = (\mu t - \mu_0 t) / \mu_0 t \quad (2.4)$$

光電子の波数 k は、X線のエネルギー E と次式で結びつけられる。

$$\begin{aligned} k &= ((2M/\hbar^2) \times (E - E_0))^{1/2} \\ &= 0.51232 (E - E_0)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.5)$$

ここで、 E_0 は注目する原子の吸収端のエネルギー、 M は電子の質量である。我々は経験上、X線吸収端の飛びの下から1/3の点を吸収端と定め、 E_0 として文献 [2.2] の値を用い、上式を用いて光電子の波数を計算した。

4. テルル試料の解析

EXAFS関数 $\chi(k)$ は、理論 [2.2] から、以下のように表わされる。

$$\chi(k) = \int_0^{\infty} \frac{B_j(k)}{k} 4\pi r^2 \cdot P_j(r) \exp\left(-\frac{2r}{\lambda}\right) \cdot \frac{\sin(2kr_j + \phi_j(k))}{r_j^2} dr_j \quad (2.6)$$

ここで、添え字 j はX線吸収原子を中心とする j 番目の原子配位球殻、 k 、 λ は散乱光電子の波数と平均自由行程、 r は原子間距離、 $B(k)$ は光電子の後方散乱振幅、 $P(r)$ は距離 r を中心とする原子の2体分布、 $\phi(k)$ は電子波の位相のずれを表わす。テルルの動径分布関数は、 $\chi(k)$ に対して電子波の位相シフトや後方散乱振幅を考慮した次式で与えられるフーリエ変換、いわゆるAPCFT (Amplitude and Phase Corrected Fourier Transformation) を行うことにより求めた [2.3]。

$$F(r)^{APCFT} = \int_{k_{min}}^{k_{max}} W(k) \frac{k \chi(k)}{B(k)} \exp\{i(2kr + \phi(k))\} dk \quad (2.7)$$

$B(k)$ 、 $\phi(k)$ として、Mckaleらの理論計算 [2.4] の値を用いた。 $B(k)$ 、 $\phi(k)$ として理論値を用いる場合には、 k に対して次のようなエネルギー源点の補正 ΔE が必要である [2.5]。

$$k^2 = k_0^2 - \Delta E \cdot 2M/\hbar^2 = k_0^2 - \Delta E/3.81 \quad (2.8)$$

ΔE は、結晶テルル (80 K) において正しい結合距離を与える 1.0 eV に固定した。フーリエ変換の範囲は、 $3.0 \text{ \AA}^{-1} < k < 12.0 \text{ \AA}^{-1}$ に取った。テルル濃度の高い $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$) の組成を持つ試料に対しても、 Te の $B(k)$ と $\phi(k)$ の値を用いて APCFT により $F(r)^{APCFT}$ を計算した。

APCFT から導出される $F(r)^{APCFT}$ の虚数部に r^2 をかけ、 $4\pi r^2 \cdot P_j(r) \exp(-2r/\lambda)$ に対応する、いわゆる動径分布関数 $G(r)$ を得る ((2.6)、(2.7) 式を見

よ)。

$$G(r) = r^2 \cdot \text{Im} [F(r)^{\text{APCFIT}}] \quad (2.9)$$

原子間距離、配位数、および原子間距離の平均2乗変位などの構造パラメーターを求め
るため、 $G(r)$ のカーブ・フィッティングを行った[2.6]。結晶のように構造の乱れが
少ない系では、 $P(r)$ はガウス分布の和

$$P(r) = \sum_j \frac{N_j}{2\pi\sigma_j} \exp\left(-\frac{(r-r_j)^2}{\sigma_j^2}\right) \quad (2.10)$$

で表わせるものと考えられる。ここで、 N_j はj番目の原子球殻の配位数、 r_j は原子間
距離の平均値、 σ_j は原子間距離の平均自乗偏差である。そこで、フィッティング関数を、次
のように定めた。

$$G(r) = r^2 \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k) \left[\frac{k\chi(k)}{B(k)} \right]^{\text{model}} \sin(2kr) dk \quad (2.11)$$

$$\left[\frac{k\chi(k)}{B(k)} \right]^{\text{model}} = \sum_i N_i \cdot \exp(-2\sigma_i^2 r^2) \cdot \exp\left(-\frac{2\eta r}{k}\right) \frac{\sin 2kr_i}{r_i^2} \quad (2.12)$$

ここで、 $W(k)$ はHanning窓関数である。この式で、光電子の平均自由行程 λ を $\lambda = k$
 $/\eta$ で近似し[2.2]、 η の値を結晶テルルの第1、第2ピークが正しい配位数になるよう
に決定した($\eta = 1.2$)。フィッティング範囲は $2.0 \text{ \AA} < r < 3.5 \text{ \AA}$ である。

今までにも多くの研究者により様々な物質について液体状態のEXAFS測定およびそ
の解析が試みられてきた。最近も、鉛[2.7]やガリウム[2.8]などの液体状態あるいは
過冷却液体状態でのEXAFS測定が報告されている。しかし、一般に解析は成功を収め
ていない。その主な理由は、液体状態での原子の不規則配列のためEXAFS信号が k の
大きい領域で著しく減衰することによる。我々が対象とする液体カルコゲンは共有結合性
が強いので、EXAFS信号が強く、解析は比較的容易である。

II. 3 中性子回折

1. 測定装置

中性子回折実験は、高エネルギー物理学研究所ブースター利用施設（BSF）のスパレーション・パルス中性子源に設置されたHIT（High Intensity Total Scattering）分光器を用い、飛行時間分析法、TOF（Time of Flight）により行なった[2.9]。発生したエネルギーの高い中性子は、室温に保たれたポリエチレン減速剤を透過することにより100 meV程度の熱中性子となる。HIT分光器では、この熱中性子を用いて回折実験を行なう。

HITは、特に液体や非晶質など構造不規則系特有のぼやけた回折像を高精度で導出するために、構造因子 $S(Q)$ を広い運動量空間にわたり測定できるように設計されている。図2.8に、HITの配置を示す。試料により散乱された中性子は、種々の散乱角に設置された約30本の ^3He カウンターにより検出され、16台の高速タイムアナライザー（各2Kチャンネル）にそれぞれのTOFスペクトルが集録される。また、試料に入射する中性子の強度およびエネルギー分布を求めるため、ビーム・モニターが設置されている。カウンターは、図にあるように合計8組の検出器に分けられる。データはすべてワークステーション上に落とされる。測定波数範囲は $0.1 \sim 50 \text{ \AA}^{-1}$ 、測定波数精度は $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ である。

2. 試料容器

序章でも述べたように、過冷却状態のできるだけ広い温度範囲で中性子回折実験を行なうためには、試料サイズを小さくする必要がある。そこで、試料には島状蒸着法で作成したテルル・ドロップレット（d-Te）を用いた。平均粒径は20 nmである。マトリックスには、中性子吸収断面積が小さく且つ $S(Q)$ のピークがテルルの $S(Q)$ の第1ピークと重ならないことが必要なので、KI結晶を用いた。DSC測定から、この試料は2

[II. 実験]

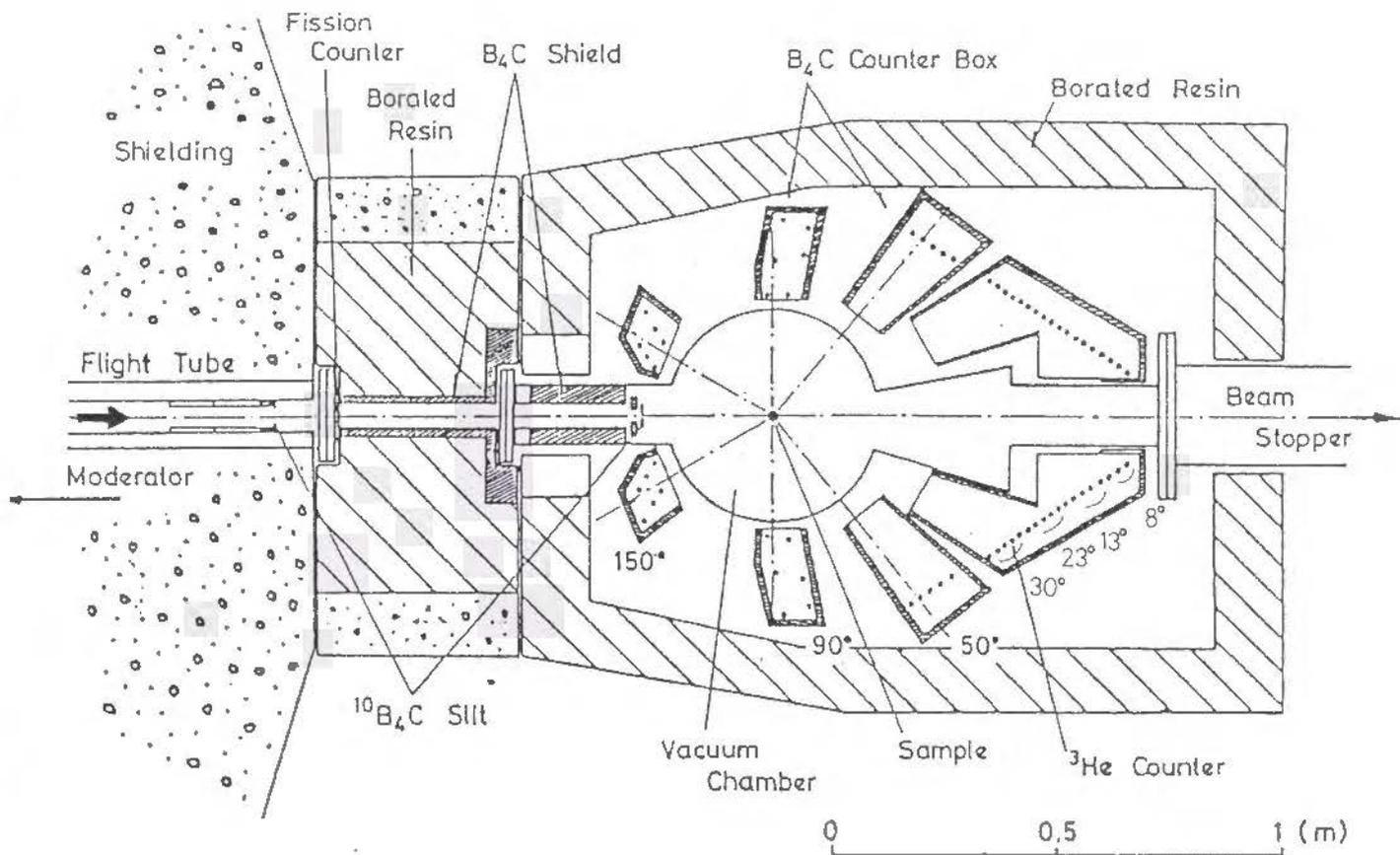


図2. 8 HIT分光器の配置図。カウンター横の数字は散乱角を示す [2.9]。

60℃まで過冷却することが確認された。

図2. 9に、試料セルの形状を示す。セルは、内径8 mm、厚さ0.3 mm、高さ80 mmの円筒径である。試料セルの材料には、 $Ti_{68}Zr_{32}$ 合金を用いた。 Ti および Zr の散乱長はそれぞれ 3.438 fm および 7.16 fm であるが、 $Ti_{68}Zr_{32}$ の組成を持つ合金は、中性子の干渉性散乱長が 0 fm となり、いわゆる null alloy と呼ばれる。従って、セルからの中性子の散乱は非干渉性散乱のみであるので散乱スペクトルが散乱角度依存性を殆ど持たず、データ解析の際に容器の吸収・散乱についての補正が容易である。テルルが容器と反応することがないことを前もって確認した。

試料は、直径7.8 mm、高さ20.3 mmの円筒ペレット状に加圧形成した。ペレットはあらかじめ真空中で 150°C に加熱し、脱水乾燥させた。この試料は、1気圧のHeガスとともに容器内に設置される。容器の密封には、テルルの融点付近の高温にも耐えられるように、ステンレス製Oリングを用いた。

試料の加熱は、ヒーターを直接中性子ビームの通過する場所に置けないため、赤外線イメージ炉により試料容器の外部から加熱した。試料の温度は、試料容器の底に熱電対をネジ止めして測定した。

まず試料を 470°C まで加熱し、10分間その温度に保持してd-Teを完全に融解させた。次に $2^\circ\text{C}/\text{min}$ のゆっくりした速度で降温し、 430°C まで過冷却させ、この温度で12時間測定した。その後、同様に 350°C まで降温し、8時間測定、続いて 280°C まで降温し、12時間測定した。d-Teを含まないKIのみの測定も 430°C （測定時間6時間）および 280°C （測定時間11時間）で行なった。KIは、市販のKI粒（約2 mm径）を機械的に粉碎して得た粉末を試料と同じ形状に加圧形成したものを用いた。測定は、チャンネル当り最低数万カウントの積算を行なった。空セル、バックグラウンド、バナジウムの測定は、それぞれ4時間、3時間、6時間行った。

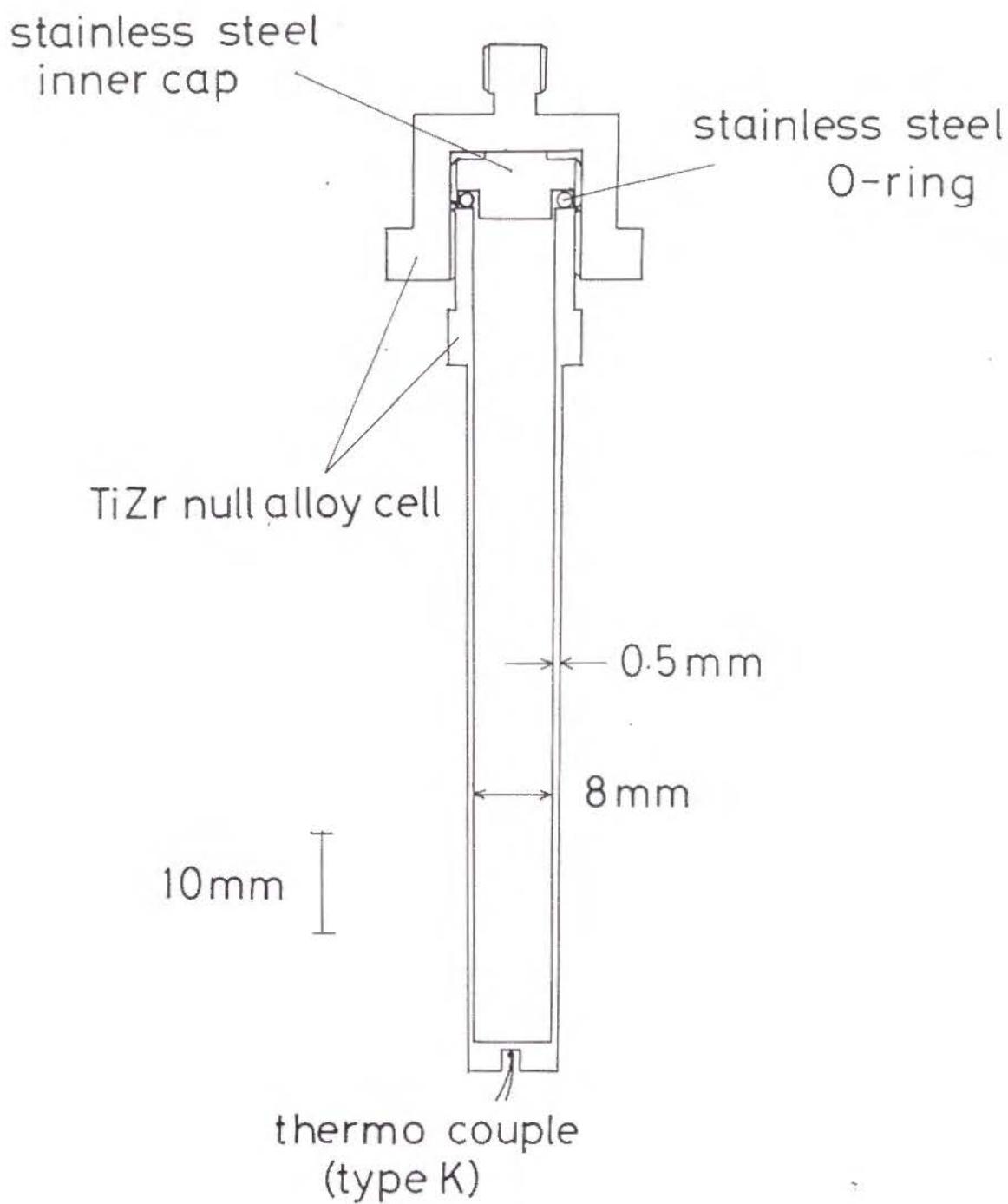


図2. 9 中性子回折実験で用いた、 $Ti_{68}Zr_{32}$ null alloy 製試料容器。

3. データ処理

図2. 10に、430℃でのd-Teの各検出器でのTOFスペクトルを示す。横軸はTOF時間、縦軸は中性子カウント数である。このスペクトルから構造因子S(Q)を求めるために、以下の方法を取った。

運動量 Q をもつ中性子の強度 I^{obs} は、その運動量に対応する散乱角の検出器におけるスペクトル(図2. 10)の面積から求められ、次の式で表わされる。

$$I_{Te+KI+cell}^{obs}(Q) = A_{Te+KI+cell}^{Te+KI} \cdot I_{Te+KI}(Q) \cdot \beta + A_{Te+KI+cell}^{cell} \cdot I_{cell}(Q) \cdot \beta + BG \quad (2.15)$$

$$I_{KI+cell}^{obs}(Q) = A_{KI+cell}^{KI} \cdot I_{KI}(Q) \cdot \beta + A_{KI+cell}^{cell} \cdot I_{cell}(Q) \cdot \beta + BG \quad (2.16)$$

$$I_{cell}^{obs}(Q) = A_{cell}^{cell} \cdot I_{cell}(Q) \cdot \beta + BG \quad (2.17)$$

ここで、添え字のTe、KI、cellはそれぞれテルル・ドロップレット、KI、石英セルを表わす。 A_j^i はjにより散乱された中性子がiにより吸収される効果の補正因子を表わす。例えば、 $A_{Te+KI+cell}^{Te+KI}$ はテルル・ドロップレットとKIマトリックスにより散乱された中性子がテルルとKIと石英セルにより吸収される効果の補正因子を表わす。 I_i はiによる中性子散乱強度、 β は入射中性子のエネルギー分布やカウンターの効率の補正因子(装置定数)、BGはバックグラウンドを表わす。

$I(Q)$ は構造因子S(Q)と次の式で結びつけられる。

$$I_i(Q) = N_i \cdot (\sigma_{i,coh} \cdot S_i(Q) + \sigma_{i,inc} + \Delta_i) \quad (2.18)$$

ここで、添え字iは先に同じTe、KI、cellであり、 N_i は中性子ビームに浴する原子の数、 $\sigma_{i,coh}$ 、 $\sigma_{i,inc}$ はそれぞれ弾性散乱断面積、非弾性散乱断面積、 Δ_i は多重散乱の断面積である。従って、

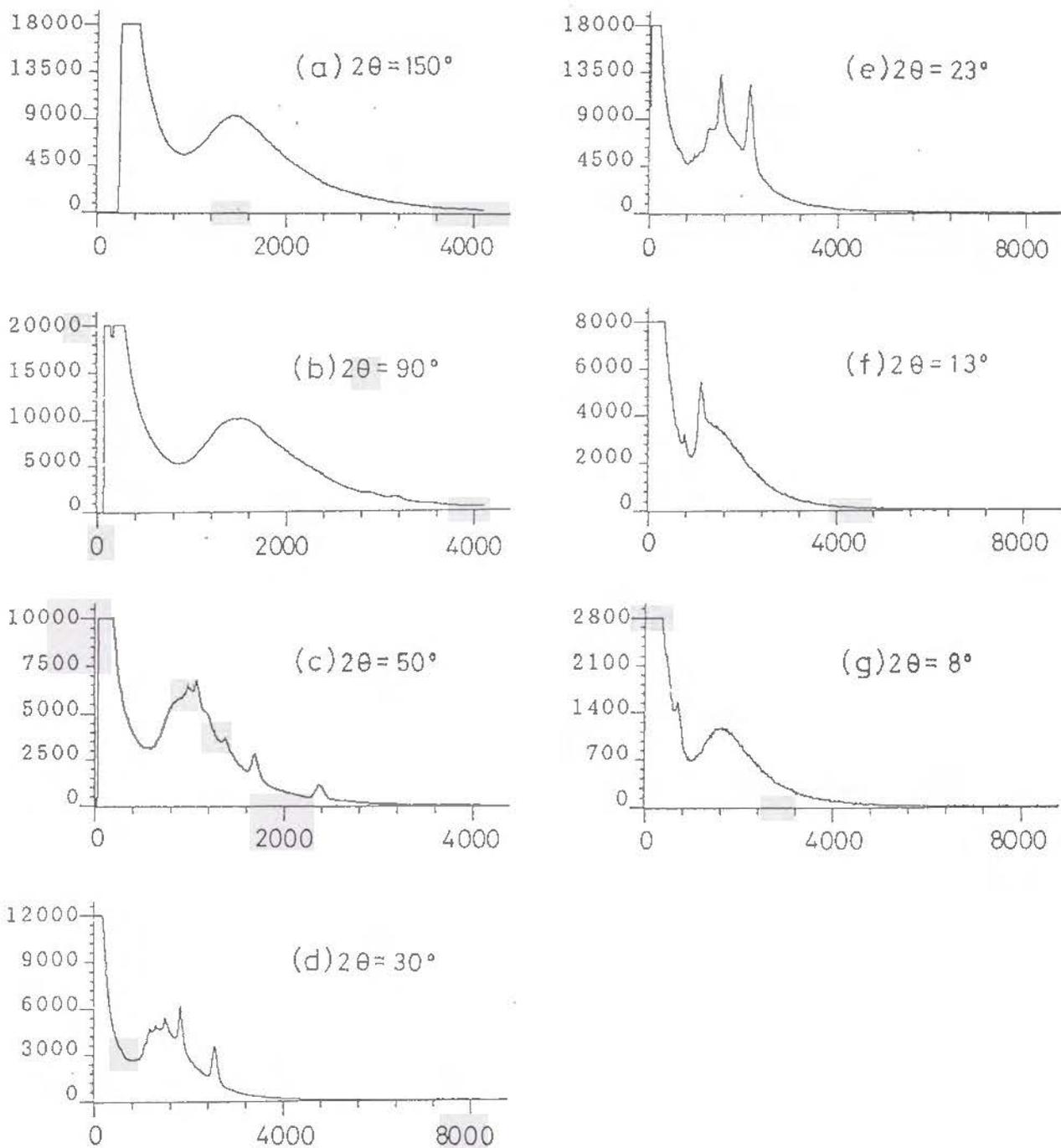


図2. 10 430°CにおけるKI母体中のd-Teの、各検出器におけるTOF
 スペクトル。横軸は中性子飛行時間 (μsec)。縦軸は中性子カウント数。それ
 ぞれの検出器の観測散乱角 2θ は、(a) 150° 、(b) 90° 、(c) 50° 、
 (d) 30° 、(e) 23° 、(f) 13° 、(g) 8° 。スペクトルに見られる
 鋭いピークは、KIのブラッグ反射。

$$I_{Te}(Q) = I_{Te+KI}(Q) - I_{KI}(Q) \quad (2.19)$$

なる関係を用いると、テルルの構造因子 $S_{Te}(Q)$ は (2.15) (2.16) (2.17) 式から次式により求められる。

$$S_{Te}(Q) = \frac{1}{N_{Te} \cdot \sigma_{Te,coh}} \{ I_{Te+KI}(Q) - I_{KI}(Q) - N_{Te} (\sigma_{Te,inc} + \Delta_{Te}) \} \quad (2.20)$$

$$I_{Te+KI}(Q) = \frac{1}{\beta \cdot A_{Te+KI}^{Te+KI}} \left[\begin{aligned} & (I_{Te+KI+cell}^{obs}(Q) - BG) \\ & - \frac{A_{Te+KI+cell}^{cell}}{A_{cell}^{cell}} (I_{cell}^{obs}(Q) - BG) \end{aligned} \right] \quad (2.21)$$

$$I_{KI}(Q) = \frac{1}{\beta \cdot A_{KI+cell}^{KI}} \left[\begin{aligned} & (I_{KI+cell}^{obs}(Q) - BG) \\ & - \frac{A_{KI+cell}^{cell}}{A_{cell}^{cell}} (I_{cell}^{obs}(Q) - BG) \end{aligned} \right] \quad (2.22)$$

ここで、吸収係数 A_i^j は、

$$A_{i,i=j}^j = -a - b \cdot \lambda - c \cdot \lambda^2 \quad (2.23)$$

$$A_{i,i \neq j}^j = \exp(-a - b \cdot \lambda - c \cdot \lambda^2) \quad (2.24)$$

の形の関数にし、係数 a , b , c の値は Paalman [2.10] らにより与えられた表の値を用いた。装置定数 β は、バナジウムの干渉性散乱断面積が殆ど 0 であることを利用して次のように求めた。すなわち、試料と同じ形状をしたバナジウムからの散乱はほぼ等方的な非干渉性散乱のみと考えられるから、試料と同じ装置定数 β を用いて、

$$I_v^{obs}(Q) = A_v^v \cdot I_v(Q) \cdot \beta = A_v^v \cdot \beta \cdot N_v (\sigma_{v,inc} + \Delta_v) \quad (2.25)$$

とかける。ここで、 N_v は中性子ビームに浴するバナジウム原子の数、 A_v^v はバナジウムに

よる散乱のパナジウム自身による吸収の効果の補正因子、 Δ_v は多重散乱の断面積、 $\sigma_{v,i}$ n_c はパナジウムの非弾性散乱断面積である。(2.25)式から、

$$\beta = \frac{I_v^{obs}(Q)}{A_v \cdot N_v (\sigma_{v,inc} + \Delta_v)} \quad (2.26)$$

を得る。

散乱断面積の値は、Sears [2.11] の表の値を採用した。多重散乱断面積は、Blech & Averbach [2.12] によって試料の形状と散乱断面積に対して与えられた表をもとに計算した。中性子ビームに浴するテルル原子とKI分子の数の比は、島状蒸着したときの蒸着量から見積ると、3:11であった。350°Cの $I_{KI}(Q)$ として、280°Cの $I_{KI}(Q)$ を温度補正したものを $I_{KI}(Q)$ を用いた。

得られたカウンター毎の $S(Q)$ は、 Q の小さい領域では中性子のカウント数が少なくデータ点のばらつきが大きい。 Q の大きい領域では Q の分解能が悪い。従って、中間の Q 領域の $S(Q)$ をつなぎ合わせて、1つの $S(Q)$ とした。

430°Cにおける測定から得られた $S(Q)$ は、KIの結晶性を反映してブラッグピークを含む。ただし、真空蒸着法により作製した母体のKIは歪など欠陥が多く、ピークはブロードである。そこで、次式に示すように、乱れの効果を表わすパラメーター W を $S_{KI}(Q)$ に施し、 $S_{Te}(Q)$ を求めた。

$$S_{Te}(Q) = \left[1 - \frac{N_{KI} \cdot \sigma_{KI,coh}}{N_{Te} \cdot \sigma_{Te,coh}} \right] S_{Te+KI}(Q) - \frac{N_{KI} \cdot \sigma_{KI,coh}}{N_{Te} \cdot \sigma_{Te,coh}} S_{KI}(Q) \cdot \exp(-WQ^2) \quad (2.27)$$

$$S_{Te+KI}(Q) = \frac{1}{N_{Te+KI} \cdot \sigma_{Te+KI,coh} \cdot \{ I_{Te+KI}(Q) - N_{Te+KI} (\sigma_{Te+KI,inc} + \Delta_{Te+KI}) \}} \quad (2.28)$$

$$S_{KI}(Q) = \frac{1}{N_{KI} \cdot \sigma_{KI,coh}} \{ I_{KI}(Q) - N_{KI} (\sigma_{KI,inc} + \Delta_{KI}) \} \quad (2.29)$$

その際、KIの各ブラッグ・ピークに対応する面指数に応じてパラメーターWを調整し、 $S_{T_0}(Q)$ を計算した。Qが大きい側ではノイズが大きく、信頼できるデータが得られない。そこで、Hoyer が用いた方法 [2.13] に従って以下に示すように $S(Q)$ を $0 < Q < 20 \text{ \AA}^{-1}$ にまで外挿する事を試みた。

Evans らによると、一般に1成分液体の $S(Q)$ は、Qの小さい領域で2次関数で良く近似できる [2.14]。そこで、 $Q < 1, 0 \text{ \AA}^{-1}$ に対し、次式で外挿する。

$$S(Q) = S(0) + A Q^2 \quad (2.30)$$

$S(0)$ は圧縮率 χ_T から次の式により求めた [2.15]。

$$S(0) = n k_B T \chi_T \quad (2.31)$$

ここで、 n はテルルの数密度である。 n の値は Tsuchiya の密度の測定値 [2.16]、 χ_T の値は Yao の音速の測定値 [2.17] を用いた。 $Q = 20 \text{ \AA}^{-1}$ までの外挿には、次の式を用いた [2.13]。

$$S(Q) = 1 + C_1 \cdot \cos(C_2 \cdot Q - C_3) \exp(-C_4 \cdot Q) / Q \quad (2.32)$$

C_1, C_2, C_3, C_4 は、 $5, 0 < Q < 7, 0 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で $S(Q)$ を最小自乗フィッティングして求めた。 430°C の $S(Q)$ に対する外挿の様子を、図2.11に実線で示す。低Q側、高Q側ともなめらかに外挿されている。

4. 動径分布関数の導出

動径分布関数 $g(r)$ は、一般に次の式で定義される。

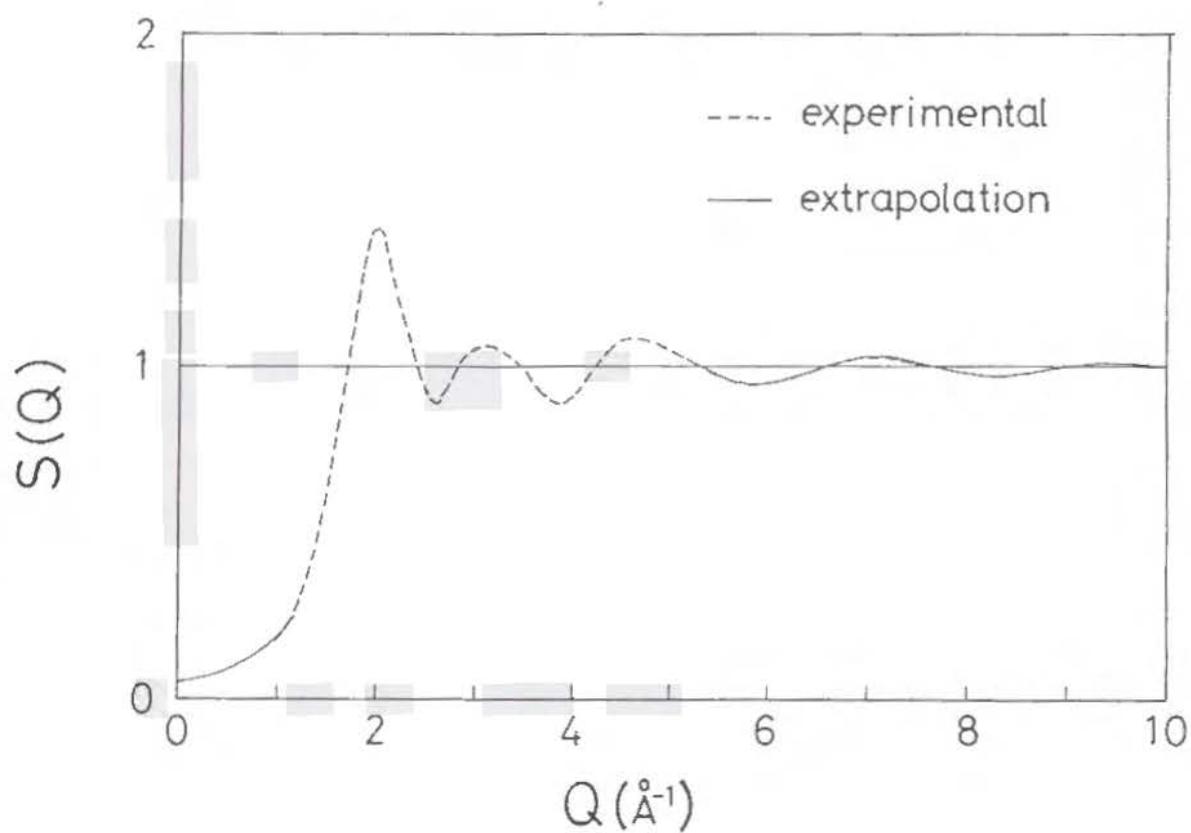


図2. 11 Hoyerの方法 [2.13] で外挿された、430 °Cにおけるd-Teの静的構造因子 $S(Q)$ 。点線：KIの寄与を差し引いた後の実験値。実線：外挿曲線。

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i \neq j}^{N, N-1} \delta(r + r_i - r_j) \right\rangle \quad (2.33)$$

ここで、 ρ は散乱原子の数密度、 $\langle \rangle$ は熱平均、 N は散乱原子の数、 r_i と r_j はそれぞれ i 原子、 j 原子の位置ベクトルを表わす。 $g(r)$ を使うと、干渉性散乱の微分断面積は次のようにかける。

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} &= b_{\text{coh}}^2 \int_0^{\infty} \left\langle \sum_i \sum_j^{N, N-1} \delta(r + r_i - r_j) \right\rangle e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= N b_{\text{coh}}^2 \left[\rho \int_0^{\infty} \{g(r) - 1\} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} + 1 + (2\pi)^3 \rho \delta(\mathbf{Q}) \right] \quad (2.34) \end{aligned}$$

ここで、 b_{coh} は干渉性散乱長、 \mathbf{Q} は散乱ベクトルを表わす。通常は $\mathbf{Q} = 0$ の散乱は測定されないので、(2.34)式の右辺第3項は無視できる。一方、静的構造因子 $S(\mathbf{Q})$ は、

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} = b_{\text{coh}}^2 \left| \sum_i^N e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 = b_{\text{coh}}^2 \cdot N \cdot S(\mathbf{Q}) \quad (2.35)$$

で定義される。よって $S(\mathbf{Q})$ と $g(r)$ は、フーリエ変換により次の関係で結ばれる。

$$S(\mathbf{Q}) = 1 + \rho \int_0^{\infty} \{g(r) - 1\} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.36)$$

試料が等方的である時、この式は

$$S(Q) = 1 + \rho \int_0^{\infty} \{g(r) - 1\} \frac{\sin Q r}{Q r} 4\pi r^2 dr \quad (2.37)$$

と書ける。(2.37)式により $S(Q)$ をフーリエ変換して動径分布関数 $g(r)$ を得ることで、液体中の原子の空間的な分布の情報を得た。

II. 4 中性子散乱

1. 準弾性散乱用測定装置

中性子準弾性散乱実験は、高エネルギー物理学研究所ブースター利用施設 (BSF) のスパレーション・パルス中性子源に設置された inverted geometry 飛行時間分析 (IG-TOF) 型分光器 LAM40 (Latticed-crystal Analyzer Mirror Spectrometer) を用いて行った [2.18]。LAM40 は、準弾性散乱あるいは低エネルギー非弾性散乱の測定に適するように、冷中性子を用いる。中性子の冷却剤には、窒素温度に冷やした固体メタンを用いている。広いエネルギー幅を持つパルス中性子が試料に入射するが、試料により散乱された中性子のうち、4.59 meV (波長 4.22 Å) のエネルギーの中性子が PG (pyrolytic graphite) 結晶アナライザーミラーにより取り出され、ベリリウム・フィルターを通過後 ^3He カウンターにより検出される。

図 2.12 に、LAM40 の配置を示す。LAM40 は、互いに 16° ずつ離れた散乱角に位置する 7 本の検出器をもつ。中性子の飛行距離は、中性子源から試料までが 570 cm、試料からカウンターまでが 120 cm である。エネルギー分解能は、 $200 \mu\text{eV}$ 、各検出器のチャンネル幅は、 $4 \mu\text{sec}$ である。中性子源からモニター・カウンターまでの距離は、495 cm である。7 本の検出器は、相対角度は固定されているものの試料位置を中心に全体がターンテーブル上を回転することができる。従って、任意の散乱角での測定が可能であり、また散乱角を細かく振ることで準弾性散乱の散乱ベクトル Q に対する依存性を詳しく測定することができる。測定可能散乱角は $8^\circ \sim 120^\circ$ であり、これは $0.2 \text{ \AA}^{-1} < Q < 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ の運動量に相当する。

2. 非弾性散乱測定装置

中性子非弾性散乱実験は、IG-TOF 型分光器 LAM-D (Latticed-crystal Analyzer Mirror Spectrometer) を用いて行なった。LAM-D は、準弾性散乱ピークを含む

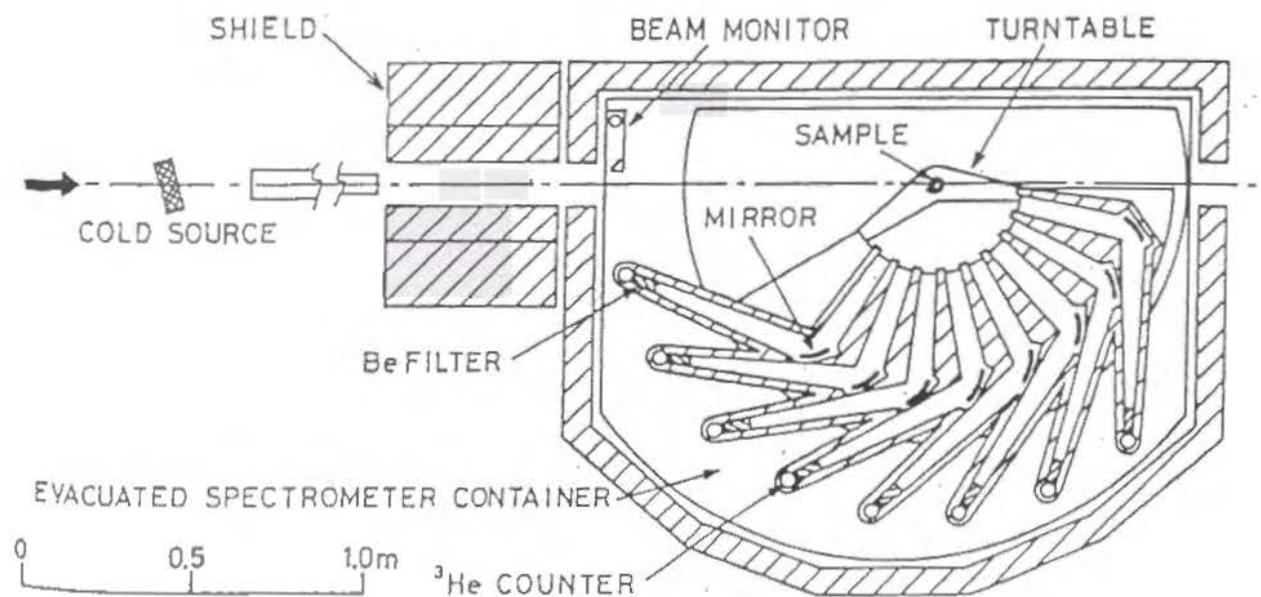


図2. 12 LAM-40分光器の配置図 [2.18]。

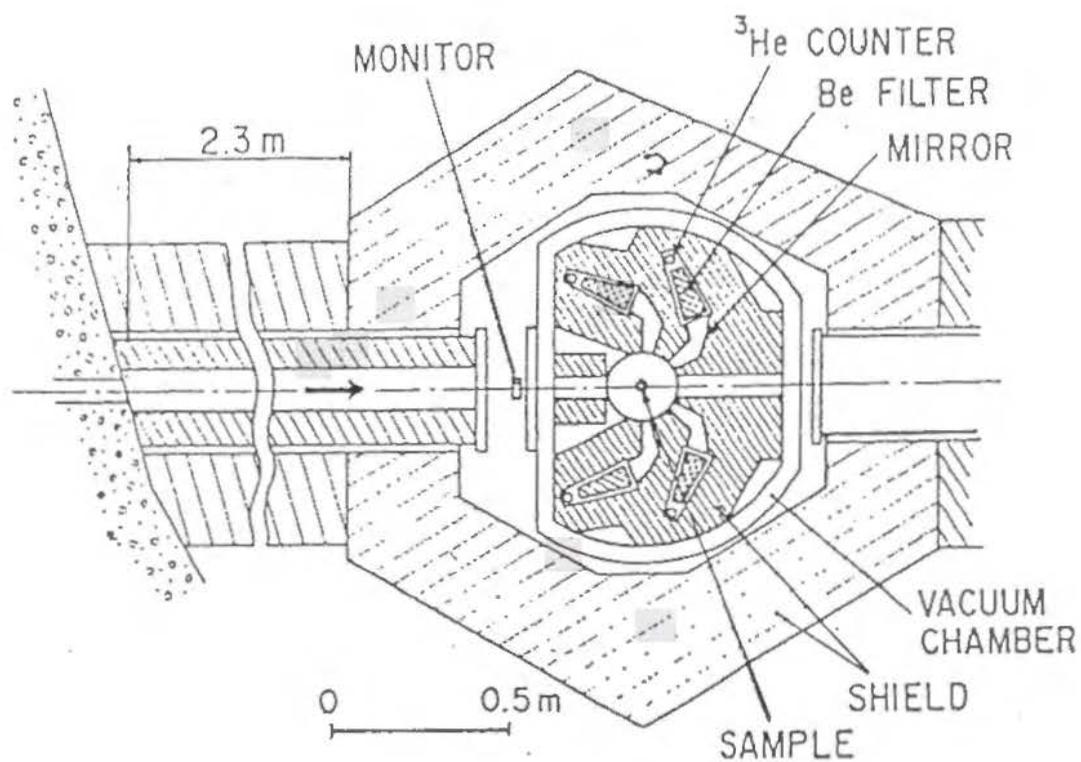


図2. 13 LAM-D分光器の配置図 [2.19]。

300 meVまでの広いエネルギー変化領域での測定が可能である。また、その範囲でエネルギー分解能がほぼ一様であり、かつ高感度である ($\Delta E = 0.4 \text{ meV}$)。熱中性子源を利用しており、中性子の冷却剤には室温の水を用いている。

図2. 13にLAM-D分光器の配置を示す [2.19]。LAM-Dには、入射方向から 35° および 80° の位置に中心散乱角を持つ2組の検出器が設置されている。 35° の検出器は散乱ベクトル Q が 0.54 \AA^{-1} から 1.37 \AA^{-1} の範囲の散乱中性子を捕らえ、 80° の検出器は Q が 1.62 \AA^{-1} から 2.28 \AA^{-1} の範囲の散乱中性子を捕らえる。従って、得られるスペクトルは、自動的にこれらの Q の範囲で積分された値となる。各検出器内には pyrolytic graphite 結晶アナライザーミラーが存在し、 39° のブラッグ角を利用して 4.59 meV (波長 4.22 \AA) のエネルギーの中性子を取り出し、ベリリウム・フィルターを通して ^3He カウンターにより検出する。中性子の飛行距離は、中性子源から試料までが 733 cm 、試料からカウンターまでが 55 cm である。各検出器のチャンネル幅は、 $8 \mu\text{sec}$ である。

3. 試料容器

準弾性散乱及び非弾性散乱の測定には、同じ形状の試料容器を用いた。試料容器を図2. 14に示す。純度99.999%のバルク・テルルを内径8mmの薄肉石英管容器内に真空封入して試料とした。石英管容器のうち中性子ビームが通過する部分(軸方向約70mm長)を0.3mmの薄肉にし、石英からの散乱の寄与を最小限にとどめた。石英管の両端は、容器の強度の問題および真空封入する際に作業し易いように、約1mmの肉厚にした。

この石英管容器を、高温測定用標準試料セル内に設置した。アルミニウムは、非弾性散乱断面積が 0.0092 barn と非常に小さいので、試料容器の材料として適切である。従って、標準試料セルは純アルミニウム製のものを用いた。内径 14 mm ϕ の円筒形で、中性子ビームが通過する部分約 80 mm 長が 0.5 mm の薄肉になっている。アルミニウム

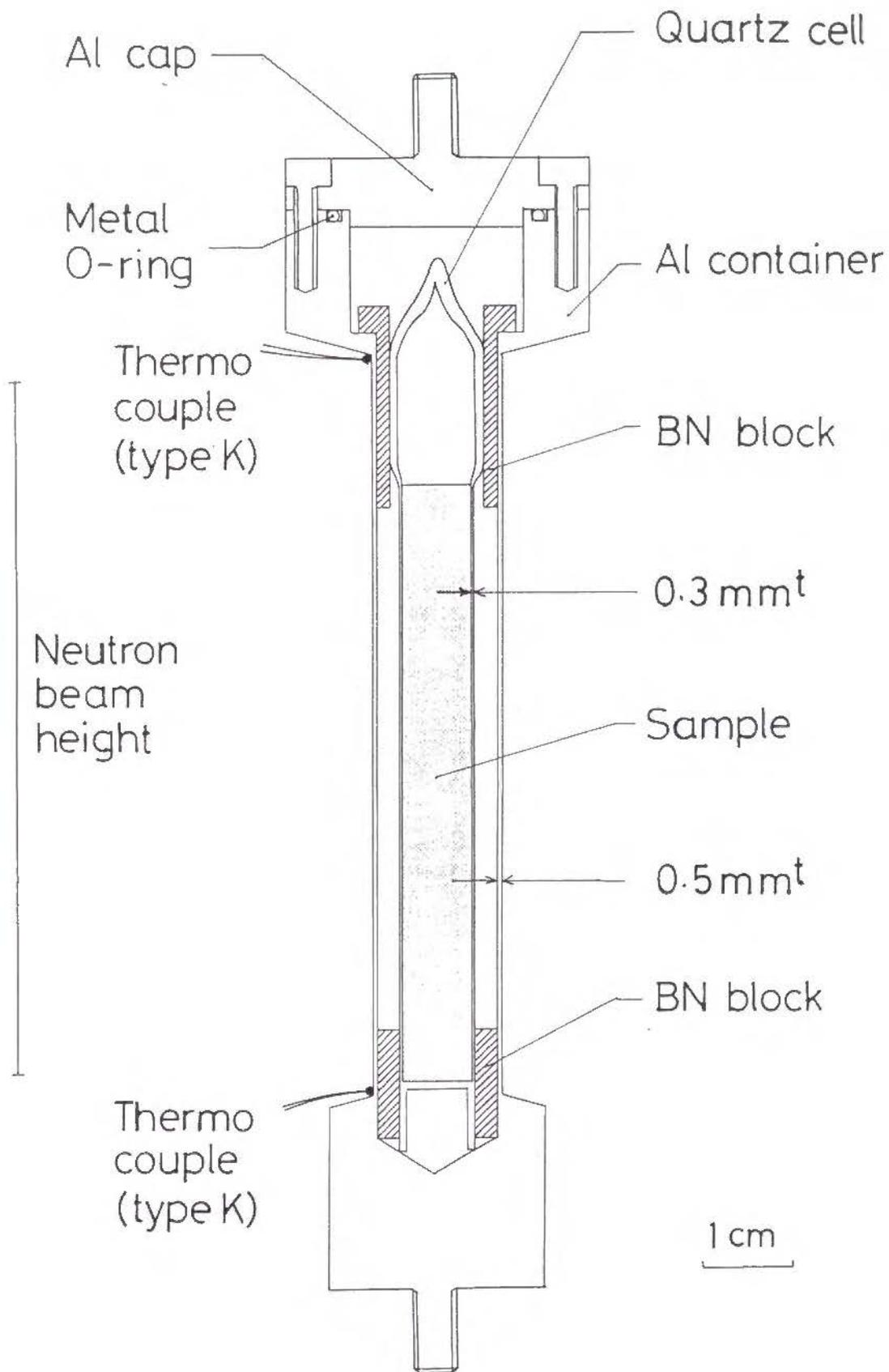


図2. 14 準弾性散乱及び非弾性散乱測定用、薄肉石英管試料容器、および純アルミニウム製高温測定用標準試料セル。薄肉石英管試料容器の内径は8 mmであり、中性子ビームが通過する部分は0.3 mmの薄肉である。純アルミニウム製標準試料セルは内径14 mmφの円筒形で、中性子ビームが通過する部分が0.5 mmの薄肉になっている。

・セルの中には、図のように上下に円筒形のBN製スペーサーを挿入した。ほう素は吸収断面積が非常に大きく（波長1.8Åで767 barn）、一般に中性子の吸収遮断材として使われる。BN製スペーサーは、石英管容器の支えとなるとともに、石英管の肉厚部分に中性子ビームがあたらないためのスリットの役目もはたす。石英管は1気圧の空気とともにアルミセル中に設置され、メタル-Oリングで気密に保たれる。

LAM-Dには、高温測定用炉が設置されていなかったため、我々が新たに設計・作成した。特に、過冷却液体状態を測定することを念頭におき、試料中の温度勾配を少なくするよう工夫した。図2.15に、高温測定用炉の主要部分を示す。純アルミニウム製試料セルは、上下2つのヒーター・ブロックの間に挟み込まれ、上下から独立に加熱される。ヒーター・ブロックはステンレス製で、ニクロム・シースヒーター線が2重に巻いてある。熱電対は、上下ヒーター・ブロックおよび純アルミニウム製セルに取り付けた。上のヒーター・ブロックの支持アームからは、0.1mm厚の純アルミニウム製の熱反射板が釣り下がり、試料容器全体を覆う。また、その外側には水冷された銅板から純アルミニウム製の熱反射板が釣り下がり、内側の熱反射板を覆う。さらにヒーター・ブロックは横から円錐形の熱反射板で囲まれる。全体は、高さ467mm、直径236mmの真空槽内に入れられる。温度は上下ヒーターで独立に制御した。純アルミニウム製試料セルの温度勾配は、テルル融点近傍で±5℃以内である。

測定は、400℃の結晶テルル（t-Te）、467℃の液体テルル（l-Te）および400℃の過冷却l-Teについて行なった。まず、固体試料を400℃まで昇温し、結晶テルルの非弾性散乱を約1時間測定した。つぎに、試料を467℃に保ち、20時間測定した。その後、約1℃/minのゆっくりした速度で降温し、400℃まで過冷却させた。準弾性散乱ピークの幅が400℃のt-Teと比較して広がったことから、うまく過冷却液体状態が実現できたことを確認した。この温度で19時間測定した。測定中は、2時間毎に準弾性散乱ピークの幅を観察し、試料が結晶化していないことを確認した。つづいて、試料を300℃まで降温して結晶化させ、再び400℃まで昇温し、400℃の

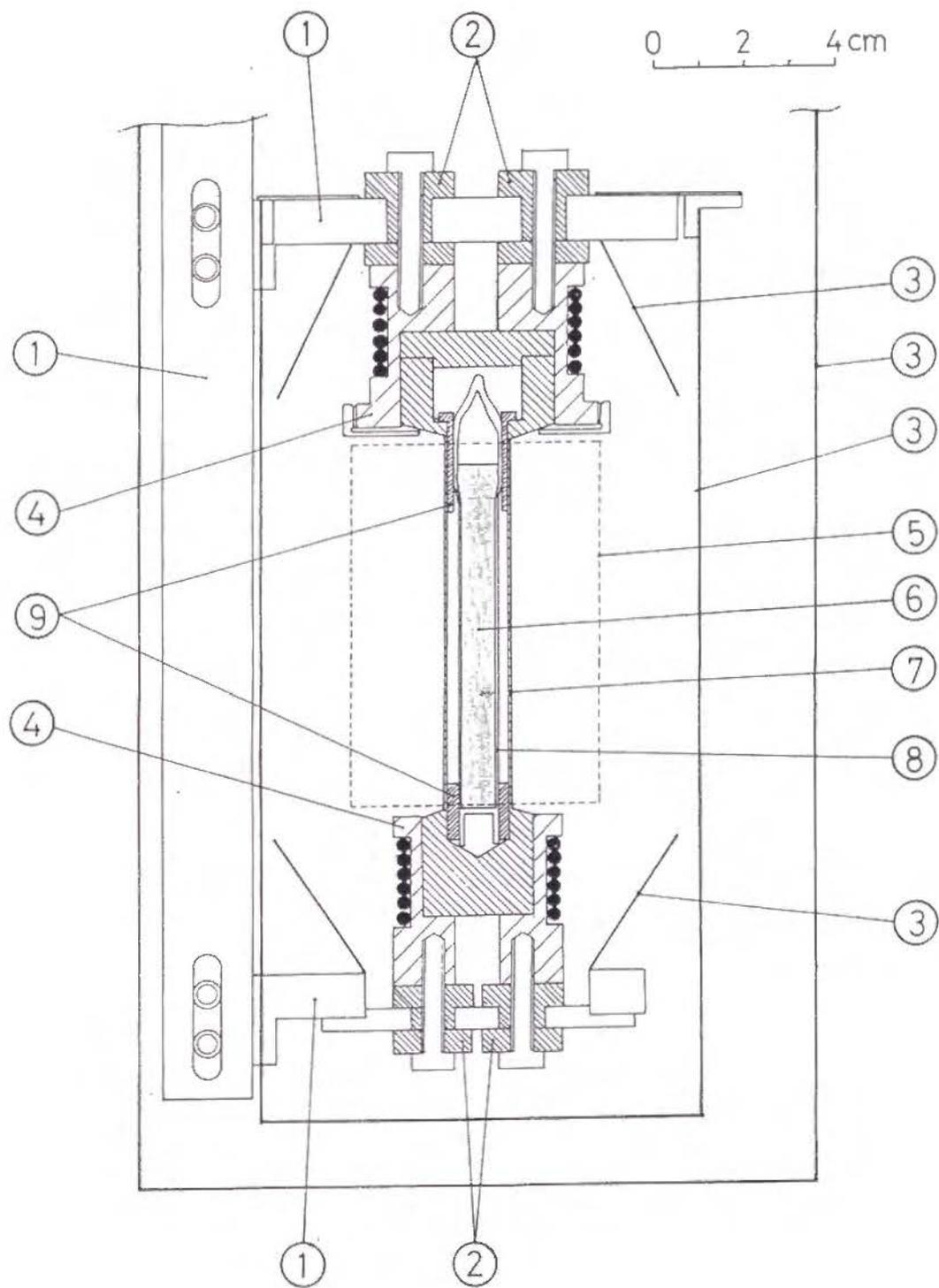


図2. 15 LAM-D用に製作した高温測定用炉の主要部分。水冷された厚さ1 mmの銅版から釣り下がる。1：ステンレス製アーム、2：マコール製熱絶縁、3：純アルミニウム製熱反射板、4：ステンレス製ヒーター・ブロック、5：中性子ビームの通過範囲、6：試料、7：純アルミニウム製標準試料セル、8：薄肉石英管容器、9：BN製スペーサー。

結晶テルルの非弾性散乱を測定した。測定時間は約5時間である。試料の入っていない薄肉石英セルの測定も、470°Cで8時間、400°Cで4時間行なった。バナジウムの測定は5時間、バックグラウンドの測定は4時間行なった。

4. 準弾性散乱測定と $S(Q, E)$ スペクトルの導出

試料の温度を融点直上の460°Cに保ち、1-Teの $S(Q, E)$ の測定を行った。1-Teの $S(Q)$ の第1ピークは $Q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍に位置し、83.7°の散乱角に対応する。そこで測定中は検出器の1つをこの角度に固定した。測定時間は6時間である。試料の入っていない薄肉石英セルの測定も、460°Cで3時間行なった。バナジウムの測定は6時間行なった。

図2.16に、460°Cでの1-Teの測定から得られた、各検出器におけるスペクトルを示す。測定された散乱ベクトルは、 $Q = 0.51, 0.91, 1.30, 1.67, 2.00, 2.30, 2.55 \text{ \AA}^{-1}$ である。このスペクトルから散乱強度 $I(Q, E)$ を求めるために、II.3節(2.22)式と同様の方法を取った。散乱強度 $I(Q, E)$ と動的構造因子 $S(Q, E)$ の間には、以下のような関係がある。

$$I(Q, E) = N \langle b^2 \rangle \frac{k}{k_0} S(Q, E) \quad (2.38)$$

ここで、 k は散乱中性子の波数、 k_0 は入射中性子の波数、 b は散乱原子の散乱長、 N は、である。よって、テルルの動的構造因子 $S_{Te}(Q, E)$ は次の様に表わされる。

$$S_{Te}(Q, E) = \frac{k_0}{k N_{Te} \langle b_{Te}^2 \rangle} \frac{1}{\beta \cdot A_{Te, Cell}^{Te}} \left[(I_{Te, Cell}^{obs}(Q, E) - BG) - \frac{A_{Te, Cell}}{A_{Cell}} (I_{Cell}^{obs}(Q, E) - BG) \right] \quad (2.39)$$

従って、(2.39)式により、石英セルからの散乱の寄与を差し引いたテルルの動的構

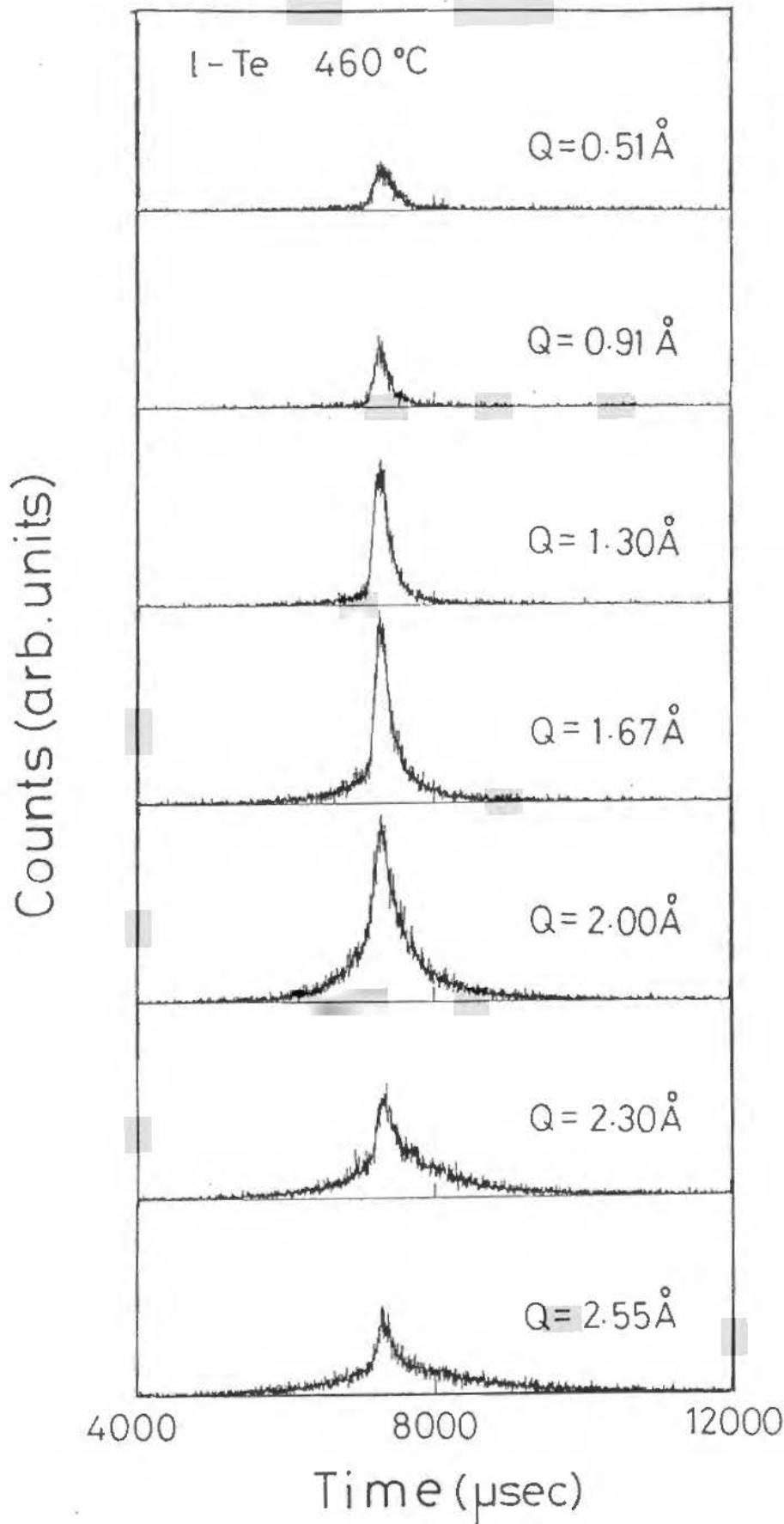


図2. 16 460 °CでのI-Teの測定から得られた、各検出器における準弾性散乱スペクトル。それぞれの検出器の観測散乱ベクトルは、 $Q=0.51, 0.91, 1.30, 1.67, 2.00, 2.30, 2.55 \text{ \AA}^{-1}$ 。横軸は中性子飛行時間。縦軸は中性子カウント数。

造因子 $S_T(Q, E)$ が求まる。

散乱断面積の値は、Sears [2.11] の表の値を用いた。吸収係数 A_i^j は、Poncet [2.20] による方法で計算した。散乱原子（テルル）の数密度の計算には、Tsuchiya [2.16] の実験値を用いた。補正因子 β は、

$$\beta = \Phi \cdot \eta \cdot \Delta E \quad (2.40)$$

で表わされる。ここで、 Φ は入射中性子のエネルギー分布の補正項、 N は散乱原子の数密度、 η はカウンターの効率の補正項、 ΔE はカウンターのチャンネル当りのエネルギー幅の補正項、入射中性子のエネルギー分布の補正には、モニターカウンターで測定した入射中性子のエネルギー分布を用いた。カウンターの効率の補正には、バナジウムの測定データを用いた。効率の絶対値の補正は行なわなかったが、各カウンターのカウント数を飛行時間について積分し、その値と最小角度のカウンターの積分値との比をとって、カウンター間の相対的な効率の差の補正因子とした。

ΔE は、

$$\Delta E = d t / d E = -L^{-2} \cdot t^3 / m \quad (2.41)$$

で計算される。ここで L は中性子源—試料間飛行距離、 m は中性子の質量である。以上の式より、 $S(Q, E)$ が求まる。

得られた $S(Q, E)$ には、さらに詳細約合の補正をする。これは、次のような意味をもつ。すなわち、熱平衡にある系では、エネルギー状態の占有率はボルツマン分布をしている。2つの状態間のエネルギー差が $\Delta \varepsilon$ であるとき、系が低い方の単位にある確率は、高い方の単位にある確率よりも $\exp(\Delta \varepsilon / k_B T)$ だけ大きい。よって、中性子散乱において、系のエネルギーの低い状態から高い状態への遷移（中性子からみればエネルギー loss の散乱）がその逆よりも起こりやすい。従って、 $S(Q, E)$ はエネルギーに対し偶関数とはならない。すなわち、エネルギー gain の散乱 (up sattering) の動的構造因子 $S^+(Q, E)$ とエ

エネルギー loss の散乱 (down scattering) の動的構造因子 $S^-(Q, E)$ の間に

$$S^-(Q, E) = \exp(\Delta \varepsilon / k_B T) S^+(Q, E) \quad (2.42)$$

の関係がある。これを詳細釣り合 (detailed balance) の関係という。従って、エネルギーに対して対称な動的構造因子 $S^+(Q, E)$ を得るために、通常次の式による補正を行う [2.21]。

$$S^+(Q, E) = \exp\left(-\frac{E}{2k_B T}\right) S(Q, E) \quad (2.43)$$

以下、この対称化操作を行った $S^+(Q, E)$ を単に $S(Q, E)$ と書く。

得られた準弾性散乱ピークは、 Q の小さい側 ($Q = 0.51, 0.91, 1.30 \text{ \AA}^{-1}$) では幅の異なる2つの成分からなる。幅の広い成分は Lorentzian で良く再現できた。その結果、この幅の広い成分の半値幅と積分強度は、 Q 依存性を示さないことが分かった。一般に多重散乱は、 Q が小さい領域では1回散乱よりも優勢であり、また、1回散乱よりも半値幅が大きく、半値幅と積分強度が Q に殆ど依存しないことが知られている [2.22]。従って、低 Q 側で見られる幅の広い成分は多重散乱の効果であると考えられる。そこで、この幅の広い成分をスペクトルから差し引くことで、動的構造因子 $S(Q, E)$ を得た。

5. 非弾性散乱測定と $S(Q, E)$ スペクトルの導出

格子振動による非弾性散乱を考える。中性子の干渉性散乱の微分断面積は、次のように表わされる。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{\text{coh}} = \frac{k'}{k_0} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_j^N b_j b_{j'} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j(0)} \cdot e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{j'}(t)} \rangle_T \quad (2.44)$$

ここで、 σ は散乱断面積、 k_0, k' はそれぞれ入射、散乱中性子の波数ベクトル、 b は散乱長、 Q は散乱ベクトル、 $\langle \rangle_T$ は熱平均である。原子 j の座標 r_j を、原子の平行位置 R_j とその位置からの変位 u_j を用いて、

$$\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{R}_j + \mathbf{u}_j(t), \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (2.45)$$

と表わす。Nは中性子ビームに浴する散乱原子の数である。すると、(2.45)式は、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} = |\langle \mathbf{b} \rangle|^2 \frac{k'}{k_0} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \left| \sum_j^N e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j} \cdot e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_j(t)} \right|^2 \quad (2.46)$$

となる。原子の振動の固有ベクトルを \mathbf{e} 、固有振動数 ω 、フォノンの生成消滅演算子をそれぞれ a 、 a^* 、フォノンのモードを s とすると、

$$\mathbf{u}_j(t) = \sum_{s=1}^{3N} \left(\frac{\hbar}{2M\omega_s} \right)^{1/2} \left[a_s e^{-i\omega_s t} \mathbf{e}_j^s + a_s^* e^{-i\omega_s t} \mathbf{e}_j^{s*} \right] \quad (2.47)$$

とかける。Mは原子の質量である。(2.47)式を使って(2.46)式の中の $\exp(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_j)$ を展開し、1次の項を取り出すと、1フォノン過程について次のように表わせる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} = & |\langle \mathbf{b} \rangle|^2 \frac{k'}{k_0} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{s=1}^{3N} \left| \sum_j^N e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j} \frac{\hbar \mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j^s}{2M\omega_s} \right|^2 \\ & \cdot \left[n_s e^{-i\omega_s t} + (n_s + 1) e^{-i\omega_s t} \right] e^{-2i\omega t} \end{aligned} \quad (2.48)$$

ここで n はボーズ因子で

$$n_s = \{ \exp(\hbar\omega_s/k_B T) - 1 \}^{-1} = a_s^* a_s \quad (2.49)$$

Wはデバイ・ワラー因子で、

$$W = \sum_{s=1}^{3N} \frac{\hbar}{2M\omega_s} |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}^s|^2 (2n_s + 1) \quad (2.50)$$

と表わされる。(2.48)式の()内第1項はフォノン消滅項、第2項はフォノン生成項である。いま、フォノン生成項にのみ着目する。即ち、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{\text{coh}} = |\langle b \rangle|^2 \frac{k'}{k_0} \sum_{s=1}^{3N} \delta(\omega - \omega_s) \cdot \left| \sum_j^N e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j} (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j^s) \right|^2 \frac{\hbar(n_s+1)}{2M\omega_s} e^{-2W} \quad (2.51)$$

一方、非干渉性散乱の1フォノン生成項は、同様にして

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{\text{inc}} = (\langle |\mathbf{b}|^2 \rangle - |\langle b \rangle|^2) \frac{k'}{k_0} \sum_{s=1}^{3N} \delta(\omega - \omega_s) \cdot \left| \sum_j^N (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j^s) \right|^2 \frac{\hbar(n_s+1)}{2M\omega_s} e^{-2W} \quad (2.52)$$

とかける。フォノンの状態密度を $Z(\omega)$ とすると、 ω から $\omega + \Delta\omega$ の間に $3NZ(\omega)\Delta\omega$ 個の状態があるので、(2.52) 式の中の \sum を ω に関する積分に置き換え、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{\text{inc}} = (\langle |\mathbf{b}|^2 \rangle - |\langle b \rangle|^2) \frac{k'}{k_0} 3N \cdot Z(\omega) \cdot \left| \sum_j^N (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j) \right|^2 \frac{\hbar(n+1)}{2M\omega} e^{-2W} \quad (2.53)$$

を得る。 $|\sum(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j)|^2$ について、 \mathbf{Q} と \mathbf{e} のなす角 θ の平均をとると、 $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ より

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{\text{inc}} = (\langle |\mathbf{b}|^2 \rangle - |\langle b \rangle|^2) \frac{k'}{k_0} \frac{N\hbar Q^2}{2M\omega} (n+1) e^{-2W} \cdot Z(\omega) \quad (2.54)$$

と表わされる。従って、非干渉性散乱の場合、非弾性散乱スペクトルからフォノンの状態密度が得られる。

ここで、試料が多結晶や液体、アモルファスのように isotropic であると考えられる場

合には、(2.51)式がQにわたって平均されるときに $\exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R})$ の項(2.51)式の波線部分)から来る干渉効果は相殺され、(2.51)式は(2.52)式と同様にフォノンの状態密度の情報を与える。従って、テルルのように干渉性散乱断面積が非干渉性散乱断面積よりも大きい物質 ($\sigma_{coh}=4.23$ barn、 $\sigma_{inc}=0.09$ barn)でも、干渉性の非弾性散乱散乱スペクトルから(2.52)式と同様にしてフォノンの状態密度の情報を得ることができる。この近似を、incoherent approximation という [2.23]。こうして得られるフォノンの状態密度は $Z(\omega)$ のかわりに $G(Q, E)$ と書かれ、generalized vibrational density of states とよばれる。1成分系に対しては $G(Q, E)$ は次のように表される。

$$G(Q, E) = \frac{1}{N |\langle b \rangle|^2} \frac{k_0}{k'} \frac{2ME}{\hbar^2 Q^2} (n+1)^{-1} e^{2u} \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} \quad (2.55)$$

振動状態密度のエネルギー依存性を表わす effective vibrational density of states $G(E)$ を、次のように定義する。

$$G(E) = \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} 4\pi Q^2 G(Q, E) dQ \quad (2.56)$$

試料が等方的な場合には、デバイーワラー因子は、

$$W(Q) = Q^2 \langle u^2 \rangle / 6 \quad (2.57)$$

と書ける。 $\langle u^2 \rangle$ は原子の位置のゆらぎの平均自乗偏差を表わす。いま、測定されるQの範囲が比較的狭い(散乱角 35° では $0.54 \text{ \AA}^{-1} < Q < 1.37 \text{ \AA}^{-1}$ 、散乱角 80° では $1.62 \text{ \AA}^{-1} < Q < 2.28 \text{ \AA}^{-1}$) ので、デバイ・ワラー因子として、測定Q範囲の中心値 Q_0 をに於ける値 $W(Q_0)$ を用いると、結局 $G(E)$ は次のように表わせる。

$$G(E) = \frac{1}{N |\langle b \rangle|^2} \frac{k_0}{k'} \frac{8\pi ME}{\hbar^2} (n+1)^{-1} e^{2u} \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} dQ \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} \quad (2.58)$$

または、動的構造因子 $S(Q, E)$ を用いると、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} = |\langle b \rangle|^2 \frac{k'}{k_B} N \cdot S(Q, E) \quad (2.59)$$

の関係から、

$$G(E) = \frac{8\pi M E}{\hbar^2} (n+1)^{-1} e^{2u} S_{\text{eff}}(E) \quad (2.60)$$

と表わされる。ここで

$$S_{\text{eff}}(E) = \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} S(Q, E) dQ \quad (2.61)$$

である。この $G(E)$ を求めることにより、液体テルルの局所的な動的構造を知ることができる [2.24]。LAM-D分光器による測定では、先に述べたような Q の範囲にわたって自動的に積分されたシグナルが得られるので、TOFスペクトルから直接 $S_{\text{eff}}(E)$ が求まる。スペクトルの補正については、中性子準弾性散乱測定の場合と同様な方法を取った。 $\langle u^2 \rangle$ の値は、文献 [2.25] から取った。多重散乱の効果は無視し得るとした。

III 結果

III. 1 EXAFS測定

この章では、NaCl結晶母体中に分散孤立化された平均粒径20nmの $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) 微粒子、および種々の粒径をもつTe微粒子について、EXAFS測定の結果を示す。序論でも述べたように、試料サイズを小さくすると広い温度領域にわたる過冷却液体状態を実現することができる。従って、微粒子試料を用いることにより、過冷却液体状態における局所構造の温度変化を詳しく調べることができる。

図3.1に、種々の温度におけるテルル微粒子($d\text{-Te}$)のEXAFS関数 $\chi(k)$ を示す。430°Cから250°Cまでが過冷却液体状態、180°C以下が固体状態である。比較のために、80Kにおけるバルク・テルルのtrigonal相($t\text{-Te}$)の $\chi(k)$ も併せて示した。過冷却状態を含め、液体の $d\text{-Te}$ の $\chi(k)$ は、固体状態に比べて高 k 側で減衰している。

II. 2節でも述べた、光電子波の位相シフトや後方散乱振幅を考慮したフーリエ変換(APCFT)により $\chi(k)$ を変換して得られた動径分布関数 $|F(r)^{\text{APCFT}}|$ を図3.2に示す。比較のために、80Kにおける $t\text{-Te}$ の $|F(r)^{\text{APCFT}}|$ も併せて示した。結晶では、第1、第2、第3ピークはそれぞれ、鎖内第1近接原子、鎖間第1近接原子、鎖内第2近接原子との相関を表わしている。一方、480°Cの液体状態における $|F(r)^{\text{APCFT}}|$ には、明瞭な第1ピークが見られ、 r の大きい側に肩が存在する。第2ピークおよび第3ピークは見られない。すなわち、鎖内第1近接原子相関のみが観測されている。液体状態では、ゆらぎが大きいため鎖間第1近接原子、鎖内第2近接原子の相関が弱く、観測されないと考えられる。また、第1ピークの肩がみられる位置は約3.0Åであり、そのために第1ピークは非対称になっている。後述するように、詳細なカーブ・フィッティングによる解析により、融点近傍の液体テルルでは鎖内に長短2種類の共有結合が存在することが示

[III. 結果]

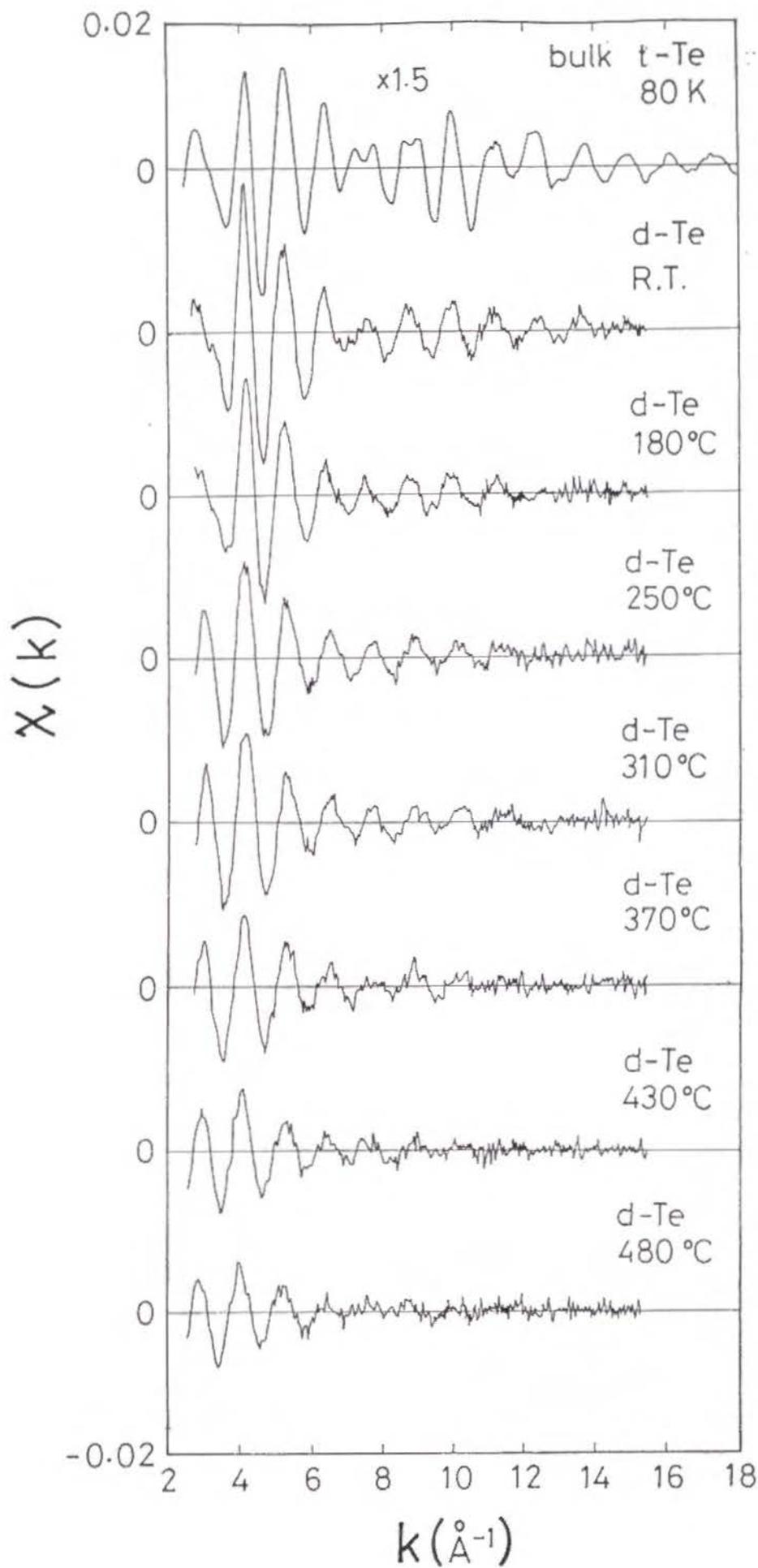


図3. 1 平均粒径20 nmのテルル微粒子 (d-Te) のEXAFS関数 $\chi(k)$ 。80 Kにおけるバルク・テルルの trigonal 相 (t-Te) の $\chi(k)$ も合わせて示す

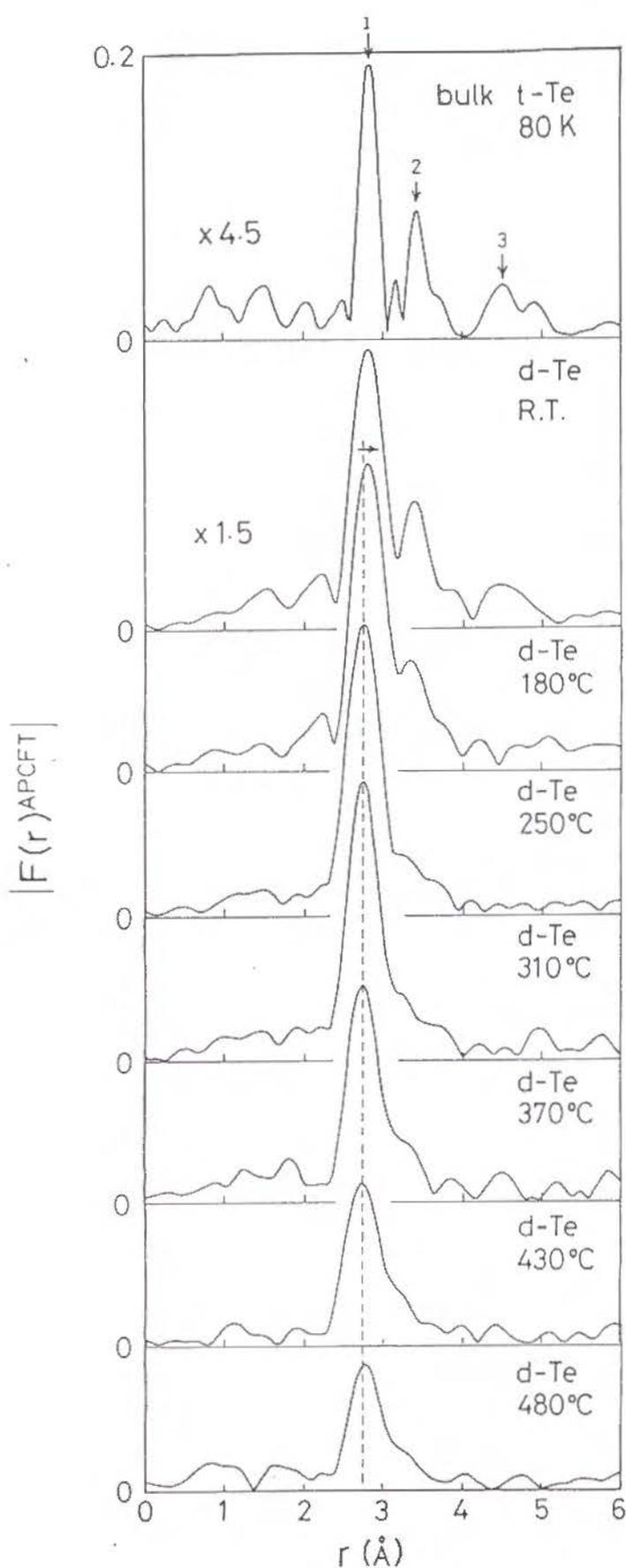


図3. 2 平均粒径20 nmのテルル微粒子の動径分布関数 $|F(r)^{APCFT}|$ 。80 Kにおけるバルク・テルルの trigonal 相 (t-Te) の $|F(r)^{APCFT}|$ も合わせて示す。室温 (R. T.) における d-Te と 80 K におけるバルク t-Te のスペクトルは縦軸のスケールが縮小されていることに注意。ピーク1、2、3、はそれぞれ鎖内第1近接原子相関、鎖間第1近接原子相関、鎖内第2近接原子相関を表す。過冷却状態を含む液体状態における第1ピーク位置を破線で示し、凝固にともなうピーク位置の不連続な変化を見やすくした。

唆される。

より低温まで過冷却すると、主ピークが鋭く立ち上がるとともに、主ピークに対する肩の強度の比が減少して行き、第1ピークは次第に対称になる。250℃のパターンは、2配位の長い鎖状構造を有する液体セレンのものに近い[3.1]。すなわち、液体テルルの局所構造は過冷却するにつれて変化することが分かる。250℃では、長い共有結合はほとんど消滅し、鎖内は短い共有結合のみからなると予想される。

凝固点(約240℃)を通過すると、第1ピークの位置は不連続に高r側へシフトする。これは、結晶化により鎖間相互作用が急に増大し、そのため鎖内共有結合が弱まることによると考えられる。このことは、鎖間第1近接原子との相関を表わす3.4Åに位置する第2ピークが急に成長することからも分かる。180℃の結晶では、熱的ゆらぎのために第3ピークが明瞭にみられない。

肩の強度の組成変化を見るため、 $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) 微粒子の430℃における $|F(r)^{\text{APCFT}}|$ を図3.3に示した。セレン添加量が増すにつれて、第1ピークに対する肩の強度比が減少することが分かる。

同温度における肩の強度が粒径によりどのように変化するかは興味ある問題である。図3.4に、約300℃における平均粒径1μm、20nm、11nm、7nmのテルル微粒子の $|F(r)^{\text{APCFT}}|$ を示す。主ピークの位置は、粒径によらずほぼ同じである。約3Åに位置する肩は、粒径が小さいほど強度が大きくなっている。

III. 2 中性子回折実験

1. 静的構造因子S(Q)

430℃における測定から得られた、d-Teの静的構造因子S(Q)を図3.5に示す。比較のために、Misawa [3.2]、Takeda [3.3]、Bellissent [3.4]の中性子回折実験の結果も示した。我々の得た430℃におけるd-TeのS(Q)のパターンは、Misawaによる490℃におけるバルク・液体テルル(1-Te)のS(Q)と極めて類似である。

[III. 結果]

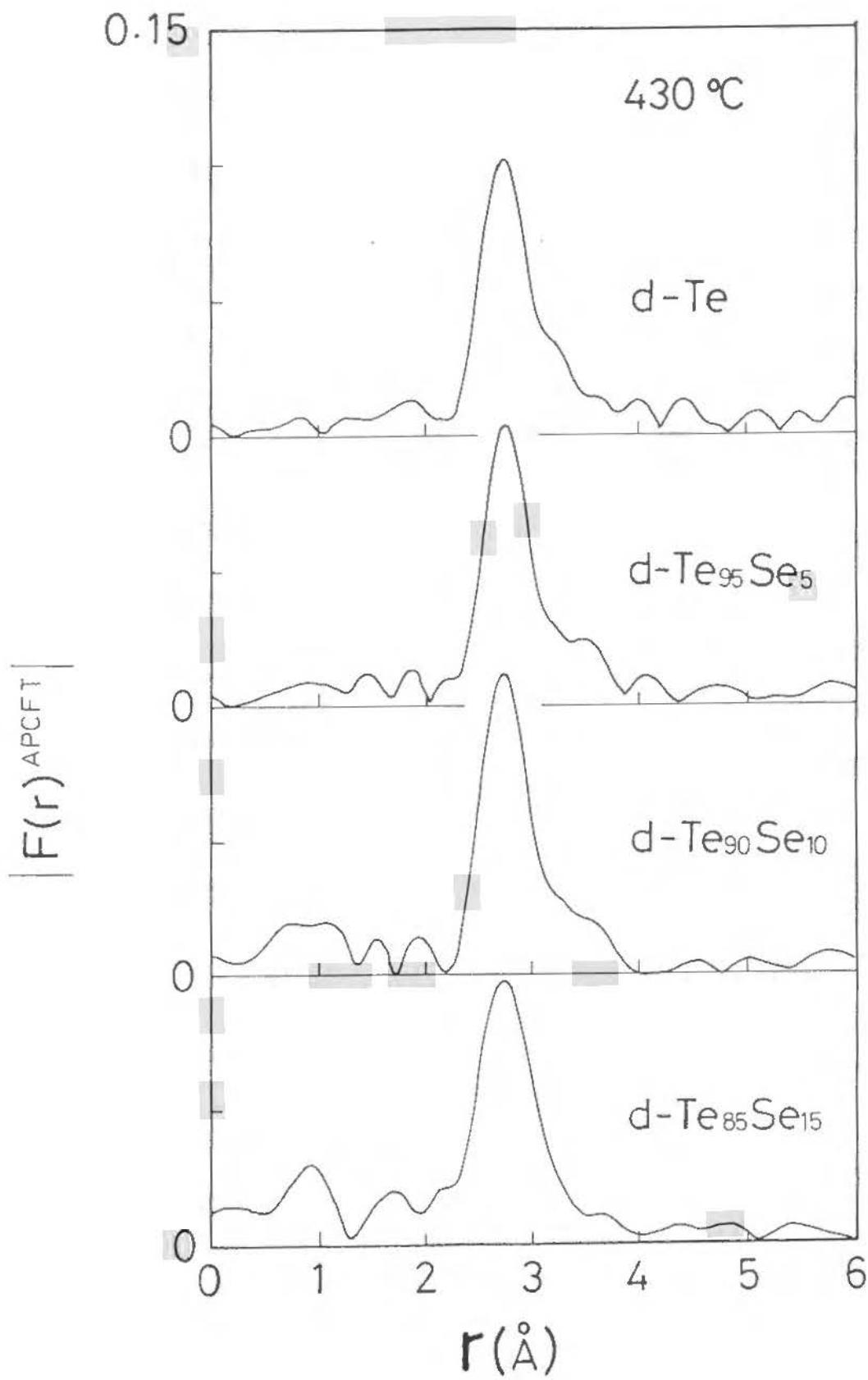


図3. 3 平均粒径20 nmの $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) 微粒子の430 °Cにおける動径分布関数 $|F(r)^{\text{APCFT}}|$ 。

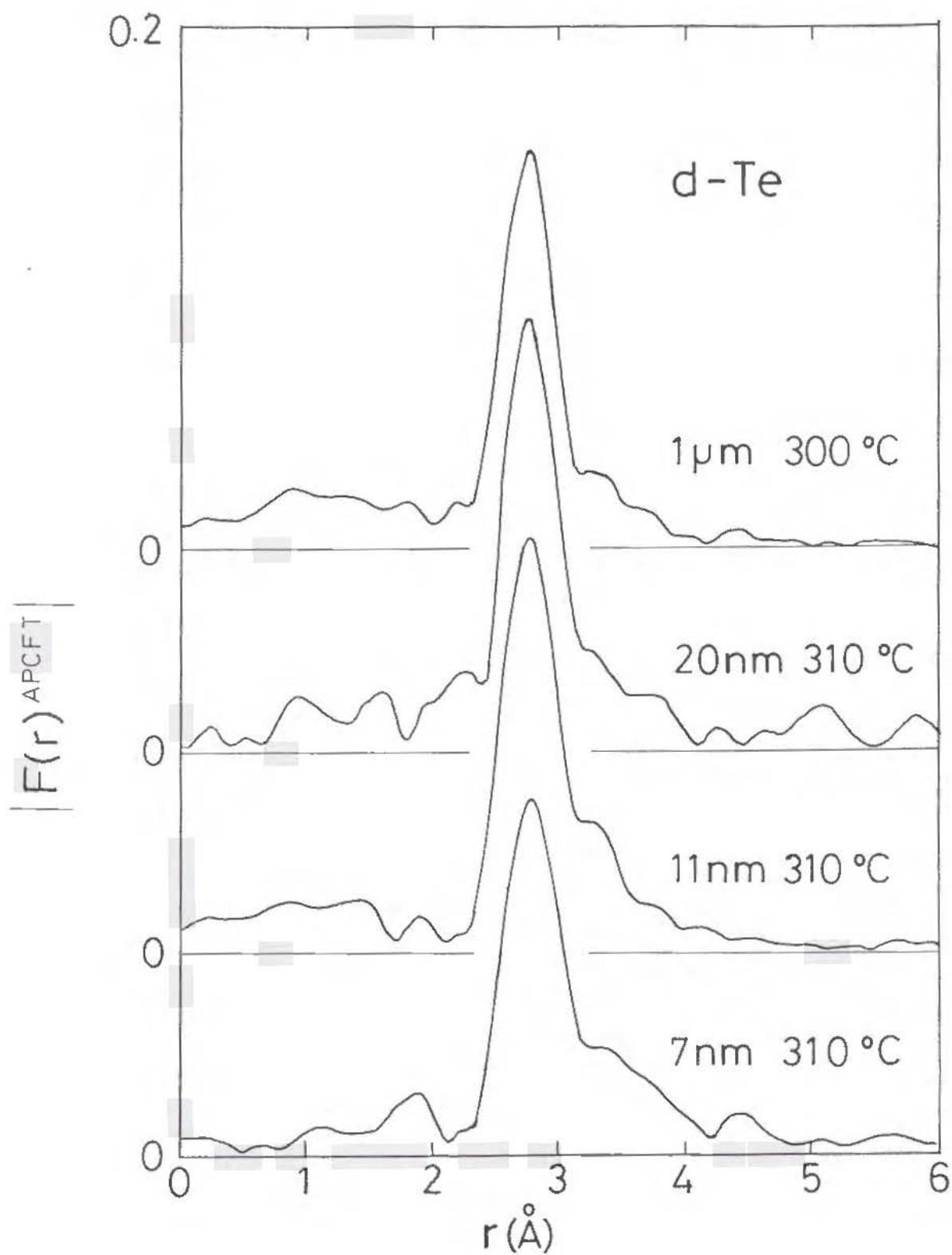


図3. 4 約 300°C における平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 、 20 nm 、 11 nm 、 7 nm のテルル微粒子の動径分布関数 $|F(r)_{APCFT}|$ 。

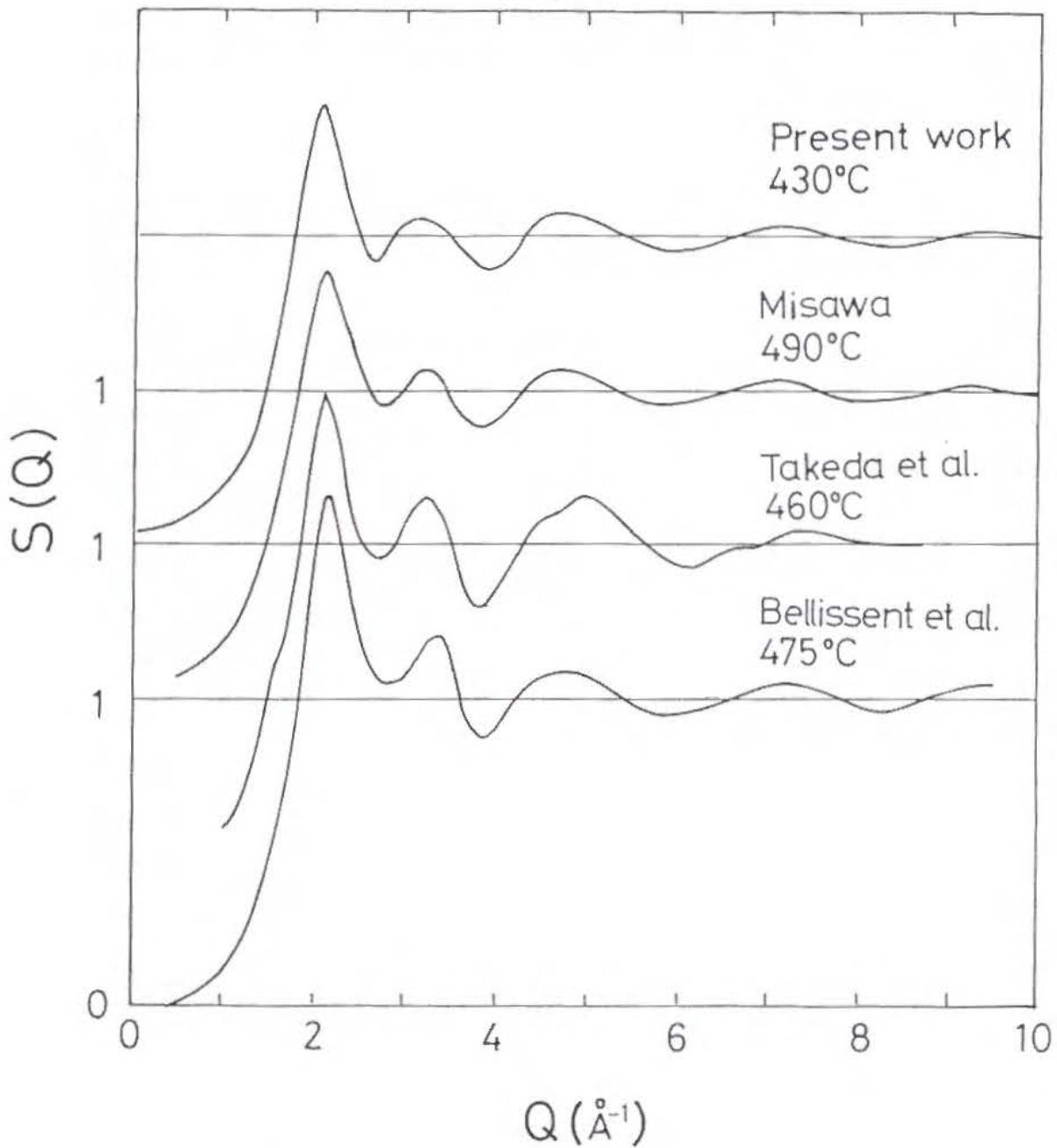


図3. 5 430°Cにおけるテルル微粒子の静的構造因子 $S(Q)$ 。Misawa [3.2]、Takeda [3.3]、Bellissent [3.4] によるバルク液体テルルの $S(Q)$ も示した。測定温度は図中に示した。

Takeda による 460°C における $S(Q)$ は、第1ピークの幅が狭く第3、第4ピークが2つのサブ・ピークからなる。Bellissent の 475°C における $S(Q)$ は、第1極小が1よりも大きい値を取り、第2ピークの位置が他のデータよりも高Q側に位置する。

図3.6(a)に、 430°C 、 350°C 、 280°C における d-Te の $S(Q)$ を示す。 430°C から過冷却するに従い、第1極大の強度が減少する一方、第2極大の強度が増加し、 280°C では両者の強度比が逆転する。 4 \AA^{-1} にみられる第2極小は、温度の低下とともに深くなる。図3.6(b)に、融点直上における液体セレン ($1-\text{Se}$) の $S(Q)$ を比較のために示す [3.5]。d-Te の 280°C における $S(Q)$ は、 $1-\text{Se}$ の $S(Q)$ に類似のパターンを示す。

2. 動径分布関数 $g(r)$

$S(Q)$ を $0\text{ \AA}^{-1} < Q < 20\text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換して得られた動径分布関数 $g(r)$ を、図3.7に示す。d-Te の 430°C における $g(r)$ は、Misawa が導出したバルク液体テルルの $g(r)$ と類似のパターンを示す [3.2]。Takeda [3.3] や Bellissent [3.4] の $g(r)$ は、我々や Misawa の $g(r)$ とは、第1ピークの位置および第2ピークの形状が異なっている。この相違は主に、フーリエ変換領域の広さの差によると思われる。 $g(r)$ の第1ピークは第2ピークと重なっている。このため、Enderby & Barnes [3.6] が指摘したように、第1ピークの面積から最近接原子配位数を求めるのは困難である。

図3.8に、 430°C 、 350°C 、 280°C における d-Te の $g(r)$ を示す。 350°C では、高温の 430°C のデータと比較して第1ピークが成長する一方、 3.1 \AA にある肩の強度が減少する。 280°C まで過冷却すると、第1ピーク強度に対する 3.1 \AA の肩の相対強度は著しく減少し、第1ピークはほぼ対称となり、第2ピークと分離できるようになる。第1ピークの面積から求めた最近接原子配位数は約2である。

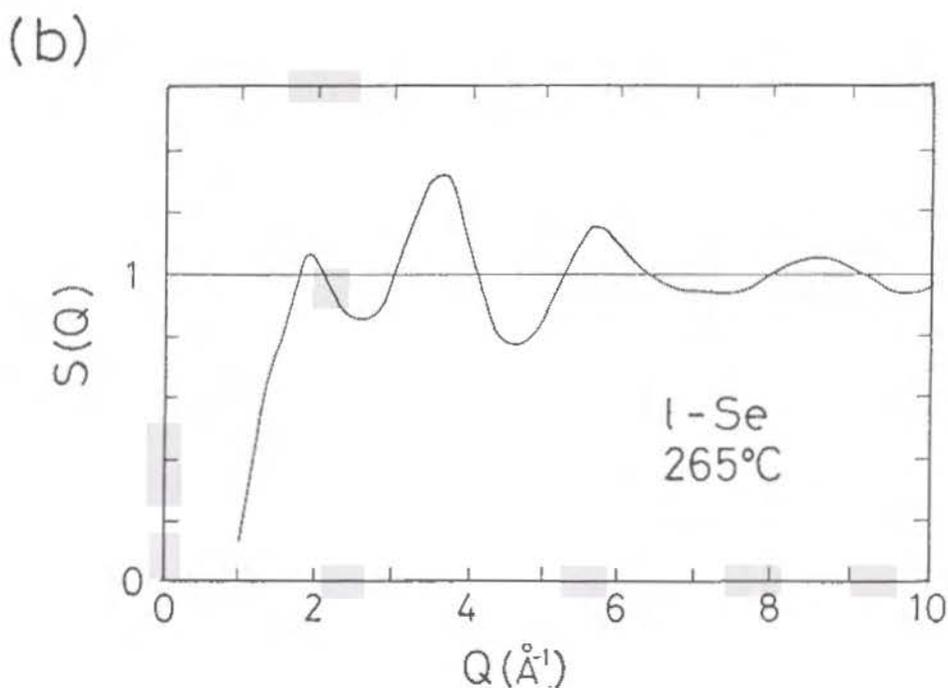
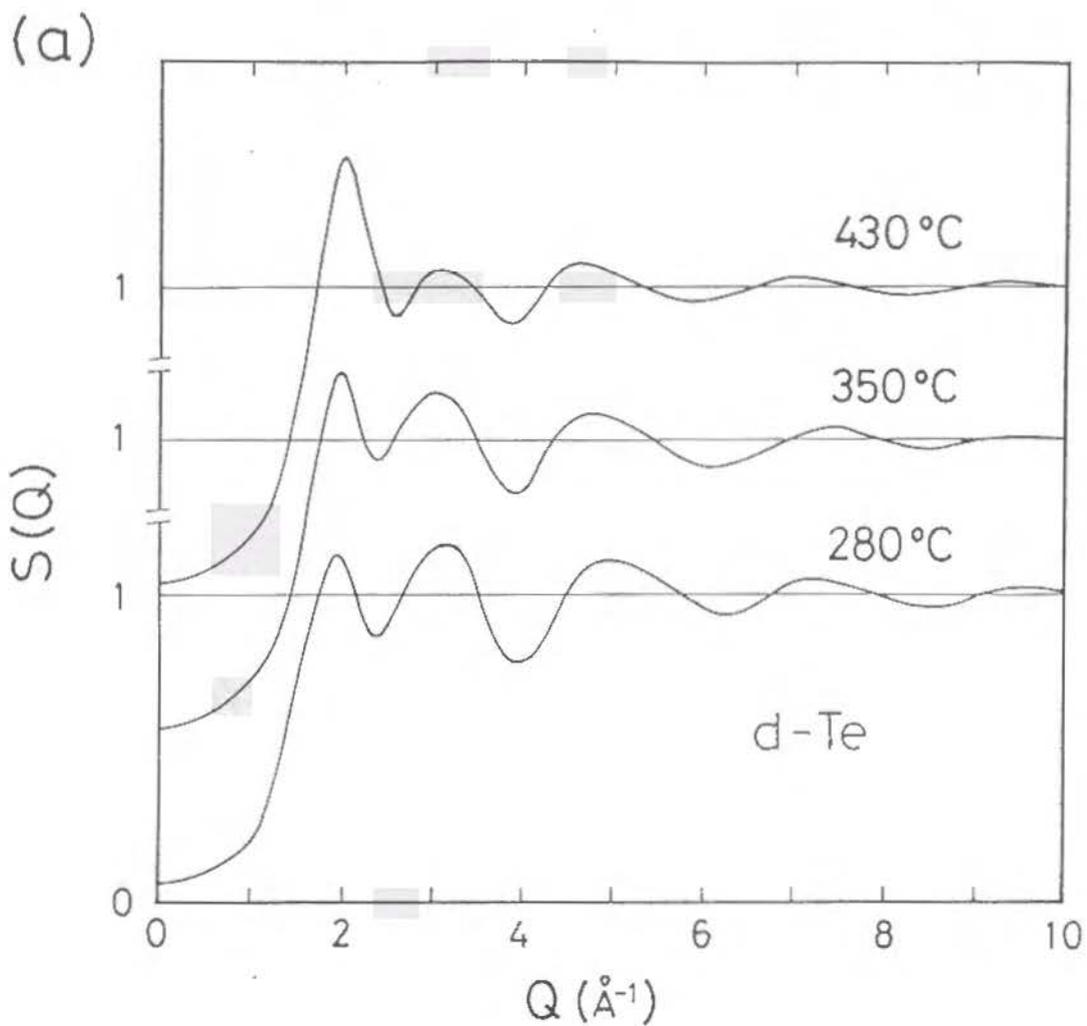


図3.6 (a) 430°C、350°C、280°Cにおけるテルル微粒子 (d-Te) の静的構造因子 $S(Q)$ 。(b) Misawa らが中性子回折実験より求めた、265°Cにおけるバルク液体セレン (l-Se) の $S(Q)$ [3.5]。d-Te の $S(Q)$ の振動パターンと比較し易いように、横軸のスケールを変えてある。

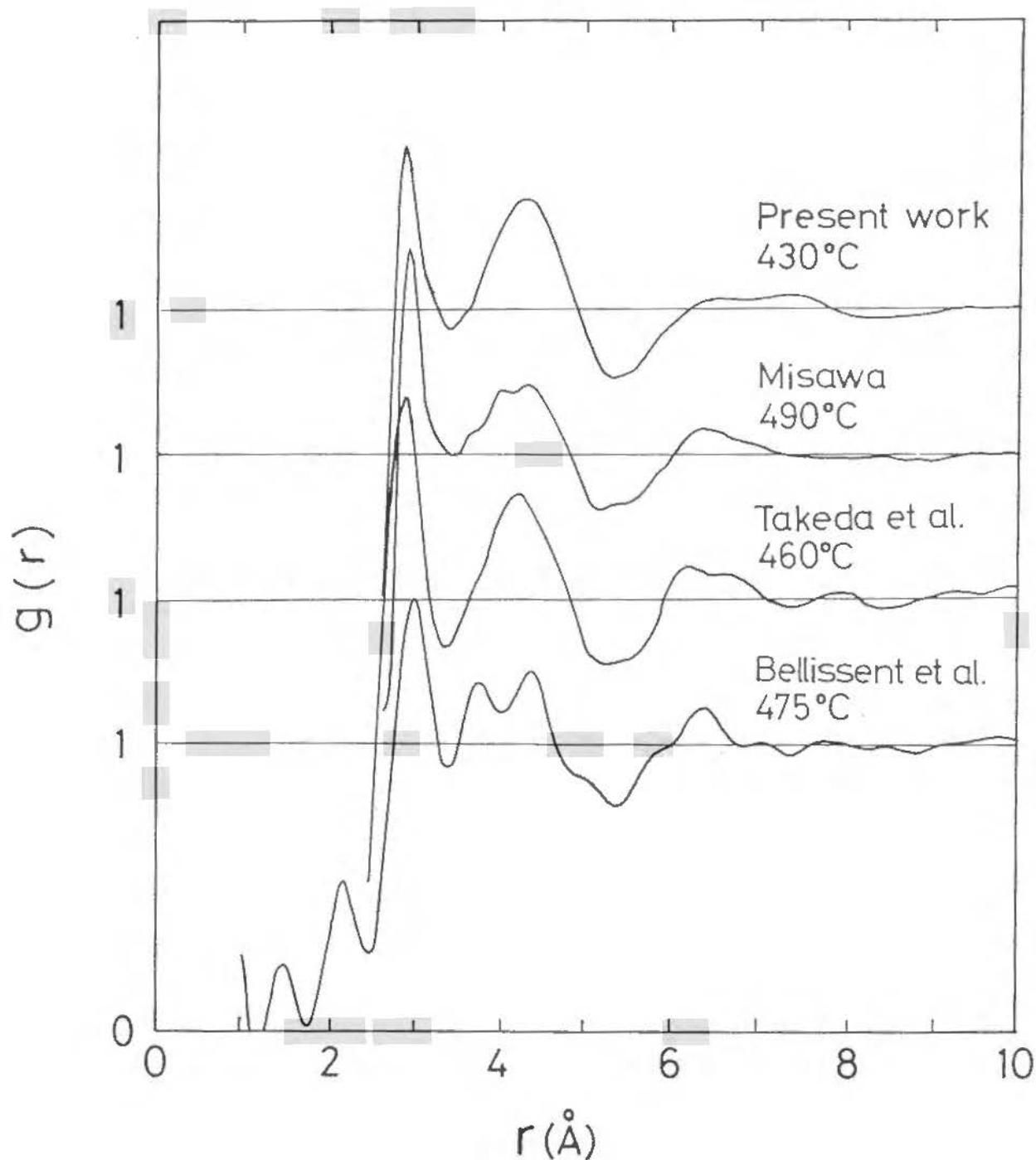


図3.7 430°Cにおけるテルル微粒子の動径分布関数 $g(r)$ 。Misawa [3.2]、Takeda [3.3]、Bellissent [3.4] によるバルク液体テルルの $g(r)$ も示した。

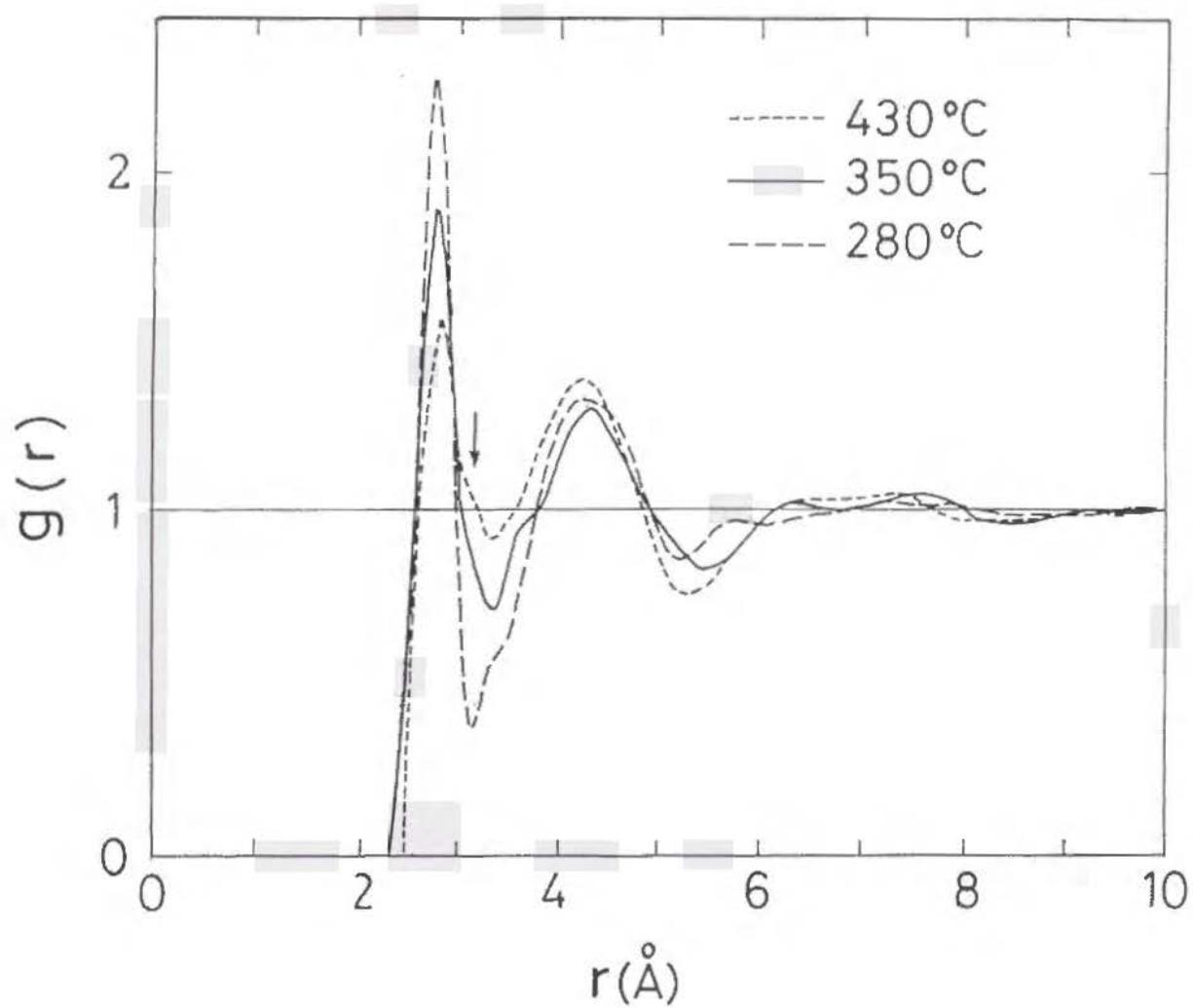


図3. 8 430°C、350°C、280°Cにおけるテルル微粒子の二体分布関数 $g(r)$ 。矢印は、肩の位置を表す。

Ⅲ. 3 : 中性子散乱測定

1. 中性子準弾性散乱

図3. 9に、中性子準弾性散乱により求められた、460℃における1-Teの動的構造因子 $S(Q, E)$ を、 $Q=2.0 \text{ \AA}^{-1}$ の場合について示す。 $Q=2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍では、静的構造因子 $S(Q)$ に第1極大が観測される(図3. 5参照)。ピークは、ほぼ対称である。

図3. 10に、 $Q=0.51, 0.91, 1.30, 1.67, 2.00, 2.30, 2.55 \text{ \AA}^{-1}$ での $S(Q, E)$ を示す。 Q が大きいほど半値幅が大きくなる。ピークの高さは $Q=2.0 \text{ \AA}^{-1}$ で最大となる。

動的構造因子 $S(Q, E)$ と中性子回折実験などから求められる静的構造因子 $S(Q)$ との間には、次の関係がある。

$$S(Q) = \int_{-\infty}^{\infty} S(Q, E) dE \quad (3.1)$$

そこで、 $S(Q, E)$ の0 meV~9.5 meVの積分強度を、中性子回折実験から求められた1-Teの $S(Q)$ と比較した。残念ながら我々の1-Teの回折実験は過冷却状態で行ったので、正確な比較をするために Misawa [3.1] により測定された融点直上の490℃における $S(Q)$ を用いた。図3. 11にその結果を示す。両者の Q 依存性は良く一致している。図3. 10に示した $S(Q, E)$ の強度のスケールは、 $S(Q, E)$ の積分強度と Misawa の $S(Q)$ との比較より求めた。

なお、図3. 10の準弾性散乱ピークは、低 Q 側で少し非対称に見える。これは、スペクトルに分解能関数が畳み込まれているためである。参考に、PG結晶アナライザー・ミラーの分解能関数を図3. 12(a)に、その分解能関数を用いて計算したバナジウム標準試料の弾性散乱ピークを図3. 12(b)に示す。このスペクトルは、バナジウムの弾性散乱ピークを δ 関数で近似し、分解能関数を畳み込んで計算したスペクトルの強度を実験値にフィットさせて得た。

2. 中性子非弾性散乱

467℃における1-Teの中性子非弾性散乱測定から得られたTOFスペクトル(生

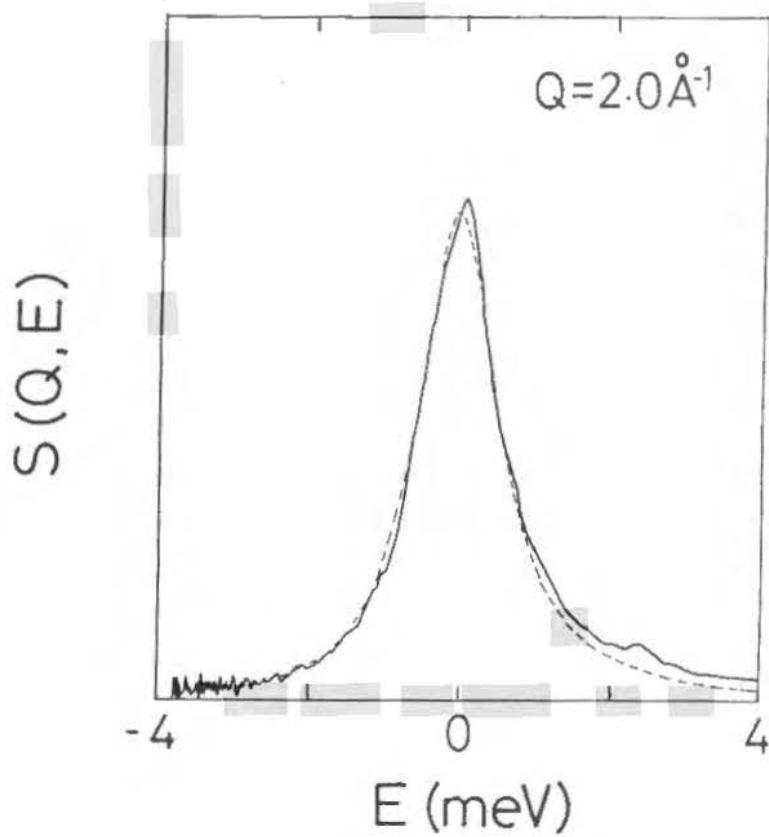


図3. 9 中性子準弾性散乱により求められた、460°Cにおける液体テルルの動的構造因子 $S(Q, E)$ 。 $Q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 。破線は、IV. 3節で行うフィッティングの結果えられた曲線。

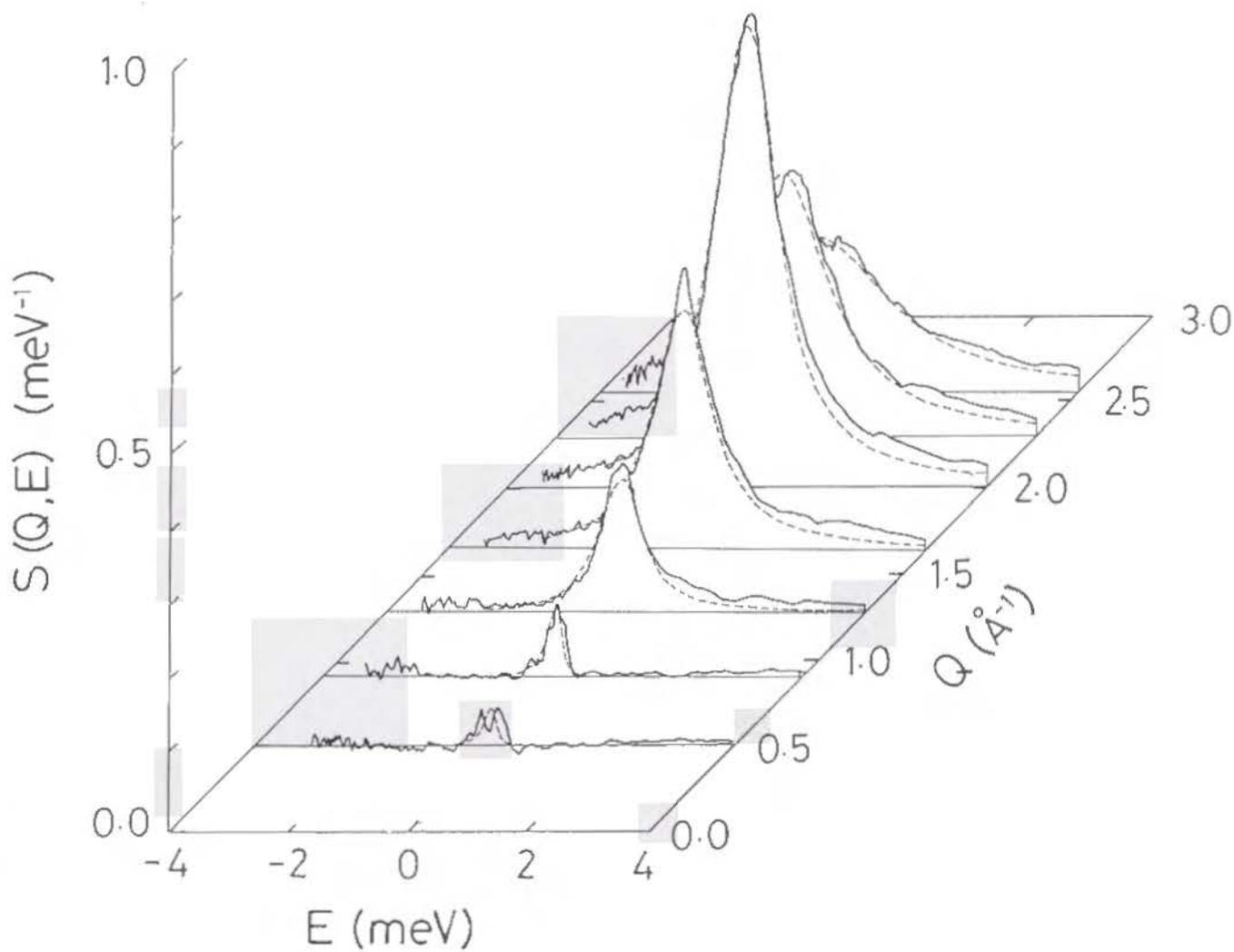


図3. 10 460℃における液体テルルの動的構造因子 $S(Q, E)$ 。 $Q=0.51$ 、 0.91 、 1.30 、 1.67 、 2.00 、 2.30 、 2.55 \AA^{-1} 。破線は、IV. 3節で行うフィッティングの結果えられた曲線。

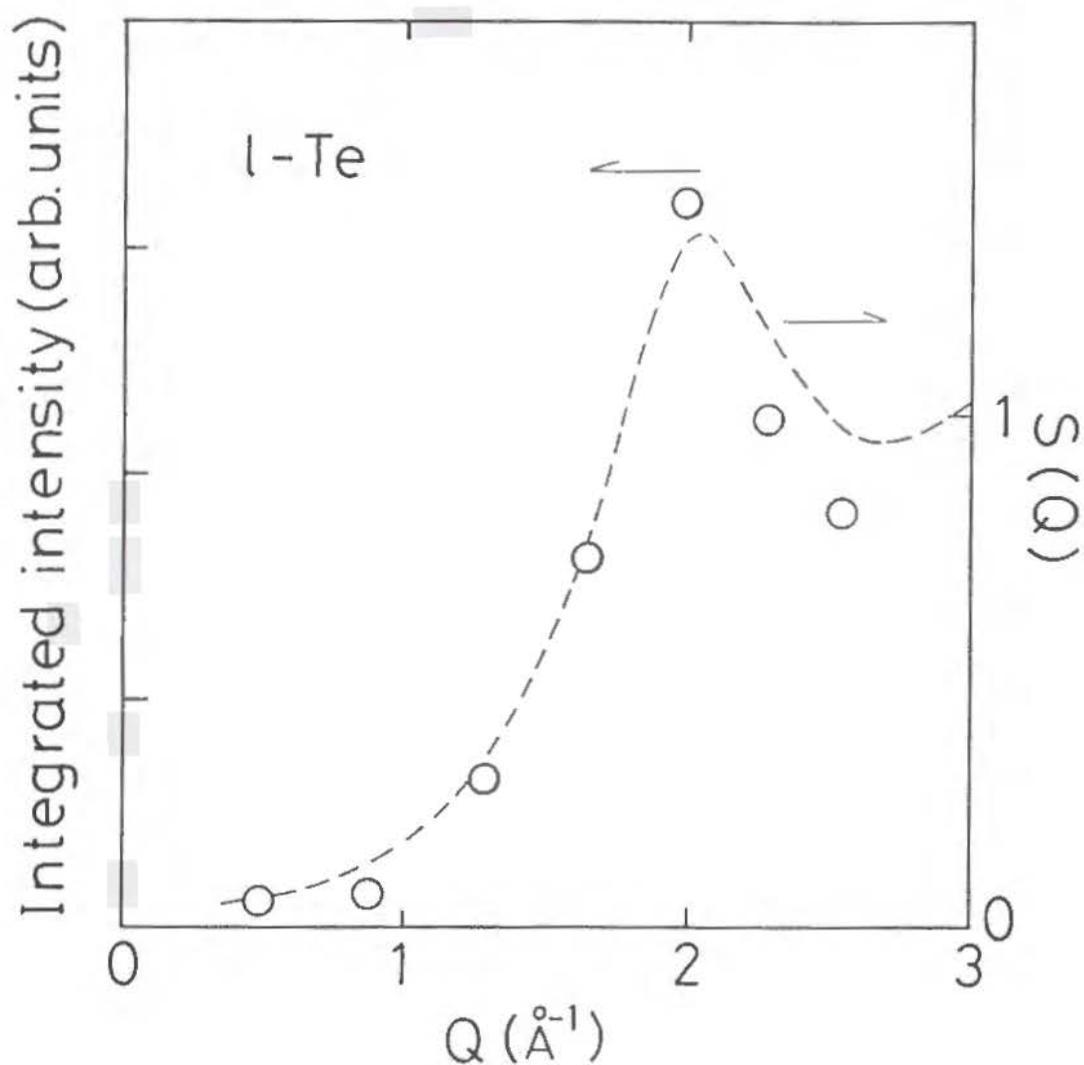


図3. 11 460°C における液体テルルの $S(Q, E)$ を $0\text{ meV} \sim 9.5\text{ meV}$ の範囲で積分した値 (O) および Misawa [3.2] により中性子回折実験から求められた 490°C での $l\text{-Te}$ の $S(Q)$ (破線)。

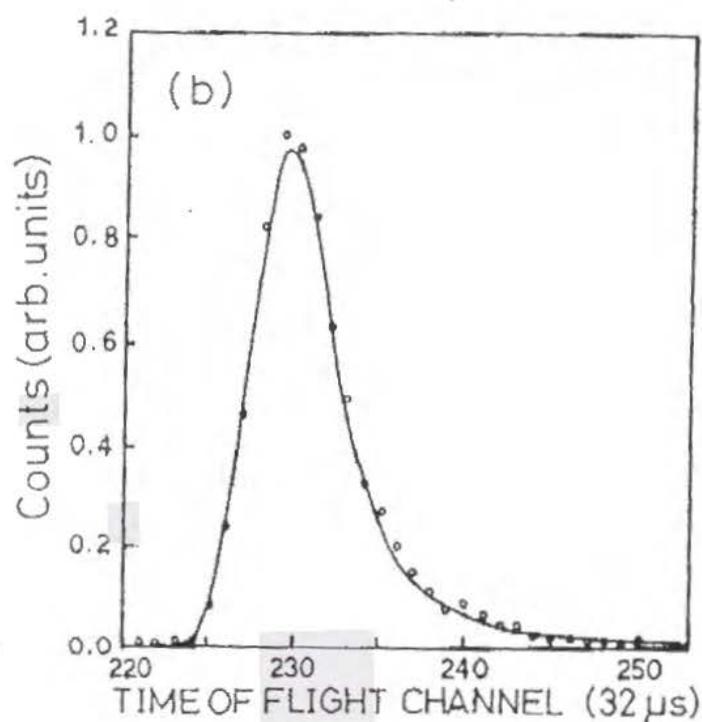
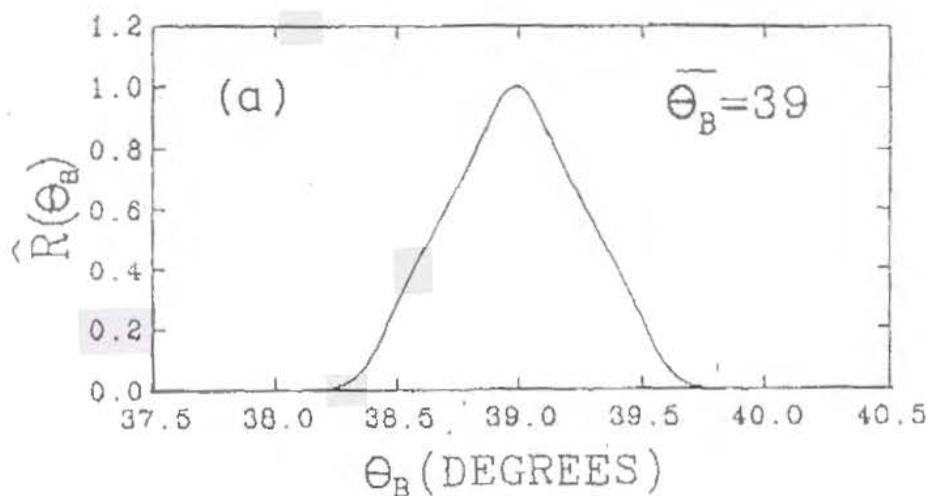


図3. 12 (a) LAM-D分光器に使用されているPG結晶アナライザーミラーの分解能関数。横軸：ブラッグ反射角、縦軸：反射強度。(b) 分解能関数を用いて計算したバナジムの弾性散乱ピークのフィッティング曲線(実線)。白丸は実験値。横軸：TOFチャンネル。1チャンネルは $32 \mu\text{sec}$ の幅を持つ。縦軸：カウント数。

データ) を図 3. 13 に示す。スペクトルには飛行時間に依存しないバックグラウンドがあるが、解析ではそれを差し引いた。図 3. 14 に、II. 4 節 (2. 60) 式に従って求めた中心散乱角 35° の effective vibrational density of states $G(E)$ を、467 °C の $l-Te$ 、400 °C の過冷却 $l-Te$ 、400 °C の torigonal テルル ($t-Te$) について示す。縦軸のスケールはすべて中性子のカウント数で規格化されている。20 meV 以上ではピークは見られなかった。中心散乱角 80° の測定では、幅の広い準弾性散乱ピークがスペクトルに重なり、非弾性散乱ピークのみを取り出すことができなかった。

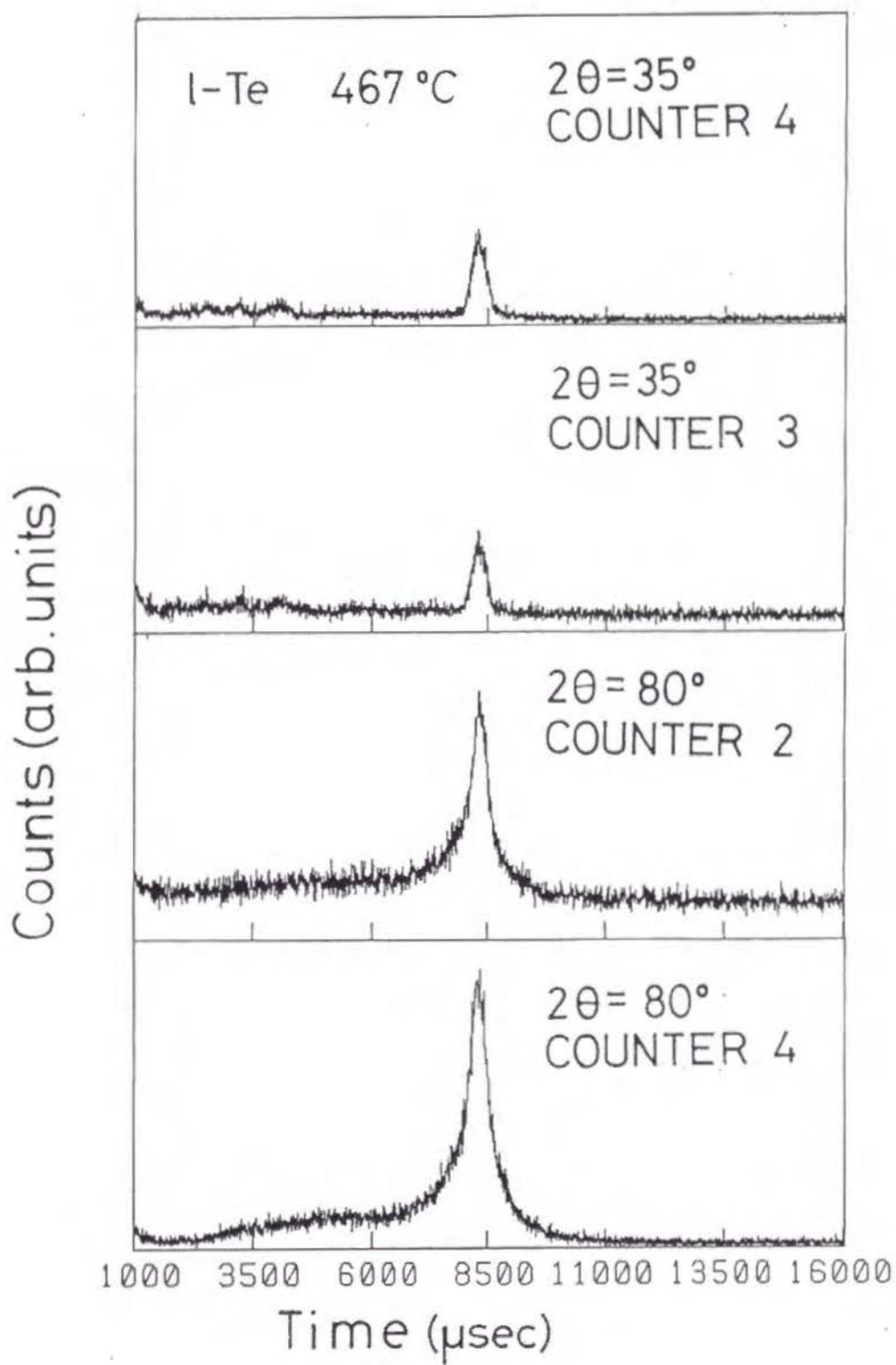


図3. 13 467°Cにおける液体テルルの中性子非弾性散乱測定から得られたTOFスペクトル。横軸：中性子の飛行時間、縦軸：カウント数。2θ：散乱角。

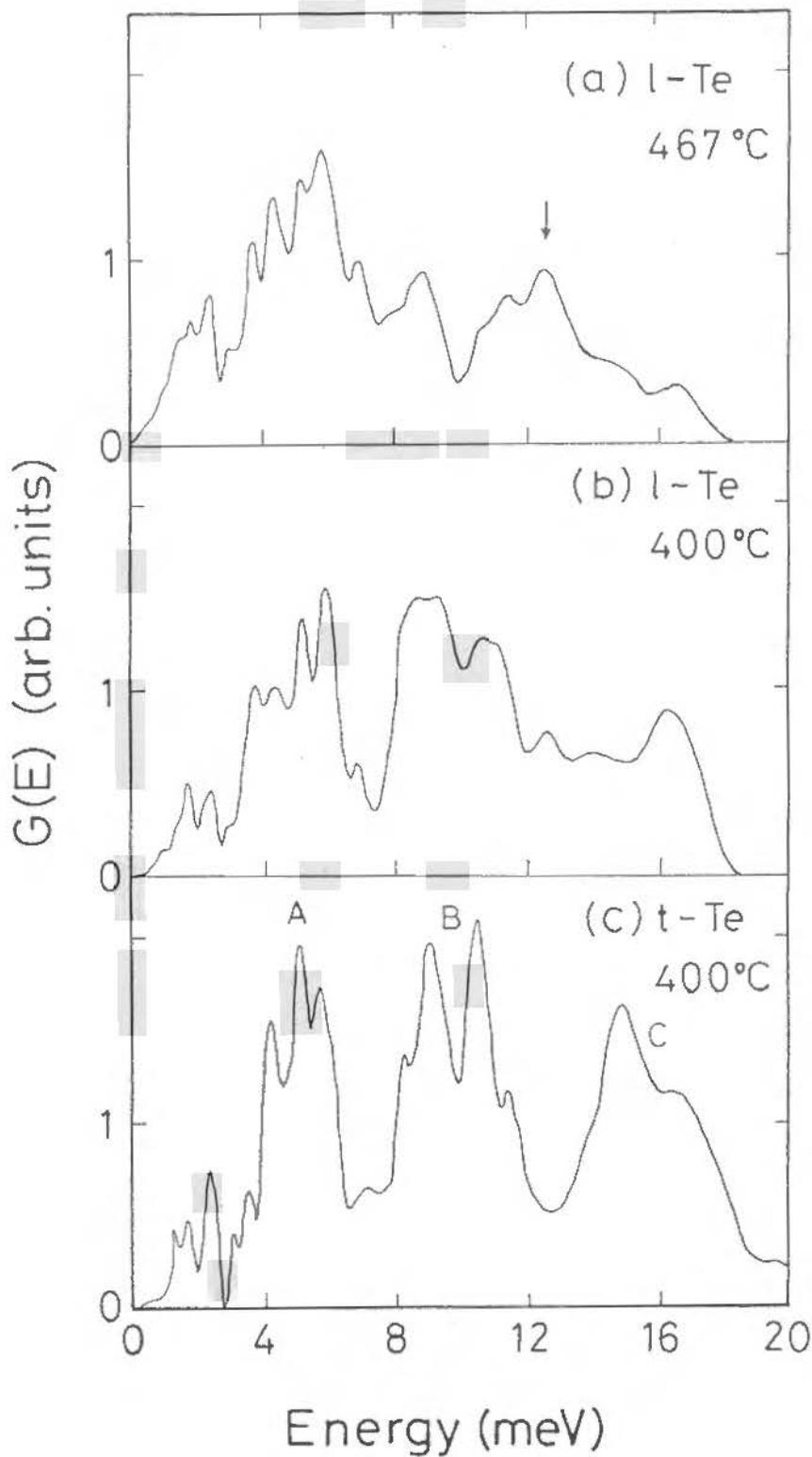


図3.14 中心散乱角 35° での有効振動状態密度 $G(E)$ 。(a) 467°C における液体テルル (l-Te)、(b) 400°C における過冷却l-Te、(c) 400°C における trigonal テルル (t-Te)。縦軸のスケールはすべてカウント数で規格化されている。図(c)中のピークA, B, Cは、それぞれ torsional modes、bond-bending modes、bond-stretching modes を表わす。図(a)中の矢印は本文IV. 3節を参照。

IV 議論

IV. 1 EXAFS測定による局所構造

EXAFS測定の結果から、原子の結合距離 r 、その平均自乗偏差 σ 、配位数 N などの構造パラメータを決定するために、II. 2節で述べた方法により動径分布関数 $r^2 \cdot \text{Im} [F(r)^{\text{APCFIT}}]$ のカーブ・フィッティングを行った。フィッティング範囲は $2.0 \text{ \AA} < r < 3.5 \text{ \AA}$ である。図4. 1は、 480°C の液体 $d\text{-Te}$ について、フィッティングの様子を示したものである。実線は実験から得られた動径分布関数を示し、点線はフィッティングで得られた曲線を示す。実験から得られた動径分布は、約 2.8 \AA に主ピークを持ち、 3.0 \AA に明瞭な肩が存在する。この肩の位置に相当する距離に原子間相関が存在することを確認するため、鎖内に1種類の結合を仮定した1-siteフィッティングと、2種類の結合を仮定した2-siteフィッティングとを行い、両者の結果を比較した。その結果、図4. 1に示すように、1-siteフィッティングでは 3.0 \AA 近傍の肩を再現できず主ピークの位置も合わないが、2-siteフィッティングでは主ピークの位置および肩のパターンが良く再現できることが分かった。

2-siteフィッティングが妥当であることを確認するため、 k 空間においてEXAFS関数の実験値 $k \chi(k)^{\text{exp}}$ とフィッティングで得たモデル関数 $k \chi(k)^{\text{model}}$ との差をプロットした(図4. 2)。1-siteフィッティングでは、両者の差にまだ振動が残っており、ある距離の原子相関がフィットし切れていないことを物語っている。2-siteフィッティングでは、残存していた振動は一応消滅するように見える。

以上のことから、2-siteフィッティングが妥当であり、融点近傍の液体 Te では鎖内に 2.8 \AA と 3.0 \AA の結合距離をもつ長短2種類の共有結合(長いボンド, 短いボンド)が存在するものと考えられる。そこで、他のEXAFSデータも2-siteフィッティングで解析した。平均粒径 20 nm の $d\text{-Te}$ について得られた構造パラメータ

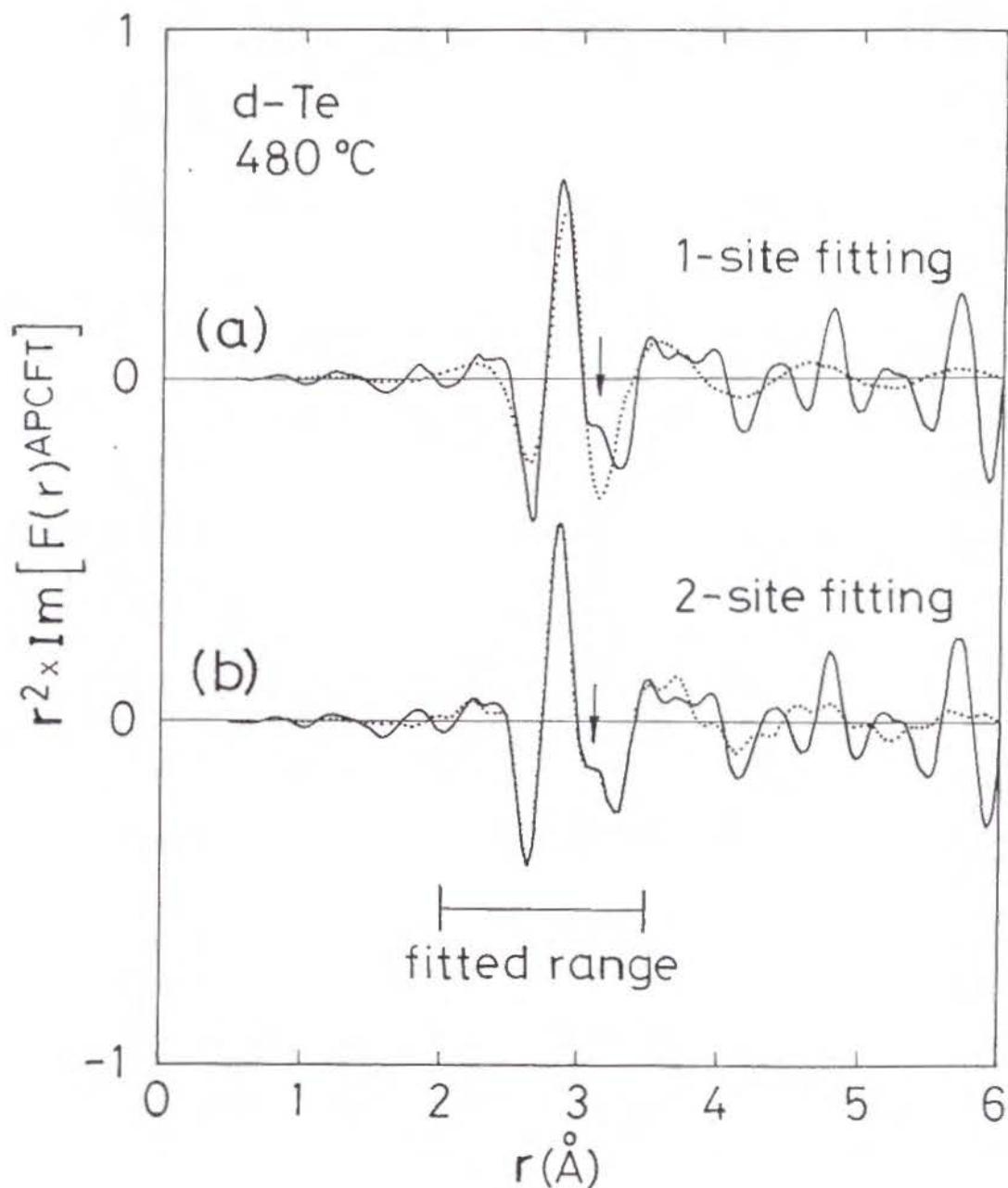


図4. 1 480°Cの液体d-Teについての動径分布関数フィッティングの様子。
 (a) 1-siteフィッティングの結果。(b) 2-siteフィッティングの結果。
 実線は実験から得られた動径分布を示し、破線はフィッティングで得られた
 曲線を表わす。フィッティング範囲は $2.0 \text{ Å}^{-1} < k < 3.5 \text{ Å}^{-1}$ 。矢印は肩の位
 置を示す。

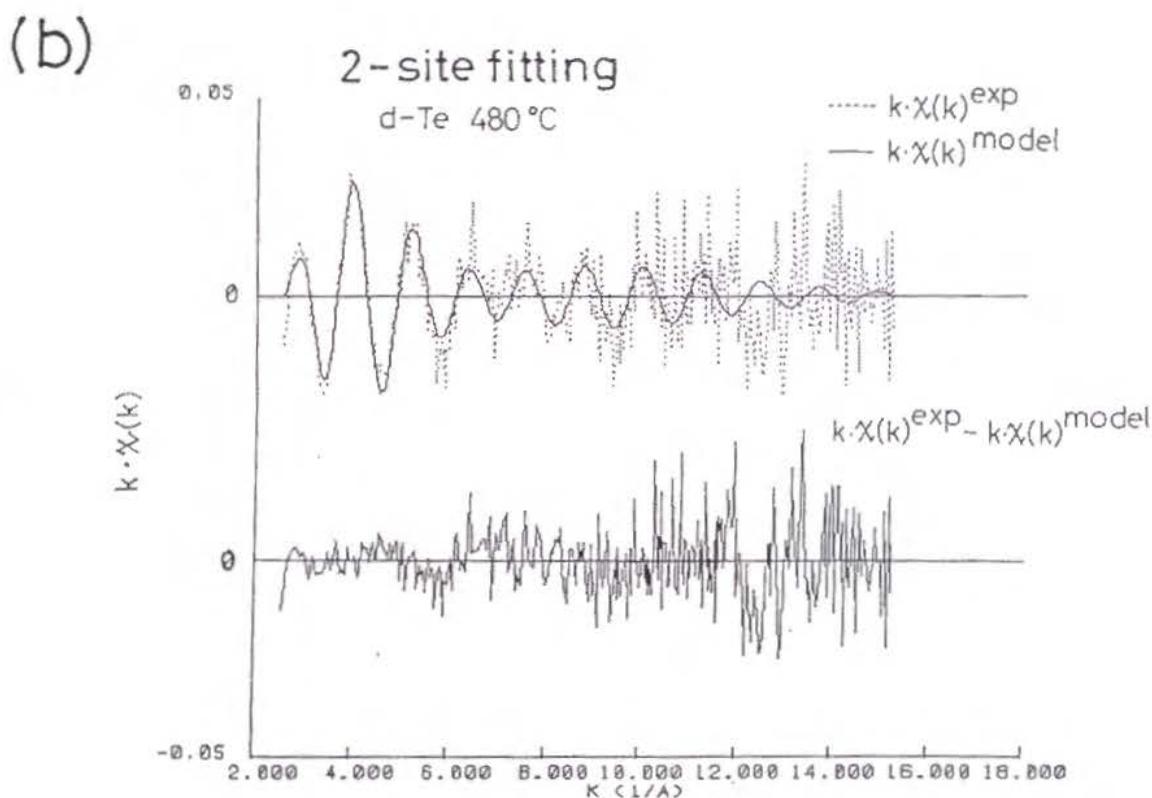
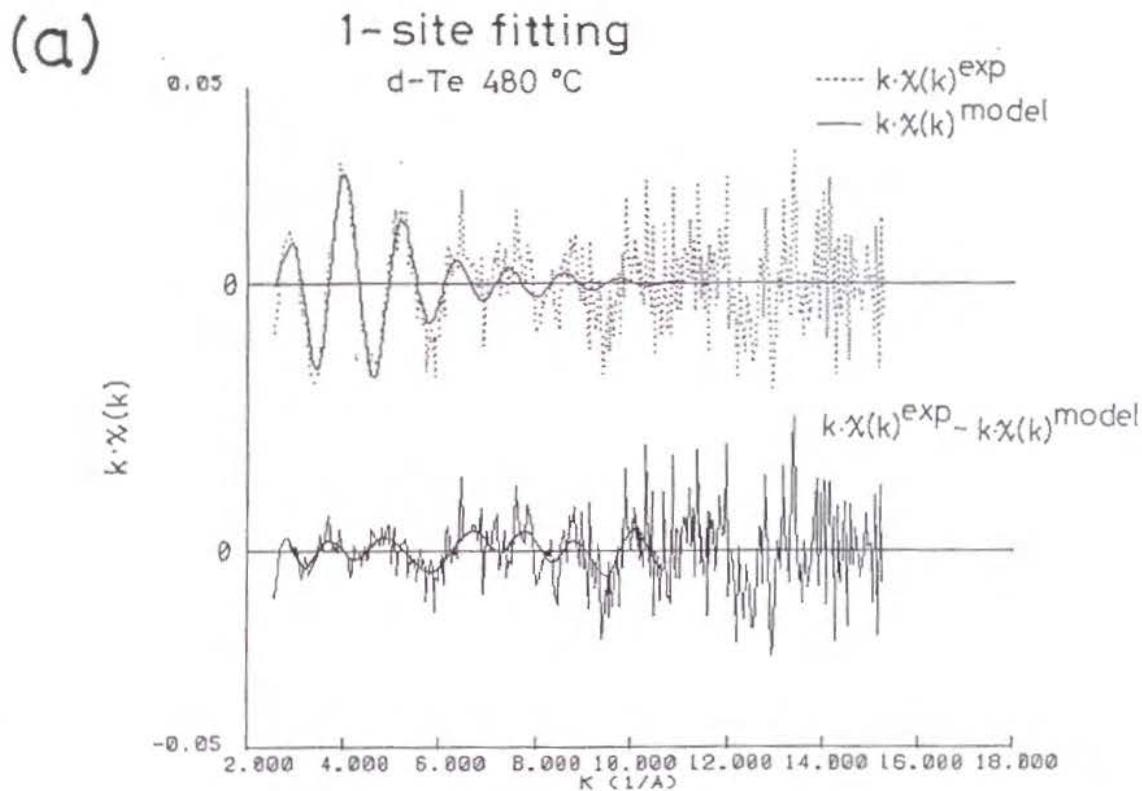


図4. 2 480 °Cの液体d-Teについて、動径分布関数フィッティングにより得られたモデル関数 $k \cdot \chi(k)^{\text{model}}$ (実線)と実験値 $k \cdot \chi(k)^{\text{exp}}$ (破線)、およびその差 $k \cdot \chi(k)^{\text{exp}} - k \cdot \chi(k)^{\text{model}}$ 。(a) 1-siteフィッティングの結果、(b) 2-siteフィッティングの結果。

を表4. 1に示す。図4. 3に、平均粒径20 nmのd-Teについて、鎖内第1近接結合長 r の温度変化を示す。過冷却液体状態では長いボンド、短いボンドとも結合長はあまり温度変化しないが、融点以上の温度では昇温とともに長くなる傾向がみられる。過冷却液体状態を経過し凝固すると、短いボンドは不連続に長くなる。結合距離の平均自乗偏差は、長いボンドの方が短いボンドよりも大きいという結果を得た。すなわち、長いボンドは短いボンドよりも弱い結合である。液体状態における σ_s の値は固体における値とほぼ等しく、1-Teの短いボンドがt-Teの共有結合と同程度に強いことを示唆している。

短いボンドと長いボンドの配位数の和は、各測定温度において約2である。このことから、1-Teは長短2種類の共有結合からなる2配位鎖状構造を有すると考えられる。図4. 4に、短いボンドと長いボンドの数の割合の温度変化を示す。まず、セレンを含まないd-Teに着目する。融点近傍では、長いボンドと短いボンドの数は同程度である。過冷却するにつれて長いボンドの数は減少し、300℃と250℃の間で消滅する。250℃における動径分布関数 $r^2 \cdot \ln [F(r)^{APCF}]$ の第1ピークは短いボンドからなる1つのガウシアンで再現され、その配位数は2であった。次に、セレンが少量添加された場合を見てみる(図4. 4)。同温度においてはセレン濃度が高い程長いボンドが少ない。また、長いボンドが消滅する温度は、セレン濃度が高いほど高くなる。

図4. 5に、粒径を変化させたときの長いボンドと短いボンドの温度変化を示す。テルル微粒子の平均粒径は1 μ m、20 nm、11 nm、および7 nmである。粒径20 nmのd-Teと粒径1 μ mのd-Teでは、ほぼ同様の温度変化を示す。このことから、粒径20 nmのd-Teの構造は、バルク1-Teとほぼ同様の温度変化をすると考えられる。粒径が11 nm、7 nmと小さくなると、長いボンドは低温まで残存する。

IV. 2 中性子回折による静的構造

最近 Misawa は、液体テルルの中性子回折実験を490℃、670℃および800℃で行い、得られた静的構造因子 $S(Q)$ が、液体テルルが短い鎖からなると仮定して再現さ

	temp. (°C)	N_{total}	p_s	r_s (Å)	σ_s (Å)	r_L (Å)	σ_L (Å)
liquid	480	2.16	0.50	2.82	0.094	3.01	0.125
	430	2.01	0.51	2.77	0.082	2.94	0.104
	370	2.22	0.73	2.78	0.085	2.95	0.098
	310	1.92	0.95	2.79	0.097	2.96	0.096
	250	1.98	1.00	2.79	0.095	-	-
solid	180	2.06	1.00	2.84	0.094	-	-
	R.T.	2.04	1.00	2.82	0.074	-	-

表4.1 EXAFSデータの解析から求めた、平均粒径20 nmのテルル微粒子の構造パラメーター。 N_{total} ：短いボンドおよび長いボンドの配位数の和。 p_s ：短いボンドの割合。 r_s 、 r_L ：短いボンドおよび長いボンドの結合長。 σ_s 、 σ_L ： r_s 、 r_L の平均自乗変位。

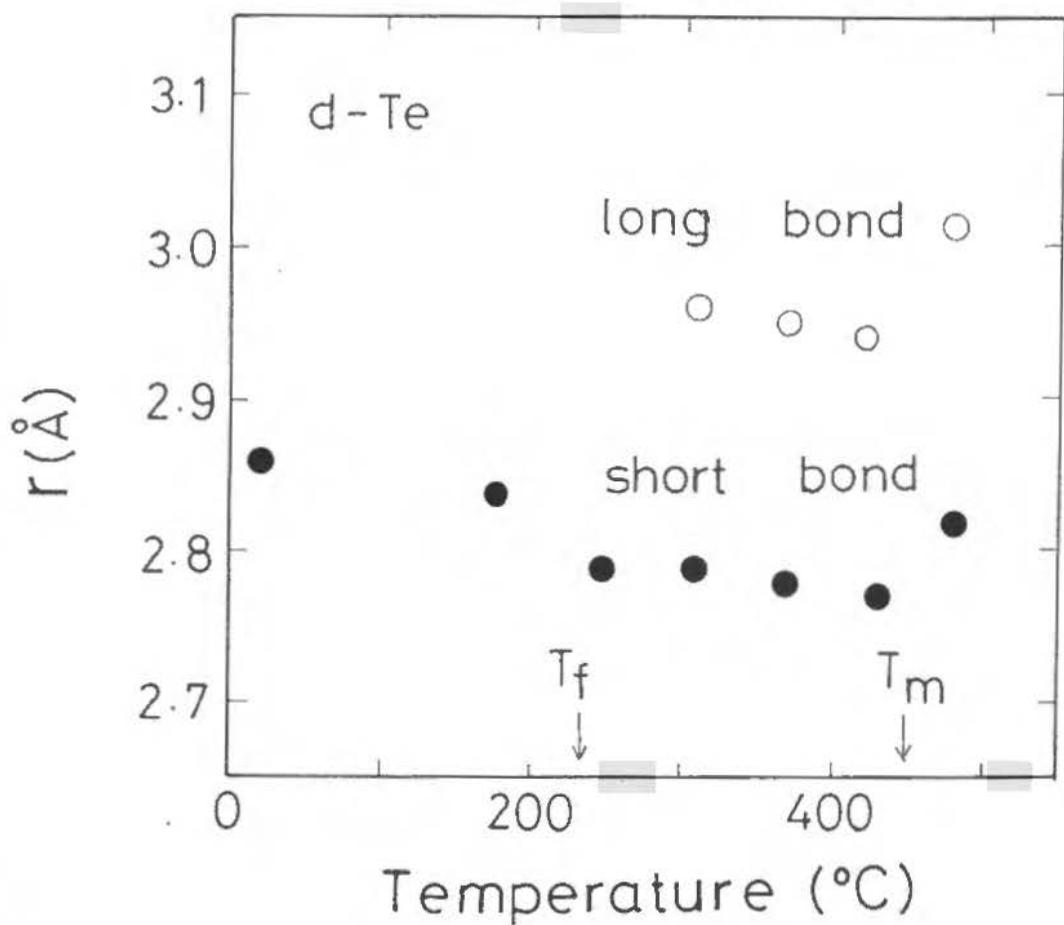


図4. 3 平均粒径20 nmのテルル微粒子における、鎖内第1近接共有結合長の温度変化。●：短いボンド、○：長いボンド。T_mは融点、T_fは凝固点。

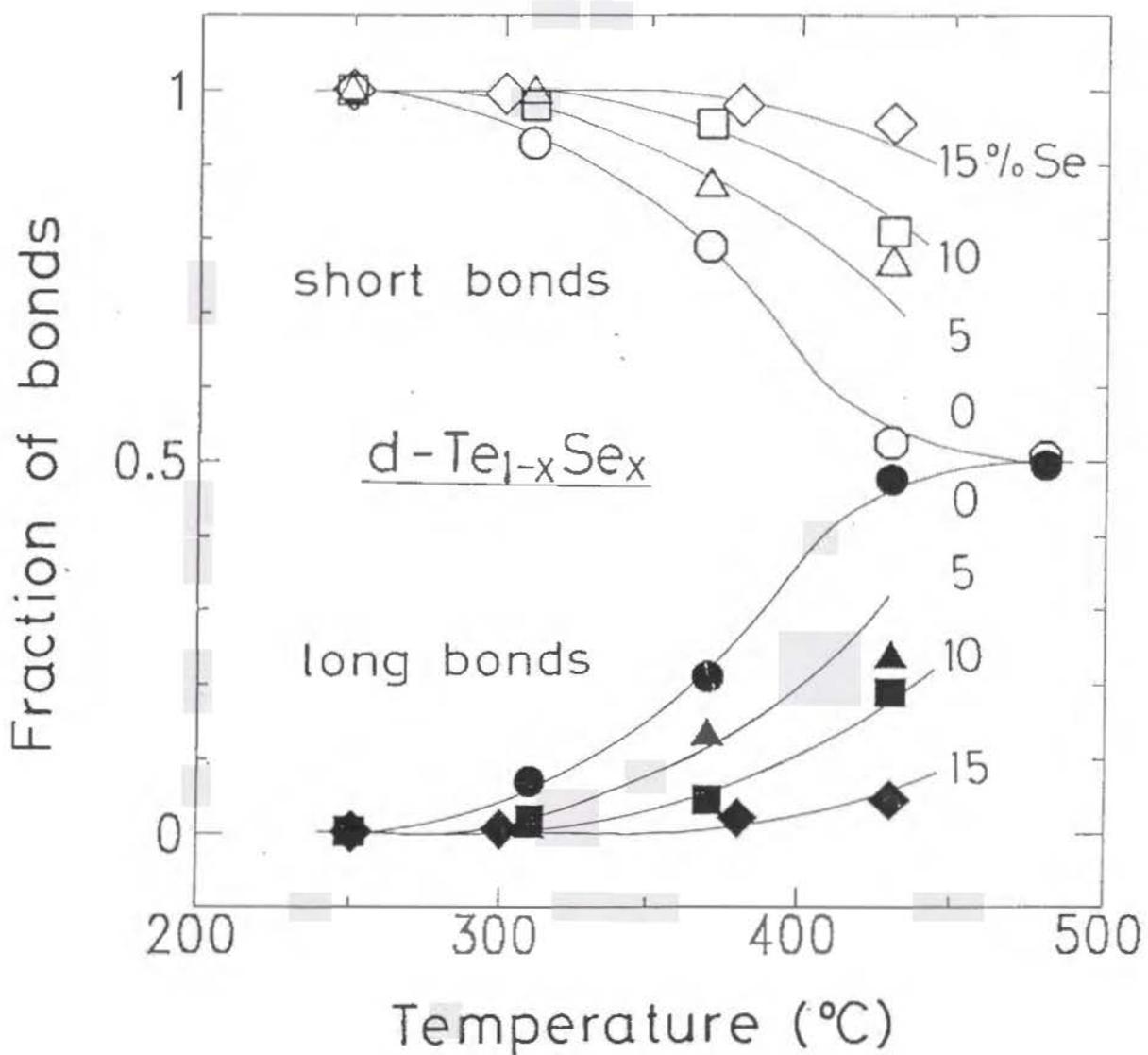


図4.4 平均粒径20 nmの $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) 微粒子における、短いボンドと長いボンドの数の割合の温度変化。○●: Te 、 $\Delta\blacktriangle$: $\text{Te}_{95}\text{Se}_5$ 、 $\square\blacksquare$: $\text{Te}_{90}\text{Se}_{10}$ 、 $\diamond\blacklozenge$: $\text{Te}_{85}\text{Se}_{15}$ 。○ Δ \square \diamond : 短いボンド、● \blacktriangle \blacksquare \blacklozenge : 長いボンド。実線は、温度変化を見やすくするために引いた。図中の数字はセレンの組成比を表す。

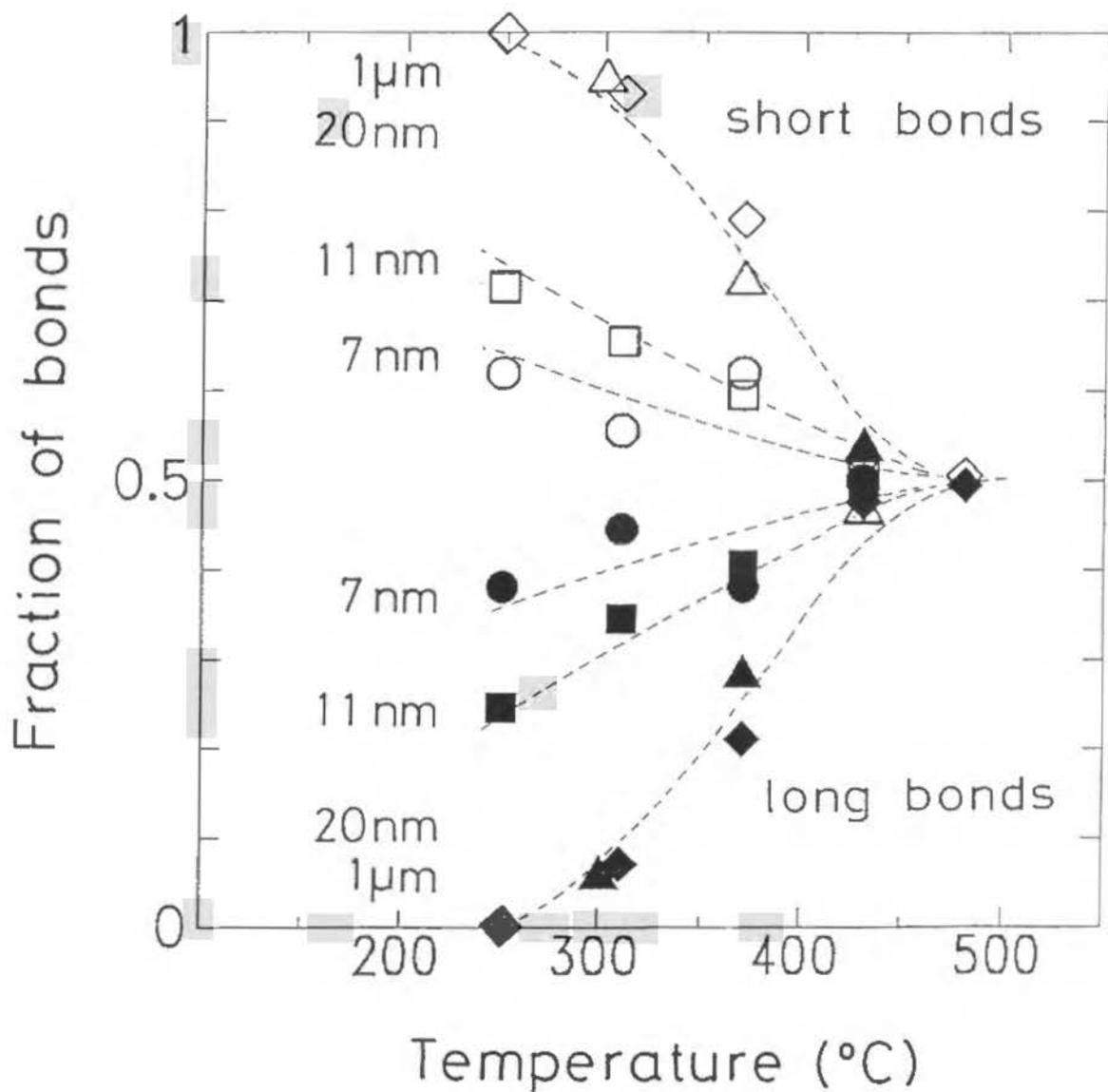


図4. 5 種々の粒径のテルル微粒子中における短いボンドと長いボンドの数の割合の温度変化。○●：粒径7 nm、□■：粒径11 nm、◇◆：粒径20 nm、△▲：粒径1 μm。○△□◇：短いボンド、●▲■◆：長いボンド。破線は、温度変化を見やすくするために引いた。

れることを示した [4.1]。1種類の鎖内共有結合を仮定して解析を行った結果、テルル鎖の長さは大変短く、融点近傍で鎖は平均約14個の原子からなるという結果を得た。我々は、この短鎖モデルに基づいてd-TeのS(Q)を解析し、液体テルルの構造の詳しい情報を得ることを試みた。解析方法には、Misawaにより分子性液体のS(Q)の解析用に開発された方法 [4.2] を応用した。この解析では、構造単位として分子を仮定し、分子同士の相関を導入する。Moss & Price は、一定方向を向いたセレン2原子分子をランダム・パッキングすることによりアモルファス・セレン(a-Se)のS(Q)を非常に良く再現し得ることを示した [4.3]。そこで我々は、まずテルル2原子分子を構造単位として採択した。以下、430°Cでのデータを例に取り、解析の様子を詳しく見て行く。

モデルの構造因子S(Q)^{calc}を分子内原子相関の寄与を表わす形状因子F₁(Q)と分子間原子相関の寄与を表わす形状因子F₂(Q)とに分けて考える。すなわち、

$$S(Q)^{calc} = F_1(Q) + F_2(Q) \quad (4.1)$$

$$F_1(Q) = \sum_{i,j} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{ij}} \rangle \quad (4.2)$$

$$F_2(Q) = \sum_{a,b} \sum_{\substack{i \in a \\ j \in b}} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{ij}} \rangle \quad (4.3)$$

ここで、 r_{ij} は原子iとj間の距離、 $\langle \rangle$ は原子配置、分子の方位についての平均を表わす。F₁(Q)では1つの分子内の原子i, jについて和を取り、F₂(Q)では異なる分子a, bに属する原子i, jについて和をとる。

第1段階として、分子内の原子配置を求める。試料が均一であるとする、F₁(Q)は、原子間距離の熱振動などによるゆらぎを考慮して次のように表わされる。

$$F_1(Q) = \sum_{i=S,L} \frac{\sin(Qr_i)}{Qr_i} \exp\left(-\frac{Q^2\Delta r_i^2}{2}\right) \cdot P_i \quad (4.4)$$

ここで、 r_i は結合長、 Δr_i は原子間距離の平均2乗変位を表わす。我々のEXAFSの

結果から、液体テルルでは鎖内に長いボンと短いボンとの2種類の共有結合が存在することが明らかにされた。そこで、結合に長いボン(添え字 $i = L$)と短いボン(添え字 $i = S$)を取り入れた。 P_i は結合の数の割合であり、 $P_S + P_L = 1$ である。この $F_1(Q)$ を用いて、実験から得られた $S(Q)$ の最小自乗フィッティングを行った。 Q の大きい領域では距離の短い原子相関が主に反映されていると考えられるので、 $5 \text{ \AA}^{-1} < Q < 20 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフィッティングした。フィッティングパラメーターは r_S 、 r_L 、 Δr_S 、 Δr_L 、 P_S の5つである。 r_S 、 r_L の初期値は、EXAFS測定の結果から、それぞれ2.8、3.0 \AA とした。

図4.6に、フィッティングの結果を示す。図の実線が実験から求めた $S(Q)$ 、点線が $F_1(Q)$ である。 $Q > 5 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で両者は良く一致している。得られたパラメーターを表4.2に示す。 $Q < 5 \text{ \AA}^{-1}$ では、 $S(Q)$ と $F_1(Q)$ の一致は良くない。

第2段階として分子間の相関を取り入れる。 $F_2(Q)$ を与える(4.3)式の中で、原子間距離 r_{ij} を分子の中心間距離 R_c と分子内の座標 r_i 、 r_j とに分けよう。

$$r_{ij} = R_c + r_i - r_j \quad (4.5)$$

i 、 j は異なる分子に属する原子であり、 r_i 、 r_j は分子の中心から原子までの距離である。すると、 $F_2(Q)$ は次のように2つの因子の積で表わされる。

$$F_2(Q) = \sum_{i,j} \langle e^{-iQ \cdot R_c} e^{-iQ \cdot (r_i - r_j)} \rangle \quad (4.6)$$

まず、第1近似として、分子間には配向に関する相関が全くなく分子はランダムパッキングしているとする。すると、

$$\begin{aligned} F_2(Q) &= \sum_i \langle e^{-iQ \cdot R_c} \rangle \langle | e^{-iQ \cdot r_i} |^2 \rangle \\ &= F_U(Q) \cdot (S_U(Q) - 1) \end{aligned} \quad (4.7)$$

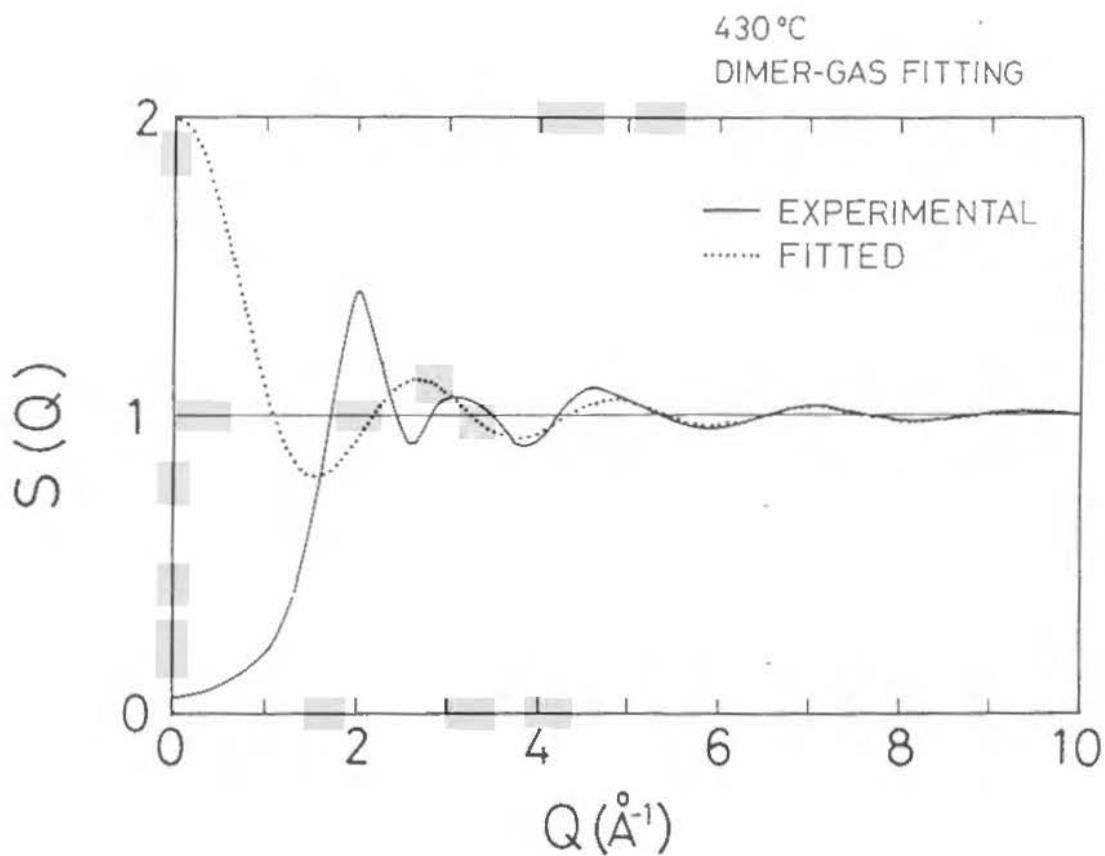


図4. 6 430 °Cにおけるテルル微粒子の静的構造因子 $S(Q)$ を、テルル2原子分子の形状因子によりフィッティングした結果。実線：実験値。点線：計算結果。

r_s (Å)	r_L (Å)	Δr_s (Å)	Δr_L (Å)	p_s	p_L	σ_s (Å)	σ_L (Å)
2.775	2.967	0.109	0.212	0.338	0.662	4.05	4.16

表4.2 430°Cにおけるテルル・ドロップレットの静的構造因子S(Q)を、テルル2原子分子の形状因子によりフィッティングした結果、およびテルル2原子分子をランダム・パッキングした形状因子によりフィッティングした結果得られた、構造パラメーター。 r_s 、 r_L :短いボンドおよび長いボンドの結合長。 Δr_s 、 Δr_L : r_s 、 r_L の平均自乗変位。 p_s 、 p_L :短いボンドおよび長いボンドの数の割合。 σ_s 、 σ_L :短いボンドおよび長いボンドに対応する剛体球ポテンシャル半径。

r_s (Å)	r_L (Å)	Δr_s (Å)	Δr_L (Å)	p_s	θ_b (deg)	θ_d (deg)	$\Delta \theta_b$ (deg)	$\Delta \theta_d$ (deg)	n_{intra} (dimers)
2.801	3.090	0.109	0.200	0.433	104.8	189.3	1.1	19.3	2.0

σ_s (Å)	σ_L (Å)	Δh_s (Å)
4.04	4.14	0.109

表4.3 430°Cにおけるテルル・ドロップレットの静的構造因子S(Q)を、1次元孤立鎖の形状因子によりフィッティングした結果得られた、構造パラメーター。 r_s 、 r_L :短いボンドおよび長いボンドの結合長。 Δr_s 、 Δr_L : r_s 、 r_L の平均自乗変位。 p_s :短いボンドの数の割合。 θ_b 、 θ_d :結合角および二面角。 $\Delta \theta_b$ 、 $\Delta \theta_d$: θ_b 、 θ_d の平均自乗変位。 n_{intra} :鎖中において中心分子からみて同じ配向相関を持つ分子の数。 σ_s 、 σ_L :短いボンドおよび長いボンドに対応する剛体球ポテンシャル半径。 Δh_s :artificial damping factor。

と書ける。ここで、 $F_U(Q)$ は interdimer form factor と呼ばれ、次のように表わされる。

$$F_U(Q) = \left[\sum_{i=S,L} p_i \frac{\sin(Q r_i/2)}{Q r_i/2} \right]^2 \quad (4.8)$$

$S_U(Q)$ は分子の中心間の相関を表わす構造因子である。本研究では、 $S_U(Q)$ を剛体球 (hard sphere) ポテンシャルを用いて計算される構造因子 $S_{hs}(Q)$ で近似できるものと仮定した。すなわち、

$$S_U(Q) - 1 = [S_{hs}(Q) - 1] \exp\left(-\frac{Q^2 \Delta_{hs}^2}{2}\right) \quad (4.9)$$

Δ_{hs} は、分子内の原子相関が優勢である Q の大きい領域において $S_U(Q)$ の振幅を抑えるために導入した。長いボンドと短いボンドの2種類の共有結合の存在を反映させるため、剛体球ポテンシャル半径として σ_S と σ_L を導入した。全結合に対する短いボンドの数の割合 p_S を用い、長いボンドと短いボンドがランダムに分布しているとする、 $S_{hs}(Q)$ は、

$$S_{hs}(Q) = p_S^2 S_{SS}(Q) + 2 p_S (1 - p_S) S_{SL}(Q) + (1 - p_S)^2 S_{LL}(Q) \quad (4.10)$$

と書ける。ここで、 $S_{ij}(Q)$ ($i, j = S, L$) は半径 σ_i の剛体球と半径 σ_j の剛体球との相関の構造因子である。 $S_{ij}(Q)$ は、Percus-Yevick 近似を用いて σ_S と σ_L と p_S から計算した [Appendix]。以上より $F_2(Q)$ を求め、実験から得られた $S(Q)$ に $F_1(Q) + F_2(Q)$ を最小自乗フィットさせた。フィッティング範囲は $0 \text{ \AA}^{-1} < Q < 20 \text{ \AA}^{-1}$ 、フィッティングパラメーターは σ_S 、 σ_L の2つである。 r_S 、 r_L 、 Δr_S 、 Δr_L 、 p_S は、表 4. 2 の値に固定した。

図 4. 7 に、 Q 空間におけるフィッティングの結果を示す。得られたパラメーターを表 4. 2 に示す。分子内の相関だけを取り入れた場合に比べ、 Q の小さい領域 ($Q < 1.5$

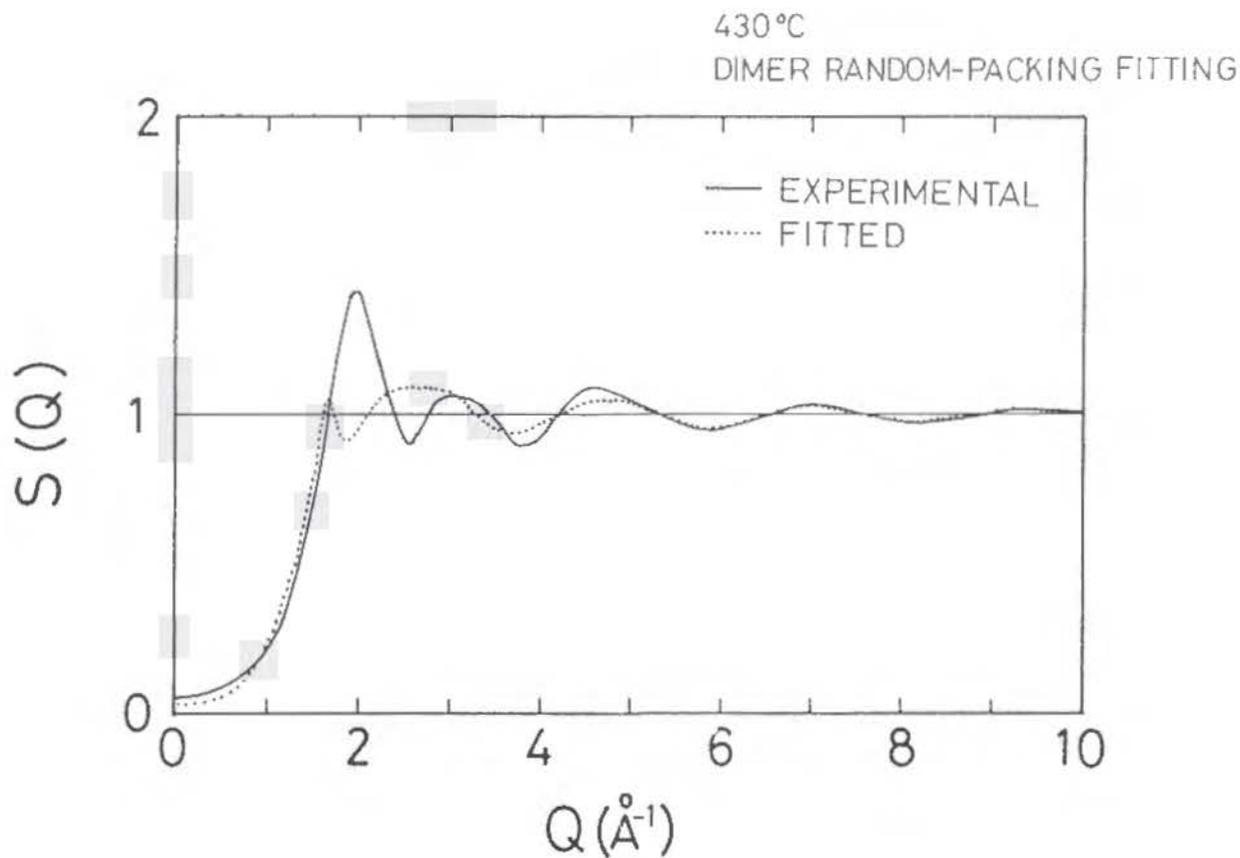


図4.7 430°Cにおけるテルル微粒子の静的構造因子 $S(Q)$ を、テルル2原子分子をランダム・パッキングした形状因子によりフィッティングした結果。実線：実験値。点線：計算結果。

Δ^{-1}) でフィッティングが改善されている。すなわち、剛体球ランダムパッキングの効果は主に遠距離の原子相関をよく再現することがわかる。しかし、 $1.5 \text{ \AA}^{-1} < Q < 5 \text{ \AA}^{-1}$ では $S(Q)$ の構造を再現できていない。

そこで、分子が1次元鎖を形成すると仮定した解析を行った。具体的には、2配位共有結合で結ばれた鎖の形状因子 $\Delta S(Q)_{\text{intra}}$ を補正項として導入する。

$$S(Q)^{\text{cal}} = F_1(Q) + F_2(Q) + \Delta S(Q)_{\text{intra}} \quad (4.11)$$

$$\Delta S(Q)_{\text{intra}} = n_{\text{intra}} \left[\sum_{j=1}^4 \frac{\sin(Q r_j)}{Q r_j} \exp\left(-\frac{Q^2 \Delta r_j^2}{2}\right) - F_U(Q) \frac{\sin(Q R_U)}{Q R_U} \exp\left(-\frac{Q^2 \Delta R_U^2}{2}\right) \right] \quad (4.12)$$

ここで、 n_{intra} は鎖中において中心分子からみて同じ配向相関を持つ分子の数、 r_j と Δr_j は互いに異なる分子内の原子同士の距離とその平均自乗変位、 R_U は分子に配向相関が無いとしたときの剛体球液体での剛体球中心間距離とその平均自乗変位である。(4.12) 式の第1項は、2配位結合鎖を形成する n_{intra} 個の分子による形状因子を表わす。今、 n_{intra} 個の分子が配向相関を持つとしたので、配向相関の無い分子による形状因子 $F_2(Q)$ から n_{intra} 個の分子による寄与を差し引く必要があり、第2項はこの操作を意味する。 r_j と Δr_j ($j = 1 \sim 4$) は、図4.8に示す様に、結合角 θ_b とその平均自乗変位 $\Delta \theta_b$ および二面角 θ_d とその平均自乗変位 $\Delta \theta_d$ とで決定される。この式では、次の仮定を置いた。(1) 最近接分子間にも配向相関を持つ。(2) 最近接よりも遠い分子同士には配向相関はなく、構造因子は剛体球ポテンシャルで表わされる。

以上の式より(4.11)式の $S(Q)^{\text{cal}}$ を求め、実験から得られた $S(Q)$ の最小自乗フィッティングを行った。フィッティング範囲は $0 \text{ \AA}^{-1} < Q < 20 \text{ \AA}^{-1}$ 、フィッティングパラメーターの初期値は、表4.2の値および $\Delta \theta_b = 90^\circ$ 、 $\Delta \theta_d = 90^\circ$ 、 $n_{\text{intra}} = 2$ にした。図4.9に、 Q 空間におけるフィッティングの結果を示す。得られたパラ

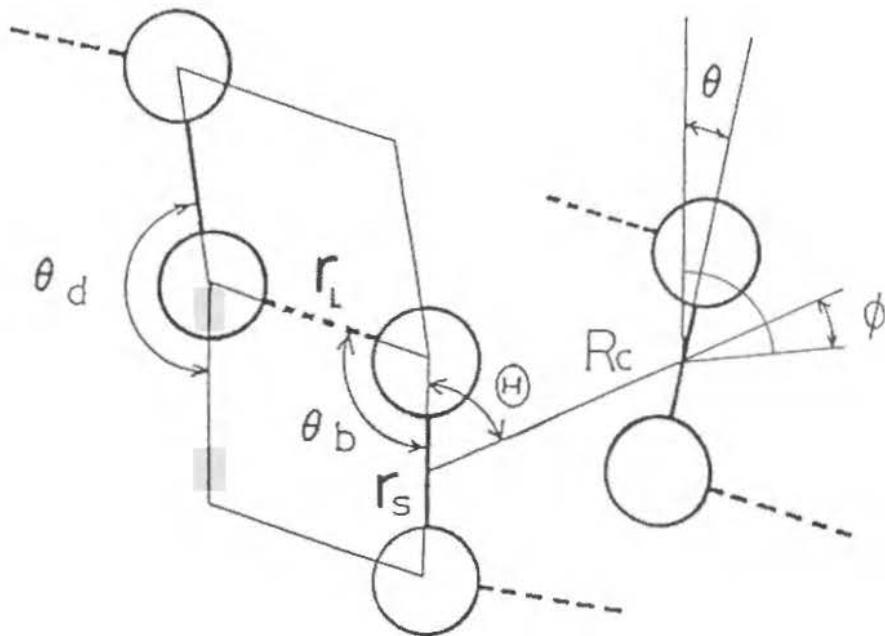


図4. 8 テルル2原子分子の配向相関を表わすパラメーター。 r_s と r_L は長いボンドおよび短いボンドの長さ、 θ_b と θ_d は結合角と二面角を表わす。 R_c は中心分子と鎖間第1近接分子の中心間距離、 θ は R_c の方向を表わす極角、 θ は分子の配向を表わす傾斜角、 ϕ は傾斜の方位角を表わす。

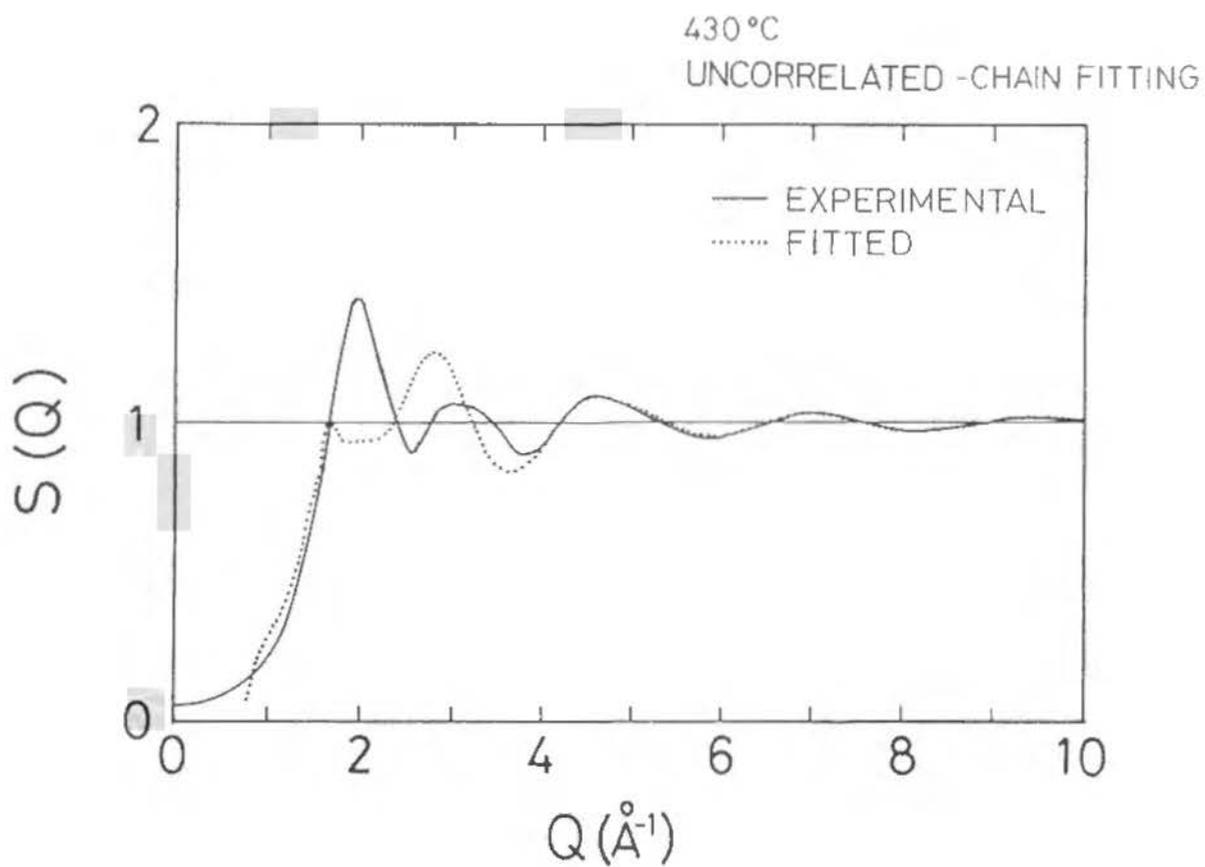


図4.9 430 °Cにおけるテルル微粒子の静的構造因子 $S(Q)$ を、1次元鎖の形状因子によりフィッティングした結果。実線：実験値。点線：計算結果。

メーターを表4. 3に示す。S (Q) の第3ピークが良く再現されており、フィッティングは改善された。計算により得られたS (Q) ^{cal}は液体セレンのS (Q) に類似のパターンを示す。しかし、S (Q) の第1ピークは全く再現できていない。

そこでさらに、互いに異なる鎖に属する分子同士の配向相関を表わす形状因子 ΔS_{inter} を取り入れた。

$$S(Q)^{cal} = F_1(Q) + F_2(Q) + \Delta S(Q)_{intra} + \Delta S(Q)_{inter} \quad (4.13)$$

$$\Delta S(Q)_{inter} = n_{inter} \left[\sum_{j=1}^4 \frac{\sin(QR_j)}{QR_j} \exp\left(-\frac{Q^2 \Delta R_j^2}{2}\right) - F_U(Q) \frac{\sin(QR_U)}{QR_U} \exp\left(-\frac{Q^2 \Delta R_U^2}{2}\right) \right] \quad (4.14)$$

ここで、互いに異なる鎖に属する分子について、 n_{inter} は中心分子からみて同等な配向相関を持つ分子の数、 R_j と ΔR_j は互いに異なる分子に属する原子間の距離とその平均自乗変位、 R_U は配向相関が無いとしたときの剛体球液体での剛体球中心間距離とその平均自乗変位である。 R_j は、図4. 8に示す様に、分子の中心間距離 R_C とその方向を表わす極角 θ 、隣接分子の配向を表わす傾斜角 θ と傾斜の方位角 ϕ とで決定される、合計4つの距離を表わす。 ΔR_j は R_j の大きさに比例するとし、その比例係数 δ をパラメーターに取ることとで、パラメーターの数の増加を抑えた。以上より(4. 13)式の $S(Q)^{cal}$ を求め、実験から得られたS (Q) の最小自乗フィッティングを行った。フィッティング範囲は $0 A^{-1} < Q < 20 A^{-1}$ 、フィッティングパラメーターの初期値は、表4. 3の値および $R_C = 4.2 A$ ($g(r)$ の第2ピーク位置)、 $\theta = 90^\circ$ 、 $\theta_b = 45^\circ$ 、 $\phi = 45^\circ$ にし、最終的には全てのパラメーターを動かした。

図4. 10 (a) に、430°CのS (Q) について、フィッティングの結果を示す。実験で得られたS (Q) は良く再現できている。鎖内の原子相関の構造因子 $S(Q)_{intra}$ 、鎖間の原子相関の構造因子 $S(Q)_{inter}$ 、配向相関の無いテルル2原子分子の構造因子 S

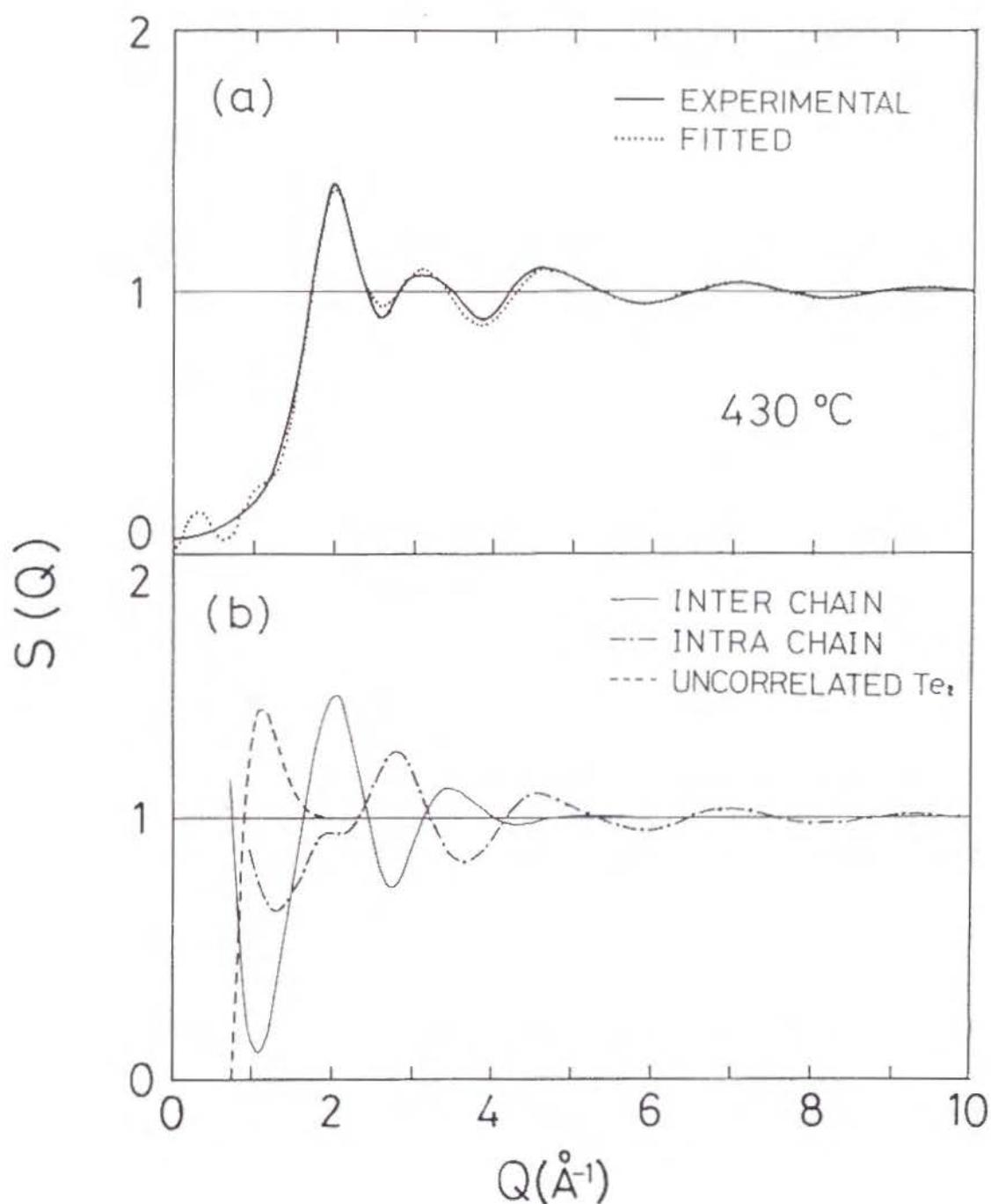


図4.10 (a) 430°C におけるテルル微粒子の静的構造因子 $S(Q)$ を、1次元鎖の鎖間相関を考慮してフィッティングした結果。実線：実験値。点線：計算結果。(b) フィッティングの結果得られた、鎖内の原子相関の $S(Q)$ (実線)、鎖間の原子相関の $S(Q)$ (1点鎖線)、および配向相関の無い2原子分子の $S(Q)$ (破線)。

$S(Q)_{hs}$ は、次の形で書ける。

$$S(Q)_{intra} = F_1(Q) + n_{intra} \sum_{j=1}^4 \frac{\sin(Qr_j)}{Qr_j} \exp\left(-\frac{Q^2 \Delta r_j^2}{2}\right) \quad (4.15)$$

$$S(Q)_{inter} = n_{inter} \sum_i \frac{\sin(QR_j)}{QR_j} \exp\left(-\frac{Q^2 \Delta R_j^2}{2}\right) \quad (4.16)$$

$$S_{hs}(Q) = F_2(Q) - (n_{intra} + n_{inter}) F_U(Q) \frac{\sin(QR_U)}{QR_U} \exp\left(-\frac{Q^2 \Delta R_U^2}{2}\right) \quad (4.17)$$

これらを図4. 10 (b) に示す。 $S(Q)$ の第1ピークと第1極小は殆ど鎖間の原子相関によるものであることが分かる。第2ピークよりも高Q側は殆ど鎖内の原子相関の寄与である。図4. 11に、動径分布関数を示す。実験から得られた $g(r)$ とフィッティングにより得られた $g(r)^{cal}$ は良く一致している。同図中に、 $S(Q)_{intra}$ 、 $S(Q)_{inter}$ 、 $S_{hs}(Q)$ をフーリエ変換して得られた、鎖内の動径分布関数 $g(r)_{intra}$ 、鎖間の動径分布関数 $g(r)_{inter}$ 、配向相関の無いテルル2原子分子の動径分布関数 $g(r)_{hs}$ を示す。 $g(r)$ の第2ピークはほぼ鎖間の原子相関 $g(r)_{inter}$ の第1ピークからなり、その裾が $g(r)$ の第1ピークに侵入しているのが見える。これが、 $g(r)$ の第1ピークの面積から求めた配位数が見かけ上2以上になる原因と思われる。

同様の解析を350℃、280℃におけるデータについて行った。図4. 12に、350℃の $S(Q)$ についてのフィッティングの結果を、図4. 13に、その動径分布関数を示す。図4. 14に、280℃の $S(Q)$ についてのフィッティングの結果を、図4. 15にその動径分布関数を示す。実験で得られた $S(Q)$ 、 $g(r)$ は良く再現できている。得られたパラメーターを430℃、350℃、280℃について表4. 4に示す。

鎖内第1近接原子配位数は $1 + n_{intra}/2$ で与えられ、その値は各測定温度で約2で、EXAFS測定の結果と矛盾しない。 r_s 、 r_L 、 p_s の値も、EXAFS測定の結果と誤差の

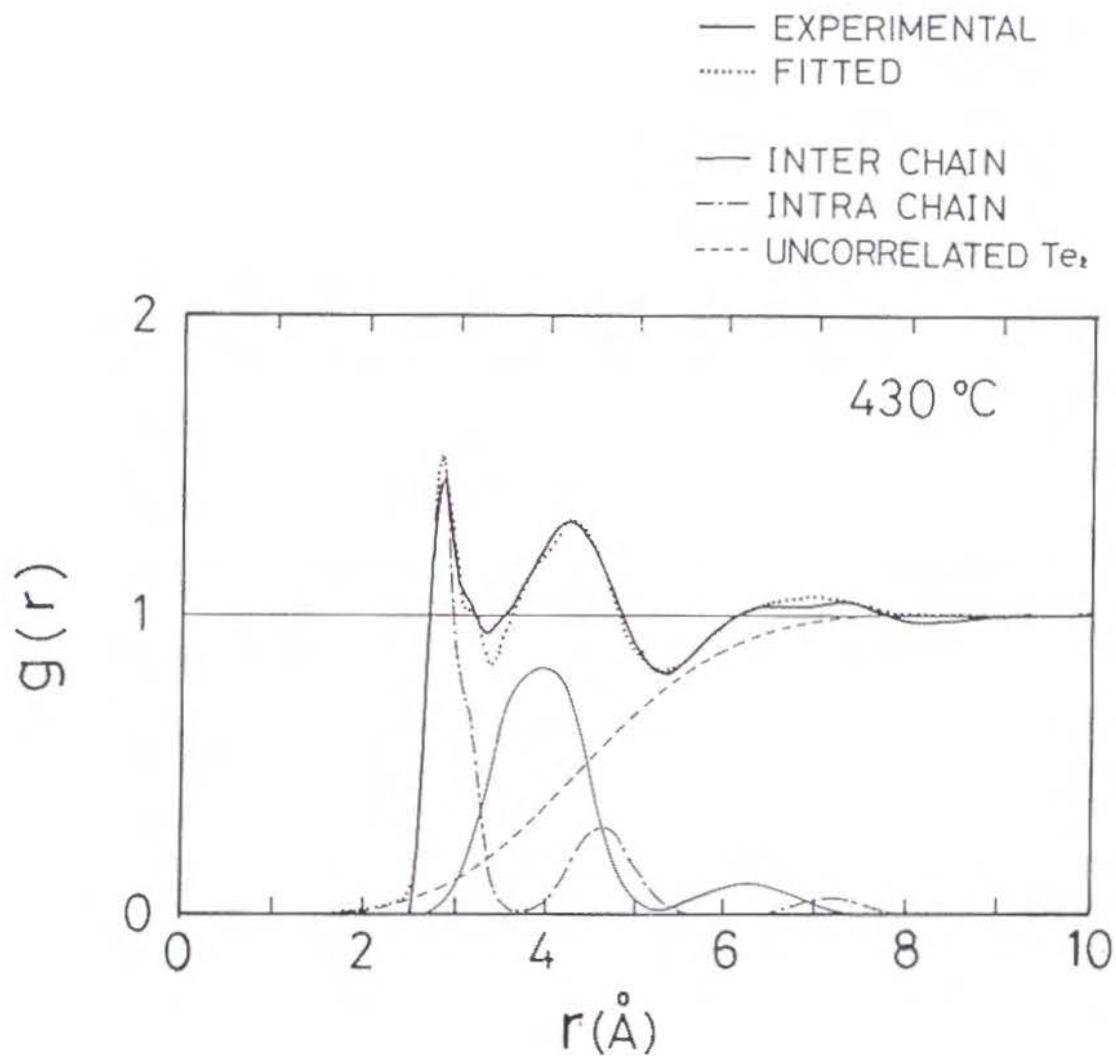


図4. 11 1次元鎖の鎖間相関を考慮したフィッティングの結果得られた、430 °Cにおけるテルル微粒子の動径分布関数 $g(r)$ (点線)、鎖内の原子相関の $g(r)$ (細い実線)、鎖間の原子相関の $g(r)$ (1点鎖線)、および、配向相関の無い2原子分子の $g(r)$ (破線)。太い実線は実験から得られた $g(r)$ 。

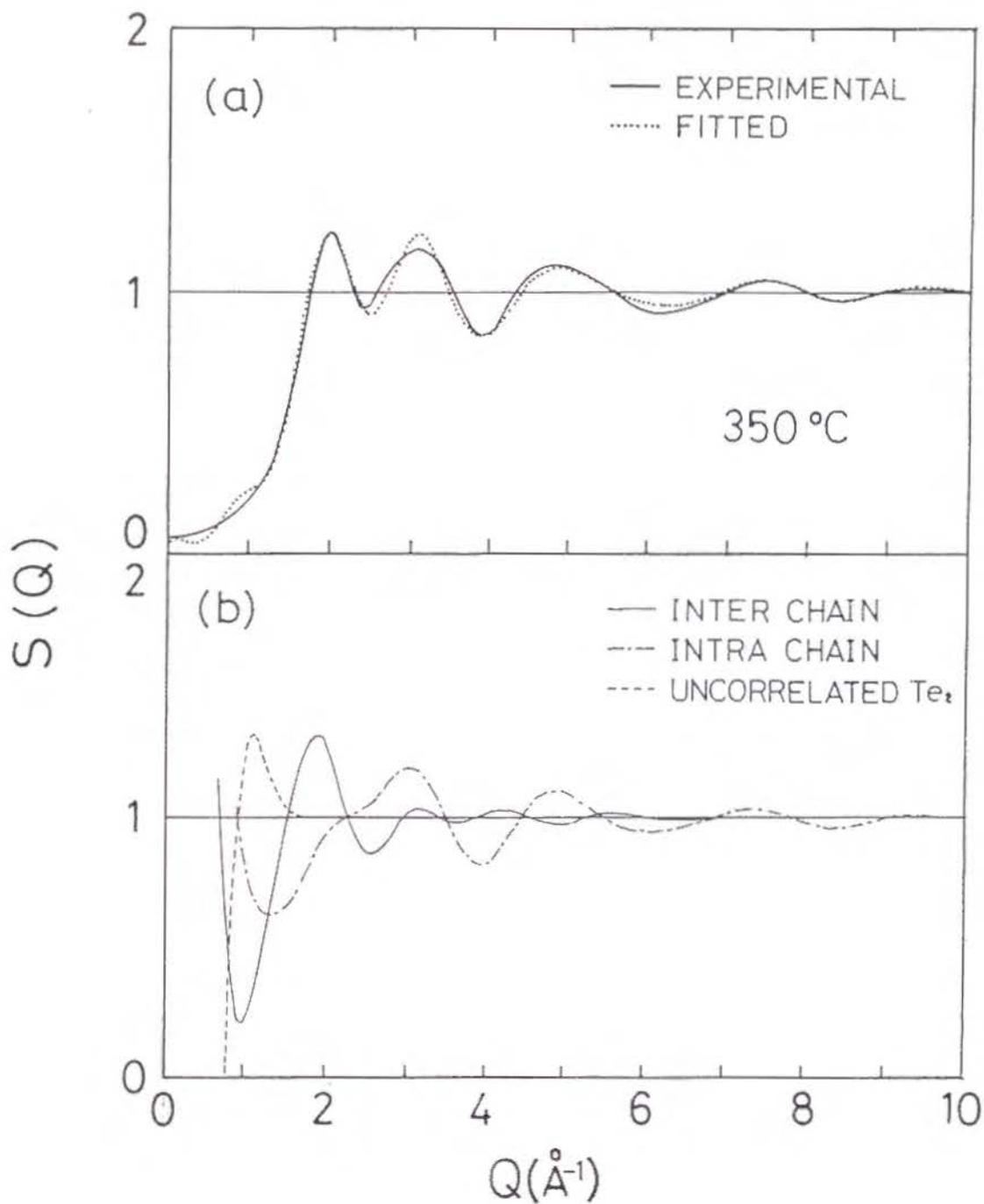


図4.12 (a) 350°C におけるテルル微粒子の静的構造因子 $S(Q)$ を、1次元鎖の鎖間相関を考慮してフィッティングした結果。実線：実験値。点線：計算結果。(b) フィッティングの結果得られた、鎖内の原子相関の $S(Q)$ (実線)、鎖間の原子相関の $S(Q)$ (1点鎖線)、および配向相関の無い2原子分子の $S(Q)$ (破線)。

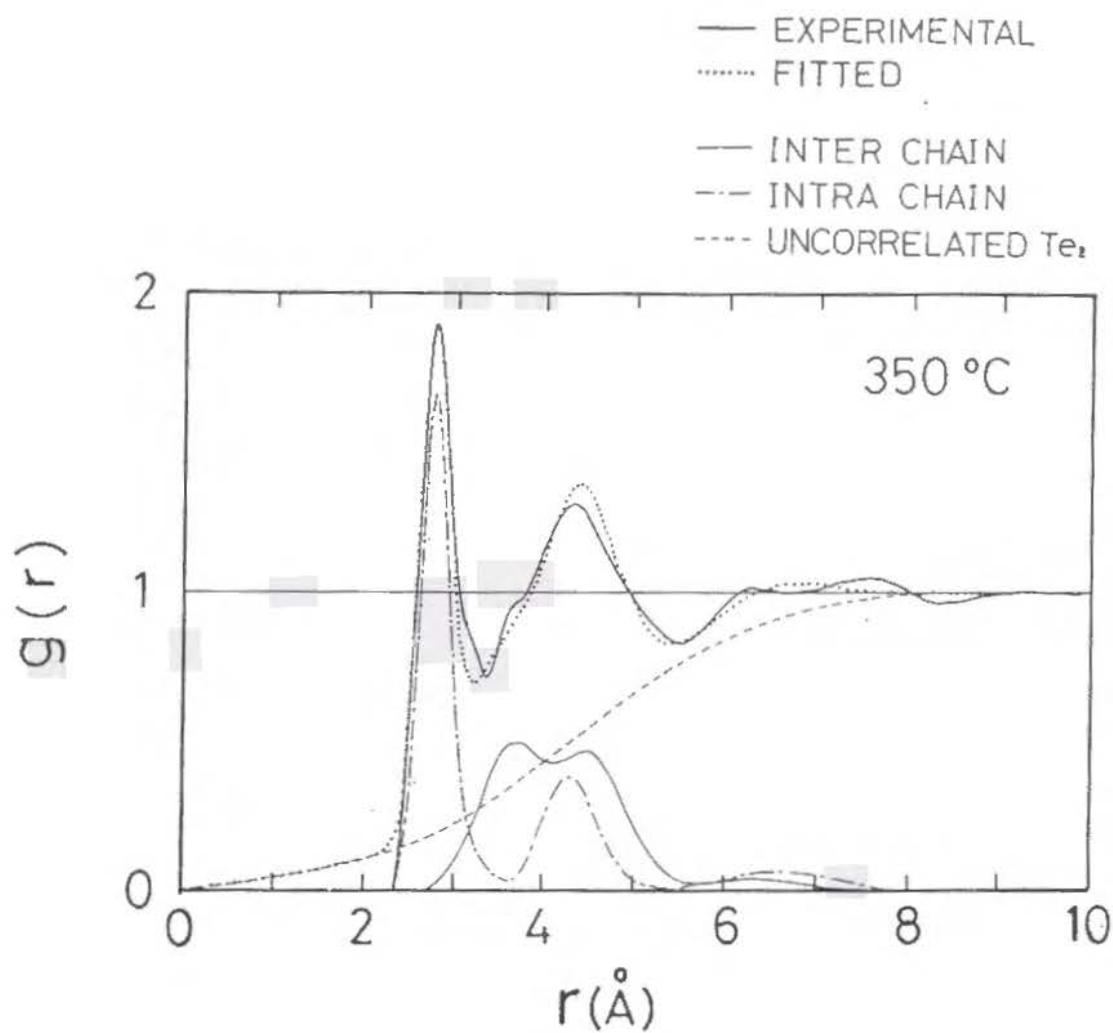


図4. 13 1次元鎖の鎖間相関を考慮したフィッティングの結果得られた、350 °Cにおけるテルル微粒子の動径分布関数 $g(r)$ (点線)、鎖内の原子相関の g 変化 (●)。Misawa (□) [4.1]、Takeda (○) [4.11]、Menelle (△) [4.12]、Menelle (▽) [4.13] によるバルク液体テルルの値も示した。

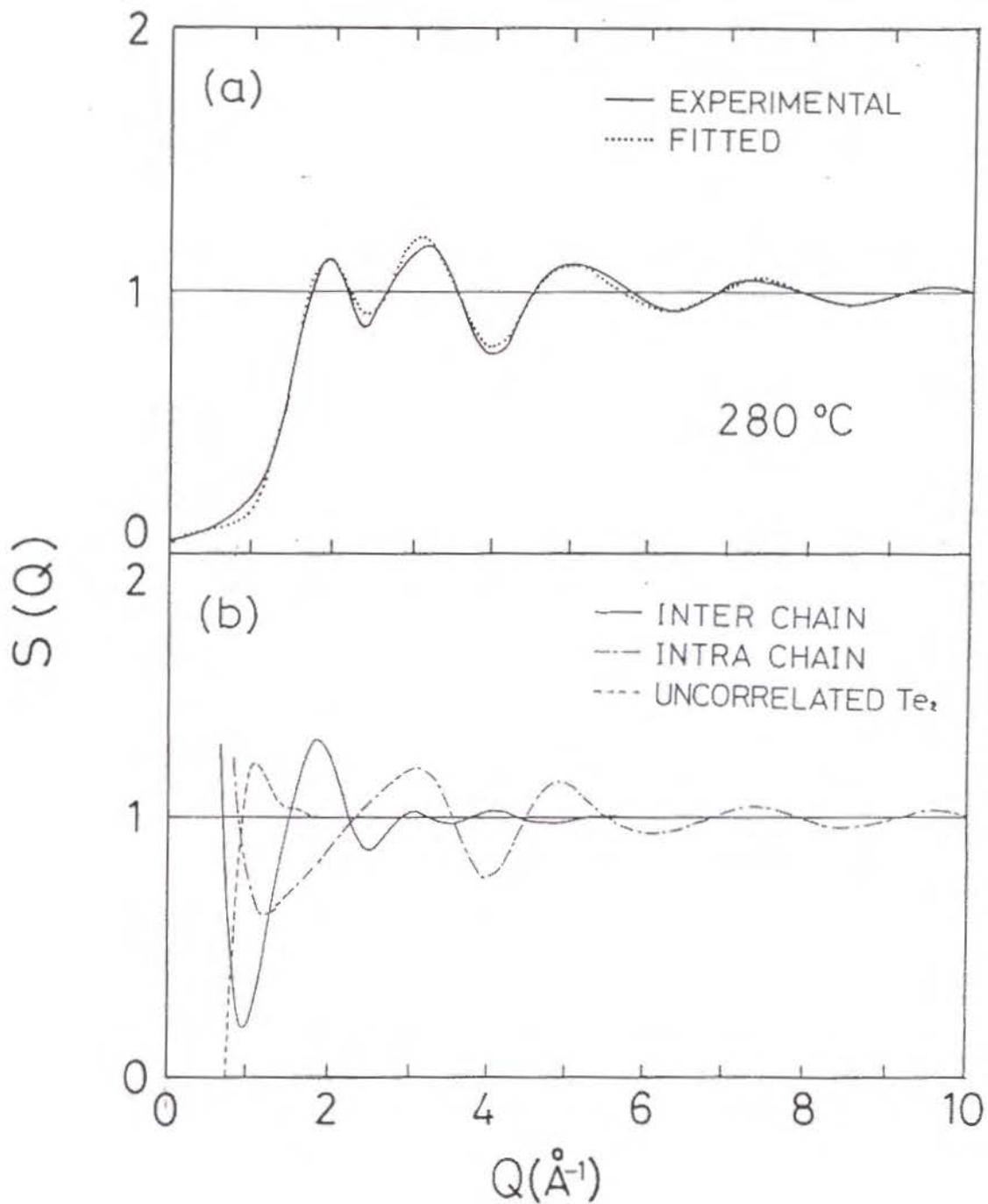


図4.14 (a) $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ におけるテルル微粒子の静的構造因子 $S(Q)$ を、1次元鎖の鎖間相関を考慮してフィッティングした結果。実線：実験値。点線：計算結果。(b) フィッティングの結果得られた、鎖内の原子相関の $S(Q)$ (実線)、鎖間の原子相関の $S(Q)$ (1点鎖線)、および配向相関の無い2原子分子の $S(Q)$ (破線)。

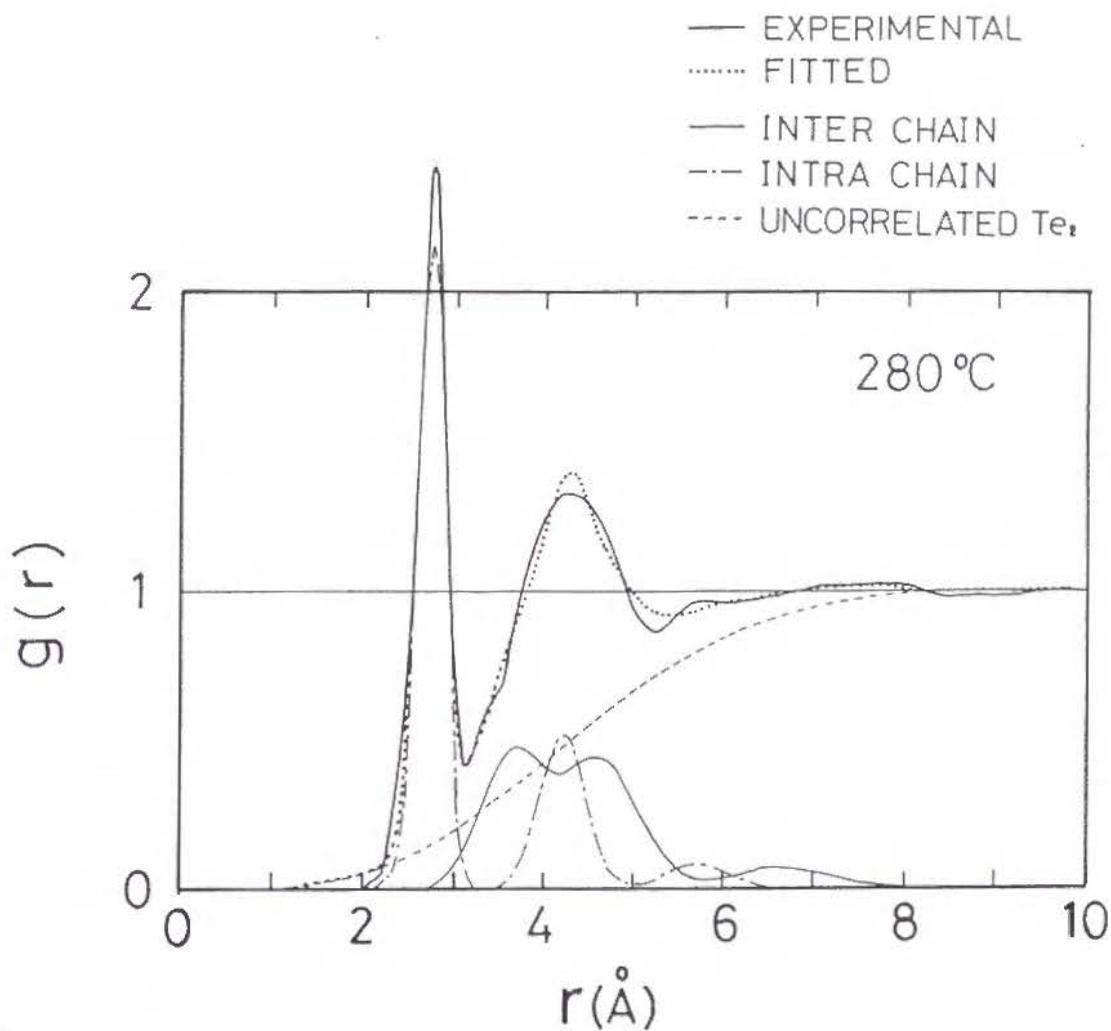


図4. 15 1次元鎖の鎖間相関を考慮したフィッティングの結果得られた、280°Cにおけるテルル微粒子の動径分布関数 $g(r)$ (点線)、鎖内の原子相関の $g(r)$ (細い実線)、鎖間の原子相関の $g(r)$ (1点鎖線)、および、配向相関の無い2原子分子の $g(r)$ (破線)。太い実線は実験から得られた $g(r)$ 。

PARAMETERS		430°C	350°C	280°C
r_s	(Å)	2.81	2.79	2.78
r_L	(Å)	3.09	3.16	-
Δr_s	(Å)	0.11	0.16	0.14
Δr_L	(Å)	0.17	0.21	-
p		0.43	0.85	1.0
θ_b	(deg)	105	100	100
θ_d	(deg)	189	130	106
$\Delta \theta_b$	(deg)	2.1	1.2	1.1
$\Delta \theta_d$	(deg)	42.0	10.0	1.6
n_{intra}	(dimers)	1.8	1.9	2.0
σ_s	(Å)	4.0	3.7	4.0
σ_L	(Å)	4.1	4.0	-
Δh_s	(Å)	0.11	1.5	1.2
R_c	(Å)	4.1	4.6	4.7
Θ	(deg)	57	53	53
θ	(deg)	0.2	0.1	1.0
ϕ	(deg)	0.1	0.1	0.1
δ	(%)	8	12	9
n_{inter}	(dimers)	3.5	3.3	3.4

表4.4 430°C、350°C、280°Cにおけるテルル微粒子の静的構造因子S(Q)を、1次元鎖の鎖間相関を考慮してフィッティングした結果得られた、構造パラメーター。 r_s 、 r_L :短いボンドおよび長いボンドの結合長。 Δr_s 、 Δr_L : r_s 、 r_L の平均自乗変位。 p_s :短いボンドの数の割合。 θ_b 、 θ_d :結合角および二面角。 $\Delta \theta_b$ 、 $\Delta \theta_d$: θ_b 、 θ_d の平均自乗変位。 n_{intra} :鎖中において中心分子からみて同じ配向相関を持つ分子の数。 σ_s 、 σ_L :短いボンドおよび長いボンドに対応する剛体球ポテンシャル半径。 Δh_s :artificial damping factor。 R_c :中心分子と鎖間第1近接分子の中心間距離。 Θ : R_c の方向を表わす極角。 θ :分子の配向を表わす傾斜角。 ϕ :傾斜角 θ の方位角。 δ :鎖間相関において、互いに異なる分子に属する原子間の距離の揺らぎ。 n_{inter} :鎖間相関において、中心分子からみて同等な配向相関を持つ分子の数。図4.8参照。

しい。 $\theta_b \sim 105^\circ$ 、 $\theta_d \sim 180^\circ$ である。350℃まで過冷却すると、長いボンドの数は減少する。 θ_d の値は著しく減少し、過冷却により構造が大きく変化したことを示唆している。280℃まで過冷却すると、鎖内共有結合は短いボンドだけからなる。 θ_b と θ_d の値は $t - T_e$ の値 ($\theta_b = 103^\circ$ 、 $\theta_d = 106^\circ$) とほぼ同じである。

$g(r)_{inter}$ の第1ピークは非常に幅が広く、鎖間距離のゆらぎが非常に大きいことを表わしている。 $\Delta S(Q)_{inter}$ の計算では、 R_c 、 Θ 、 θ_b 、 ϕ の4つのパラメーターにより R_c を決定したが、これは非常に大きい鎖間距離のゆらぎ及び鎖間の配向のゆらぎを取り入れるために多くのパラメーターが必要であったとも考えられる。

IV. 3 中性子非弾性散乱による動的構造

中性子非弾性散乱測定により、 $t - T_e$ の effective vibrational density of states $G(E)$ が得られた (図3. 14)。液体状態における $G(E)$ の考察に先立ち、参考のためにまず $t - T_e$ の $G(E)$ の特徴に注目することは有用であろう。我々が得た $t - T_e$ の $G(E)$ は、6 meV、10 meV、15 meV に中心をもつ3つのバンドからなる。それぞれ図3. 14 (c) に記号 A, B, C で示した。この $G(E)$ は、Kotov らによる室温の $t - T_e$ について中性子非弾性散乱実験の結果 (図4. 16) と類似である [4. 4]。Powel ら [4.5] や Etcheper ら [4.6] は、室温における $t - T_e$ の振動状態密度を valence-force-field モデルを使って計算した。Powel らの結果を図4. 17 (a) に、Etcheper らの結果を図4. 17 (b) に示す。スペクトルは、細かな構造からなる3つのバンドからなる。そのピーク位置は我々の結果とほぼ一致する。彼らの計算から、6 meV、10 meV、15 meV のバンドはそれぞれ torsional modes、bond-bending modes、bond-stretching modes であることが示されている。Needham らが中性子非弾性散乱の実験から得た室温の $t - T_e$ の $G(E)$ の構造 [4.7] も、我々が得た $t - T_e$ の $G(E)$ に非常に良く似たパターンを示しているのは興味深い (図4. 18)。

一方、400℃における過冷却 $t - T_e$ の V-DOS は、 $t - T_e$ のスペクトルに比べ

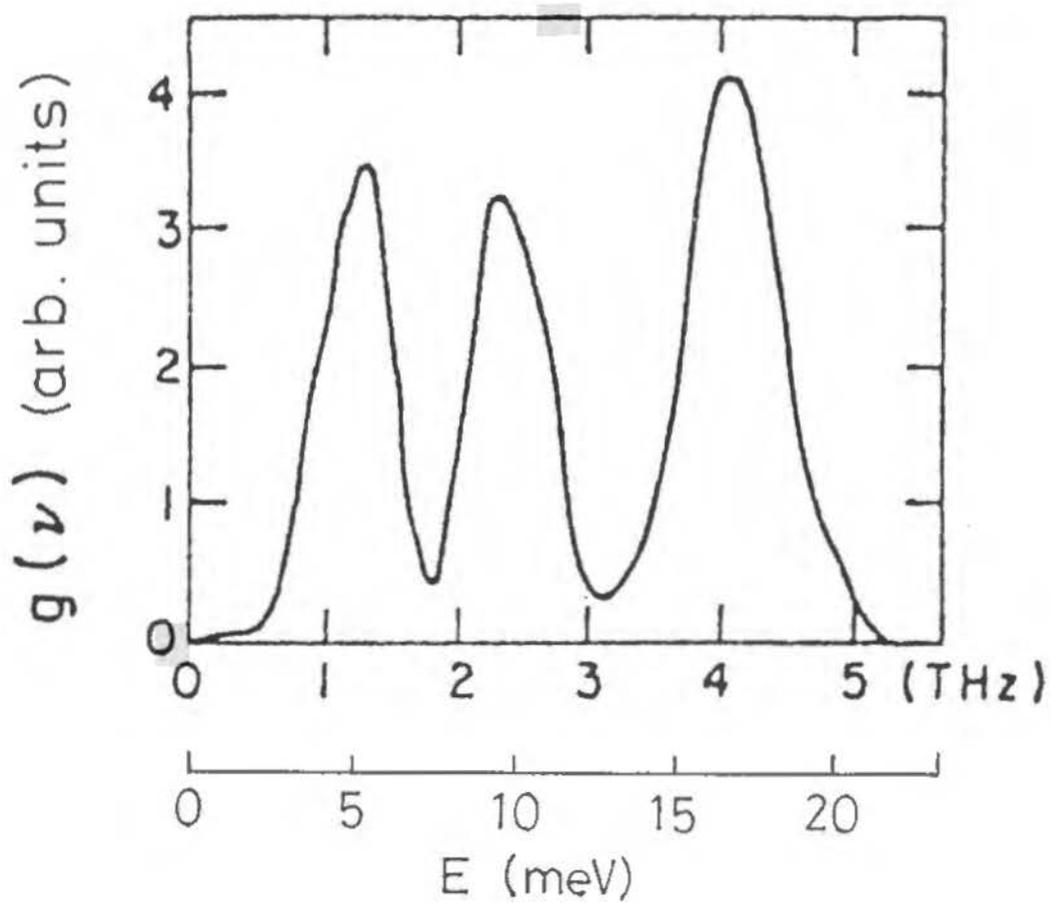


図4. 16 Kotov らによる室温の t -Te についての中性子非弾性散乱実験の結果得られた振動状態密度 [4.4]。散乱角は 85° 。

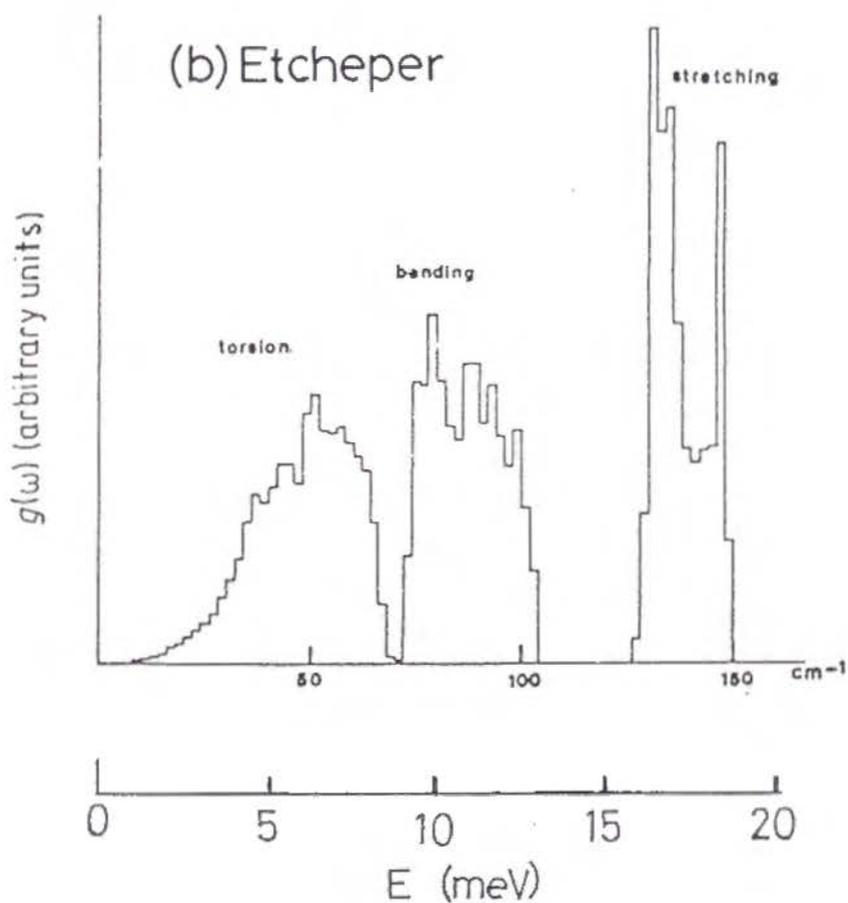
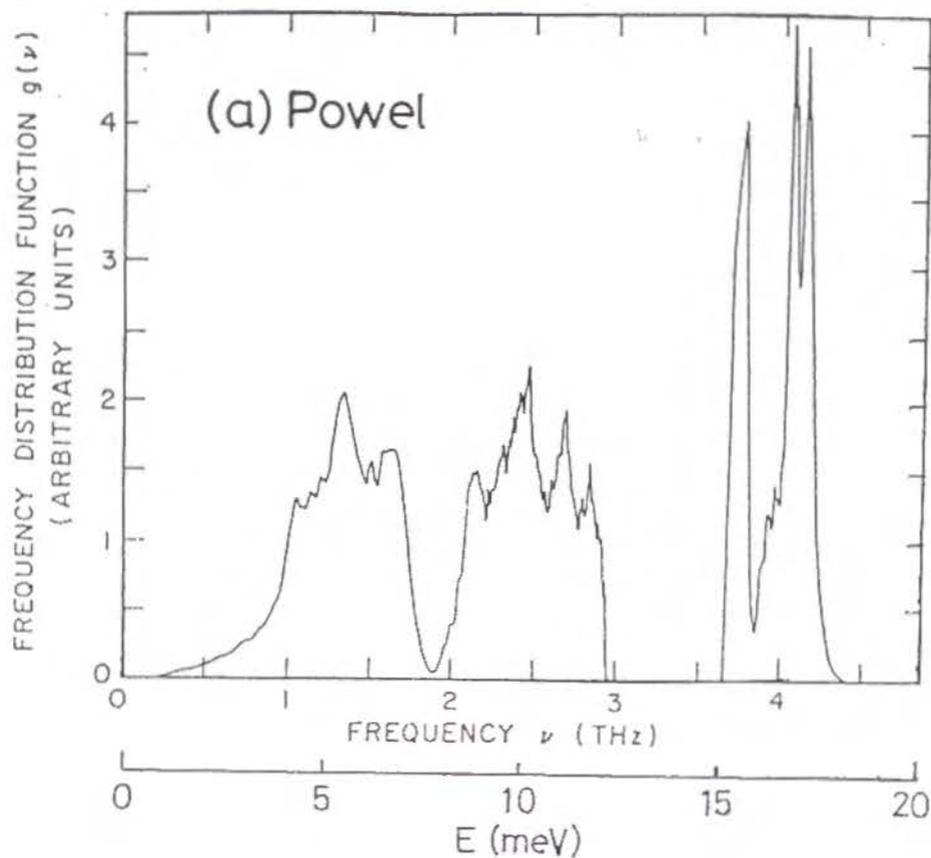


図4.17 (a) Powel ら [4.5] による、室温における $t-Te$ の振動状態密度の、valence-force-field モデルを使った計算結果。(b) Etcheper ら [4.6] による、室温における $t-Te$ の振動状態密度の、valence-force-field モデルを使った計算結果。

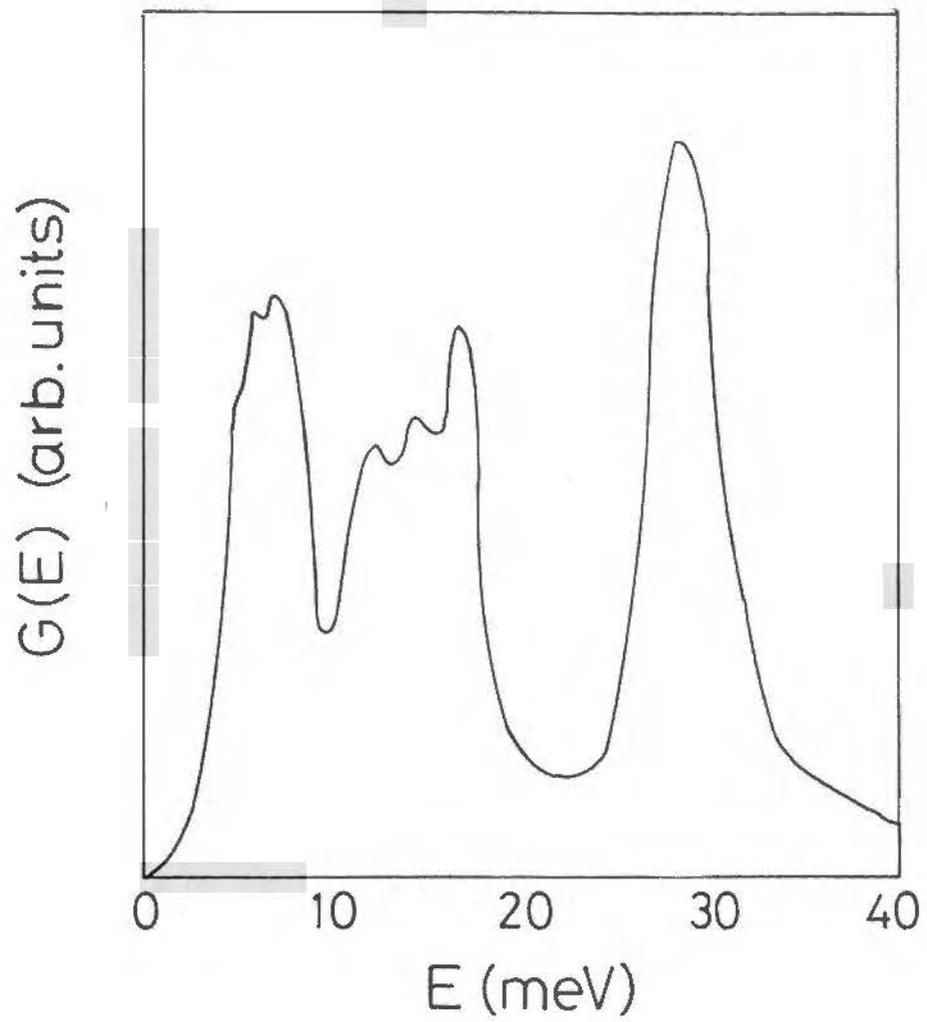


図4.18 Needhamらが中性子非弾性散乱の実験から得た室温におけるt-Seの振動状態密度 [4.7]。

てブロードであるものの、3バンド構造が残存している。このことから、テルルは液体状態においても共有結合からなる鎖状構造を取ることが示唆される。t-Teのスペクトルで16 meVに見られた bond-stretching modes は、強度が減少している。

467°Cのl-Teでは、6 meV近傍の低エネルギー・バンドのパターンは、過冷却l-Teの torsional modes のパターンに類似である。他方、16 meVのバンドは著しく減少し、新たに13 meVにピークが現れている(図3.14(a)の矢印)。このことは、融点近傍におけるl-Teの構造は過冷却液体状態における構造とは大きく異なることを示唆している。

なお、Axmann らは、室温におけるt-Teおよび470°Cにおけるl-Teについて、散乱角57°と87°での中性子非弾性散乱の測定を行った。序論でも述べたように、彼らが見出したt-Teのスペクトルには5つのピークが観測されたが、l-Teに対しては我々の結果と異なり全く構造の無い散乱スペクトルを得ている(図4.19) [4.8]。もっとも彼らは、散乱スペクトルを補正せず、また振動状態密度に計算し直していないので、直接我々の結果と比較することは難しい。

IV. 4 中性子準弾性散乱と拡散運動

散乱体が時間的に位置を変えないとき、すなわち $G(\mathbf{r}, t)$ が時間によらないとき、そのフーリエ変換である $d^2\sigma/d\Omega dE$ は δ 関数の形を持ち、散乱は弾性的になる。しかし、散乱体はその位置を時間とともに変える場合は、 $G(\mathbf{r}, t)$ は時間とともに変形し、そのフーリエ変換である $d^2\sigma/d\Omega dE$ もE空間に広がった分布を持つ。原子が拡散係数Dをもって長距離拡散する場合は、その運動はフィックの法則により表わされる。すなわち、

$$D\nabla^2 G(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} G(\mathbf{r}, t) \quad (4.18)$$

系が等方的であるとき、 $G(\mathbf{r}, t)$ はこの拡散方程式の解として、

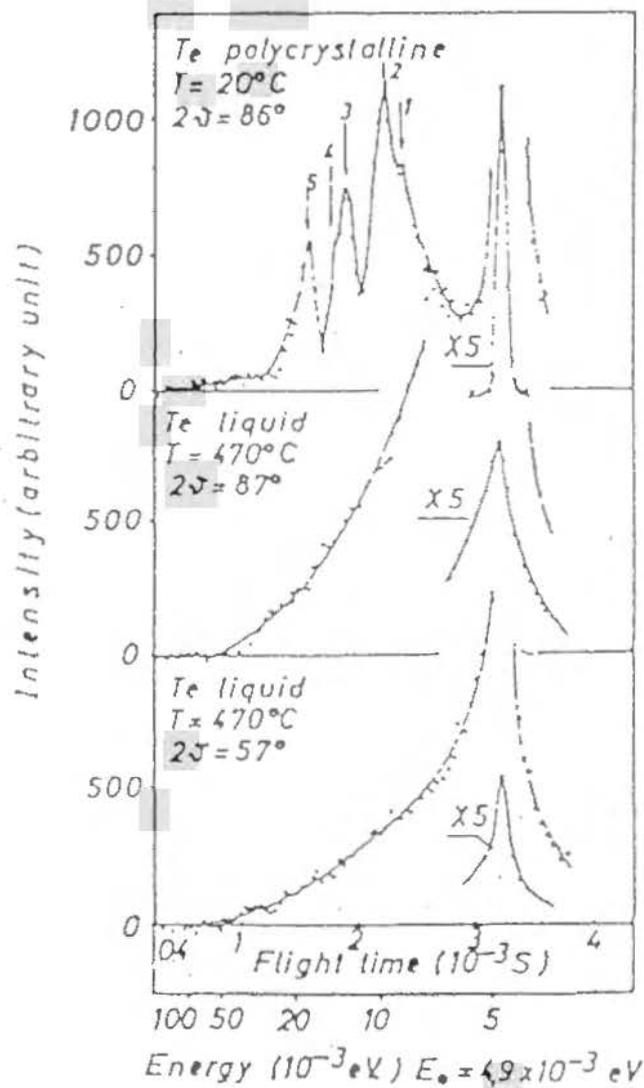


図4. 19 Axmann らによる、470°Cにおけるl-Te（散乱角57°と87°）と室温におけるt-Te（散乱角86°）の中性子非弾性散乱スペクトル [4.8]。横軸：中性子飛行所間、縦軸：カウント数。横軸には、エネルギーに換算した値も示す。準弾性散乱ピークは4.9 meVに位置する。種々の補正を行っていない生データであるので、振動状態密度と直接比較できないことに注意。

$$G(r, t) = (4\pi Dt)^{-2/3} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (4.19)$$

と表わされる。この $G(r, t)$ のフーリエ変換に相当する動的構造因子 $S(Q, E)$ は、

$$S(Q, E) = \frac{A}{\pi} \frac{DQ^2}{E^2 + (DQ^2)^2} \quad (4.20)$$

のローレンツ型となり、その半値幅 (HWHM) は、

$$\text{HWHM} = DQ^2 \quad (4.21)$$

である。この関係を DQ^2 則と呼ぶ。

中性子準弾性散乱測定により得た $S(Q, E)$ を、分解能関数で畳み込んだ Lorentzian で最小自乗フィットした。フィッティング領域は、 $-2.2 \text{ meV} \sim 9.5 \text{ meV}$ である。得られたフィッティング・カーブを図 3. 9、図 3. 10 に破線で示す。ピークはよく再現できている。なお、ピークの高エネルギー側の裾がフィッティング・カーブと合っていない様に見える。実験から得た $S(Q, E)$ とフィッティング・カーブとの差を取り出して振動状態密度に直すと、図 4. 20 の様になる。このスペクトルは、中性子非弾性散乱測定から得られた振動状態密度のうちの torsional modes と比較して、そのピークの位置、形状が類似である。よって、準弾性散乱ピークには高エネルギー側の裾に非弾性散乱ピークが重なって見えていると考えられる。

フィッティングで得られた半値幅 (HWHM) の Q^2 依存性を図 4. 21 に示す。 Q が小さい領域 ($Q < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$) では半値幅は Q^2 に比例する。これは、 Q が小さいところでは長距離の動的相関を反映するため、フィックの法則が成り立っていることによると考えられる。(4. 21) 式から求めた拡散係数は、 $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。しかし、テルルは干渉性散乱断面積 σ_{coh} が 4.23 barns 、非干渉散乱断面積 σ_{inc} が 0.09 barns であり、 σ_{coh} が σ_{inc} の 50 倍近くもある [4.9]。従って、本実験で観測されたのは、テルル原子の自己拡散運動ではなく、集団拡散運動である。すなわち、我々が得た拡散係数は、密度ゆらぎの緩和時間の逆数に関係した量としての協同拡散係数である。Kur1

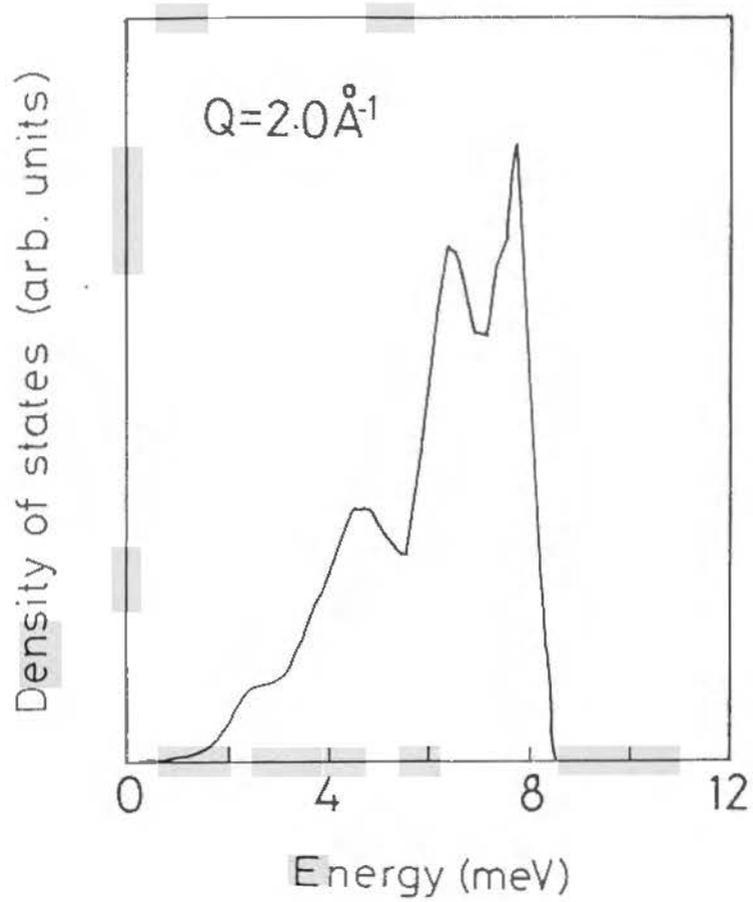


図4. 20 実験から得た動的構造因子 $S(Q, E)$ とフィッティング・カーブとの差から計算した振動状態密度。

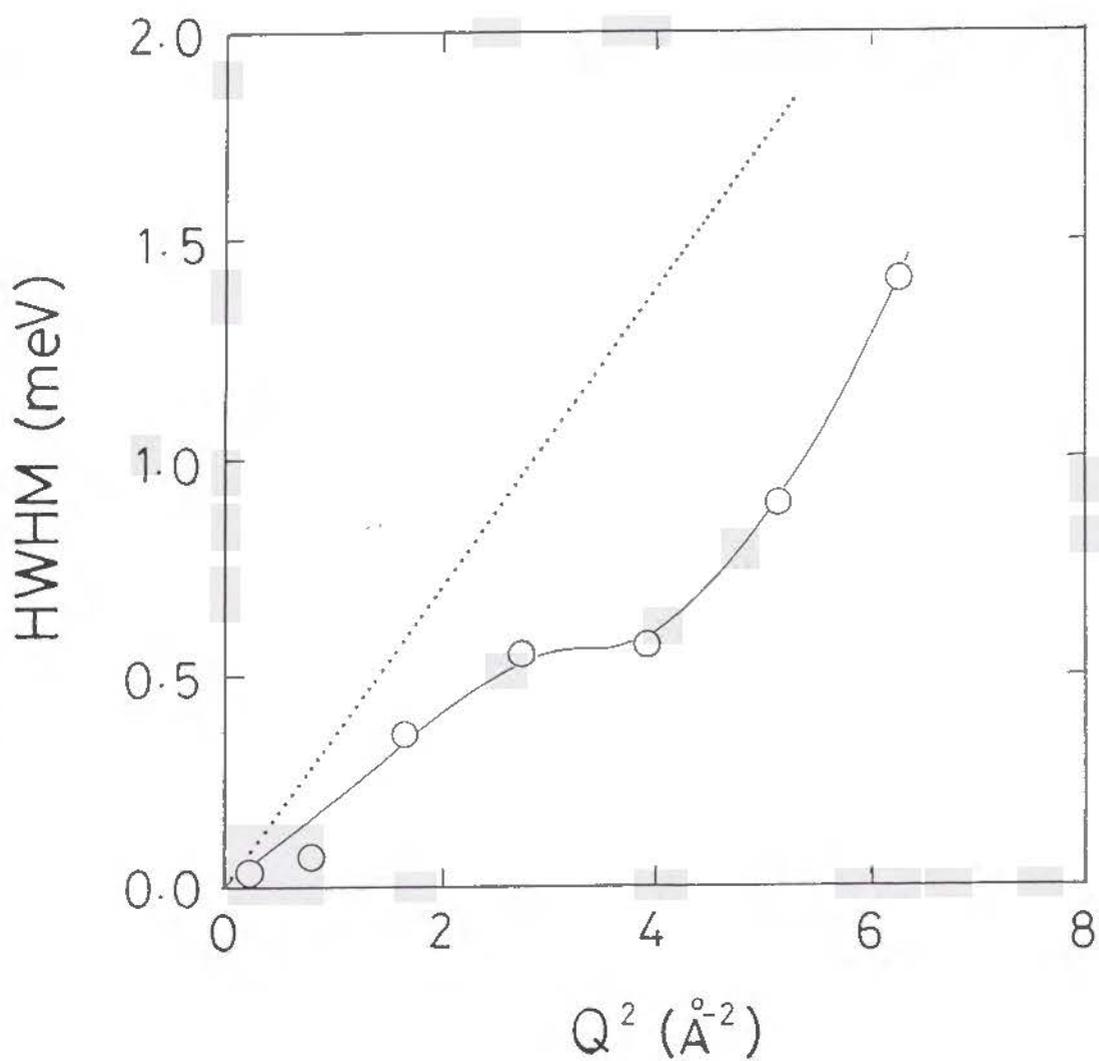


図4. 21 フィットングで得られた準弾性散乱ピークの半値幅 (HWHM) の Q^2 依存性。実線は補助線。点線は、Kurlat ら [4.10] の自己拡散係数を使った $D \propto Q^{-2}$ 則。

at らは、トレーサー方により $1 - T e$ の 460°C における自己拡散係数を測定し、 $2.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ の値を得た [4.10]。この値は、我々が得た協同拡散係数の値よりも大きい。比較のために、 $D Q^2$ 則により Kurlat らの自己拡散係数を使って求めた半値幅を、図 4. 21 に点線で示した。なお、 $Q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍で、半値幅は直線から下方にはずれる。この Q の位置は、我々の中性子回折の結果から明らかにされたように、鎖間相関を強く反映している $S(Q)$ の第 1 ピークに対応する。

IV. 5 液体テルルにおける金属-半導体転移の様相

<長いボンド>

テルル微粒子の液体状態における EXAFS 測定の結果、 $1 - T e$ は鎖内に長いボンド (約 3.0 \AA) と短いボンド (約 2.8 \AA) の 2 種類の共有結合を有すること、および長いボンドの数は、過冷却するにつれて次第に減少することが明らかになった。

この結果は、中性子回折実験からも支持される。動径分布関数 $g(r)$ の第 1 ピークは鎖内の第 1 近接原子間相関を表すが、そのピーク位置の温度変化を図 4. 22 に示した。Misawa [4.1]、Takeda [4.11]、Menelle [4.12] [4.13] らの結果も併せて示した。ピーク位置は、 500°C 以上では温度変化を示さないが、 500°C 以下では温度降下とともに徐々に短距離側へ移動していく。これは、温度の低下とともに鎖内共有結合が強まったことを示しており、長いボンドの数が降温に従い次第に減少し短いボンドの割合が増加したためであると考えられる。また、 $g(r)$ の 3.1 \AA での強度は過冷却に伴い減少するが、これは長いボンドの数の減少を反映していると思われる。興味深いことには、Misawa が得た $g(r)$ では、融点以上の 800°C でも 3.1 \AA にショルダーが見られている [4.1]。

また、中性子非弾性散乱の結果からは、 467°C における $1 - T e$ の振動状態密度には約 13 meV に $t - T e$ では見られないピークが観測されることが明らかにされた (図 3。

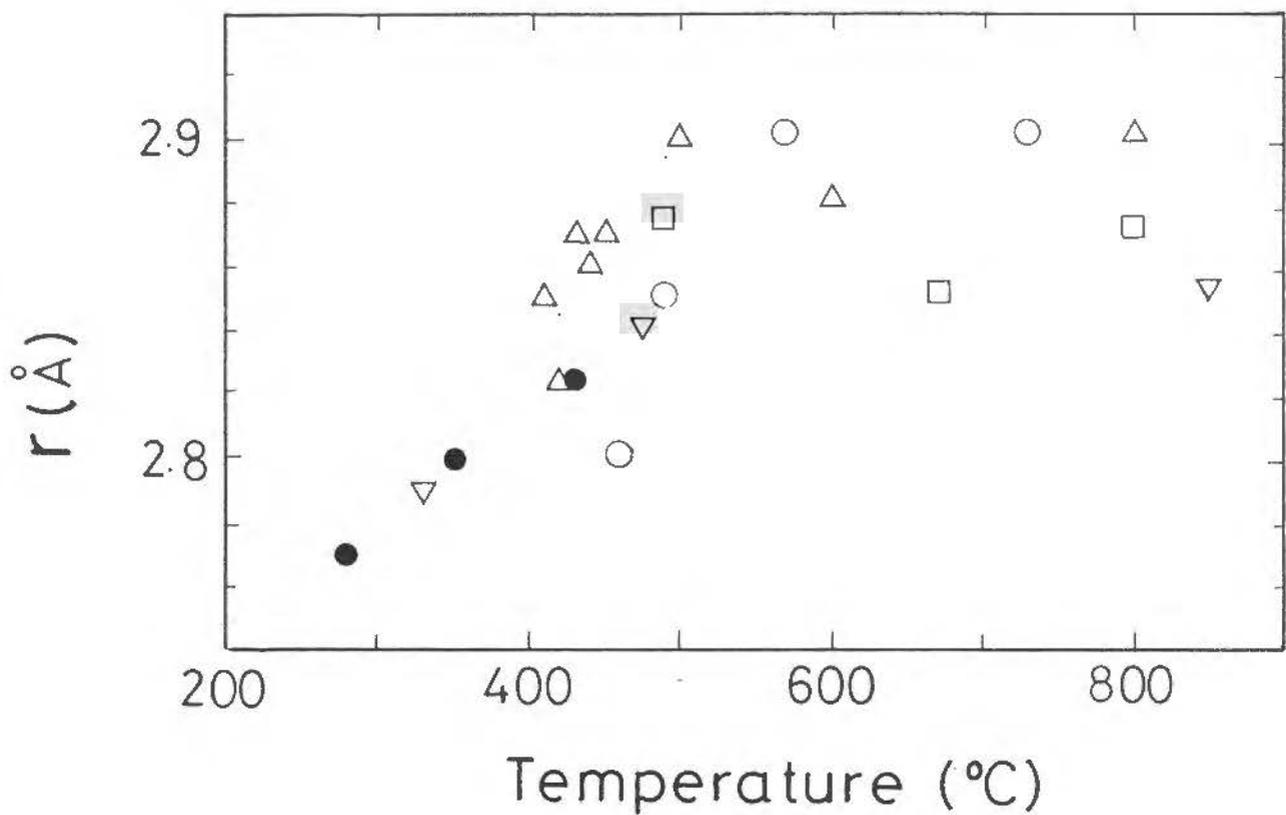


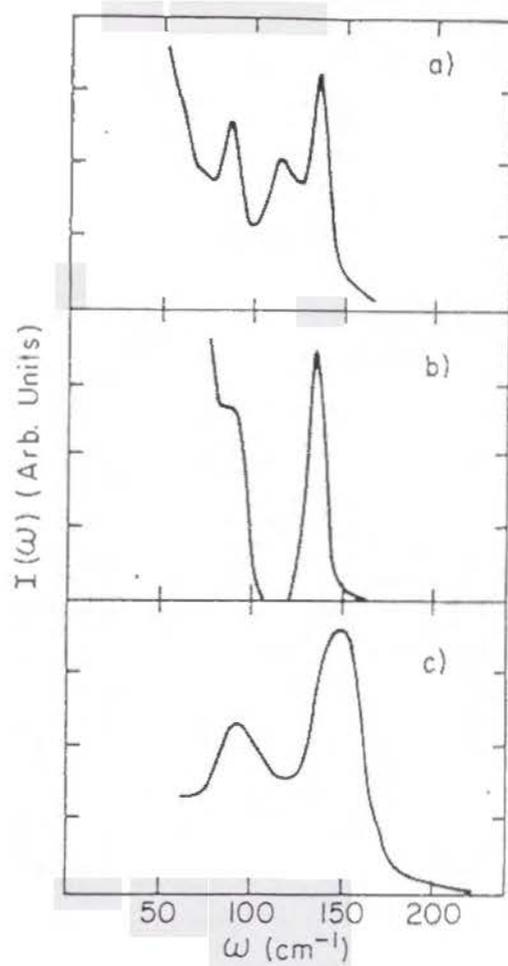
図4. 22 テルル微粒子における動径分布関数 $g(r)$ の第1ピーク位置の温度変化 (●)。Misawa (□) [4.1]、Takeda (○) [4.11]、Menelle (△) [4.12]、Menelle (▽) [4.13] によるバルク液体テルルの値も示した。

13)。このピークの強度は過冷却するに従い減少し、代わりに $t-Te$ の bond-stretching modes とほぼ同エネルギーの 16 meV のピークが成長する。短いボンドの結合長は $t-Te$ のら旋鎖内の共有結合長 (2.86 \AA) とほぼ同じであり、長いボンドは短いボンドよりも弱い結合である。従って、約 13 meV のピークは長いボンドと短いボンドが関わる bond-stretching modes であり、 16 meV のピークは短いボンドだけからなるら旋鎖の bond-stretching modes であると考えられる。

興味深いことには、Magana & Lannin [4.14] らによる融点直上の $l-Te$ のラマン散乱測定からも、 $t-Te$ には見られない低エネルギーの bond-stretching modes が観測されている。図4.23に、Yashiro & Nishina による 90 K での $a-Te$ [4.15]、Tourand & Breuil による 20°C での $t-Te$ [4.16]、Magana & Lannin による 460°C での $l-Te$ [4.14] の VH モードラマンスペクトルを示す。 $a-Te$ の高エネルギー・ピークは $t-Te$ よりも高いエネルギー位置にあり、鎖間相互作用が $t-Te$ よりも弱いため鎖内共有結合が強くなっていることを表わしている。 $l-Te$ では $t-Te$ に見られなかったピークが 110 cm^{-1} に見られる。すなわち、 $l-Te$ の局所構造は $t-Te$ とは大きく異なる可能性を示している。Magana & Lannin は、 $l-Te$ のラマンスペクトルが定性的に $a-As$ や $a-P$ のスペクトルと似ているとし、 $l-Te$ の3配位砒素型ネットワークモデルを支持した。しかし、我々の測定から、 110 cm^{-1} のピークは長いボンドが関わる bond-stretching modes であることが示唆される。

$l-Te$ にセレンを添加すると長いボンドの数が減少することが、EXAFS測定から明らかになった。セレン濃度が高いと、過冷却する過程において、より高い温度で長いボンドが消滅する。そこで、図4.24に、長いボンドが消滅する温度を組成に対してプロットした(▲印)。図から分かるように、長いボンドが消滅する温度の組成変化は、ハッチで示した金属-半導体転移領域に滑らかにつながる。このことから、長いボンドの存在は液体カルコゲンの金属性に関係していることが示唆される。

<鎖の conformation および鎖間相互作用>



4. 23 (a) Magana & Lanninによる、460℃における1-TeのVHラマン・スペクトル [4.14]。(b) Tourand & breuilによる、室温におけるt-Teの2次ラマン・スペクトル [4.16]。(c) Yashiro & Nishinaによる、室温におけるa-Teのラマン・スペクトル [4.15]。

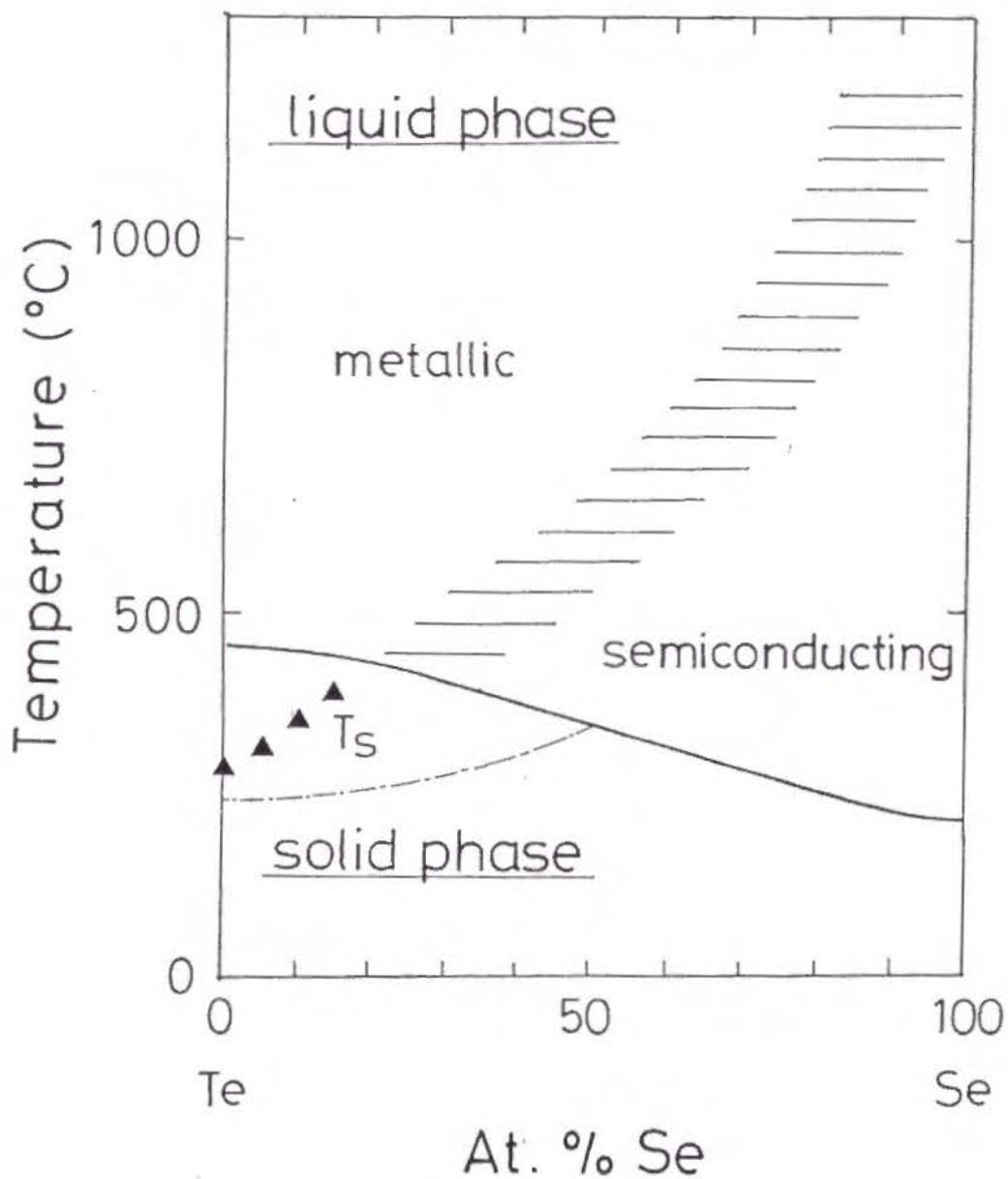


図4. 24 $Te_{1-x}Se_x$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$) 微粒子における、長いボンドが消滅する温度の組成依存性 (▲)。 T_f は凝固点 (freezing point) を、 T_m は融点を表わす。液体状態で金属-半導体転移が起こる領域をハッチで示した。

長いボンドは、隣接鎖間のLP軌道から σ^* 軌道への荷電移動によって生成されると考えられる。したがって、長いボンドの存在は鎖間相互作用と密接に関連していると思われる。中性子回折実験から得られた静的構造因子 $S(Q)$ の解析から、 $S(Q)$ の第1ピークは主に鎖間の原子相関を反映していることが明らかにされた。1-Teにおいて、 $S(Q)$ の第1ピークの第2ピークに対する強度比は、1-Seと比較して非常に大きい。このことは、1-Teでは1-Seと比べて鎖間相互作用が強いことを示している。

また、中性子準弾性散乱の結果から、準弾性散乱ピークの半値幅が $Q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で DQ^2 則からはずれ、狭くなるという結果が得られた。テルルの場合、半値幅は密度相関の緩和時間の逆数に関係した量であり、半値幅が狭いことは密度相関が大きいことを表す。 $Q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ は、鎖間相互作用を反映する $S(Q)$ の第1ピーク位置に対応する。したがって、半値幅が $Q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ で狭くなっていることは、1-Teの鎖間相関の寿命が比較的長く、鎖間相関が強いことを示唆している。一方、Axmannらは、1-Seの準弾性散乱ピークの半値幅は、 $S(Q)$ の第1ピークに当たる Q の近傍でもほぼ DQ^2 則に従うことを報告している [4.17] (図4.25)。このことから、1-Teでは1-Seと比べて鎖間相互作用が強いことが示唆される。

1-Teにおける鎖間相関の温度変化を見る目的で、 $S(Q)$ の第1ピークの第2ピークに対する強度比の温度変化を図4.26にプロットした。比較のために、Misawa [4.1]、Takeda [4.11]、Hoyer [4.18]らのデータも併せて示した。図から、融点以下では徐々にピーク強度が減少することが分かる。また、 $S(Q)$ の解析の結果得られた鎖間距離(表4.3の R_c)は、温度の低下と共に増大している。Tsuchiyaは1-Teの密度測定を行い、融点以下では過冷却するにつれて体積が膨張することを報告している [4.19]。すなわち、過冷却に従い鎖間距離は増大する。したがって、1-Teにおいては、過冷却するにつれて鎖間相互作用が減少すると考えられる。

種々の粒径を有するテルル微粒子の過冷却液体状態におけるEXAFS測定から、粒径の減少にともない長いボンドがより低温まで残存することが見いだされた。これは、試料

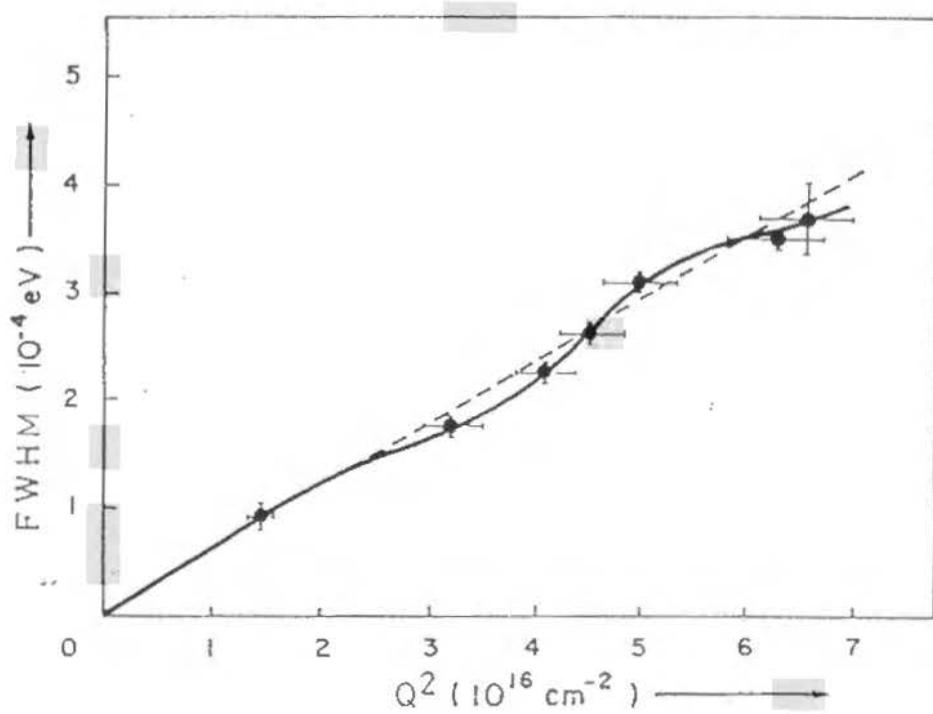


図4. 25 Axmann らによる、350°Cにおける液体セレンに対する準弾性散乱ピークの全値幅の Q^2 依存性 [4.17]。

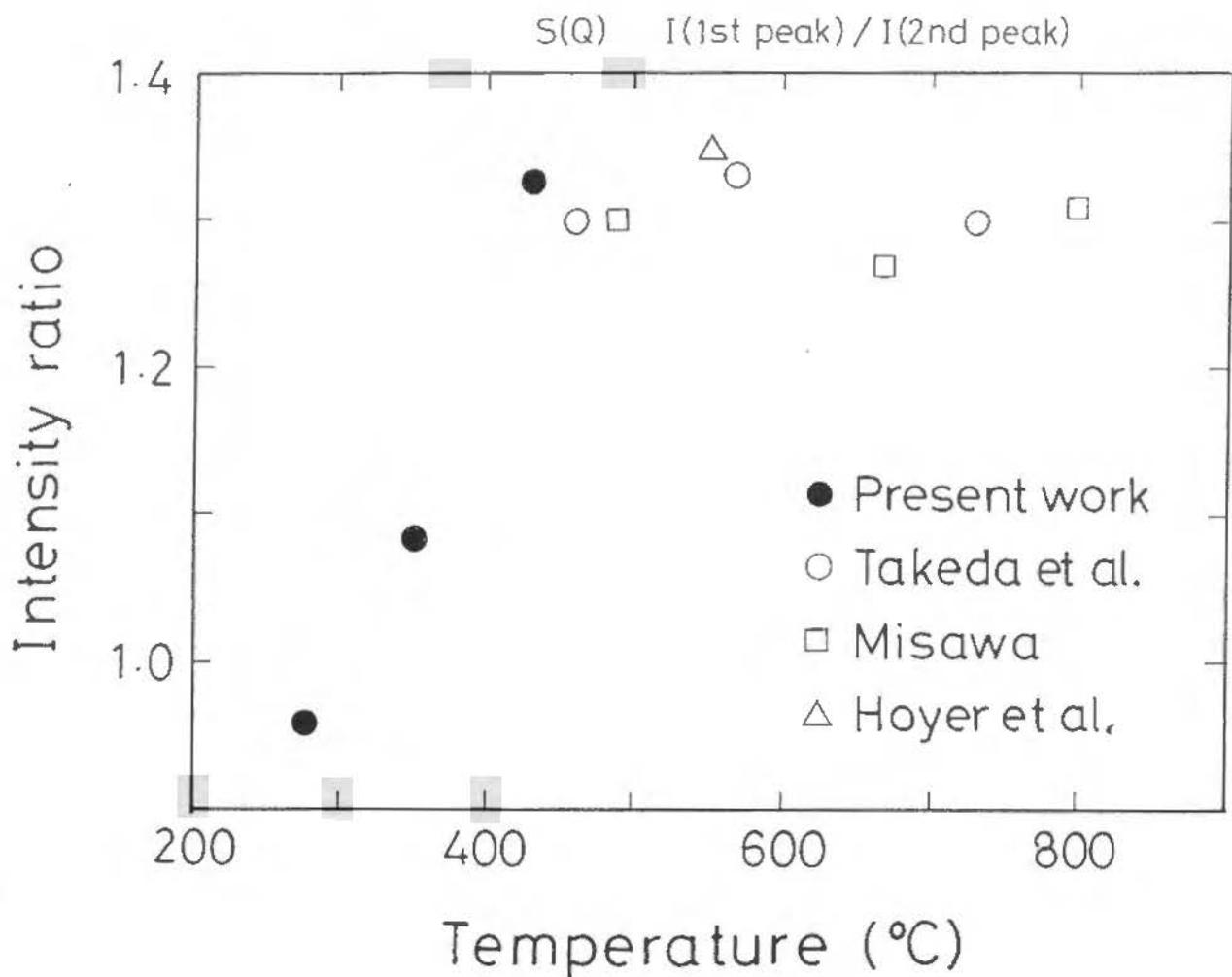


図4. 26 テルル微粒子における静的構造因子 $S(Q)$ の第2ピークに対する第1ピーク強度比の温度変化 (●)。Misawa (□) [4.1]、Takeda (○) [4.11]、Hoyer (△) [4.18] によるバルク液体テルルの値も示した。

サイズの減少により、鎖間相関が強くなり鎖内共有結合が弱められたことを示唆する。試料サイズが減少すると、ゆらぎの効果が増大してカルコゲン鎖が近づく確率が増え、かつ、空間的制約のために鎖が並び易くなるために鎖間相関が強まるとも考えられるが、データの解釈にはサイズ効果についてのより詳しい研究が必要である。

<局所構造>

中性子回折実験から得られた $S(Q)$ の解析から、結合角 θ_b と二面角 θ_d の温度変化が求められた (表 4. 3)。430°C においては、 $\theta_b \sim 105^\circ$ 、 $\theta_d \sim 180^\circ$ である。したがって、1-Te の原子配置は局所的に二面角の大きな 2 配位鎖状構造を取っているとされる。もっとも、二面角の揺らぎ $\Delta\theta_d$ が非常に大きいので、鎖は完全なジグザグ平面になっているわけではなく、かなり揺らいでいると思われる。350°C まで過冷却すると、 θ_d の値は $\theta_d \sim 130^\circ$ と著しく減少し、過冷却により局所構造が大きく変化したことを示している。280°C まで過冷却すると、 $\theta_b \sim 100^\circ$ 、 $\theta_d \sim 106^\circ$ となり、t-Te の値 ($\theta_b = 103^\circ$ 、 $\theta_d = 106^\circ$) とほぼ同じ値となる。 $\Delta\theta_d$ も著しく小さくなる。よって、1-Te の局所構造は t-Te と類似のらせん鎖構造をとるとされる。また、中性子非弾性散乱測定から得られた振動状態密度は、1-Te を過冷却すると t-Te の振動状態密度に類似のパターンへと変化する。これらのことから、1-Te は、融点近傍では二面角の大きな 2 配位鎖状局所構造を取り、過冷却するに従い t-Te に類似ならせん鎖状局所構造へと変化すると考えられる。

図 4. 22 に示したように、1-Te の動径分布関数 $g(r)$ の第 1 ピークは鎖内原子相関を反映するが、500°C から 800°C まではその位置はほぼ変化せず融点以下で過冷却にともない急速に減少する。また、 $S(Q)$ の第 1 ピークと第 2 ピークの強度比は鎖間相関の強さを反映するが、図 4. 25 に示したように、融点以上ではその強度比はほぼ変化せず融点以下で急激な変化を示す。そのほか、いくつかの物性も融点近傍で温度変化に異変が起こることが報告されている。Kourat [4.20] らが tracer 法により求めた 1-Te の自己拡散係数は、図 4. 27 に示すように、融点以上ではほぼ一定であるが、降温に

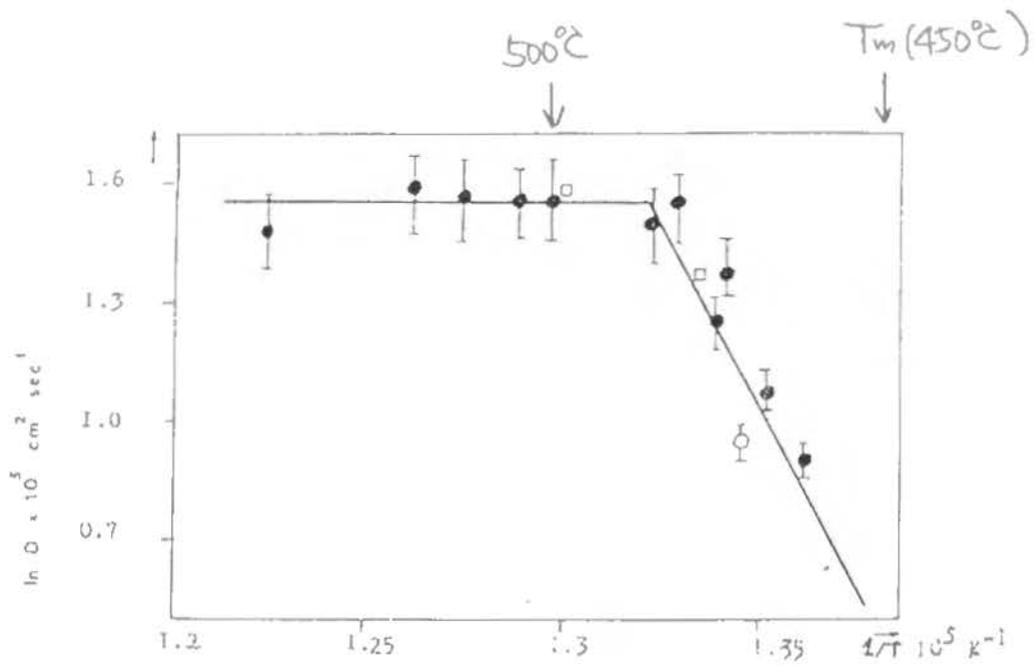


図4.27 Kourat らが tracer 法により求めた $1-T e$ の自己拡散係数の温度依存性 [4.20] (●)。○: Axmannらによる中性子非弾性散乱測定 [4.38]。□: セレンを1%添加した試料。

ともない融点近傍から減少を始める。Warren は 600 K から 900 K の温度範囲で $1 - Te$ の NMR 測定を行い、スピン-格子緩和の enhancement factor が融点と 900 K の間では電気抵抗率に比例するが、融点以下では比例関係から外れることを報告している [4.21]。これらのことから、 $1 - Te$ の構造は約 500 °C 以上では殆ど温度変化しないが、降温過程で融点近傍から変化が始まり、過冷却液体状態において著しい温度変化をすると考えられる。

IV. 6 液体セレン-テルル系における組成変化による金属-半導体転移との比較

$1 - Te$ においては、過冷却過程で $S(Q)$ に大きな変化がみられた。温度の低下に従い、第 1 ピーク強度が著しく減少し、第 2 ピーク強度が増加する。液体セレン-テルル系においても、組成を変えることにより $S(Q)$ に同様の変化が現れることが、Bellissent らにより明らかにされている [4.22]。すなわち、 $1 - Te$ にセレンを添加して行くと、 $S(Q)$ の第 1 ピークの第 2 ピークに対する強度比が減少していく。また、Tsuchiya は、液体セレン-テルル系においてセレン濃度の増加とともに体積が膨張することを明らかにしている [4.23]。これらのことから、セレン濃度の増加とともに鎖間相互作用が減少すると考えられる。

一方、鎖間相互作用と関連の深い長いボンドはどうであろうか。先にも述べたように、我々の EXAFS 測定から、 $1 - Te$ にセレンを添加すると同温度において長いボンドの数が減少することが明らかになっている。Tamura らもバルクの液体セレン-テルル系の EXAFS 測定を融点以上の温度で行い、同様の傾向を見いだしている [4.24]。

Magana & Lannin は、融点近傍における液体セレン-テルル混合系のラマン散乱測定を全組成範囲にわたって行った [4.25]。図 4.28 にラマン・ピークの組成変化を示す。テルル濃度が 80 % よりも高いとスペクトルはテルルに類似なパターンを示すが、セレン濃度が 20 % よりも多いとスペクトルはセレンに類似である。なお彼らはこのことから、セレン 20 % の組成で 3 配位から 2 配位への構造相転移が起こると考えた。

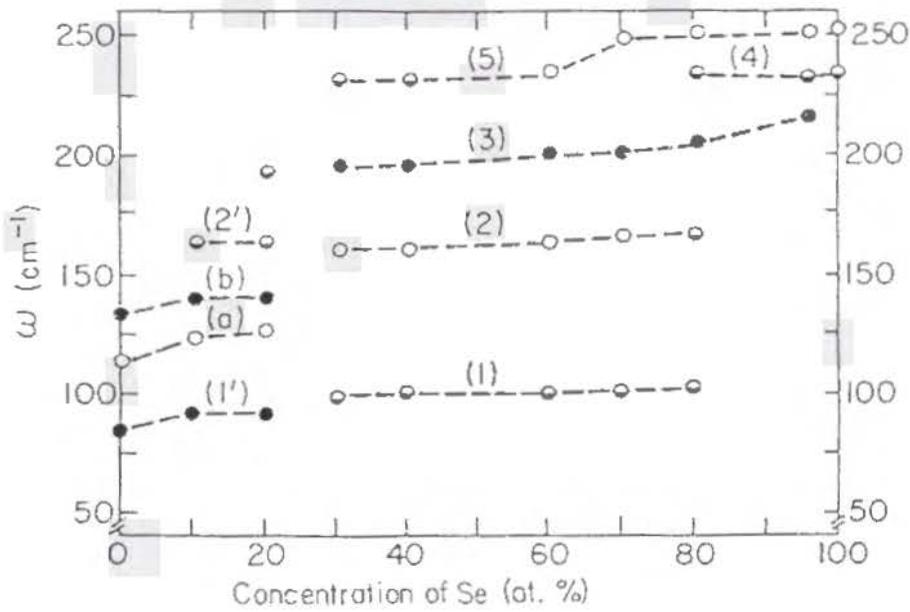


図4. 28 融点近傍における液体セレン-テルル系の、polarized ラマン・ピーク (○) および depolarized ラマン・ピーク (●) のエネルギーの組成依存性 [4.25]。Half-shaded circle は、ピークではなくショルダーとして観測されることを表す。

1-Te の鎖長は 490 °C で約 1.4 個の原子からなることが、Misawa [4.1] により S(Q) の解析をもとに示唆された。1-Te にセレンを添加すると、鎖長はどう変化するであろうか。Misonou が行った液体セレン-テルル系の帯磁率のデータ [4.26] を用いて、カルコゲン鎖が切れると鎖端に常磁性中心ができるという考えのもとに、筆者が液体セレン-テルル系のセレン濃度が高い領域における鎖長を計算したものを図 4.29 に示す。Misawa が求めた 1-Te の鎖長 [4.1] も併せて示した。鎖長は、テルル濃度が高いほど短い。

このように、液体セレン-テルル系における組成変化にともなう金属-半導体転移の構造変化の様相は、1-Te の金属-半導体転移と類似である。

IV. 7 液体セレンにおける金属-半導体転移との比較

序論でも述べたように、1-Se は融点近傍で半導体であるが高温高圧下で金属である。例えば Ikemoto ら [4.27] は、1-Se の光反射率を測定し、高温-高圧下で交流伝導度にドルーデ項の寄与が現われることを見いだしている (図 4.30)。Tsuji らは、1-Se の S(Q) を金属領域の 8.4 GPa、750 °C (図 4.31 (a)) において測定した [4.28]。彼ら が得た S(Q) を図 4.31 (b) に示す。金属領域における 1-Se の S(Q) は、融点近傍の 1-Te と非常に類似であり、第 1 ピークが第 2 ピークよりも著しく高い。また、1-Se の温度-圧力平面上における等密度線は、低温低圧領域では直線であるが高温高圧領域では折れ曲がりを見せ、1-Se の体積が金属領域で収縮する事を示している [4.29] (図 4.30 挿入図)。これらのことから、1-Se は高温高圧下の金属領域で鎖間相互作用が強いことが分かる。

Edeling & Freyland は、液体セレンの構造の変化を、飽和状気圧曲線にそった温度・圧力領域で中性子回折実験により調べた。得られた動径分布関数 $g(r)$ を図 4.32 に示す [4.30]。 $g(r)$ の第 1 ピークは明確に第 2 ピークと分離しており、第 1 ピークの面積から求めた最近接原子数は 2 で、高温まで殆ど変化しない。第 1 ピークと第 2 ピークの

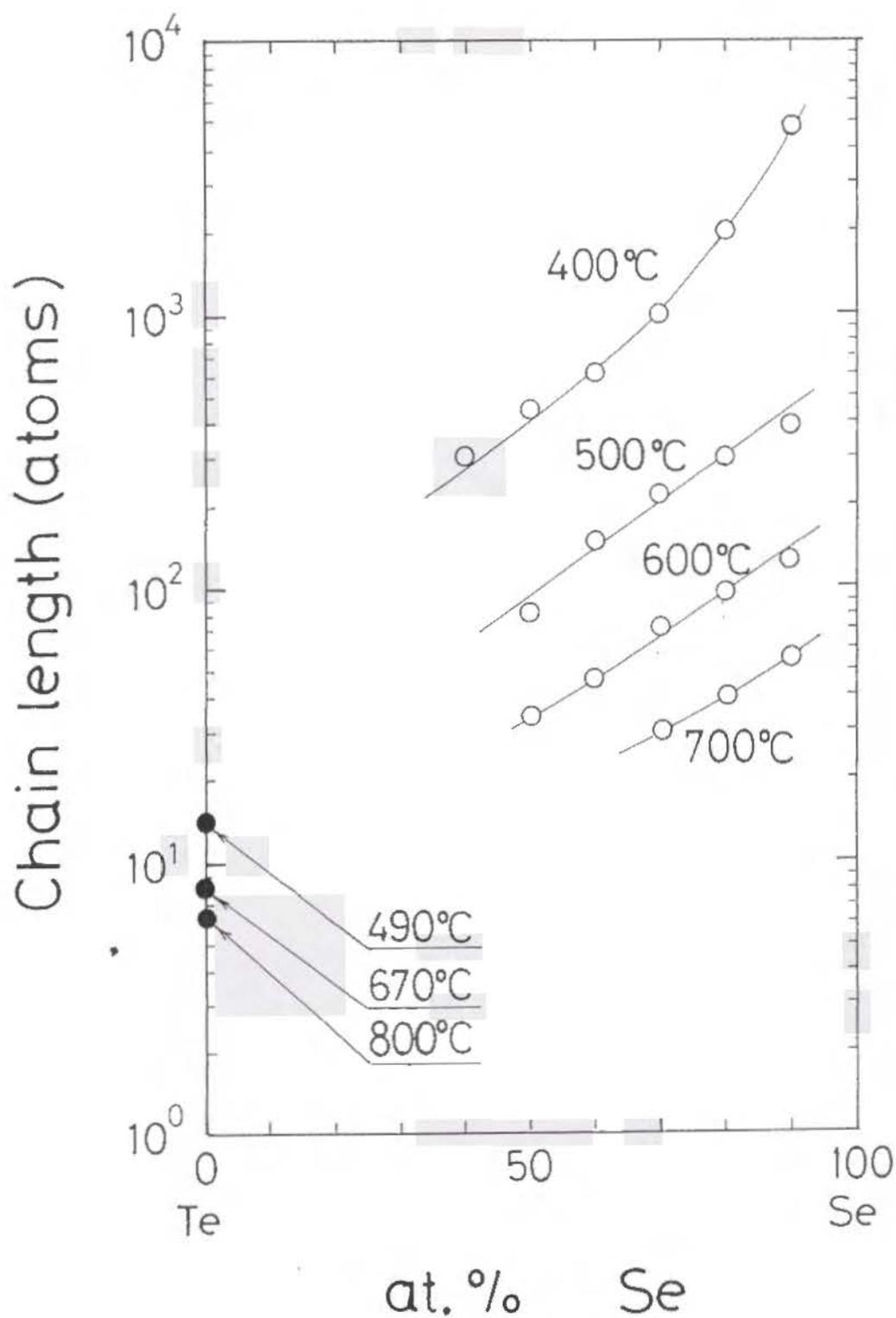


図4. 29 Misonouらが求めた帯磁率のデータ [4.26] より計算し直した液体セレン-テルル系の鎖長の組成依存性 (○)。●: Misawa [4.1]。

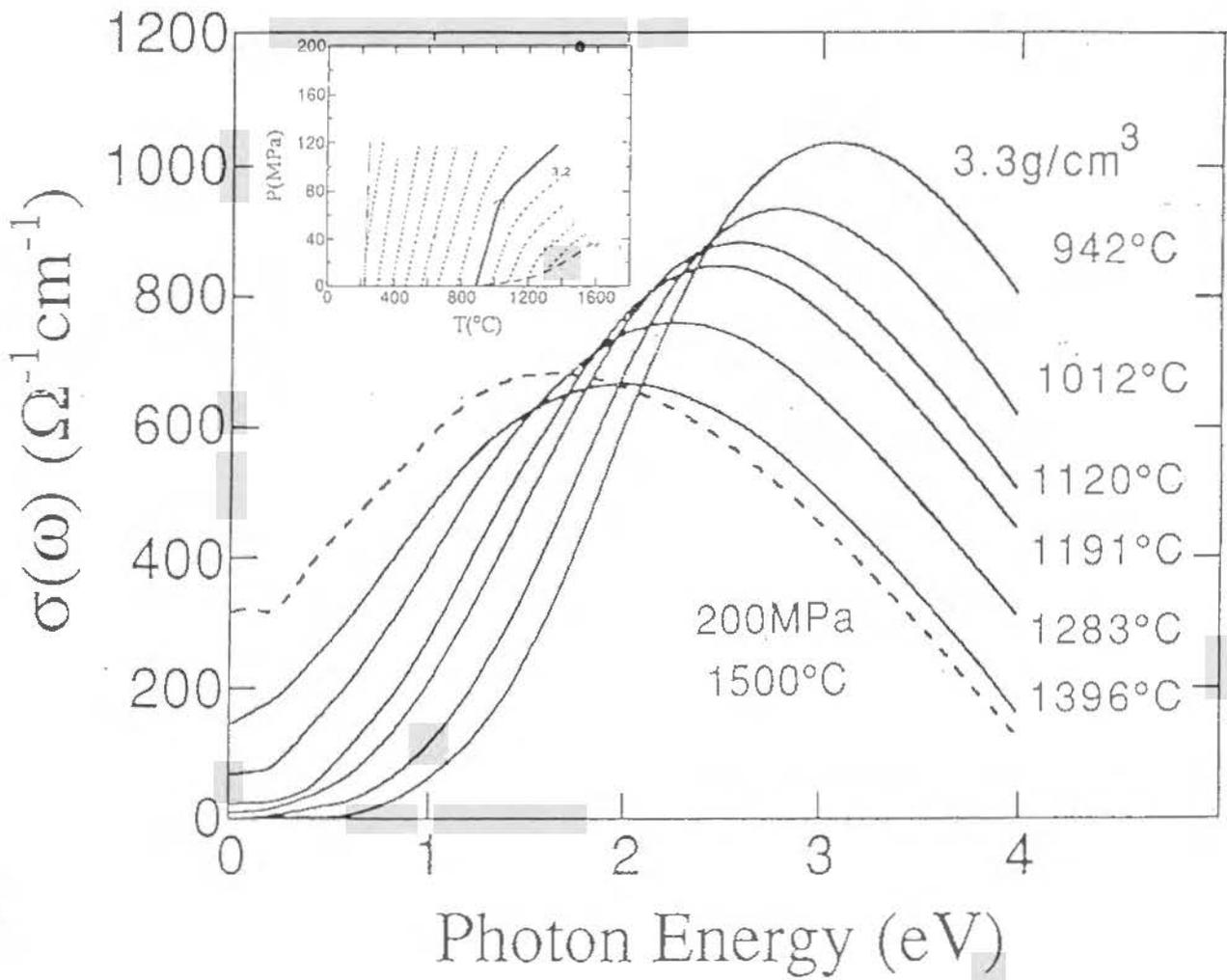


図4. 30 高温高圧下における1-Seの光反射率から求めた交流伝導度 $\sigma(\omega)$ [4.27]。挿入図は、1-Seの相図上における等密度線と測定 path。

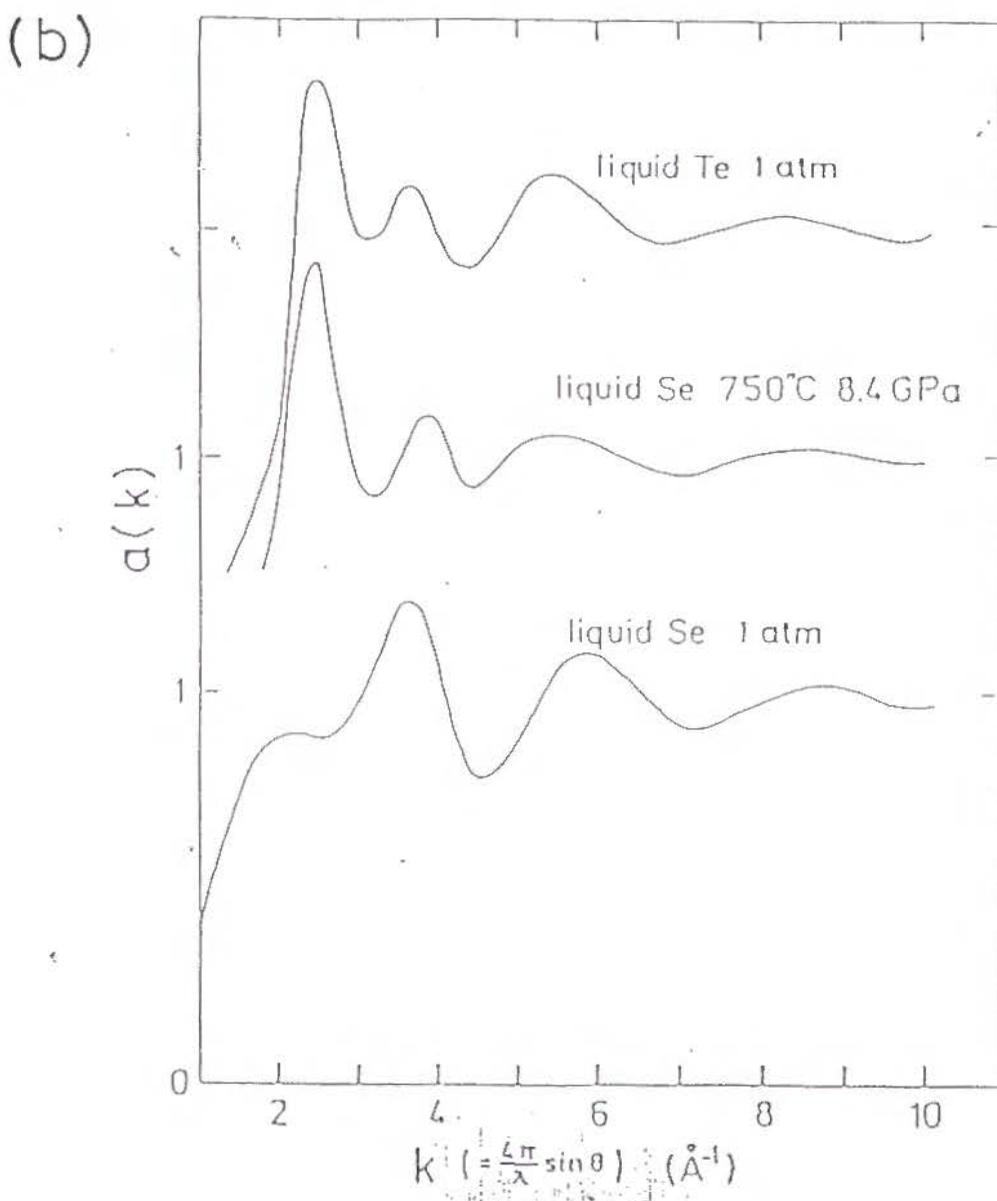
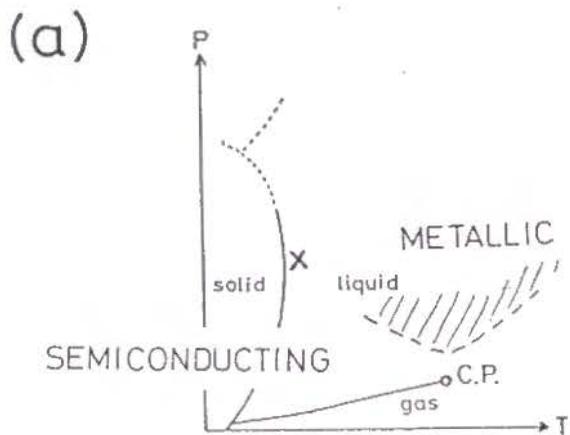


図4. 31 (a) セレンの温度-圧力平面上における相図。(b) Tsujiらが中性子回折実験から求めた降温・高圧下での1-Seの静的構造因子 $S(Q)$ [4.28]。測定温度、圧力を図(a)にXで示した。比較のために、常圧・融点直上における1-Teおよび1-Seの $S(Q)$ も示した。

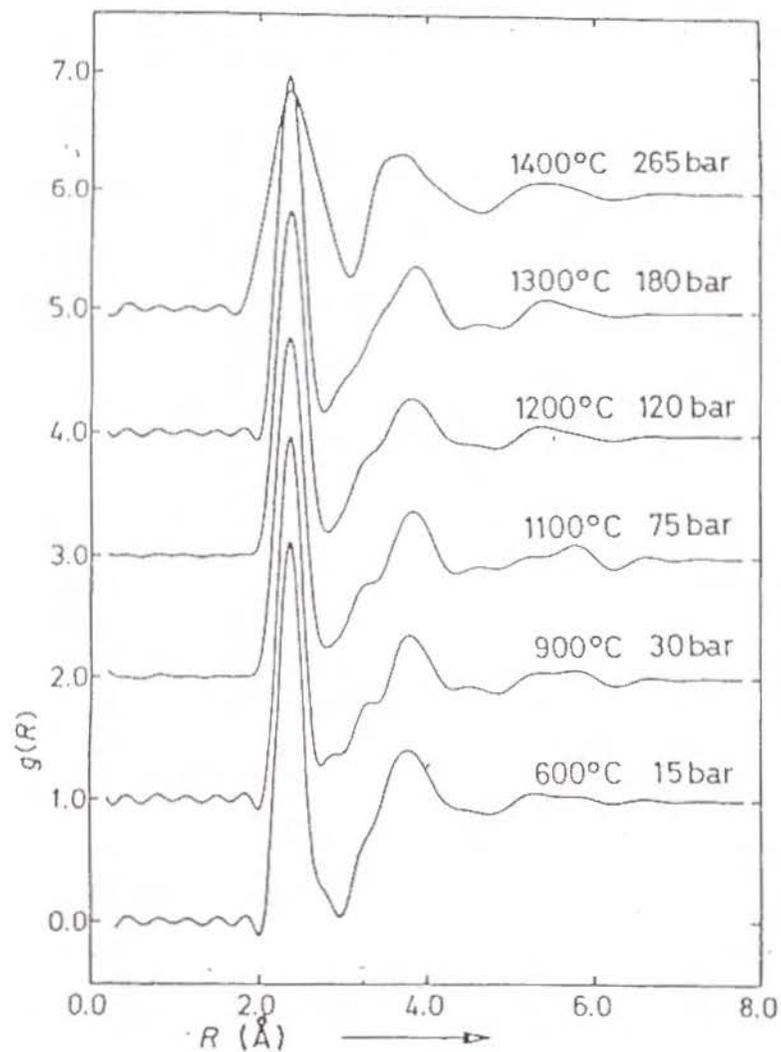
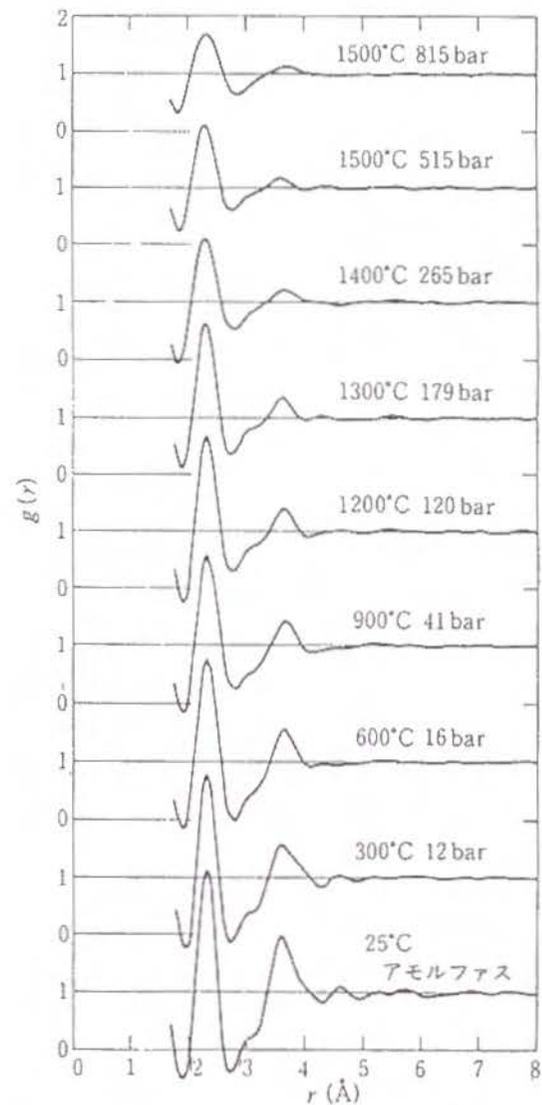


図4.32 Edlingらが中性子回折実験から求めた、飽和蒸気圧曲線に沿った1-Seの動径分布関数 $g(r)$ [4.30]。



第15図 流体セレンの動径分布関数 $g(r)$ 。

図4.33 TamuraらがX線回折実験から求めた、高温・高圧化における1-Seの動径分布関数 $g(r)$ [4.31]。

位置はそれぞれ 2.36 Å、3.78 Å であり、結晶セレンの第 1、第 2 近接原子間距離とほぼ同じである。金属性を示す温度・圧力領域 (1400°C、265 bar) にはいると、第 1 ピークは急にブロードになる。これは、金属化に伴い長いボンドと短いボンドが生成した可能性を示唆している。Tamura らのエネルギー分散型 X 線回折実験からも同様な $g(r)$ の結果が得られている [4.31] (図 4.33)。I-Se の金属領域では鎖長は数原子個程度と非常に短いことが、NMR の測定から Warren [4.21] によって示唆されている。

このように、液体セレンにおける圧力変化にともなう金属-半導体転移の様相は、I-Te の金属-半導体転移の様相と類似である。

IV. 8 液体テルル-セレン系の構造と金属-半導体転移の機構

以上見てきたように、液体テルル-セレン系においては、温度・圧力・組成を変えることにより金属-半導体転移を起こすが、転移に伴う構造変化の様相は互いに類似である。いくつかの特徴的な共通点を表 4.5 にまとめた。

Key words	金属	半導体
	(高) ←---	温度 ---→ (低)
	(多) ←---	Te ---→ (少)
	(高) ←---	圧力 ---→ (低)
鎖内共有結合	長いボンドと短いボンド	短いボンドのみ
鎖間相互作用	強	弱
局所構造	二面角とその揺らぎ大	らせん鎖
鎖長	短	長
密度 (鎖間距離 ⁻³)	大	小

表 4.5 液体セレン-テルル系における金属-半導体転移に伴う構造変化の特徴

では、このような構造相転移をともなう金属-半導体転移は、どのような機構で起こるのだろうか。我々は、液体カルコゲンの金属状態における構造と金属-半導体転移の機構について、1つのモデルを考案した。以下に詳しく述べよう。

高温下では、熱励起により液体カルコゲン鎖間のLP軌道から σ^* 軌道（反結合軌道）へ電子の移動が頻繁に起こると考えられる。この電子の移動は、高圧下で鎖間距離が減少することによっても加速されるであろう。また、テルルはセレンよりもLP軌道の広がり大きいので、テルル濃度が高いほど頻繁にLP軌道から σ^* 軌道（反結合軌道）へ電子が移動する。

このような誘因により鎖間のLP軌道から σ^* 軌道への電子移動が起こると、 σ^* バンドは部分的に満たされ、鎖内に結合の弱い長いボンドが生成される。結合はあるいは切断されて鎖長が減少する。LP軌道は電子を失い、LPバンドにはホールが生成される。

LP軌道間は電子を失ったために交換斥力が弱まり、らせん鎖のねじれが緩和される。すなわち、鎖間の荷電移動は二面角を大きくする効果をもつ。Ikawaらは、孤立セレン鎖の構造を semiempirical model を用いて計算し、鎖の中に P^+ 欠陥（1個のホールがLP軌道に生成された positive polaron）が生成されると、約5原子に属するLP軌道が π -conjugationを起こし、鎖は平面ジグザグ鎖局所構造を取ることを示した [4.32]。また、鎖の切断により鎖端にホールが生成した場合、鎖端のホールは鎖の局所構造に大きく影響することが予想される。Ikawaらは、孤立セレン鎖の鎖端に C_1^0 欠陥（1個のホール）が生成されると、鎖端から約4原子に属するLP軌道が π -conjugationを起こし、鎖端は平面ジグザグ鎖局所構造を取ることを計算により示した [4.33]。高温高圧下やテルル濃度が高い場合にはLP軌道の広がりが大きいために、平面ジグザグ構造は、より多数原子に及ぶと考えられる。鎖長が十分に短い場合には、鎖全体が平面ジグザグ構造を取る可能性がある。

したがって、金属領域における液体カルコゲンは、鎖間のLP軌道から σ^* 軌道への電子移動により、鎖が十分短くなり、長いボンドと短いボンドの2種類の2配位共有結合から

なる二面角の大きな鎖状局所構造を取ると思われる。ただし、鎖は完全に平面ジグザグ構造を取るわけではなく、二面角はゆらぎのためにかなり大きな分布を持ち、時間的にも激しく変化していると考えるのが妥当であろう。

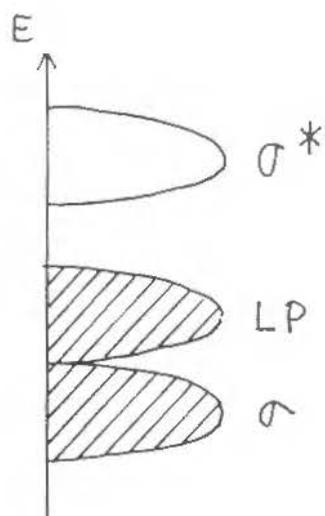
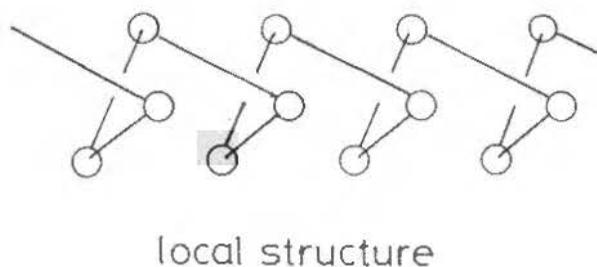
興味あることには、Ikawa らは16原子からなる孤立セレン鎖の二面角の回転ポテンシャルを計算し、平面ジグザグ鎖はら旋鎖と比較してポテンシャル・エネルギーが0.1 eV程度しか高くないという結果を得ている [4.33]。Springborg らは、無限長の孤立セレン鎖の二面角の回転ポテンシャルを計算し、井川と同じ結果を得た [4.34]。よって、高温高圧下では、たとえ鎖間の電子移動が起こらないとしても、二面角は大きく揺らいでいることが予想される。

このような構造をもつ短いカルコゲン鎖は、どのような鎖間相関を持つであろうか。鎖が二面角が増大してら旋鎖のねじれが緩むと、ホールを有するLP軌道はほぼ同じ方向を向く。この状況で(1)高温下でLP軌道の広がりが増大すること、(2)高圧下で鎖間距離が減少すること、(3)テルル濃度が高い組成でLP軌道の広がり大きいこと、などの誘因を受けると、隣接鎖のLP軌道同士の重なりが起こり易くなる。その結果、LPバンドが広がり、ホールがエネルギーを得するようになる(図4.34)。すなわち、ホールを持つ短い鎖が互いにホールを共有することにより、ホールのエネルギーが安定化され、一種の弱い金属結合を形成する。このとき、この金属的結合により鎖間には相互作用が働き、鎖間距離は減少し、試料の密度は増加すると考えられる。

鎖間相互作用が増大し鎖間距離が減少すると、鎖間のLP軌道から σ^* 軌道への電子移動は頻度が高くなり、長いボンドの数が増加する。長いボンドは、3電子結合に類似の結合状態となる。電子のエネルギー状態の立場からみると、LPバンドの広がりが大きくなったために、LPバンド中の高いエネルギーを持つ電子が、より低いエネルギーの長いボンドの σ^* バンドへ移動することになる。

このように、金属領域における液体カルコゲンの電気伝導は、LPバンドのホールが鎖

(a) helical chain



(b) large-dihedral-angle chain

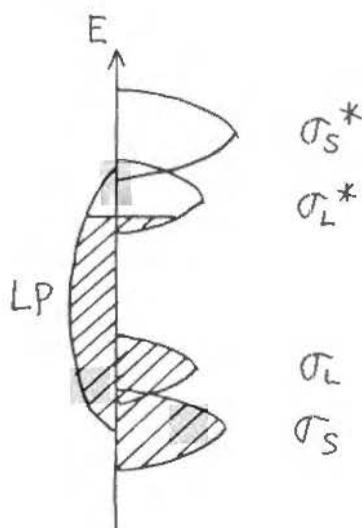
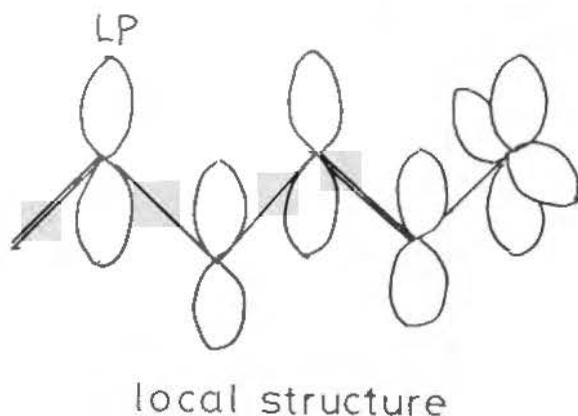


図4.34 カルコゲン鎖の局所構造と電子状態。(a) 半導体領域(らせん鎖)。 σ 結合軌道およびLP軌道はそれぞれ2個の電子で満たされる。(b) 金属領域(大きな二面角の鎖)。長いボンと短いボンとからなる。局所構造の図にはLP軌道を示した。電子状態の図において σ_S と σ_L はそれぞれ短いボンと長いボンの結合軌道を表す。LPバンドは広がり、バンドの最上部にホールが存在する。長いボンとは3電子結合的になっていると予想される。

間を伝わることによると考えられる。このモデルでは、フェルミ・エネルギーはLPバンドの最上部にあり、Cutler らの実験結果 [4.35] と一致する。

温度の低下や圧力の減少、テルル濃度の低下等により鎖間のLP軌道から σ^* 軌道への電子移動が抑制されると、鎖長は増大し鎖内のホール密度も減少する。その結果、鎖内のLP軌道間の交換斥力が強まり、鎖内の局所構造は $t-T_e$ に類似の3回らせり構造へと転移する。3回らせり鎖のLP軌道は互いに約 90° ずれた方向を持っており、多数の鎖にまたがって隣接鎖のLP軌道同士の重なりが起こることは有り得ない。そのため、LPバンドの幅は減少し、鎖間相関は弱まって鎖間距離が増大する(試料の密度の減少)。鎖内のホール密度の減少、およびLP軌道の重なり減少により、金属性が失われ、半導体へと転移すると考えられる。

V まとめ

本研究では、液体テルルの静的・動的構造を、融点直上から過冷却液体状態に至る温度領域において、EXAFS、中性子回折、中性子準弾性および非弾性散乱測定により調べた。特に、試料としてバルクだけでなくドロップレットを用いることにより、融点以下200度以上にもわたる広い温度領域を実現し、過冷却液体状態における種々の測定を可能にした。その結果、以下のことを見いだした。

(1) 液体テルルは融点近傍において、約3.0 Åの長いボンドと約2.8 Åの短いボンドから成る2配位共有結合鎖状構造を有する。結合長の平均自乗変位の値から、長いボンドは短いボンドよりも結合が弱いことが示唆される。長いボンドと短いボンドの数は融点近傍ではほぼ等しいが、過冷却するに従い長いボンドの数が次第に減少する。セレンを添加することにより長いボンドの数が減少する。長いボンドが消滅する組成・温度が液体セレン-テルル系の金属-半導体転移領域に位置することから、長いボンドの存在は液体テルルの金属性に関係していると考えられる。試料サイズを小さくすると、長いボンドは低温まで残存する。

(2) 静的構造因子 $S(Q)$ の詳細な解析の結果、 $S(Q)$ の第1ピークは鎖間相関を反映することが明かとなった。過冷却するにつれて $S(Q)$ の第1ピーク強度が次第に減少することから、鎖間相関は過冷却するに従い次第に弱まることが示唆される。また、過冷却により二体分布関数 $g(r)$ の第1ピークと第2ピークとの分離が明瞭になるが、このことも、過冷却により長いボンドの数が減少し鎖間相関が弱まることを示唆している。

(3) 融点近傍において金属的性質を示す液体テルルの局所構造は、二面角の大きな(約 180°)2配位鎖状構造を取る。二面角のゆらぎは非常に大きい。過冷却するに従い二面角が小さくなり(約 106°)、局所構造は、半導体であるtrigonalテルルに類似のらせん鎖状構造へと変化する。

(4) 融点直上における準弾性散乱ピーク $S(Q, E)$ はLorentzianでよく再現できる。

[V. まとめ]

$S(Q, E)$ のピークの半値幅から、密度ゆらぎの緩和時間の逆数に関係した量が得られる。 $Q < 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ の領域では、ピークの半値幅は Q^2 に比例するが (DQ^2 則)、静的構造因子 $S(Q)$ の第1ピーク位置に相当する $Q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ で半値幅が DQ^2 則から下に外れる。このことから、液体テルルは融点近傍では鎖間相関が時間的に長く、鎖間に強い相関があると考えられる。鎖の離合集散の緩和時間は、約 20 psec と見積られる。

(5) 融点近傍において、振動状態密度の bond-stretching modes に、trigonal テルルでは見られない低エネルギーピークが観測される。このことから、融点近傍における液体テルルはらせん鎖とは大きく異なる鎖内局所構造を有し、鎖内に弱い共有結合が存在すると考えられる。過冷却すると、振動状態密度は trigonal テルルに類似のパターンへと変化し、鎖内局所構造はらせん鎖と類似となる。

以上の実験結果から、融点近傍の液体テルルは長短2種類の共有結合からなる2配位鎖状構造を取ること、鎖の二面角は大きく鎖はジグザグ鎖に近いこと、鎖間相関が強いことが明らかにされた。このような構造は、高圧下で出現し金属的性質を示す monoclinic テルルの構造と、多くの類似点を持っている。この高圧金属テルルは、短いボンド (2.8 \AA) と長いボンド (3.0 \AA) とが交互にならぶ平面ジグザグ鎖 (二面角 180°) が互いに面を平行にして積み重なった構造を持ち、バンド計算から、金属的伝導は鎖間方向に流れることが推測されている。液体テルルの構造は、熱的じょう乱のために時間的・空間的に大きく揺らいでいるが、局所構造としては高圧金属テルルに類似であり、これが金属性の原因と考えられる。

謝辞

液体テルルの構造および金属性の機構という非常に興味深いテーマについて、長年にわたり指導いただいた、遠藤裕久教授に心から感謝致します。本論文をまとめるにあたっても数限りなく貴重な議論をしていただきました。八尾誠助教授には、研究室に入って以来、研究一般にわたり様々な御指導をいただきました。三沢正勝教授、福永英明教授には、中性子回折実験で御指導、御協力を頂きました。鈴木謙爾教授、柴田薫博士、加美山隆博士には、中性子散乱実験で御協力頂き、解析について様々な御指導を賜りました。また、福留秀雄教授、井川淳博士には、理論的立場から数々の有益な議論をして頂きました。宮地研究室の泉邦英博士と甘平氏には、電子顕微鏡の撮影で非常にお世話になりました。乾雅祝助教授、片山芳則博士、丸山健二助教授には、EXAFSの測定および解析で様々な御指導を頂きました。川北至信先生には、種々の実験に貴重な御協力を頂き、ともに苦しんでいただきました。大政義典氏、野口健宏氏には、試料作製に協力して頂きました。その他、研究室の方々にも多大な御協力を頂きました。以上の方々に、心から感謝致します。

[謝辞]

A P P E N D I X

2成分剛体球ランダム・パッキングモデルの構造因子 $S_{hs}(Q)$

§ IV. 2節で述べたように、Percus-Yevick 近似を用いた2成分剛体球ランダム・パッキングモデルにより $S_{hs}(Q)$ を記述することを試みる。この時、直接相関関数 $c(Q)$ を導入するのが便利である。2体相関関数 $h(r)$ を動径分布関数 $g(r)$ を用いて

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (\text{A-1})$$

で定義するとき、直接相関関数 $C(r)$ は Ornstein-Zernike の方程式

$$h(r) = c(r) + n \int c(|r-r'|) h(r') dr' \quad (\text{A-2})$$

で与えられる [A.1]。これらの式をフーリエ変換すれば、2成分系の場合、

$$S_{ij}(Q) = h_{ij}(Q) + 1 \quad (\text{A-3})$$

$$h_{ij}(Q) = c_{ij}(Q) + \sum_{k=S,L} n_k c_{ik}(Q) \cdot h_{jk}(Q) \quad (\text{A-4})$$

を得る。ここで、添え字 $i, j = S, L$ であり、 S と L はそれぞれ短いボンドと長いボンドを表わす。 n_i は半径 σ_i の剛体球の数密度であり、全体の数密度を n_0 とすると、 $\sigma_S = p_S n_0$ 、 $\sigma_L = (1 - p_S) n_0$ である。ここで、 p_S は全結合に対する短いボンドの数の割合である。 n_0 は Tsuchiya [A.2] の密度測定の実験値から計算した。式 (A-4) は h_{SS} 、 $h_{SL} (= h_{LS})$ 、 h_{LL} に関する連立方程式であり、これを解くと、

$$h_{SS}(Q) = \frac{c_{SS} - n_L (c_{SS} c_{LL} - c_{SL}^2)}{(1 - n_S c_{SS}) (1 - n_L c_{LL}) - n_S n_L c_{SL}^2} \quad (\text{A-5})$$

$$h_{SL}(Q) = \frac{c_{LL} - n_S (c_{SS} c_{LL} - c_{SL}^2)}{(1 - n_S c_{SS}) (1 - n_L c_{LL}) - n_S n_L c_{SL}^2} \quad (\text{A-6})$$

$$h_{LL}(Q) = \frac{c_{SL}}{(1 - n_S c_{SS})(1 - n_L c_{LL}) - n_S n_L c_{SL}^2} \quad (A-7)$$

を得る。2成分剛体球液体に対する Percus-Yevick 近似を用いた $C_{ij}(r)$ の表式は、Lebowitz により計算されており [A.3], σ_S と σ_L と ρ_S の関数である。すなわち、

$$c_{ii}(r) = -a_i - b_i r - d r^3 \quad \text{for } r < R, \quad (i = S, L) \quad (A-8)$$

$$c_{SL}(r) = c_{LS}(r) = \begin{cases} -a_S & \text{for } r \leq \lambda \\ -a_S + [b x^2 + 4 \lambda d x^3 + d x^4] / \lambda & \text{for } \lambda \leq r < R \end{cases} \quad (A-9)$$

ここで、

$$a_i = -(\partial A / \partial n_i) \quad (i = S, L) \quad (A-10)$$

$$b_S = -6 (\eta_S \sigma_S^2 g_{SS} + \eta_L \sigma_{SL}^2 g_{SL}^2) \quad (A-11)$$

$$b_L = -6 (\eta_L \sigma_L^2 g_{LL} + \eta_S \sigma_{SL}^2 g_{SL}^2) \quad (A-12)$$

$$b = -6 (\eta_S \sigma_S g_{SS} + \eta_L \sigma_L g_{LL}) \cdot \sigma_{SL} g_{SL} \quad (A-13)$$

$$d = (\eta_S a_S + \eta_L a_L) / 2 \quad (A-14)$$

ここで、

$$A = (1 - \xi)^{-3} \left\{ (n_S + n_L)(1 + \xi + \xi^2) - \frac{18}{\pi} \eta_S \eta_L (\sigma_S - \sigma_L)^2 \left[(\sigma_S + \sigma_L) + \sigma_S \sigma_L (\eta_S \sigma_S^2 + \eta_L \sigma_L^2) \right] \right\} \quad (A-15)$$

$$g_{SS} = (1 - \xi)^{-2} \left[\left(1 + \frac{\xi}{2}\right) + \frac{3}{2} \eta_L \sigma_L^2 (\sigma_S - \sigma_L) \right] \quad (A-16)$$

$$g_{LL} = (1 - \xi)^{-2} \left[\left(1 + \frac{\xi}{2}\right) + \frac{3}{2} \eta_S \sigma_S^2 (\sigma_L - \sigma_S) \right] \quad (A-17)$$

$$g_{SL} = (\sigma_L g_{SS} + \sigma_S g_{LL}) / (2 \sigma_{SL}) \quad (A-18)$$

ここで、

$$\xi = \eta_S \sigma_S^3 + \eta_L \sigma_L^3 \quad (\text{A-19})$$

$$\lambda = (\sigma_L - \sigma_S) / 2 \quad (\text{A-20})$$

$$\sigma_{SL} = (\sigma_S + \sigma_L) / 2 \quad (\text{A-21})$$

$$\eta_i = \pi n_i / 6 \quad (i = S, L) \quad (\text{A-22})$$

$$x = r - \lambda \quad (\text{A-23})$$

これらの式より、 $S_{ij}(Q)$ が計算される。

参考文献

I. 序論

- [1.1] G. Lucovsky: "The Physics of Selenium and Tellurium" (E. Gerlach and P. Gross eds., Springer, Berlin, 1979) p.178.
- [1.2] M. Misawa and K. Suzuki: Trans. JIM **18** (1977) 427.
- [1.3] R. Bellissent and G. Tourand: Proc. 7th Int. Conf. Amor. Liq. Semicon. (ed. W.E. Spear 1977) 98.
- [1.4] D. Hohl and R.O. Jones: Phys. Rev. **B43** (1991) 3856.
- [1.5] K. Tamura, M. Inui, M. Yao, H. Endo, S. Hosokawa, H. Hoshino, Y. Katayama and K. Maruyama: J. Phys.: Condens. Matters **3** (1991) 7495.
- [1.6] G. Tourand and M. Breuil: J. Physique **32** (1971) 813.
- [1.7] B. Cabane and J. Friedel: J. Physique **32** (1971) 73.
- [1.8] G. Tourand: Phys. Lett. **54** (1975) 209.
- [1.9] I. Hawker, R.A. Howe and J. Enderby: Int. Conf. Electronic and Magnetic Properties of Liquid Metals (ed. J. Keller 1978) 262.
- [1.10] R. Bellissent: Nuclear Instr. Methods **199** (1982) 289.
- [1.11] V.T. Nguyen, M. Gay, J.E. Enderby, R.J. Newport and R.A. Howe: J. Phys. C Solid State Phys. **15** (1982) 4627.
- [1.12] J.E. Enderby and M. Gay: J. Non-Cryst. Solids **35&36** (1980) 1269.
- [1.13] Y. Waseda and S. Tamaki: Solid State Comm. **18** (1976) 229.
- [1.14] W. Hoyer, E. Thomas and M. Wobst: Z. Naturforsch. **309** (1975) 1655.
- [1.15] R. Bellissent: Thesis, L'universite Pierre et Marie Curie, Paris 1981.
- [1.16] M. Cutler: "Liquid Semiconductors" (Academic Press, New York, 1977)p.145.

[参考文献]

- [1.17] J.C.Perron, J.Rabit and J.F.Riolland: *Phil. Mag.* **B46** (1982) 321.
- [1.18] R.Bellissent and G.Tourand: *J. Non-Cryst. Solids* **35&36** (1980) 1221.
- [1.19] S.Takeda, S.Tamaki and Y.Waseda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984) 3830.
- [1.20] M.E.Welland, M.Gay, J.E.Enderby: "Physics of Disordered Systems" eds. D. Adler, H.Fritzsche and S.R.Ovshinski (Plenum, New York, 1985) p.695.
- [1.21] A.Menelle, R.Bellissent and A.M.Flank: *Europhys. Lett.* **4** (1987) 705.
- [1.22] J.E.Enderby and A.C.Barnes: *Reps. Prog. Phys.* **53** (1990) 85.
- [1.23] A.Menelle, R.Bellissent and A.M.Flank: *Physica* **B156&157** (1989)174.
- [1.24] W.Hoyer, H.Neumann and M.Wobst: *Z. Naturforsch.* **479** (1992) 833.
- [1.25] J.Hafner: *J. Phys. : Condens. Matter* **2** (1990) 903.
- [1.26] M.Misawa: *J. Phys. : Condens. Matter* **4** (1992) 9491.
- [1.27] W.W.Warren, Jr.: *Phys. Rev.* **B6** (1972) 2522.
- [1.28] N.E.Cusack: "The Physics od Structurely Disordered Matter" (Adam Hilger, Bristol, 1987) p.198.
- [1.29] D.Richter, A.J.Dianoux, W.Petry and J.Teixeira eds.: "Dynamics of Disord ered materials" (Springer, Berlin, 1989)
- [1.30] D.L.Price and J.M.Carpenter: *J. Non-cryst. Solids* **92** (1987) 153.
- [1.31] M.Bee: "Quasielastic Neutron Scattering" (Adam Hilger, Philadelphia, 1988)
- [1.32] T.Kamiyama, K.Shibata and K.Suzuki: *J. Non-Cryst. Solids* **150** (1992) 292.
- [1.33] T.Kanaya, K.Kaji and K.Inoue: *Macromolecules* **24** (1991) 1826.
- [1.34] B.A.Kotov, N.M.Okuneba, A.R.Regel and A.L.Shakh-Budagov: *Sov. Phys.-Solid State* **9** (1967) 955.
- [1.35] B.A.Kotov, N.M.Okuneba, A.R.Regel and A.L.Shakh-Budagov: *Sov. Phys.-Solid State* **9** (1968) 2011.

- [1.36] A. Axmann, W. Gissler and T. Springer: "The Physics of Selenium and Tellurium" ed. R. C. Cooper (Pergamon Press, Oxford 1969) p. 299.
- [1.37] W. Gissler, A. Axmann and T. Springer: "Neutron Inelastic Scattering" (International Atomic Energy Agency, Vienna, 1968) p. 245.
- [1.38] F. Gompf: J. Phys. Chem. Solids **42** (1981) 539.
- [1.39] W. A. Phillips, U. Buchenau, N. Nucker, A. J. Dianoux and W. Petry: Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 2381.
- [1.40] L. N. Needham, M. Cutroni, A. J. Dianoux and H. M. Rpsenberg: J. Phys.: Condens. Matter **5** (1993) 637.
- [1.41] M. Yashiro and Y. Nishina: "The Physics of Selenium and Tellurium" eds. E. Gerlach and P. Grosse (Springer-Verlag, Berlin, 1979) p. 206.
- [1.42] P. J. Carroll and J. S. Lannin: J. Non-Cryst. Solids **35&36** (1980) 1277.
- [1.43] A. Ikawa and H. Fukutome: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 4517.
- [1.44] R. Keller, W. B. Holzapfel and H. Schulz: Phys. Rev. **B16** (1977) 4404.
- [1.45] B. W. Weinstein, R. Zallen and M. L. Slade: Phys. Rev. **B24** (1981) 4652.
- [1.46] K. Aoki, O. Shimomura, S. Minomura, N. Koshizuka and T. Tsushima: J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980) 906.
- [1.47] M. Inui, M. Yao and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 553.
- [1.48] M. Yao, M. Misonou, K. Tamura, K. Ishida, K. Tsuji and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980) 109.
- [1.49] L. A. Silva and M. Cutler: Phys. Rev. **B42** (1990) 7103.
- [1.50] H. Ikemoto, I. Yamamoto, M. Yao and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1611.
- [1.51] Y. Tsuchiya: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 3851.
- [1.52] M. Yao, K. Suzuki and H. Endo: Solid State Comm. **34** (1980) 187.

[1.53] K.Takimoto and H.Endo: Phys. Chem. Liq. **12** (1982) 141.

II. 実験

[2.1] M.Nomura and A.Koyama: KEK Report **7** (1989) 87.

[2.2] B.K.Teo : "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis" (Springer-Verlag, Berlin, 1986) p.114.

[2.3] P.A.Lee and G.Beni: Phys.Rev. **B15** (1977) 2862.

[2.4] A.G.Mckale, B.W.Veal, A.P.Paulikans, S.-K.Chan and G.S.Knapp : J. Am. Chem. Soc. **110** (1988) 3763

[2.5] B.K.Teo : "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis" (Springer-Verlag, Berlin, 1986) p.79.

[2.6] M.Inui : Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) Suppl.32-2 p.165.

[2.7] E.A.Stern, P.Livins and Z.Zhang : Phys.Rev. **B43** (1991) 8850.

[2.8] A.Di Cicco and A.Filipponi : J. Non-Cryst. Solids **156-158** (1993) 102.

[2.9] N.Watanabe: Proc. 4th Int. Collaboration on Advanced Neutron Source (ICAN **SIV**) (1980) p.539.

[2.10] H.H.Paalman and C.J.Pings: J. Appl. Phys. **33** (1962) 2635.

[2.11] V.F.Sears: Neutron News **3** (1992) 26.

[2.12] I.A.Blech and B.L.Averbach: Phys. Rev. **137** (1965) 1113.

[2.13] W.Hoyer, H.Neumann and M.Wobst: Z. Naturforsch. **479** (1992) 833.

[2.14] R.Evans and T.J.Sluckin: J. Phys. **C14** (1981) 3137.

[2.15] P.A.Egelstaff: "An Introduction to the Liquid State" (Academic, London, 1967).

[2.16] Y.Tsuchiya: J.Phys.:Condens. Matter **3** (1991) 3163.

[2.17] M.Yao, M.Misonou, K.Tamura, K.Ishida, K.Tsuji and H.Endo: J.Phys.Soc.Jpn

[参考文献]

. 48 (1980) 109.

[2.18] K. Inoue, Y. Ishikawa, N. Watanabe, K. Kaji, Y. Kiyonagi, H. Iwasa and M. Kohgi : Nucl. Instrum. Methods **A238** (1985) 401.

[2.19] K. Inoue, T. Kanaya, Y. Kiyonagi, K. Shibata, K. Kaji, S. Ikeda, H. Iwasa and Y. Izumi: Nucl. Instrum. Methods **A327** (1993) 433.

[2.20] P.F. Poncet: ILL Internal Report (1977) 77P015S.

[2.21] M. Bee: "Quasielastic Neutron Scattering" (Adam Hilger, Philadelphia, 1988) p. 44.

[2.22] M. Bee: "Quasielastic Neutron Scattering" (Adam Hilger, Philadelphia, 1988) p. 107.

[2.23] D.L. Price and J.M. Carpenter: J. Non-Cryst. Solids **92** (1987) 153.

[2.24] F. Gompf, H. Lau, W. Reichardt and J. Salgado: "Inelastic Scattering of Neutron" (IAEA, Vienna, 1972) p. 137.

[2.25] B.M. Powell and P. Martel: J. Phys. Chem. Solids **36** (1975) 1287.

III. 結果

[3.1] K. Tamura, M. Inui, M. Yao, H. Endo, S. Hosokawa, H. Hoshino, Y. Katayama and K. Maruyama: J. Phys.: Condens. Matter **3** (1991) 7495.

[3.2] M. Misawa: J. Phys.: Condens. Matter **4** (1992) 9491.

[3.3] S. Takeda, S. Tamaki and Y. Waseda: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 3830.

[3.4] A. Menelle, R. Bellissent and A.M. Flank: Physica **B156&157** (1989) 174.

[3.5] M. Misawa and K. Suzuki: Trans. JIM **18** (1977) 427.

[3.6] J.E. Enderby and A.C. Barnes: Rep. Prog. Phys. **53** (1990) 85.

IV. 議論

[4.1] M. Misawa: J. Phys.: Condens. Matter **4** (1992) 9491.

[4.2] M. Misawa: J. Chem. Phys. **91** (1989) 2575.

[参考文献]

- [4.3] S.C. Moss and D.L. Price: "Physics of Disordered Materials" eds. D. Adler, H. Fritzsche and S.R. Ovshinsky (New York, Plenum 1985) p. 77.
- [4.4] B.A. Kotov, N.M. Okuneva and A.L. Shakh-Budagov: Sov. Phys. -Solid State **9** (1968) 2011.
- [4.5] B.M. Powel, and P. Martel: J. Phys. Chem. Solids **36** (1975) 1287.
- [4.6] J. Etchepare, P. Kaplan and M. Merian: "Lattice dynamics" ed. M. Balkanski (Flammarion, Paris, 1978) p. 60.
- [4.7] L.M. Needham, M. Cutroni, A.J. Dianoux and H.M. Rosenberg: J. Phys. :Condens. Matter **5** (1993) 637.
- [4.8] A. Axmann, W. Gissler, A. Kolimar and T. Springer: Discuss. Faraday Inst. (1970) **74**.
- [4.9] V.F. Sears: Neutron News **3** (1992) 26.
- [4.10] D.H. Koulat, C. Potard and P. Hicter: Phys. Chem. Liq. **4** (1974) 183.
- [4.11] S. Takeda, S. Tamaki and Y. Waseda: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 3830.
- [4.12] A. Menelle, R. Bellissent and A.M. Flank: Physica **B156&157** (1989) 174.
- [4.13] A. Menelle, R. Bellissent and A.M. Flank: Europhys. Lett. **4** (1987) 705.
- [4.14] J.R. Magana and J.S. Lannin: Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 2398.
- [4.15] M. Yashiro and Y. Nishina: "The Physics of Selenium and Tellurium" eds. E. Gerlach and P. Grosse (Springer-Verlag, Berlin, 1979) p. 206.
- [4.16] G. Tourand and M. Breuil: C. R. Acad. Sci., Ser. **B270** (1970) 109.
- [4.17] A. Axmann, W. Gissler and T. Springer: "The Physics of Selenium and Tellurium" ed. R.C. Cooper (Pergamon Press, Oxford 1969) p. 299.
- [4.18] W. Hoyer, E. Thomas, M. Wobst: Z. Naturforsch. **309** (1975) 1655.
- [4.19] Y. Tsuchiya: J. Phys. :Condens. Matter **3** (1991) 3163.
- [4.20] D.H. Koulat, C. Potard and P. Hicter: Phys. Chem. Liq. **4** (1974) 183.

[参考文献]

- [4.21] W.W. Warren, Jr.: Phys. Rev. **B6** (1972) 2522.
- [4.22] R. Bellissent and G. Tourand: J. Non-Cryst. Solids **35-36** (1980) 1221.
- [4.23] Y. Tsuchiya: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 3851.
- [4.24] K. Tamura, M. Inui, M. Yao, H. Endo, S. Hosokawa, H. Hoshino, Y. Katayama and K. Maruyama: J. Phys. :Condens. Matter **3** (1991) 7495.
- [4.25] J.R. Magana and J.S. Lannin: Phys. Rev. **B29** (1984) 5663.
- [4.26] M. Misonou and H. Endo: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86** (1982) 645.
- [4.27] Y. Ikemoto: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1611.
- [4.28] K. Tsuji, O. Shimomura, K. Tamura and H. Endo: Z. Phys. Chem. Neue Folge Bd. **156** S. (1988) 495.
- [4.29] R. Fischer, R.W. Schmutzler and F. Hensel: J. Non-Cryst. Solids **35&36** (1980) 1295.
- [4.30] M. Edeling and W. Freyland: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **85** (1981) 1049.
- [4.31] K. Tamura and S. Hosokawa: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96** (1992) 681.
- [4.32] A. Ikawa and H. Fukutome: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 1002.
- [4.33] A. Ikawa and H. Fukutome: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 4517.
- [4.34] M. Springborg and R.O. Jones: J. Chem. phys. **88** (1988) 2652.
- [4.35] S.S. Kao and M. Cutler: Phys. Rev. **B37** (1988) 10581.

A P P E N D I X

- [A.1] J.-P. Hansen and I.R. McDonald: "Theory of Simple Liquid" (Academic Press, London, 1986) p. 104.
- [A.2] Y. Tsuchiya: J. Phys. :Condens. Matter **3** (1991) 3163.
- [A.3] J.L. Lebowitz: Phys. Rev. **133** (1964) A895.