

新制
理
745
京大附図

学位申請論文

片山芳則

学位申請論文

孤立カルコゲン混合鎖の光誘起現象

片山芳則

概要

モルデナイト結晶の直径 6-7 Å の一次元細孔に閉じ込めたカルコゲン鎖は、鎖間相互作用が取り除かれるため結晶と異なった性質を示すと考えられる。また、低温での光照射により黒化現象を起こす事が見つかっている。孤立化、さらには光照射に伴う格子および電子状態の変化を調べるため、EXAFS、光音響分光(PAS)、ESRの測定を行った。

セレン鎖についての結果は以下の様にまとめられる。(1) セレン濃度を変化させた試料のPA信号から吸収係数を推定する方法を考案し、孤立セレン鎖の光学的性質を調べた。孤立化に伴い、室温での光学ギャップは結晶の1.8 eV から2.3 eVへと大きく変化する。これは孤立化により共有結合長が短縮するというEXAFSの結果と矛盾しない。(2) 低温でバンドギャップより大きなエネルギーを持つ光を照射すると、1.85 eV 及び2.15 eV に中心を持つ新しい2つの吸収帯が出現する。(3) 光照射前にはESR信号はほとんど観測されないが、光照射に伴い幅の広い異方性を持ったESR信号が出現する。その励起光依存性は上記吸収帯のものとよく似ている。(4) 高いエネルギーの光(>2.9 eV)を照射すると光吸収端が低エネルギー側へ移動するいわゆる光黒化が起きる。(5) 光照射前後のEXAFS測定より、照射に伴い共有結合長のゆらぎが増加することがわかった。(6) これらの変化は室温でアニールすることにより回復する。すなわち光照射・アニールのサイクルに対して可逆的である。(7) 光誘起吸収帯および光黒化に対応するエネルギーの光を照射すると、誘起された吸収帯あるいは光黒化は回復する。すなわちフォトブリーチングが起こる。(8) 誘起されたESR信号は光誘起吸収帯付近のエネルギーの光を照射することによって減少する。

テルルやイオウは、結晶での鎖間(分子間)相互作用の大きさ、価電子帯の位

置などがセレンと異なるため、セレンにテルルやイオウを添加すると孤立鎖の構造や性質は大きく変化すると考えられる。テルル、イオウおよびそれらとセレンの混合鎖についても同様な実験をおこなった。EXAFS測定からは、(1)セレンとイオウは同種原子からなる結合を作り易いこと、(2)セレン-セレン、セレン-イオウ結合長ともイオウ濃度によらずほぼ一定であることがわかった。これらの結果は、セレン-テルル混合鎖では、各原子がランダムに並ぶこと、およびテルル添加にともないセレン-セレン結合長が伸びることと対照的であり、イオウのLP軌道の空間的な広がりが小さいことを反映していると考えられる。(3)PAS測定から、孤立テルル鎖の光学ギャップは約 1.7 eV 、孤立イオウ鎖の光学ギャップは約 3.0 eV と見積ることができる。結晶との差はテルルで約 1.4 eV と非常に大きくイオウで小さい。これは結晶での鎖間(分子間)相互作用がイオウ、セレン、テルルの順に大きくなっていくことと密接な関係があると考えられる。(4)セレンにテルルを添加すると吸収端は高エネルギー側へ移動し、イオウを添加すると低エネルギー側へ移動する。添加の効果は、セレン-テルル系ではテルル低濃度領域、およびセレン-イオウ系ではセレン低濃度領域で大きい。

カルコゲン混合鎖でも可逆的な光誘起現象が観測される。特にテルルの光誘起吸収は、アモルファス状態では見られなかったもので、モルデナイト中に導入することにより初めて観測された。(5)低温での光照射によりセレン-テルル混合鎖では少なくとも一つ、セレン-イオウ混合鎖では二つ以上の吸収帯が出現する。(6)吸収帯の位置および吸収帯を励起することができる光エネルギーの下限は、テルルあるいはイオウの添加にともなう吸収端の移動と共に変化する。(7)セレンにイオウを添加するとセレンの場合とは異なった光誘起ESR信号が重なって観測される。(8)これらの変化も室温でのアニールにより回復する可逆的な変化である。

E S R線形のシミュレーションを行った結果、光誘起信号を各成分に分離し、それぞれ成分の g 値を得ることができた。理論計算より求められた g 値との比較から、観測された信号はおもに鎖端のダングリングボンド欠陥によるものであることがわかった。励起光依存性、フォトブリーチングの挙動が同じことから、光誘起吸収帯もこの欠陥によるものと考えられる。つまり、低温での光照射によってこのような準安定な欠陥が生成されることがわかった。

以上の現象との比較のため、アモルファスセレンについても同様の実験を行った。光音響分光を用いることにより、従来指摘されてきた光黒化現象以外に、光誘起吸収帯もギャップ内に出現することを初めて見いだした。

目次

1.	序論	1
1. 1.	カルコゲンの構造と性質	1
1. 2.	カルコゲナイトガラスの光誘起現象	9
1. 3.	モルデナイト細孔中の孤立カルコゲン鎖	14
2.	実験	20
2. 1.	試料作成	20
2. 1. 1	カルコゲン混合鎖を内蔵したモルデナイト試料	20
2. 1. 2	アモルファスセレンおよび結晶セレン-テルル試料	23
2. 2.	光音響分光 (PAS)	24
2. 2. 1	実験方法	25
2. 2. 2	解析方法	33
2. 3.	電子スピン共鳴 (ESR)	40
2. 3. 1	実験方法	40
2. 3. 2	解析方法	42
2. 4.	広域X線吸収微細構造 (EXAFS)	48
2. 4. 1	実験方法	48
2. 4. 2	解析方法	52

3.	結果と議論	57
3. 1.	孤立セレン-イオウ混合鎖の構造	57
3. 2.	孤立カルコゲン混合鎖の光学的性質	67
3. 2. 1.	孤立セレン鎖の光学的性質	67
3. 2. 2.	孤立セレン-テルル混合鎖の光学的性質	81
3. 2. 3.	孤立セレン-イオウ混合鎖の光学的性質	92
3. 3.	孤立カルコゲン混合鎖の光誘起現象	99
3. 3. 1.	孤立セレン鎖の光誘起吸収	99
3. 3. 2.	孤立セレン-テルル混合鎖の光誘起吸収	110
3. 3. 3.	孤立セレン-イオウ混合鎖の光誘起吸収	121
3. 3. 4.	孤立セレン鎖の光誘起 ESR	134
3. 3. 5.	孤立セレン-イオウ混合鎖の光誘起 ESR	140
3. 3. 6.	ESR線形の解析	145
3. 3. 7.	孤立セレン鎖の光誘起構造変化	156
3. 3. 8.	光誘起現象の微視的モデル	158
3. 4.	まとめ	174
	参考文献	179
	謝辞	

1. 序論

近年、孤立したカルコゲン鎖に関する多くの研究が実験・理論の両面からなされている¹⁻¹⁵⁾。これは、結晶の構造や電気的性質に大きな影響を与えている鎖間（分子間）の相互作用を取り除くことによって、異なった性質が現れると考えられるからである。以下、序論では、イオウ、セレン、テルルの構造と性質を特に分子間力の大きさに関連づけてまとめる。次に、本研究と密接な関係を持つ、カルコゲンを含むガラスに特有な光誘起現象について説明する。最後に、孤立カルコゲン鎖のこれまでの研究をまとめ、本論文の目的と構成を述べる。

1. 1. カルコゲンの構造と性質

周期表6B族に属する元素であるカルコゲン元素——酸素、イオウ、セレン、テルル、ポロニウム——の結晶構造や性質は、原子番号の増加にともない次第に変化していく。酸素の結晶は二原子分子から成るが、イオウ、セレンおよびテルル原子は二配位共有結合によって結び付くため、結晶構造の基本単位は環状分子や長い鎖状分子となる。環状分子は α -orthorhombic-S (α -S) や α -monoclinic-Se (α -Se) において、鎖状分子はtrigonal-Se (t -Se) およびtrigonal-Te (t -Te) において見いだされる。これに対してポロニウムは室温、常圧下で単純立方格子をとる (α -Po)¹⁶⁾。電気的性質もまた大きく変化する。 α -Sは非常によい絶縁体であるのに対して、 t -Seおよび t -Teは半導体であり、 α -Poは金属である。表1. 1. 1および図1. 1. 1にこれらの結晶の電気抵抗、光学ギャップ、構造をまとめた¹⁷⁾。

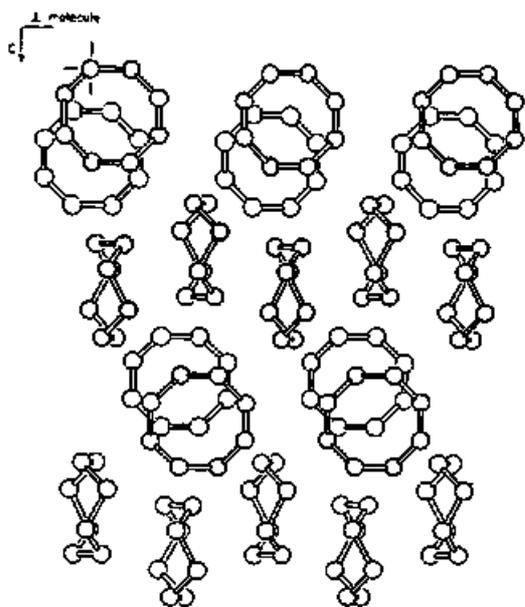
このような構造および電気的性質の変化は、分子間の相互作用の強さ、言い換えると分子内の結合と分子間の結合にどれほど違いがあるかということと密接な関係がある。分子内、分子間の結合の強さを比較するために、それぞれの結晶に

表 1. 1. 1 イオウ、セレン、テルルの電気抵抗率、光学ギャップおよび結晶構造

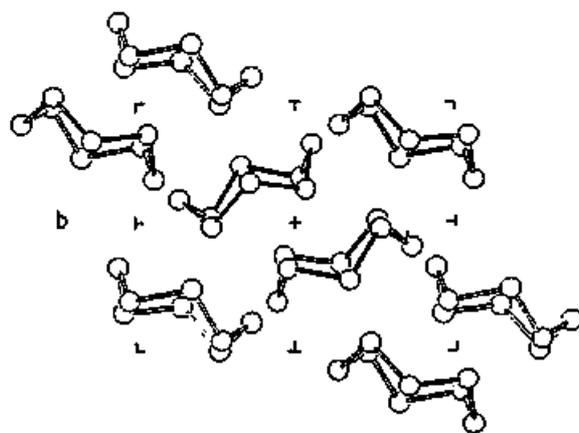
結晶	$\alpha-S$	$\alpha-Se$	t-Se	t-Te	$\alpha-Po$
電気抵抗率 ($\Omega \cdot cm$)	2×10^{13}	10^9	10^6	4×10^{-1}	1×10^{-4}
光学ギャップ (eV)	4	2.53	1.85	0.33	-
結晶構造	orthorhombic	monoclinic	trigonal	trigonal	cubic

表 1. 1. 2 イオウ、セレン、テルルの結合距離 r 、分子間距離 R 、その比 R/r およびファンデアワールス半径。

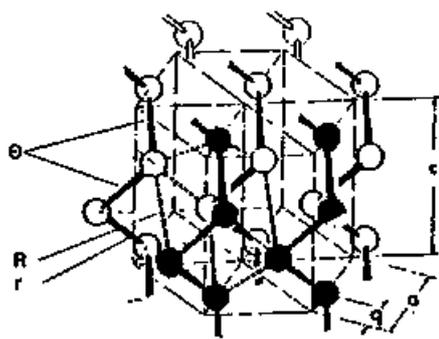
結晶	$\alpha-S$	$\alpha-Se$	t-Se	t-Te
r (Å)	2.04	2.34	2.37	2.84
R (Å)	3.37	3.53	3.37	3.50
R/r	1.64	1.51	1.45	1.24
van der Waals radius	1.85	2.0	2.0	2.2



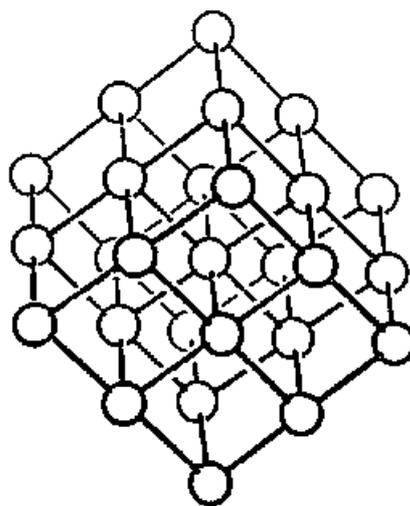
α -orthorhombic-S



α -monoclinic-Se



t-Se (t-Te)



α -Po

図1. 1. 1 α -orthorhombic-S、 α -monoclinic-Se、t-Se (t-Te)、 α -Poの構造。

おける共有結合長 r 、分子間の最近接原子間距離 R 、およびそれらの比 R/r を表 1. 1. 2 にまとめた。共有結合長は原子が大きくなるに従い長くなっていくのに対して、 R はほとんど変化しない。従って R/r は $\alpha-S$ 、 $t-Se$ 、 $t-Te$ の順に 1. 64 から 1. 24 へと小さくなっていく。Po では、単純立方構造をとることからわかるように結合は等方的であり、 R/r は 1 であると考えることができる。参考のため各原子のファンデアワールス半径も表 1. 1. 2 に示した。 $t-Se$ 、 $t-Te$ ではファンデアワールス半径の 2 倍よりも R の方がかなり小さく、セレンやテルルでは鎖間（分子間）に働く相互作用は単純なファンデアワールス力ではないことがわかる。

このような傾向を、同じ構造を持つ $t-Se$ と $t-Te$ についてもう少し詳しく考えよう。図 1. 1. 2 に無限に長い鎖状分子からなる $t-Se$ ($t-Te$) の電子の状態密度の模式図を示す。2 個の s 電子はエネルギー的に十分低い位置にあり、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 軌道上の電子からなっている。伝導帯の最下部は反結合軌道 (σ^* 軌道) からなる。結合に寄与していない軌道が価電子帯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子励起が起こりやすいことを意味している。さらに trigonal 構造では、以下に説明するような LP 軌道および σ^* 軌道の空間的配置が両軌道間の混成を起きやすくしている。trigonal 構造では鎖内の結合のなす角（結合角）がセレン、テルルとも 103 度であり、直角に近い。これは、鎖上で隣あう原子の LP 軌道の間働くクーロン斥力が、 LP 軌道間の重なりを小さくしようとするためである¹⁹⁾。さらに鎖上の連続する 3 個の原子からなる面がなす角（二面角）は 101 度であり、これも直角に近い。事実、セレンやテルルの結晶構造は、単純立方格子をもとにし、以下の変形を施すことによって得ることができる¹⁹⁾。まず結合方向を x 、 y 、 z と周期的に変えることによって原子鎖

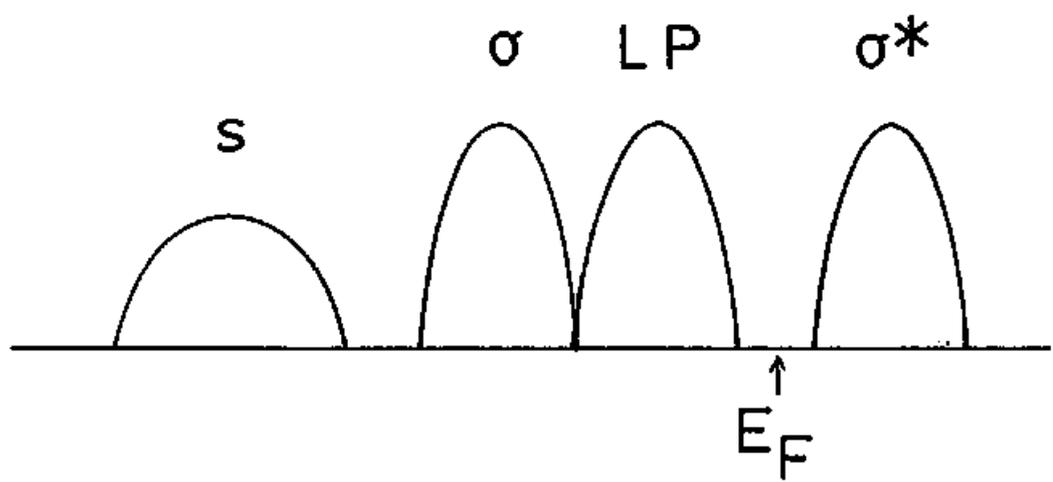


図 1. 1. 2 t-Se (t-Te) の電子の状態密度の模式図

を作る。次に、6個の最近接原子のうち原子鎖に沿った2個の原子との間の距離を縮め、残りの4個の原子との距離を延ばすのである。図1. 1. 3に単純立方格子に基づいたtrigonal構造の模式図を示す。LP軌道は二つの結合に対して垂直方向にのび、やはり3回周期で方向を変えている。この図からわかるように、ある原子のLP軌道は、その隣接鎖上の原子の結合軌道と同じ方向を向いている。よってLP軌道は隣接鎖上の原子の結合軌道のバックローブおよびs軌道と重なることになる。これらの軌道の重なりによるクーロン斥力が働くことによって、結晶構造が安定化する。ところが、同時にLP軌道は隣接鎖上の原子の反結合軌道とオーバーラップを起こしていることにもなる。この重なりにより、LP軌道と反結合軌道の間には共有結合的な相互作用が生じる。このとき、鎖内の共有結合は弱められ、結合の異方性が小さくなる。上で述べたR/r比がセレンに比べてテルルで小さいことは、テルルの鎖間相互作用がより共有結合的な性格を持っていることを示している。事実、セレンに比べてテルルの共有結合は弱いことがラマン散乱の実験によって示されている¹⁹⁾。Poはこのモデルのプロトタイプそのものであり、鎖間の相互作用と鎖内の結合とが完全に等方的になった極限と考えることができる。この場合、バンドはちょうど半分まで満たされることになり、金属となる。

t-Se、t-Teにおいて、鎖間の相互作用と構造や電子的性質が密接な関係を持つことは、圧力を加えた場合の変化によく示されている。鎖内の結合が共有結合であるのに対して鎖間の結合はそれより弱いため、圧力をかけると、鎖内の結合長はほとんど変化しないが、鎖間の距離は大きく減少する²⁰⁾。同時に、光学ギャップも減少していく。これは鎖間距離の減少によって上記の機構によるLP軌道と反結合軌道との相互作用が強くなり、それによって各バンドの幅が広がるためであると考えられている²¹⁾。また鎖内の共有結合が弱くなることがラマン散乱のA1モードの周波数の減少から示されている²²⁾。さらに高压下では

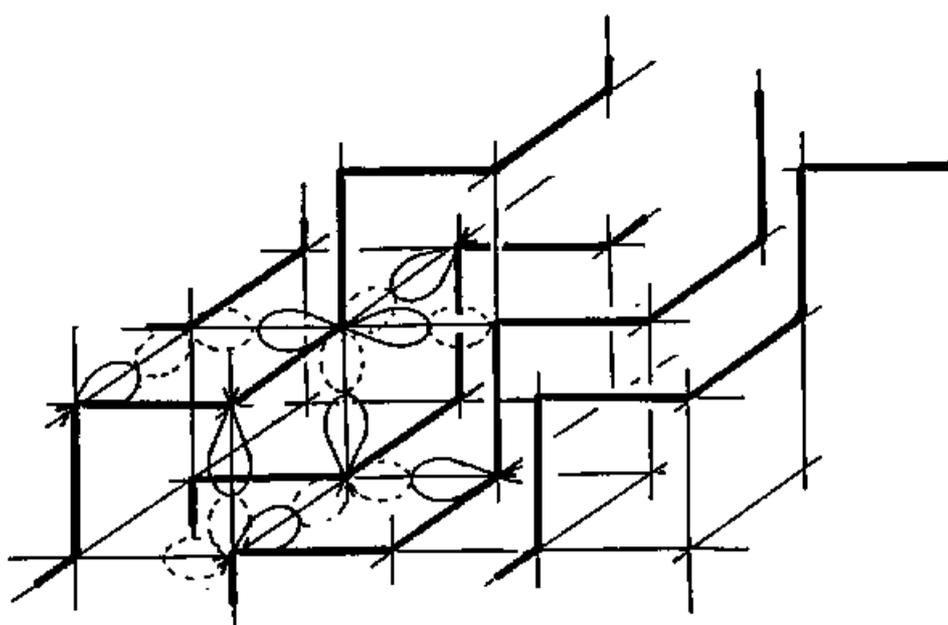


図1. 1. 3 単純立方格子に基づいた $t-Se(t-Te)$ の構造の模式図。太線は σ 軌道からなる結合、細線の軌道はLP軌道、点線の軌道は σ^* 軌道を表わす。

相転移が起き、テルルの配位数は2から4、6へと増加し、trigonal結晶から波型のシートが重なった層状構造を経て、最終的には β -Po構造（少し歪んだ単立方格子からなる構造）へと変化する^{23, 24)}。はじめの相転移に伴いテルルは半導体から金属に変化することが知られている。セレンにおいても同様な相転移が起こることが報告されている²⁵⁾。また、イオウにおいても高圧下では環状分子ではなく鎖状の分子からなる結晶があることが知られている²⁶⁾。

鎖構造はイオウ、セレン、テルルのアモルファス状態でも基本的な構造の単位となっていると考えられている。しかし鎖は折れ曲がり、ランダムに並んでいる。アモルファスセレン(a-Se)やアモルファステルル(a-Te)では鎖の配列に規則性がなくなるため、鎖間相互作用が結晶の時よりも弱くなることがメスバウアー効果の実験²⁷⁾や赤外吸収の実験²⁸⁾から確かめられている。EXAFSの実験から、a-Seでの共有結合長はt-Seに比べ短くなっていることが示されており、結合が結晶の場合より異方的になっていることがわかる²⁾。さらにa-Se、a-Teの光学ギャップはそれぞれ、2.05 eV、0.9 eVであり、結晶の値、1.85 eVおよび0.33 eVにくらべ大きくなっている²⁹⁾。

以上に示したように鎖間の相互作用はカルコゲン元素の物性に大きな影響を与えている。この意味で、鎖間相互作用をのぞいた場合に、その構造や性質がどの様に変化するかは非常に興味ある問題である。

1. 2. カルコゲナイドガラスの光誘起現象

カルコゲン元素を主成分として含むカルコゲナイドガラスにおいては、構造が乱れていることによって、結晶の時にはみられない特異な現象が起きる。たとえば $a-S_e$ やアモルファスイオウ ($a-S$) では、低温で光学ギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射することによって光吸収端が低エネルギー側に移動する光黒化現象を起こす^{30,31)}。この変化は試料をガラス転移温度 ($a-S_e$ で約 300 K、 $a-S$ で約 240 K) 以上でアニールすることにより消失し、再度の光照射によって再現する可逆的な変化である。アモルファス As_2S_3 などのカルコゲナイドガラスでは、光黒化に伴い、体積の増加や、回折実験における第一ハローピークのぼけといった構造の変化が起こることが報告されており、この現象は光構造変化と呼ばれている³²⁾。これらの変化は作ったばかりの蒸着膜で起きる不可逆的な光誘起構造変化と異なり、アニールすることによって元に戻る。さらに、これらの現象はカルコゲンを含むガラスに特有なものであり、4配位の結合を持つテトラヘドラル系のアモルファスシリコンやアモルファスゲルマニウムではみられない。このことから、光黒化には、前節で述べたカルコゲンの特色、つまり価電子帯の最上部が結合に寄与しない L P 軌道からなり電子励起が起きやすいこと、2配位共有結合をとるため構造が柔軟であり構造変化が起こりやすいことなどが本質的な役割を果たしていると考えられる。

この光黒化の大きさは、温度、組成などによって決まる。低温ほど変化量が多いのは、高温では変化が熱的に回復してしまうためである。また、ガラス転移温度で規格化した温度に対して、光黒化の変化量をプロットした曲線は、ガラスに含まれているカルコゲンの種類によってのみ決まる³³⁾。これは、光黒化現象がカルコゲン元素の存在と密接な関係があることを示している。この規格化した変化量はガラスに含まれるカルコゲン元素がイオウ、セレン、テルルの順に小さく

なっていく。これは鎖間の相互作用が大きくなる順番と同じである。興味深いことに、 $a-Te$ では、低温で光照射を行っても光黒化は起きない³⁴⁾。これは、鎖間の相互作用が大きくなりすぎると構造の変化が起こりにくくなることを示している。事実、 $a-Se$ に圧力をかけていくとガラス転移温度が上昇するため室温でも光黒化が起こるようになるが、さらに高圧下では光黒化が起きなくなることが報告されている³⁵⁾。

カルコゲナイドガラスで観測されるもう一つの可逆的な光誘起現象として低温で観測される光誘起ESRおよび光誘起吸収帯の出現がある³⁶⁾。カルコゲナイドガラスではギャップ内に高密度の欠陥が存在すると推測されている。しかし、結合が切れ、切れた結合手の上に不対電子がいる状態、いわゆるダングリングボンド(D^0)は非常に少ない(約 10^{14} 個/cm³以下)ことがESRの実験から示されている。この事実は高濃度のダングリングボンドがあるテトラヘドラル系アモルファスと対照的である。これを説明するためAndersonによって、強い電子格子相互作用にもとづく負の実効的電子相関エネルギーの概念が導入された³⁶⁾。その要点は、強い電子格子相互作用が働くことによって電子間にクーロン斥力に打ち勝つような引力が働き、電子が同じ軌道に二つ対になって入る方が、不対電子が二つある状態よりもエネルギー的に安定になるという仮定である。つまり、欠陥はつねに正か負に帯電した状態で存在することになる。これをもとにして、StreetとNottによって正負に帯電したダングリングボンドによる欠陥が提唱されている³⁷⁾。これは結合がきれることによってできた、正負に帯電したダングリングボンド(D^+ および D^-)のうち、正に帯電しているものがすぐ近くの孤立原子対軌道と相互作用を起こし、結合軌道を作ることによってエネルギーが下がるというものである。また、Kastner、AdlerとFritzscheらは、化学結合論に基づく欠陥モデルを提唱している³⁸⁾。彼らは、最も安定な中性欠陥は3配位のカルコゲン原子(C_3^0)であるとし、2つの C_1^0 から、正負に帯電した欠陥 C_3^+ (

3配位)およびC⁺(1配位)が発熱的に生成されるとしている。ここでCはカルコゲン原子を表し、下の添字は配位数、上の添字は荷電状態を表す。彼らはこのような価電欠陥の対を原子価交替対(VAP, Valence Alternation Pair)と呼んでいる。実際、Bishopらはカルコゲナイトガラスに低温で光照射することによって新しいESR信号が出現すること、同時にギャップ内に光吸収帯が現れることを見いだした。これは上記のモデルに従えば正に帯電した欠陥(D⁺)と負に帯電した欠陥(D⁻)が二つの中性欠陥(D⁰)つまり、ESRの観測にかかる常磁性欠陥になるというモデルによって解釈できる。しかしこれらの欠陥が実際にどのような形で存在するのかということに関しては、VAPが本当に存在するかどうかも含めて、ほとんどわかっていない。

a-Seは単一元素からなる系であり、構造も鎖構造が基本となった単純なものであるため、a-Seをモデルにして様々な光黒化および光誘起ESRの機構が考えられてきた³⁹⁾。図1. 2. 1に光黒化のモデルの代表的な例を示す。(a)は原子位置の相対的な変化、(b)は結合のスイッチング、(c)はD⁺、D⁻対の生成である。いずれのモデルにおいても鎖間の相互作用が大きな役割を果たすと考えられている。ところがどのモデルが正しいかを考えるための基礎的な実験は十分でない。a-Seの可逆的な光誘起現象に関しては、いくつかの光黒化の実験と光誘起ESRの実験があるにとどまっており^{38, 40, 35)}、体積変化や構造の変化あるいは光誘起吸収の研究は全くなされていない。a-Sについても光黒化の実験があるだけである。さらに、上に述べたふたつの光誘起現象、光黒化と光誘起ESRについても、低温での光照射によって両者が同時に起きることはわかっているが、その関係もよくわかっていない。

前に述べたように光黒化は鎖間の相互作用が大きいと考えられている重たいカルコゲン元素において小さくなっているが、これは鎖間の相互作用を重視する上に述べたようなモデルとは矛盾するものと考えられる。鎖間の相互作用を取り除い

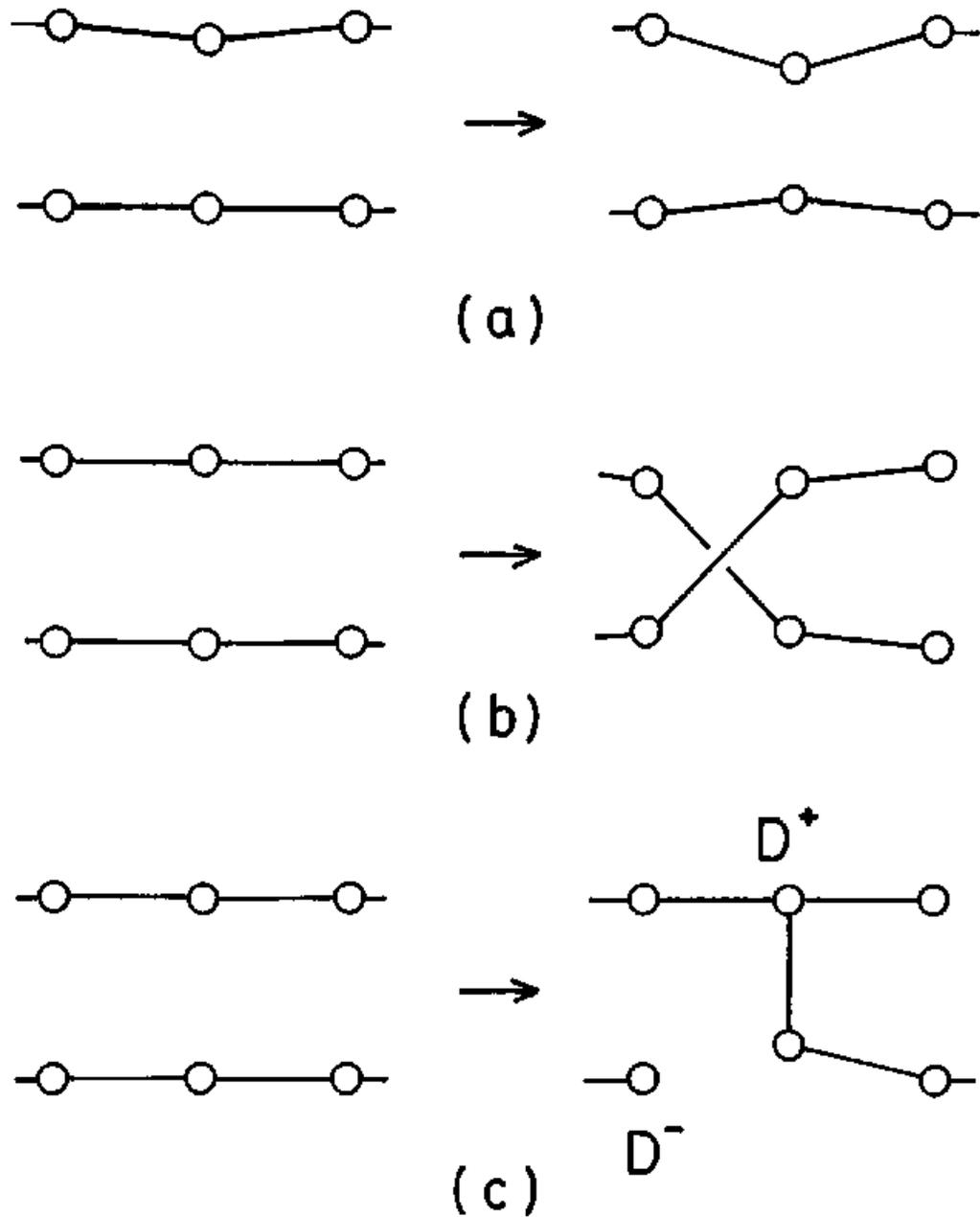


図1. 2. 1 これまで提唱されている、a-Seをモデルにした光黒化現象の機構の例。
 (a) 原子位置の相対的な変化。(b) 結合のスイッチング。(c) D^+ 、 D^- 対の生成。

た孤立鎖において光誘起現象が起きるかどうか、どの様に起きるかを調べることは、光黒化のモデルを考える上で大きな手がかりを与えるものと思われる。

1. 3. モルデナイト細孔中の孤立カルコゲン鎖

前節までに述べたように鎖間の相互作用は結晶の構造や性質に大きな影響を与えている。また、カルコゲンの光誘起現象に関しても鎖間相互作用が大きな役割を担っていると考えられてきた。そこで1本のカルコゲン鎖を取り出し孤立させてその構造や性質を調べることは、鎖間相互作用が構造や性質におよぼす影響を知る上で非常に大きな情報を与えるものと考えられる。

80年代前半よりモルデナイト結晶の一次元細孔を利用して、カルコゲン鎖を孤立させる試みがソビエトのグループによって報告されている¹⁾。モルデナイトはゼオライト（結晶水を含んだアルミノケイ酸塩）の一種である。ゼオライトは、Si（またはAl）を中心とするSiO₄（またはAlO₄）四面体が酸素を共有しながら規則的に並んだ構造を持ち、その連結の仕方によって様々な空洞構造を持つものが存在する。図1. 3. 1にMeierによって決定された天然モルデナイトの結晶構造を示す⁴¹⁾。図中の実線は酸素原子とSiあるいはAl原子との結合を表わす。中心に見えるのがc軸方向に貫通する有効径6.7Åの一次元細孔である。モルデナイトは斜方晶系に属し、その単位胞の大きさはa = 18.13 Å、b = 20.49 Å、c = 7.52 Åである。本研究で用いたモルデナイトはTosoh社製の人工合成モルデナイトであり、その化学組成はNa₂O · Al₂O₃ · 10SiO₂およびNa₂O · Al₂O₃ · 20SiO₂である⁴²⁾。前者は天然のモルデナイトと同じ組成であるが、後者はそれに比べ、Si/Al比の高い高シリカ型と呼ばれるものである。NaイオンはAlO₄四面体の電荷を中和するため空洞内に存在している。高シリカ型ではこのNaイオンは主細孔中には存在しないことが確かめられている⁴²⁾。Naイオンは容易に他のアルカリ金属イオンあるいは遷移金属イオンに交換することができる。モルデナイト細孔中には結晶水が存在するが、加熱や減圧によって結晶構造を壊すことなく取り除くことができる。トリゴナル結晶中のセレンのらせんの半径は0.97 Å、ファンデアワ

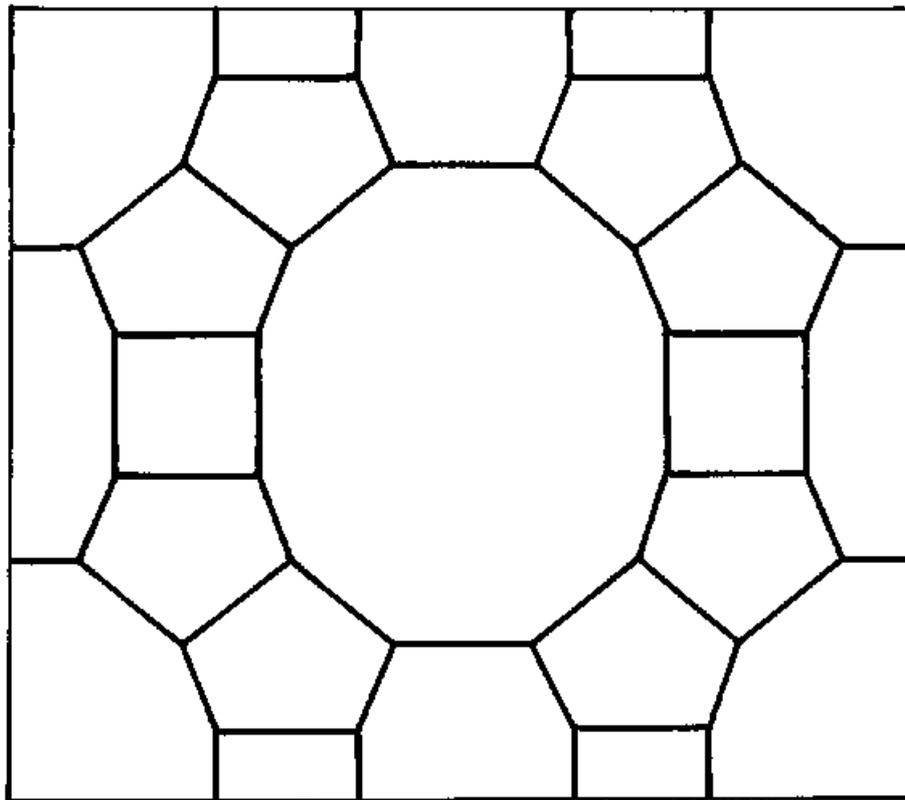


図1. 3. 1 天然モルデナイトの結晶構造（c軸方向からみた投影図）。図中の実線は Si (A1) - O - Si (A1) 結合を表わす。

ールス半径は2.0 Åであるから、らせん鎖の外径は約6.0 Åとなり、細孔系よりもわずかに小さい。一方、テルルのらせんの半径は1.17 Å、ファンデアワールス半径は2.2 Åであるから、らせんの外径は6.74 Åであり、細孔系とほぼ等しい。つまり細孔内に二本以上のカルコゲン鎖が入ることはできない。

ゼオライト中の金属あるいは半導体クラスターについての研究は、触媒としての応用面からは古くからなされているが、その構造や物性を物理の側から研究しようという試みは最近になってようやく盛んになりはじめてきた。Bogomolovらは、天然のモルデナイト単結晶を用い、セレン、テルルを細孔中に閉じこめ、その光学密度の測定を行ない、それがアモルファスの誘電定数 ϵ_2 とよく似た振舞いをしていることを報告している^{1, 2)}。我々のグループでは、モルデナイト細孔中のセレン鎖のEXAFSおよび光音響分光による測定を行ない、(1)鎖状構造が細孔中でも保たれていること、(2)セレンの共有結合長が結晶の2.37 Åに比べて2.34 Åと短くなっていること、(3)光吸収端が結晶に比べ高エネルギー側にあること、(4)低温での光照射によりいわゆる光黒化現象が起きることを見いだしている³⁾。またセレン-テルル混合鎖について、セレンK吸収端のEXAFS測定を行ない、(1)セレンとテルルはランダムに配列していること、(2)セレン-テルル結合長はセレン-セレン結合長よりも約0.2 Å長いこと、(3)テルル濃度の増加とともにセレン-セレン結合長は伸びるのにセレン-テルル結合長はほとんど変化しないことが明らかになっている⁴⁾。セレン-テルル鎖の¹²⁵Teによるメスバウアー測定からは、(1)四重極分裂が結晶に比べ孤立鎖で大きいこと、(2)四重極分裂はセレン濃度の増加にともない増加することなど、孤立化およびセレン濃度の増加によって結合の異方性が増加することを見いだした⁵⁾。これ以外にもPariseらはモルデナイトを含む様々なゼオライトにセレンを導入しEXAFS、NMR、拡散反射の測定を行なっている⁶⁾。野末らも拡散反射による測定を報告している⁷⁾。寺崎らはセレンを導入したモル

デナイトの高分解能電子顕微鏡による研究を行ないセレン鎖が細孔中に一本ずつ入っていることを確認している⁹⁾。また、寺崎らは粉末X線回折実験による構造解析も試みている⁹⁾。

本研究では、これらの研究をさらに発展させ、モルデナイト細孔中のセレン鎖を中心に、その光学的性質および低温での光誘起現象を詳しく調べる。さらにセレン鎖にイオウやテルルを添加した場合の変化についても同様に調べ、孤立鎖の電子状態についての理解を深める事を目的とする。具体的には次のような項目について研究を行った。

(1) 孤立セレン-イオウ鎖の構造

構造のデータは光学的性質や光誘起現象を議論するための基礎となるものであると考えられる。セレン-テルル混合鎖についてはEXAFS実験からセレン周囲の局所構造の情報が得られており、テルルのL P軌道からセレンのσ軌道への電荷移動が、共有結合長など局所構造に影響を与えていると考えられることがわかった。本研究では、セレン-イオウ混合鎖に対してもEXAFS測定を行い、イオウがセレンの鎖構造に与える影響を調べる。

(2) 孤立カルコゲン混合鎖の光学的性質

モルデナイト細孔中のカルコゲン鎖の光学的性質の測定には試料が粉体であるため光音響分光法(PAS)を用いた。粉体のPA信号から光吸収係数を求めることは一般には困難であるため、これまでのPASを用いたM-Seの研究では、定性的な議論しかできなかった。そこで本研究では孤立セレン鎖についてセレン内蔵量を変化させた試料のPA信号から光吸収係数を求めることを試みた。光吸収係数を求めることによって、光学ギャップを求めたり、構造の次元性を現すと考えられる吸収端の形について議論することが可能になると考えられる。

テルルやイオウは1. 1で述べたようにセレンと鎖間(分子間)相互作用の大きさが異なる。これらの孤立鎖の光学的性質が結晶とどの様に違うか興味ある問

題である。本研究では孤立テルル鎖、孤立イオウ鎖についてもPAS測定を行った。さらに、セレンをテルルに添加した場合、イオウを添加した場合についても測定を行いテルルやイオウの添加がセレン鎖の電子状態にどのような影響を与えるかを調べた。

(3) カルコゲン混合鎖の光誘起現象

モルデナイト細孔中のセレン鎖で見いだされた光誘起現象は、前節で述べたカルコゲナイドガラスの光誘起現象を思いおこさせ興味深い。この現象は孤立鎖上に生ずる準安定な欠陥状態によるものと考えられる。本研究ではこの欠陥状態を微視的に解明するために以下の実験を行った。

(a) 光音響分光(PAS)によって、吸収帯の位置、大きさ、照射光依存性、アニール効果、フォトリーチング効果など詳しい実験を行う。

(b) 誘起される欠陥の電子状態を調べるために電子スピン共鳴(ESR)の実験も行う。ESRは、電子をプローブとする実験であるから、欠陥の構造に関して重要な情報が得られることが期待される。

(c) 光誘起吸収にともなって構造の変化が起こらないかどうかを調べるため、光照射前後のEXAFS測定も行う。

(d) セレンをテルルやイオウに置換していったセレン-テルル、セレン-イオウ混合鎖において光誘起現象がどの様に変化するか調べる。1. 2で述べたようにカルコゲナイドガラスでは、含まれるカルコゲンの種類によって光黒化の大きさが異なっていた。孤立鎖においても、カルコゲンの種類によって光誘起現象の様子が変化することが期待される。

以下、第2章では試料作成法、PAS、ESR、EXAFS実験の方法およびそれらの標準的な解析方法について述べる。第3章では、まず3. 1で、セレン-イオウ鎖の構造についてEXAFSの実験結果を述べ、結合長などの解析をまとめ、セレン-テルル鎖との比較を行う。次に3. 2では、セレン鎖のPAS実

験の結果を述べ光吸収係数、光学ギャップの推定を行い、光学的性質が結晶の場合とどの様に異なるかを議論する。セレンにテルルやイオウを添加した場合のPAS実験結果についても述べ、結晶と比較して議論する。さらに3.3では、低温での光照射に伴うPAS信号、ESR信号、EXAFSの変化について実験結果をまとめる。ESRについては線型のシミュレーションを含む詳しい解析を行う。最後にこれら光誘起現象の起源について議論を行う。3.4では、全体のまとめを行う。

2. 実験方法

2. 1 試料作成

2. 1. 1 カルコゲン混合鎖を内蔵したモルデナイト試料

イオウ-セレン孤立鎖を作成するためには、東ソー株式会社の人工合成モルデナイトTSZ-640を用いた。これは、 SiO_2/Al_2O_3 比が19.2と天然のモルデナイトに比べ約2倍であり、ハイシリカ型と呼ばれるものである⁴²⁾。交換性カチオンとしてはNaを含んでいる。単位胞当りのAlの量が少ないため、カチオンの量も天然のものに比べ少ない。一方、テルルはこのモルデナイトに内蔵されにくいいため、セレン-テルル孤立鎖はローシリカ型モルデナイトTSZ-600を用いて作成した。これは SiO_2/Al_2O_3 比が10.2で天然のものと同様である。さらに、テルル内蔵量はカチオンをNaからLiへ交換することによりわずかに増加するため、Li型モルデナイトを用いた。

人工合成モルデナイトは、大きさは約0.1から1 μ mの白色の粉体であり、本研究の測定範囲(4 eV以上まで)で光吸収はない。これらを蒸留水で煮沸洗浄したのち、必要に応じてカチオン交換を行い、真空中で加熱脱水後、カルコゲン蒸気に触れさせることにより、細孔中に孤立鎖を作成した。以下、金属Aのイオンに交換したモルデナイトのことをM(A)と略記する。

カチオン交換は以下の手順で行った。

(1) 交換するカチオンを含む水溶液を用意する。一般に、塩化物の1N溶液を用い、溶液中のイオンの数とモルデナイト中のNaイオンの数の比が100程度になるようにした。

(2) モルデナイトを水溶液中に入れ、80°Cに保ち、数日間放置する。

(3) 濾過した後、蒸留水で洗浄し、空气中80°Cで乾燥させる。

カルコゲン混合鎖を導入するには以下の手順でまず合金を作成した。

(1) 純度 99.999% のイオウ、セレン、テルルを用い、適当な組成になるように秤量する。秤量の誤差は 0.1% 以下である。

(2) 秤量した試料を石英管に入れ、拡散ポンプで 10^{-6} torr 程度の真空にした後、封入する。

(3) 電気炉に入れ、試料の融点より高い 500°C 程度に加熱し、石英管を何回も振って試料を混合する。

(4) 炉から取り出した後すぐに氷水に入れ、急冷する。

このようにして得られた試料はセレン-テルル合金では安定であった。一方、イオウ-セレン合金でイオウ濃度が高いものは、はじめはガラス状であったが、室温で放置することによって結晶化した。

カルコゲン鎖を導入する手順を以下に示す。

(1) モルデナイトとカルコゲンあるいはそれらの合金を秤量し、図 2.1.1 のように加工したパイレックス管に入れる。

(2) 拡散ポンプに取り付け 10^{-6} torr 程度まで排気する。

(3) モルデナイトの部分だけを 3 時間程度かけて 500°C まで加熱し、そのまま 3 時間程度 500°C で保持する。

(4) 徐冷した後、モルデナイトをカルコゲン試料と共にパイレックス管中に真空封入する。

(5) 電気炉にいれ 500°C 程度まで加熱し、全体が均一な色になるまで保持した後、徐冷する。この過程には、セレンの場合数時間、セレン-テルル合金の場合には数日間かかる。

このようにして作成された試料の色はイオウでは薄い黄色、セレンではオレンジ色、テルルでは赤茶色であり、その合金の場合はそれらの中間の色になる。また、モルデナイトに飽和するまで内蔵させた場合、カルコゲンとカルコゲンを内蔵した試料の重量比は、イオウで 14%、セレンで 22%、テルルでも同じく 2

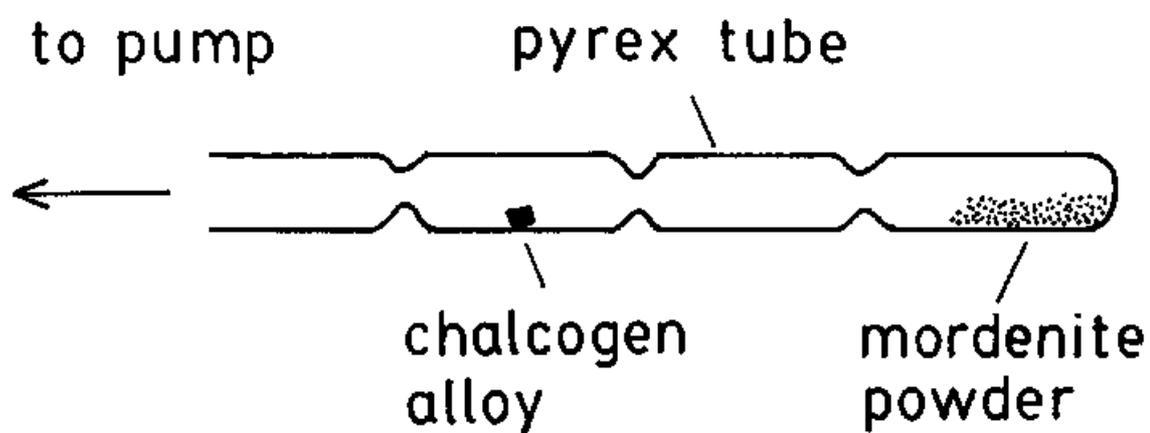


図2. 1. 1 カルコゲンを内蔵したモルデナイト試料を作成するための試料管。
2. 2 光音響分光法 (PAS)

2%であった。混合鎖の組成は合金の組成を変えることにより調整し、試料を加熱した後に合金が残らないように注意した。これは、モルデナイト中の混合鎖の組成が合金の組成と同じになるようにするためである。カルコゲン内蔵量を変化させた試料は、パイレックス管中に封入するモルデナイトと合金の比を調整して作成した。モルデナイト中にセレンを導入してもモルデナイト結晶が破壊されないことは粉末X線回折実験により確かめた。

2. 1. 2 アモルファスセレンおよび結晶セレンーテルル試料

光音響測定に使用したアモルファスセレンは、純度99.999%の試料を石英管中に真空封入し加熱融解した後、氷水を用いて急冷したものを用いた。透過率測定に使用したものは石英基板上に真空蒸着したものを用いた。結晶セレン試料については、セレンを入れて真空封じをしたガラス管の試料部分を加熱し、反対側を融点以下に保つことによって、気相から作成した。結晶セレンーテルル試料は2.1.1で述べた方法で得られたアモルファスの合金を150°C前後でアニールすることによって結晶化させ作成した。

2. 2. 1. 実験方法

図 2. 2. 1 に本研究で用いた P A S 測定装置のブロックダイヤグラムを示す。1 k W のキセノンランプから出た光は凹面鏡によって集光され、回転式のチョッパーを通過し、分光器のスリット上に焦点を結ぶ。使用した分光器 (Optical Science社製 OSMG-25G) は回折格子を使用した 25 c m のもので、波長範囲は 250 n m から 1600 n m (0. 78 e V から 5 e V) までである。単色光の半値幅はスリットにより調整できる。出射孔側についたフィルターによって高次の波長の光は除かれる。単色化された光はトロイダルミラーによって P A S セルに集光される。試料表面での光量は、波長 450 n m 付近で波長幅 10 n m、キセノンランプに流す電流を 40 A としたとき、数 m W / c m² 程度である。一部の光はビームスプリッターによって反射され、トロイダルミラー中央部に位置したパイロエレクトリックデテクター (焦電素子) に集光される。室温での測定には P A R 社製 6003 型 P A S セルを用いた。低温での実験では後述するセルを用いた。試料に吸収された断続光のエネルギーは熱に変わり、周囲の H e ガスを膨張収縮させ、それにより発生する音波をマイクロフォンによって検出する。マイクロフォンには B & K 社のコンデンサー形マイクロフォン K 4166 型を用いた。その出力はプリアンプにより増幅された後、ロックインアンプ (P A R 社製 6001) に入力され、チョッパーの周波数と同じ周波数を持った成分のみが検出される。分光器およびロックインアンプは G P I B バスを通してパーソナルコンピュータ (N E C 社製 PC-9801VM) で制御されている。実際の測定では、分光器をある波長 (5 n m あるいは 10 n m) だけ動かした後、ロックインアンプの時定数 (300 m s e c あるいは 1 s e c) の 5 倍の時間だけ待ち、そのときロックインアンプに示されている数値を読み込んだ。250 n m から 1600 n m まで 10 n m の波長間隔で、時定数を 300 m s e c とし測定を行なった場合、測定時間は約 10 分間である。

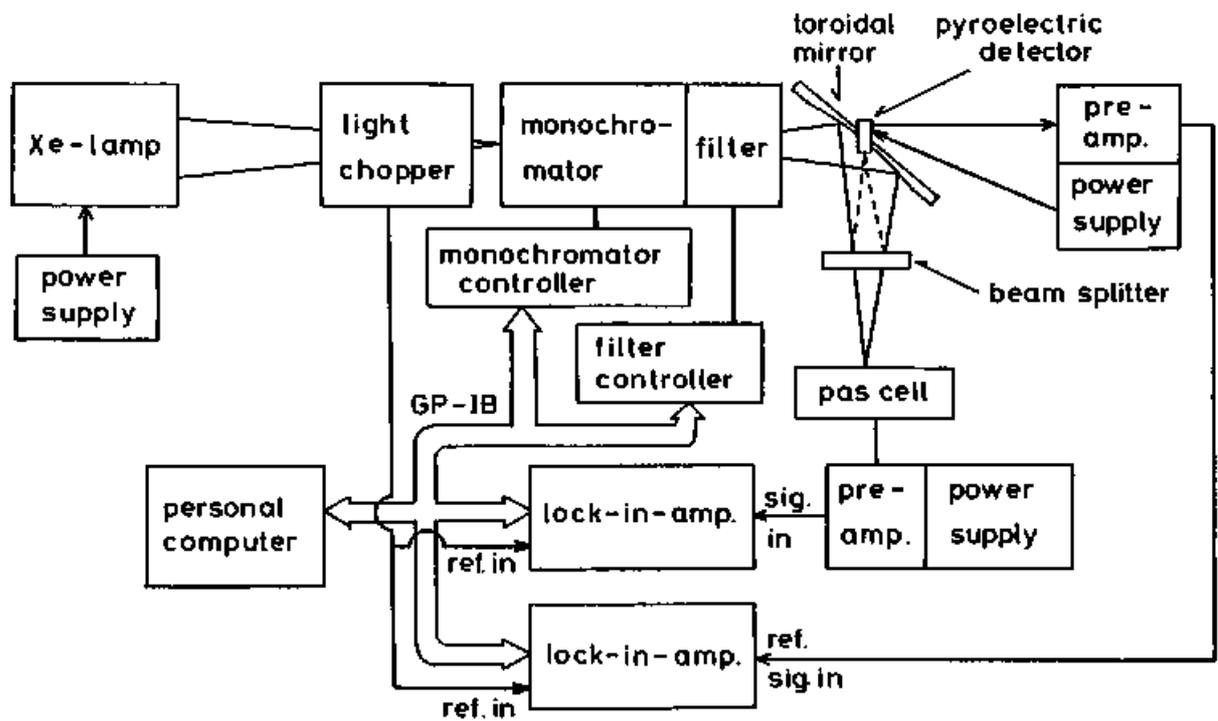


図 2. 2. 1 PAS測定装置のブロックダイヤグラム。

低温で使用できるPASセルは市販されていないため、電総研で使用されているもの⁴⁶⁾を参考に設計し、物理工場で作製したものを使用した。図2. 2. 2にその断面図を示す。冷却にはOxford社製のHeおよびN₂連続フロー型クライオスタットの部品を用い、その熱交換器に図2. 2. 3に示す試料室を取り付けた。トランスファーチューブを熱交換器の直前まで差込み、熱交換器にHeあるいはN₂ガスを吹き付けることによって冷却する。温度測定には金鉄・クロメル熱電対を使用した。これは熱交換器の根元についている。試料室は熱伝導をよくするため銅で作製した。ラジエーションシールドも銅製だが、真空容器はステンレス製である。マイクロフォンがある部分は室温であるので、熱絶縁をよくするため、試料部とマイクロフォン部との間の接続には肉薄の細いステンレス管を用いている。ステンレス管の先端にはゴム製のOリングがついた銅製のコネクターがついている。これを真空容器のマイクロフォン側に開けられた小孔に差し込むことによって、クライオスタット内の真空部分とHeガスが満たされている部分が絶縁されるようになっている。この部分がまっすぐ差し込まれ、真空漏れがない状態にしておかないと、非常に大きいノイズが発生することがあり、測定が不可能になるので注意が必要である。マイクロフォン部および試料部は真空容器とは独立に真空に引けるようになっており、Heガス置換が容易に行えるよう設計されている。マイクロフォンの後ろ側にはプリアンプがつながっている。この間には気体の出入りはない。

光学窓には真空容器、試料室とも光学研磨した石英板を使用した。真空容器への光学窓の取り付けにはエポキシ系の接着剤を用いた。試料の交換は試料室の光学窓をはずして行なう。この部分の真空シールにはインジウム製のOリングを用いた。ここからしばしば真空漏れが起きるため、Oリングおよびそれと接触する部分が十分に清浄であるよう注意した。石英板を銅製のフランジで直接押し付けるため、しばしば石英板が割れた。これを防ぐにはフランジを均等に締め付

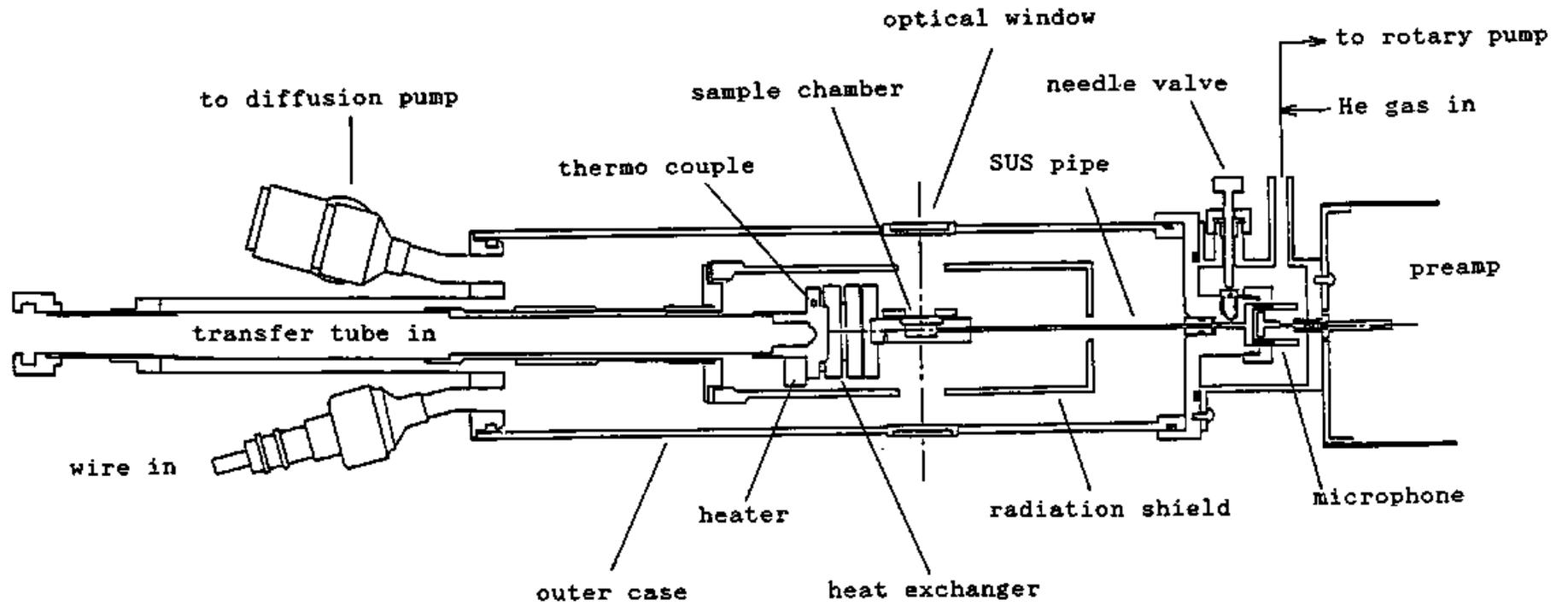


図 2. 2. 2 低温用PASセルの断面図。

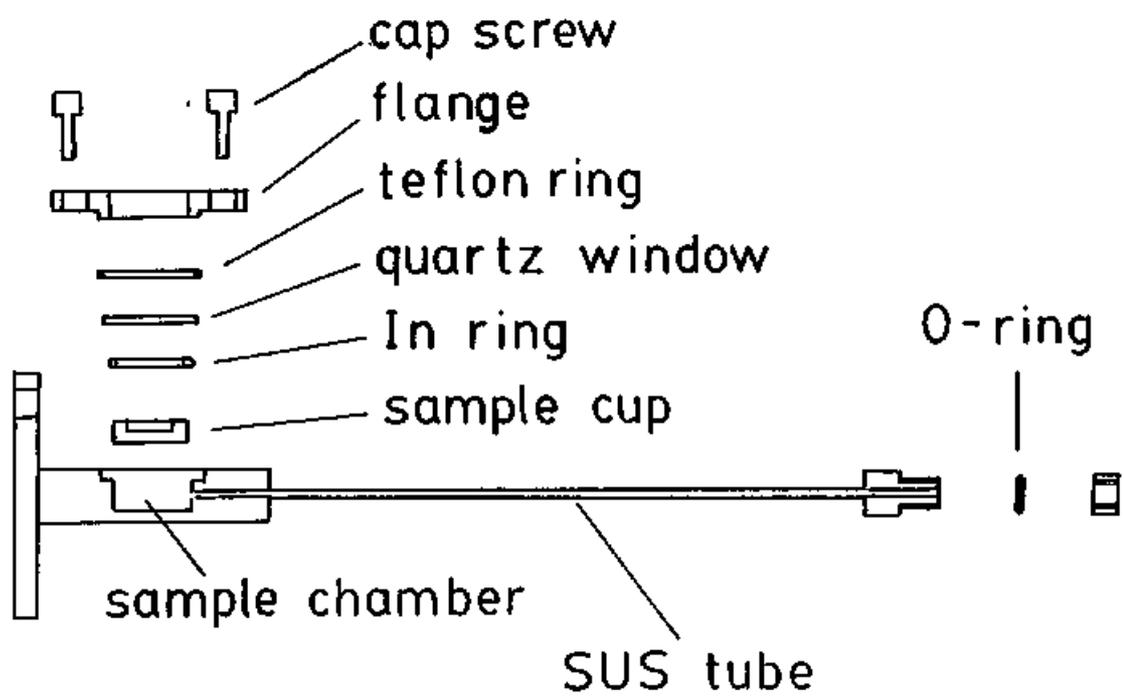


図 2. 2. 3 低温用PASセルの試料室。

けるなどある程度の慣れが必要である。石英板はインジウムに密着するため、取り外しが困難であった。このため石英板の周りにテフロン製の薄いリングをはめて使用し、測定後、そのリングをまず外し、針などをその隙間に差し込んで石英板を取り外した。また、わずかにHeガスが真空部分に漏れ続けるため、冷却中は常に真空容器を拡散ポンプに接続し、 10^{-5} torr程度の真空を保った。この装置を用いた実験の温度範囲は30 Kから室温までである。温度は10 K以下まで冷却できるが、液体Heが熱交換器に衝突するため試料部の振動が激しく、雑音が非常に大きくなるためPAS測定はできなかった。

カルコゲンを内蔵したモルデナイト試料は空気中にさらすとまず色が薄くなり、その後赤色が強くなるという変化を示す。空気中での劣化を防ぐため試料のPASセルへの導入はHeガス雰囲気中で行なった。プリアンプ中の部品が真空中では壊れるため、Heガス雰囲気をつくるためには、ビニール製のガスバッグ（無菌バック）を使用した。

室温での測定では、光誘起現象はほとんど起きないため、スリットを広げて、光量を多くして実験を行った。通常の条件は、光エネルギー範囲0.78 eVから5 eV、半値幅10 nm、スキャン幅10 nmである。

低温で行なった光黒化の実験の手順は以下の通りである。

- (1) 試料を冷却し、目的の温度まで冷却する。
- (2) 光照射前のスペクトルを測定する。測定光による光誘起吸収あるいはフォトブリーチングなどの光誘起変化を防ぐため光量をメッシュフィルターを用いて10分の1程度に減らした。あまり光量を減らすとスペクトルのS/N比が非常に悪くなるので、この程度が限界であった。また、測定はなるべく狭いエネルギー範囲、狭いスリット幅（半値幅5 nm）、広いスキャン幅（10 nm）で行なった。この装置では、分光器の設計上、高エネルギー側からしか測定ができないため、特に注意をした。

(3) 目的の照射波長まで分光器を動かし、半値幅10nmで光照射を行なう。
測定と照射の間には光が入らないように注意する。

(4) 光照射後のスペクトルを(2)と同様にして測定する。

(5) 必要なだけ(3)、(4)を繰り返す。

(6) 室温まで昇温し、アニールする。

(7) 照射光を変えて(2)から(6)を繰り返す。

今回の測定ではパイロエレクトリックデテクターが紫外部で不調であったため測定範囲の光をすべて吸収する炭素粉末のPA信号を用いて入射光量の波長依存性の規格化を行なった。図2. 2. 4に炭素粉末のスペクトルを示す。これは入射光の強度の波長依存性を示している。実験結果に示すPAスペクトルは、炭素粉末の信号によって規格化した値 Q_{norm} を、PA信号が飽和する領域(2. 2. 2 PA信号の解析を参照)の信号強度 $Q_{norm,max}$ でもう一度規格化した値、 $q = Q_{norm} / Q_{norm,max}$ である。

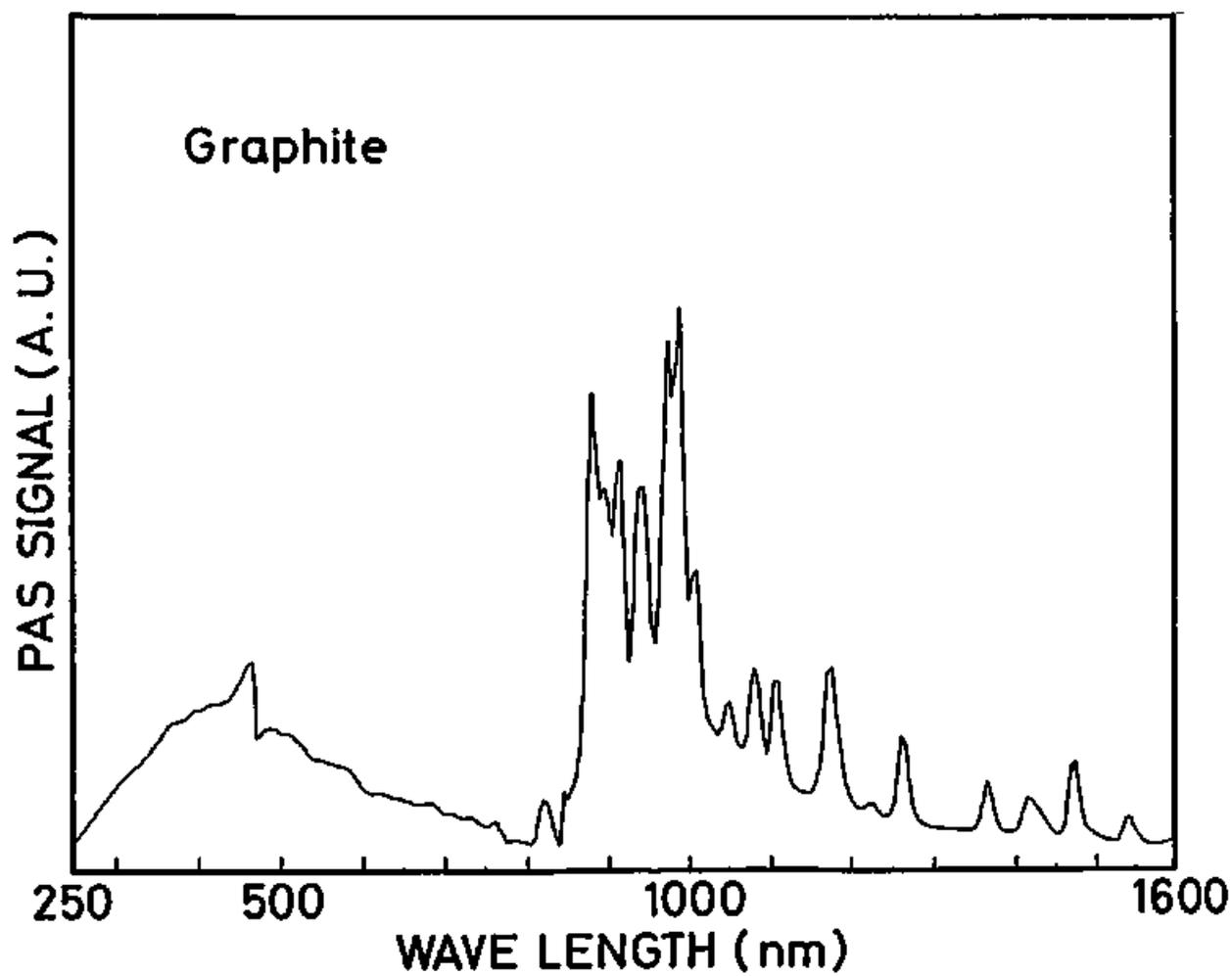


図 2. 2. 4 炭素粉末のPA信号。縦軸はマイクロフォンからの信号の強度を示す。

2. 2. 2 解析方法

PA信号は複雑な過程を経て検出されるため、その強度には試料の光学的性質だけでなく、熱的な性質が強く影響し、信号強度から光吸収係数を求めるためには一般に複雑な解析が必要である。ここでは、バルクの試料についてRosencwaigとGershoによって発表された標準的な解析方法について紹介する⁴³⁾。まずPAセルを図2. 2. 5のような単純な一次元モデルで表わす。右側から気体相、試料、支持台 (backing material) の順に配置されており、その厚みはそれぞれ、 l_g , l_s , l_b である。右側から入射される光は、試料にのみ吸収され、光学窓、気体、支持台には吸収されないものとする。容器への熱の流れは無視できるものとし、1次元方向だけについて熱の流れを考える。試料表面を原点としこの方向を右側を正としたx軸とする。

次の様なパラメーターを定義する。物質iの熱伝導度 k_i (cal/cm s °C)、密度 ρ_i (g/cm³)、比熱 C_i (cal/g °C)、熱拡散率 $\alpha_i = k_i / \rho_i C_i$ (cm²/s)、熱拡散係数 $a_i = (\omega / 2 \alpha_i)^{1/2}$ (cm⁻¹)、熱拡散長 $\mu_i = 1 / a_i$ (cm)、ここでiは試料に対してs、気体に対してg、支持台に対してbである。 ω は入射光の変調周波数であり、入射光強度Iは、次式のように変調されているものとする。

$$I = I_0 (1 + \cos \omega t) / 2 \quad (2. 1)$$

入射光は波長 λ の単色光であり、それに対する試料の光吸収係数を α とすると、試料の内部のxという点で、光吸収によって発生する熱は次式で表される。

$$\alpha I_0 \exp(\alpha x) (1 + \cos \omega t) / 2 \quad (2. 2)$$

ただし、xは負とし、 $x = 0$ から $-l$ までの値をとり、吸収された光はすべて熱になるものとする。熱拡散としてx軸方向のみを考えると、次のような試料内の熱拡散方程式を得る。

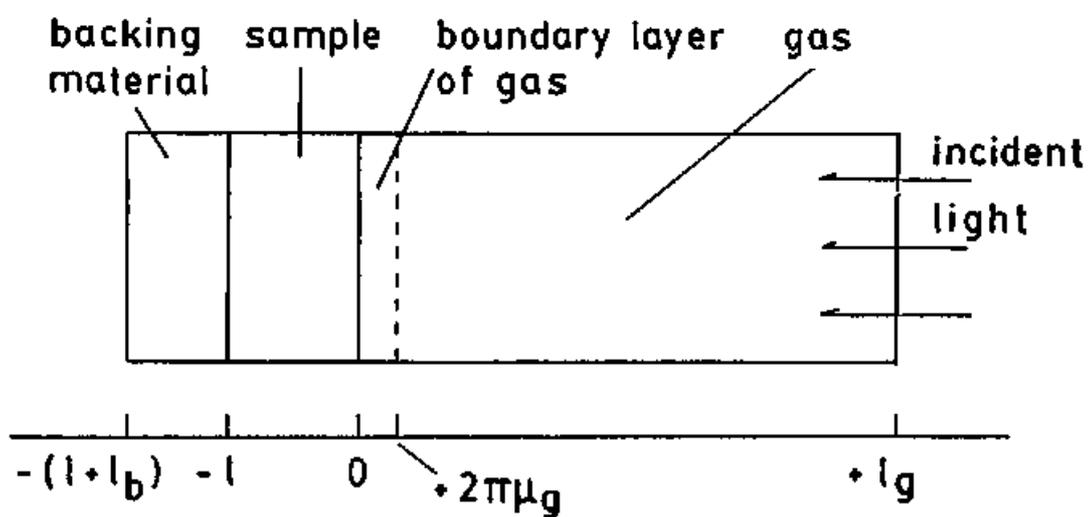


図2. 2. 5 PAセルの1次元モデル。右から気体層 (gas)、試料 (sample)、支持台 (backing material) が並ぶ。横軸をx軸とし、原点を気体層と試料との境界面にとってある。

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad A \exp(\alpha x) \{1 + \exp(i\omega t)\} \\ -1 \leq x \leq 0$$

$$A = \alpha I_0 / 2k_s \quad (2.3)$$

ここで ϕ は温度を表す。支持台およびガス中での熱拡散方程式は

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_0} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad -(1+l_0) \leq x \leq -1 \\ (2.4)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_0} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad 0 \leq x \leq l_0$$

ここで、 x は支持台では $x = -1$ から $-(1+l_0)$ の値をとり、ガス中では $x = 0$ から l_0 までの値をとる。

位置 x 、時間 t における温度 $T(x, t)$ は、周囲の温度を Φ とすると、

$$T(x, t) = \text{Re} \{ \phi(x, t) \} + \Phi \quad (2.5)$$

となる。

これらの熱拡散方程式を $x = 0$ および $x = -1$ での温度と熱流束の連続性、 $x = l_0$ 、 $x = -(1+l_0)$ で温度が Φ であるといった境界条件を設けて解くことによって、それぞれの位置での温度を求めることができる。ただし、気体および支持台の長さはそれぞれの熱拡散長よりも十分長く、セルの境界では温度の変化はないとする。

ここでは光音響信号を決定する気体の温度分布の $a c$ 成分についてのみ見てみよう。これは次式のように書き表される。

$$\phi_{ac}(x, t) = \theta \exp(-\sigma_0 x + i\omega t)$$

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2k_s (\alpha^2 - \sigma_0^2)} x$$

$$\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma, l) - (r+1)(b-1)\exp(\sigma, l)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma, l) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma, l)} \times 2(b-r)\exp(-\alpha l) \quad (2.6)$$

ただし

$$b = \frac{k_s a_s}{k_g a_s}, \quad g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}, \quad r = (1-i) \frac{\beta}{2a_s}$$

気体の温度変化は、試料表面から $2\pi\mu_g$ 程度離れると完全に減衰してしまう。ここで μ_g は試料の熱拡散長である。よってこの距離までの気体の体積変化を求めることによって PA 信号の強度を求めることができる。つまり、この気体層（境界層と定義する）が外側の気体を押すピストンの役割を果たすと考えるのである。境界層の平均温度を ϕ_{av} とすると、

$$\phi_{av} = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{s0}(x, t) dx \quad (2.7)$$

$$\approx (2\sqrt{2\pi})^{-1} \theta \exp\{i(\omega t - \pi/4)\}$$

が得られる。境界層の変位を $\delta x(t)$ とする。これは ϕ_{av} を用いて次のように表される。

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\phi_{av}}{T_s} = \frac{\theta\mu_g}{\sqrt{2}T_s} \exp\left\{i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)\right\} \quad (2.8)$$

この気体層よりも外側の気体は断熱的に変化すると考えると $PV^\gamma = \text{一定}$ ($\gamma = C_p/C_v$) であるので、その圧力変化 $\delta P(t)$ は

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_s}{V_s} \delta V = \frac{\gamma P_s}{l_s} \delta x(t) = Q \exp\{i(\omega t - \pi/4)\} \quad (2.9)$$

ここで、 P_0 、 V_0 は周囲の圧力および体積であり、 T_0 は、試料表面の平均温度
 Q は、

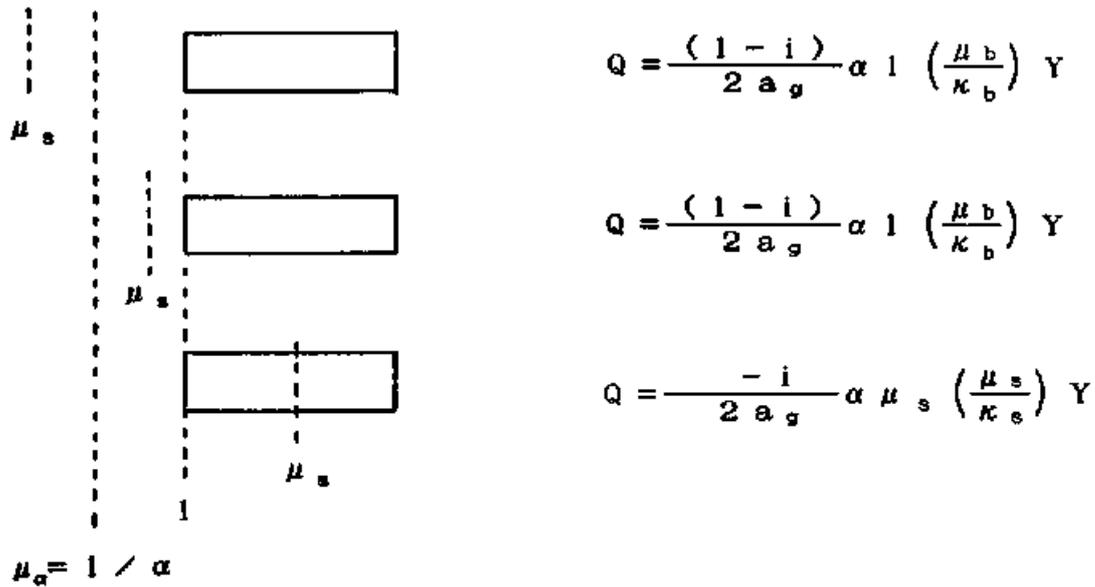
$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} l, a, T_0} \quad (2. 10)$$

と表される。(2. 9)式の実数部分が実際の圧力変化であるから、これを計算することによって、光音響信号の大きさを見積ることができる。

この結果、特に θ は非常に複雑であるため、彼らは、熱拡散長 μ_s と、試料の長さ l および光吸収係数の逆数 μ_a との間の関係によって6種類の近似式を与えている。それを図2. 2. 6に示す。光学的に透明な試料($\mu_a > 1$)ではPA信号は吸収係数 α に比例する。但しその比例係数は熱的に薄い試料($\mu_s > l$)と熱的に厚い試料では異なっている。光学的に不透明な試料($\mu_a < 1$)では、 $\mu_s < \mu_a$ の時を除いて、信号の大きさは吸収係数によらず一定の量になってしまう。この理由を考えよう。先にも述べたように、発生した熱による温度変化は、光の変調周期の間には試料の熱拡散長程度しか伝わらない。よって、発生した熱が試料の表面の、熱拡散長より十分短い領域でのみ吸収される場合には、発生した熱は試料の表面から熱拡散長程度の領域の温度を上昇させることとなり、試料表面の温度の上昇は発生した熱量にのみ比例し、光吸収係数の大小に関係しなくなるのである。これをPA信号の飽和という。よってPASは比較的吸収係数の小さな領域でしか使うことができない。

熱的に厚い試料では、支持台の熱的性質が関係しなくなるため解析がやりやすくなる。アモルファスセレン(a-Se)の室温での密度は 4.28 g/cm^3 、熱拡散率は 0.00519 W/cmK 、比熱は 0.0776 cal/gK であるので^{47, 49)}、変調周波数が 79 Hz の場合のa-Seの熱拡散長は $39 \mu\text{m}$ と計算される。本研究でPAS測定に用いたa-Seは厚さが数mm程度であり、熱拡散長に比べると長いいため、熱的に厚い試料で成り立つ近似式⁴⁹⁾、

Optically Transparent



Optically Opaque

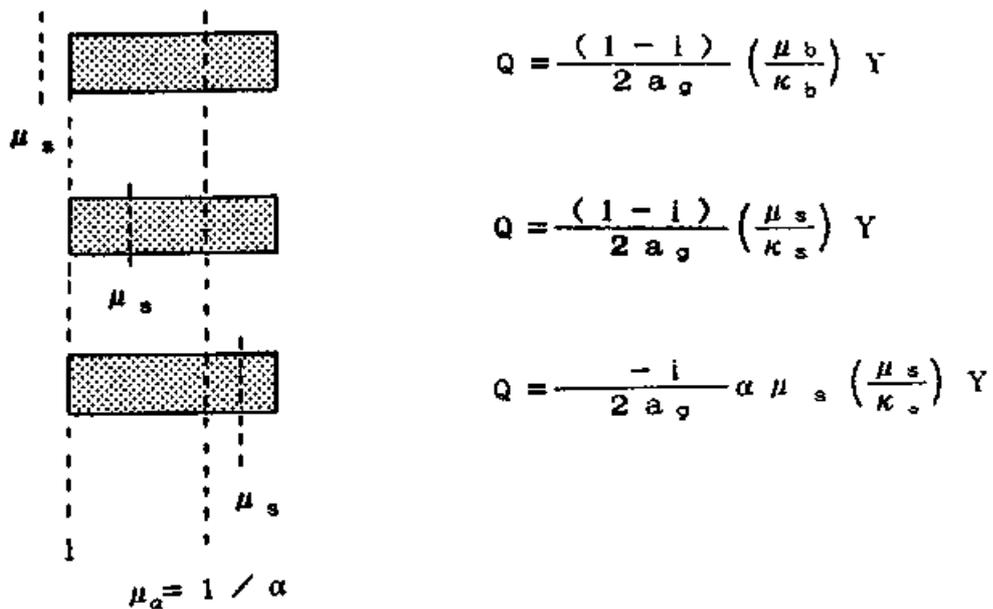


図 2. 2. 6 試料の厚さ (l)、光吸収長 (μ_a)、試料の熱拡散長 (μ_s) の関係で決まる 6 つの極限での PA 信号の近似式。

$$Q = \frac{I_{0\gamma} P_0}{2\sqrt{2} I_{0a} T_0} \frac{\alpha}{(\alpha^2 - \sigma^2)} \frac{(r-1)}{(g+1)} \quad (2.11)$$

を用い、PA信号が飽和した領域の信号強度で規格化することにより、定数を消去して、この式をさらに簡単にして、光吸収係数を求めた。

アモルファスのようなバルクの試料ではこのような解析をすることができるが、モルデナイトのような粉体では一般的な解析は難しい。これは粉体表面で光が散乱される効果⁵⁰⁾、および、粉体間の気体が膨張する効果⁵¹⁾が加わるためである。前者は、PA信号に関係する試料表面近くでの光の強度を大きくする効果があり、後者も気体の体積変化をバルクの場合に比べて大きくする効果があるため、特に低吸収領域での信号強度が大きくなる傾向がみられる。そこで、本研究では、実験結果の部分で述べる、経験的な方法を用いることによって、M-Seの光吸収係数を求めた。

2. 3 電子スピン共鳴 (E S R)

この節ではまず実験方法について述べ、次に粉体の E S R 信号の解析方法について述べる。

2. 3. 1 実験方法

E S R 測定には、日本電子の P E - 3 X 型スペクトロメーターを用い、X - b a n d (9 G H z) で測定を行った。試料管は高純度石英製で外径が 4 m m と 1 m m のものを用いた。試料の作成は、モルデナイトを試料管内で、排気、加熱脱水し、カルコゲンと共に封入し加熱することによって行った。温度、加熱時間等は 2. 1 で示した通りである。試料管内には試料作成後、熱媒体としてわずかのヘリウムガスをプレーカブルシールを用いて導入した。

液体窒素温度での測定には、E S R のキャビティに挿入することのできる石英製デュワーを用いた。挿入する部分は透明なため試料管を液体窒素に浸したまま光照射を行うことができる。

光照射には、500 W のキセノンランプの光をモノクロメーターによって単色化したものを用いた。モノクロメーターは島津製作所製で 200 n m から 650 n m (6 e V から 1. 91 e V) の光が得られる。単色光の幅は 10 n m 以上である。

液体窒素温度での測定は以下の手順で行った。

- (1) 試料を液体窒素につけ数分間冷却した後、デュワーをキャビティに入れ、光照射前の信号を測定する。
- (2) 試料をデュワーごとキャビティから取り出し、デュワーの外から光照射を行う。光が試料に均等に当たるように、試料を適当に回転させた。
- (3) 一定時間の光照射を行った後、信号を測定する。

(4) 試料をデュワーから取り出し室温でアニールする。

(5) 試料を窒素につけ冷却した後、アニール後の測定を行う。

キャビティ内に、光ファイバーを用いて光を導入することも試みたが、(1) ファイバーをキャビティに入れた状態では測定できない、(2) 光量が減少し ESR 信号が少ししか誘起されない、などの理由によって以上のような手順で測定を行った。

ESR 信号の強度は、同じ実験条件で測定したモルデナイト試料および日本電子製の標準サンプル (weak coal) の微分スペクトルを、大型計算機センターのタブレット装置を用いて読み取り、計算機で二回積分を行った値を比較して求めた。

ESR 信号の g 値は、 Mn^{2+} : MgO サンプルの共鳴線と比較することによって求めた。 Mn は核スピンの $5/2$ であり、超微細構造が現れ共鳴線が 6 本に分裂する。この共鳴線の 3 本目と 4 本目の g 値が 2.034 と 1.981 であることを用いた⁵⁾⁾。マイクロ波の周波数は発振器の目盛りから読み取った。液体窒素デュワーを用いた場合、キャビティの共鳴周波数は 9.2 GHz から 9.3 GHz の間であった。

2. 3. 2 解析方法

モルデナイト細孔中のカルコゲン鎖の ESR 信号は対称性がなく幅の広がった複雑な形をしている。このような信号は粉体のように結晶の軸が磁場に対してあらゆる方向にランダムに向いた場合に特有なものである。以下にこのような信号が観測される理由を簡単に述べる^{52, 53)}。

不対電子が空間的に異方性を持っている軌道、すなわち s 軌道以外の軌道に入っている場合には、軌道-スピン相互作用の影響により不対電子の g 値は磁場と軌道のなす角度によって変化する。したがって結晶軸と磁場がなす角度によって共鳴を起こす磁場が変化する。

イオウ原子のうち、核スピンを持っているのは 0.75%、セレン原子では 7.6% であるため、電子ゼーマン項だけを考える。またスピンは 1/2 であるとする。g テンソルの主軸方向に対して磁場の方向を表すオイラー角を図 2. 3. 1 に示すように (ϕ, θ) とすると、共鳴の条件は以下のように表される。

$$\begin{aligned} h\nu &= \beta g H \\ g &= (g_1^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_2^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi \\ &\quad + g_3^2 \cos^2 \theta)^{1/2} \end{aligned} \quad (2. 12)$$

ここで h はプランク定数、 ν はマイクロ波の振動数、 β はボーア磁子、H は磁場の大きさを表す。また、常磁性中心が完全に異方的ではなく、軸対称性を持っている場合には、g 値は、 g_{\perp} と g_{\parallel} の二種類で表すことができる。 $g_1 = g_2 = g_{\perp}$ 、 $g_3 = g_{\parallel}$ であれば、共鳴が起こる点での g 値は、

$$g = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (2. 13)$$

と表される。

以上のように g テンソルの主軸と磁場の方向がなす角度によって共鳴条件は変

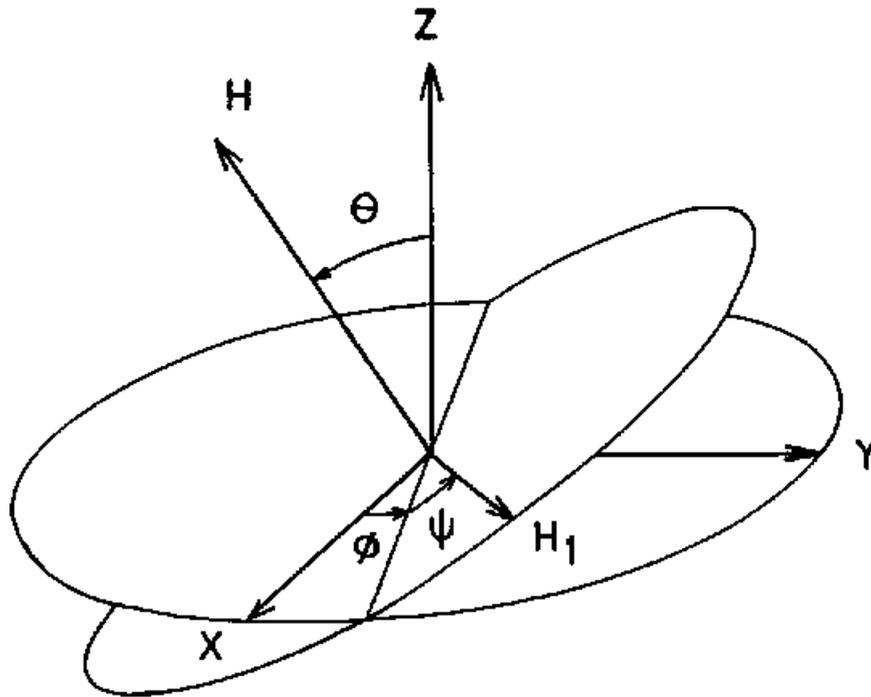


図 2. 3. 1 g -テンソルの主軸方向に対して磁場のなす角を表わすオイラー角 (θ , ϕ) の定義。

化する。粉体やガラスのように、それぞれの常磁性中心の g テンソルの向きがあらゆる方向にランダムに並んでいる場合、どのような ESR 信号が観測されるかを考えてみよう。ある共鳴周波数 H から $H + dH$ の間の吸収強度を $S(H) dH$ と定義する。ただし $S(H)$ は H の積分に対して 1 に規格化されていると考える。以下、簡単のため軸対称な g テンソルについて考えよう。 g テンソルの向きが磁場に対してあらゆる方向を向くということは、逆に常磁性中心の主軸座標系から見ると磁場があらゆる方向に向くことを意味する。このような磁場の方向の単位ベクトルの集合は、原点を中心とした球面をつくる。共鳴磁場 H に対応する角度が θ であるとする、この単位球面上で磁場ベクトルが θ と $\theta + d\theta$ の間の方向をとる確率は、 θ と $\theta + d\theta$ が囲む円環の面積、

$$2\pi \sin\theta d\theta / 4\pi$$

に比例する。(2. 13) 式は正負の θ に対して同じ共鳴磁場を与えることを考えると、

$$S(H) |dH| = |\sin\theta d\theta| = |d(\cos\theta)| \quad (2. 14)$$

これより、

$$S(H) = \left| \frac{dH}{d(\cos\theta)} \right|^{-1} \quad (2. 15)$$

となる。(2. 13) 式を代入して計算すると、

$$S(H) = \frac{H_{\parallel}^2 H_{\perp}^2}{H^2 ((H_{\perp}^2 - H_{\parallel}^2) (H_{\perp}^2 - H^2))^{1/2}} \quad (2. 16)$$

が得られる。ここで H_{\parallel} 、 H_{\perp} は、 $H_{\parallel} = h\nu / g_{\parallel}\beta$ などである。この式から、

Sは $H_{\parallel} < H < H_{\perp}$ でのみ値を持ち、 $H = H_{\perp}$ で無限大になることがわかる。これを図 2. 3. 2 (a) に実線で示す。図 2. 3. 2 (b) はその微分形である。

$g_1 < g_2 < g_3$ ($H_3 < H_2 < H_1$) の場合には、次のような結果が得られる。

(i) $H_3 < H < H_2$

$$S(H) = \frac{2}{\pi} \frac{H_1 H_2 H_3}{H^2 \{ (H_1^2 - H^2) (H_2^2 - H_3^2) \}^{1/2}} K(k)$$

(ii) $H_2 < H < H_3$

$$S(H) = \frac{2}{\pi} \frac{H_1 H_2 H_3}{H^2 \{ (H^2 - H_3^2) (H_1^2 - H_2^2) \}^{1/2}} K\left(\frac{1}{k}\right) \quad (2. 17)$$

ここで k は

$$k = \frac{(H^2 - H_3^2) (H_1^2 - H_2^2)}{(H_1^2 - H^2) (H_2^2 - H_3^2)}$$

であり、 $K(k)$ は完全楕円積分、

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\alpha}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \alpha}} \quad (2. 18)$$

である。この場合には、 H_2 のところで無限大になる。この場合の $S(H)$ およびその微分形 $S'(H)$ を図 2. 3. 2 (c) と (d) に示す。

これまでの取扱いでは、磁場と g テンソルの主軸方向がある角度をなしている場合には、その共鳴磁場のところに線スペクトルを与えると考えてきたが、実際のスペクトルは、格子との相互作用、周囲の常磁性中心との相互作用などのため、有限の幅を持っている。そのため、実際に観測されるスペクトルは、上記の式に、ガウス型やローレンツ型、あるいはその中間型の関数を畳み込んだ形になる。吸収線の線幅を考慮した線形関数を $f(H)$ とすると、

$$f(H) = \int S(H') F(H - H') dH' \quad (2. 19)$$

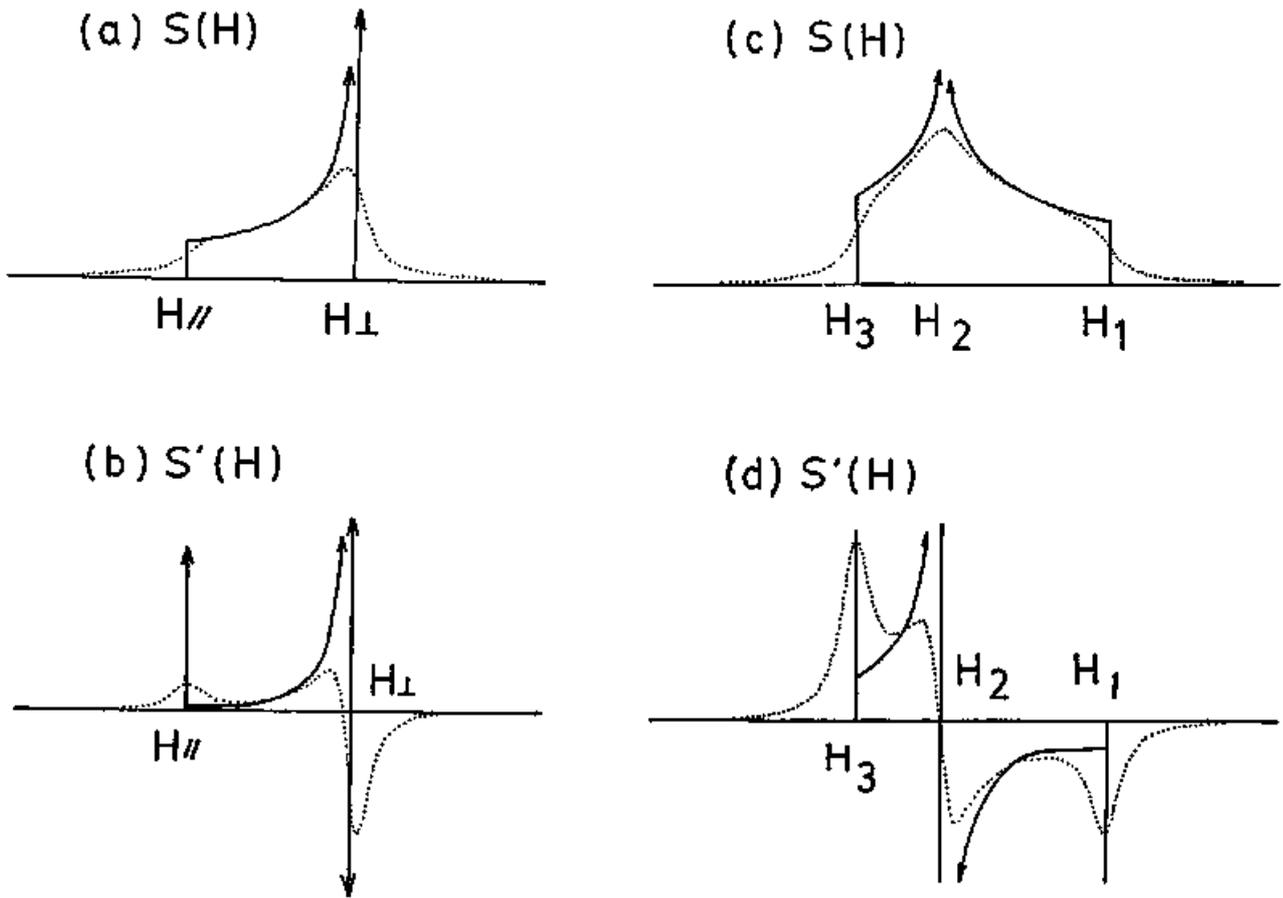


図 2. 3. 2 異方的な g 値をもつ常磁性中心の粉末パターンの模式図。E S R の強度を表わす $S(H)$ およびその微分型 $S'(H)$ を磁場に対して表わしたもの。(a) は $g_1 = g_2 < g_3$ 、(b) $g_1 < g_2 < g_3$ の場合を表わす。 H_i は g_i に対応した共鳴磁場。点線は線幅をもたせた場合の結果である。

の形となる。ガウス型ならば、 F は F_G 、

$$F_G(H-H') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_G} \exp\left\{-\frac{(H-H')^2}{d\sigma_G^2}\right\} \quad (2.20)$$

で表される。ローレンツ型ならば、

$$F_L(H-H') = \frac{\sigma_L}{2\pi} \frac{1}{(H-H')^2 + \sigma_L^2/4} \quad (2.21)$$

となる。図2.3.2の点線は、ローレンツ形の関数を用いて吸収線幅を持たせた場合の例である。

以上に示した式を用い、大型計算機を利用して、ESR信号の線形を計算し、実験から得られたスペクトルを再現するようなパラメーターを求めた。楕円関数の計算、数値積分、数値微分、非線形最小自乗法には富士通のSSLII数値計算ライブラリーを用いた。以下、具体的なフィッティングに際して起きた問題については3.3.6節で、実験結果に沿ってのべる。

2. 4 広域X線吸収微細構造 (EXAFS)

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) とは、固体や液体の試料において、それを構成する原子のKあるいはL吸収端近傍のX線吸収スペクトルの高エネルギー側に現れる微細構造のことである。吸収端から約50 eVまでの領域の微細構造はXANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) と呼ばれ、それより高エネルギー側の領域をEXAFSという。両者を合わせて、XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) と呼ぶことも多くなってきた。この微細構造は、X線によって励起された光電子が中心原子周辺の原子により散乱され、外向きの光電子と干渉を起こし、終状態を変化させるため、電子の遷移確率が変わり、それと比例するX線吸収係数が変わることによって生じる⁵⁴⁾。したがって、この構造の周期は中心原子と周囲の原子の間の距離、振幅は原子の配位数の情報を含むことになる。また、電子散乱振幅の波数依存性は原子の種類によって異なるため、周辺原子の種類についての情報も含んでいる。この方法は、モルテナイト中のセレンといった複合系においても、セレン原子周辺の局所構造のみを取り出すことができる利点を持つ。また、セレン-テルル、セレン-イオウといった合金系に対しても注目する原子の局所構造を知ることができる。以下、実験方法および解析方法についてまとめる。

2. 4. 1 実験方法

EXAFS測定には高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のBL10Bステーションに設置されたEXAFS測定装置を用いた。線形加速器によって2.5 GeVまで加速された電子(または陽電子)は蓄積リングに300 mA程度まで蓄えられる。BL10ビームラインには偏向電磁石によって加速された電子から放射されるシンクロトロン放射光が導かれている。図2.4.1にEXAFS

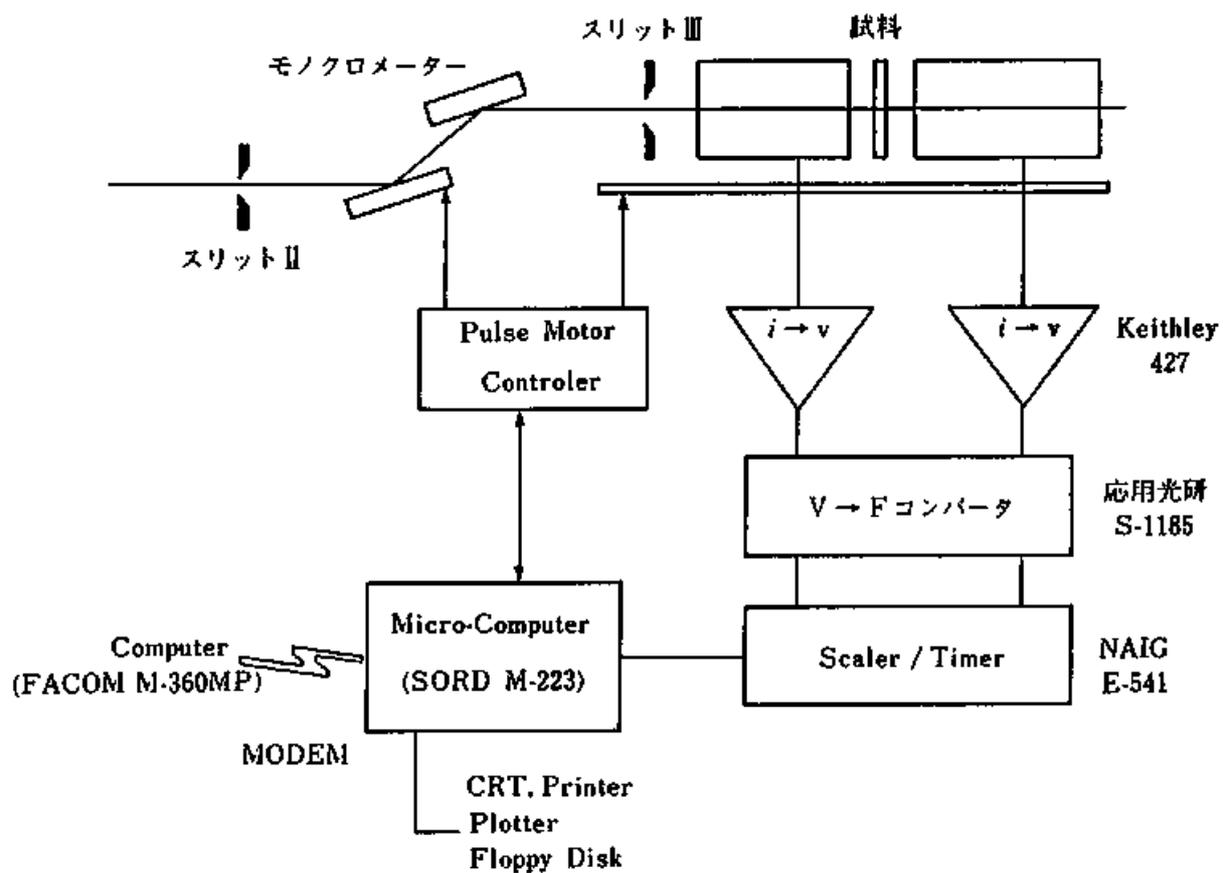


図 2. 4. 1 EXAFS測定装置のブロックダイヤグラム。

測定装置のブロックダイヤグラムを示す⁵⁵⁾。放射光は二結晶モノクロメーターによって単色化される。X線ビームの出射方向は一定であるが位置は上下するため出射スリット、試料、X線検出装置を乗せたステージを上下に動かすことによって試料の同じ位置をX線が通るようにしてある。モノクロメーターに使用してある結晶はシリコン(311)チャンネルカットを用いてある。これは一つの単結晶から切り出されてあるため平行度がよく、高次の面を使ってあるためX線の分解能が高い。エネルギー分解能は10keVで1eVである。単色化されたX線の光束は、10keV、100mAで試料の位置において $3 \times 10^8 / 7 \text{ mm}^2 / \text{sec}$ である。

X線検出装置としては試料の前後に置かれた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 を測定する。セレンK吸収端の測定には I_0 検出用に窒素85%アルゴン15%混合ガス、 I 検出用にはアルゴンガスを用いた。ビームサイズは水平方向に3mm、垂直方向に1mmである。

イオンチェンバーに流れる微小電流は電流増幅器によって電圧信号に変換された後、V-Fコンバーターによって電圧に比例した周波数をもつパルスに変換され、それをスケーラーによってカウントすることにより積分を行う。モノクロメーターおよびスケーラーはマイクロコンピューターにより制御されており、モノクロメーターを駆動した後、一定時間積分を行いスケーラーの数字を読み取る。積分時間を1秒とした場合、一回の測定には約20分かかる。

試料は空気中での劣化を防ぐため、テフロン製のセルに詰め、マイラー製の窓をかぶせて、銅製のホルダーに入れ、銅製のフランジで締め付けた。試料の詰め替えはヘリウムガスに置換したグローブボックス内で行った。試料の厚さは、吸収端前後でのX線吸収量のとび($\Delta\mu t$)が1程度になるように調整した。銅製のホルダーをステーションに付属しているクライオスタットのコールドヘッドに取り付け、冷却し、約80Kで測定を行った。

光誘起構造変化の実験には、液体窒素を使用したクライオスタットを使用した。光学窓にはX線吸収の少ないアクリル板を用いた。光照射には、500Wのキセノンランプからの光を、低エネルギーの光をカットするためCuSO₄水溶液フィルターに通して使用した。

2. 4. 2 解析方法

実験から得られた X 線吸収スペクトルから EXAFS 関数 $\chi(k)$ および動径分布関数 $|F(r)|$ を求める手順について、以下にまとめる^{54, 56)}。

(1) 試料前後におかれたイオンチャンバーの出力 I_0 、 I から、次式によって、X 線吸収係数 μ_t を得る。

$$\mu_t = \ln(I_0/I) \quad (2. 22)$$

ここで t は試料の厚さである。

(2) 注目する原子の K 吸収端よりも低エネルギー側の吸収を、いわゆる Victoreen の式、

$$\mu_t = \alpha E^{-3.5}$$

を用いて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って注目する原子の K 吸収端による吸収 μ_t を得る。

(3) 光電子の干渉がない場合の原子による X 線の吸収 μ_{at} を 3 次の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した EXAFS 振動 $\chi(k)$ を求める。

$$\chi(k) = (\mu_t - \mu_{at}) / \mu_{at} \quad (2. 23)$$

(4) 吸収端の位置を X 線吸収のとびの下から $1/3$ の点として決め、文献値をもとにエネルギーの値を決定し、その値を用いて電子の波数を次式によって計算する。

$$\begin{aligned} k &= \left\{ \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) (E - E_0) \right\}^{1/2} \\ &= 0.51232 (E - E_0)^{1/2} \end{aligned} \quad (2. 24)$$

ここで、 m は電子の質量、 \hbar はプランク定数である。セレンのK吸収端のエネルギーとしては12.658 keVを用いた。

(5) $\chi(k)$ の複素フーリエ変換を次式で定義する。

$$F(r) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d(2k) e^{-2ikr} k \chi(k) W(k) \quad (2.25)$$

ここで $W(k)$ は打ち切り誤差を抑えるための窓関数であり、ここでは次式のHanning関数を用いた。

$$\begin{aligned} w(k) &= \frac{1}{2} \left\{ 1 - \cos 2\pi \left(\frac{k - k_{min}}{k_1 - k_{min}} \right) \right\} & k_{min} < k < k_1 \\ w(k) &= 1 & k_1 < k < k_2 \\ w(k) &= \frac{1}{2} \left\{ 1 - \cos 2\pi \left(\frac{k - k_2}{k_{max} - k_2} \right) \right\} & k_2 < k < k_{max} \end{aligned} \quad (2.26)$$

ここで、 k_{min} および k_{max} は打ち窓の下限および上限であり、 k_1 および k_2 は減衰の始まる k の値を表す。

(6) $F(r)$ の絶対値 $|F(r)|$ を計算する。これは、注目する原子周辺の動径分布を反映したもので動径分布関数と呼ばれる。この $F(r)$ は、原子による電子の散乱における、電子波の位相シフトを考慮にいれていないため r の値は原子間距離そのものではない。また、電子の周囲の原子による散乱振幅にはその原子固有の波数依存性があり、さらに電子の減衰の効果もあるため、 $F(r)$ を直接、2体分布関数 $g(r)$ と比べることはできない。これから原子間距離、配位数等を導出するにはEXAFSの理論に基づいたパラメーターフィットを行う必要がある。本研究では以下の仮定に基づいた理論式を用いた^{54, 57)}。

(1) X線の吸収は双極子近似が成り立つものとする。これは始状態のサイズが

X線の波長に比べて十分小さいときに成り立つ。K殻吸収の場合には始状態は1s電子状態となる。始状態を $\langle i |$ とし、終状態を $| f \rangle$ とすると、吸収係数 μ は

$$\mu \propto |\langle f | \varepsilon \cdot r | i \rangle|^2 \quad (2.27)$$

に比例することになる。ここで、 ε はX線の電場ベクトル、 r は電子の位置、 $\rho(E_f)$ は終状態エネルギー E_f における状態密度である。終状態はp対称性を持つことになる。

(2) 吸収原子の励起状態のポテンシシャルを球対称とする。すると、とびだした電子の波動関数も球対称となる。吸収原子のポテンシシャルを $r > r_0$ で0とおくマフィンティン形とすると、 $r > r_0$ での波動関数は

$$\psi^* = B \exp(i\delta_0) h_1^{(+)}(kr) (z/r) \quad (2.28)$$

と書ける。ここで、 $\exp(i\delta_0)$ の項は吸収原子での位相のずれを表し、 $h_1^{(+)}$ は第1種Hankel関数である。

(3) まわりの原子を点散乱子として扱い、それによって光電子の一部が散乱されるとする。光電子が散乱原子の周りで感ずるポテンシシャルもマフィンティン形とする。各原子の散乱ポテンシシャルは重ならないものとする。

(4) 多重散乱の効果を無視する。この仮定は最近接原子など近い原子では十分成り立つ。

(5) 全散乱波は各原子による散乱波の和とする。

ここで吸収原子とn番目の散乱原子との距離を r_n とするとき、 kr_n が十分大きければ($k \geq 3 \text{ \AA}^{-1}$ または $k \geq 40 \text{ eV}$ 程度)、(2.28)式のHankel関数を

$$h_{i^+}(kr_n) \approx \exp(ikr_n - \pi/2) / kr_n \quad (2.29)$$

の形に近似できる。多重散乱の影響を考えなければ、ちょうど後向きに散乱される電子のみを考えればよい。電子の後方散乱振幅を $|f_i(\pi, k)| = F(k)$ 、散乱原子での位相のずれを δ_n とする。他方向に散乱された電子による項はすべてキャンセルされることが確かめられている。これを周囲の原子についてたしあわせればよい。

(6) 光電子の非弾性散乱による補正項を考える。これは、

$$\exp(-r_i/\lambda) \quad (2.30)$$

の形に表される。ただし、 λ は電子の平均自由行程である。

(7) 吸収原子から r_j だけ離れたところに j 番目の球殻を定義する。 n 番目の原子が j 番目の球殻に属している確率がガウス分布、

$$P(R_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left\{-\frac{(R_n - R_j)^2}{2\sigma_j^2}\right\} \quad (2.31)$$

で表されたとする。

以上のような仮定をもとにして、EXAFS関数 $\chi(k)$ は以下のように記述できる。

$$\chi(k) \approx \sum_j \frac{N_j S_j}{k r_j^2} \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp(-r_j/\lambda) \times \sin\{2kr_j + \phi_j(k)\} \quad (2.32)$$

ただし、この式は入射X線の電場ベクトルと吸収原子から散乱原子への方向ベクトルのなす角が平均化される場合に正しい。 N_j は、 j 番目の球殻に属する原子

の個数、 S は吸収原子の光電子放出の巖に起こる多体効果の補正項でスケール因子と呼ばれる。 $\phi_j(k)$ は位相シフトで、 K 吸収端に対しては、

$$\phi_j(k) = 2\delta_j + \delta_j + \pi \quad (2.33)$$

で表される。本研究では $\chi(k)$ に k の3乗を掛けたものをフーリエ変換し、第1ピークに対応する部分を選び出し、 k 空間に逆フーリエ変換して得られた関数 $\chi'(k)$ に対して、(2.32)の理論式を用いて最小自乗フィットを行った。ただし、最近接原子のフィッティングに際しては、光電子の非弾性散乱を表す項を省略し、その効果を S に含めた。

3. 結果と議論

3. 1 孤立セレン-イオウ混合鎖の構造

モルデナイト細孔中のセレン-イオウ混合鎖の構造を調べるためにEXAFSの実験を行った。図3. 1. 1にセレンK吸収端近傍のX線吸収スペクトルから求めたEXAFS関数 $\chi(k)$ を示す。セレンの $\chi(k)$ の包絡線は 8 \AA^{-1} 付近で最大となるが、セレンにイオウを添加すると、 k の小さな領域で振動が大きくなっていき、イオウの濃度が90%では、EXAFS振動の包絡線のピークは 4 \AA^{-1} になる。EXAFS振動の包絡線の形は、周囲の原子の電子に対する後方散乱振幅の k 依存性を反映している。McKaleらによって計算されたイオウおよびセレンの後方散乱振幅によると、セレンの後方散乱振幅は $k = 8 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で極大となるのに対して、イオウの後方散乱振幅の極大値は 4 \AA^{-1} 付近にある⁵⁸⁾。よって図3. 1. 1の結果は、イオウの添加によってセレン原子の隣にイオウ原子がくる確率が増えていくことをあらわしている。また、 k の小さな領域で振動の周期が変化することは、セレン-セレン間距離とセレン-イオウ間距離とが異なることを示している。

図3. 1. 2にEXAFS関数に k の重みをかけたもの($k\chi(k)$)をフーリエ変換することによって求めたセレン原子周辺の動径分布関数 $|F(r)|$ を示す。M-Seにおいては、共有結合で結ばれたセレン-セレン間の相関をあらわす第一ピークが 2.1 \AA 付近に、第二近接原子間の相関を表す第二ピークが 3.4 \AA 付近にはっきり現れている。ただし、周囲の原子によって電子が散乱される場合には電子の波動関数の位相が変化するため、ここでの横軸の値は実際の原子間距離をあらわすものではない。イオウを添加していくと、第一ピークの大きさは次第に小さくなっていく。またピークの形は、対称な鋭い形から r の小さな方向に裾を引いた非対称な形になっていく。これに伴いピークの極大点も距離の小

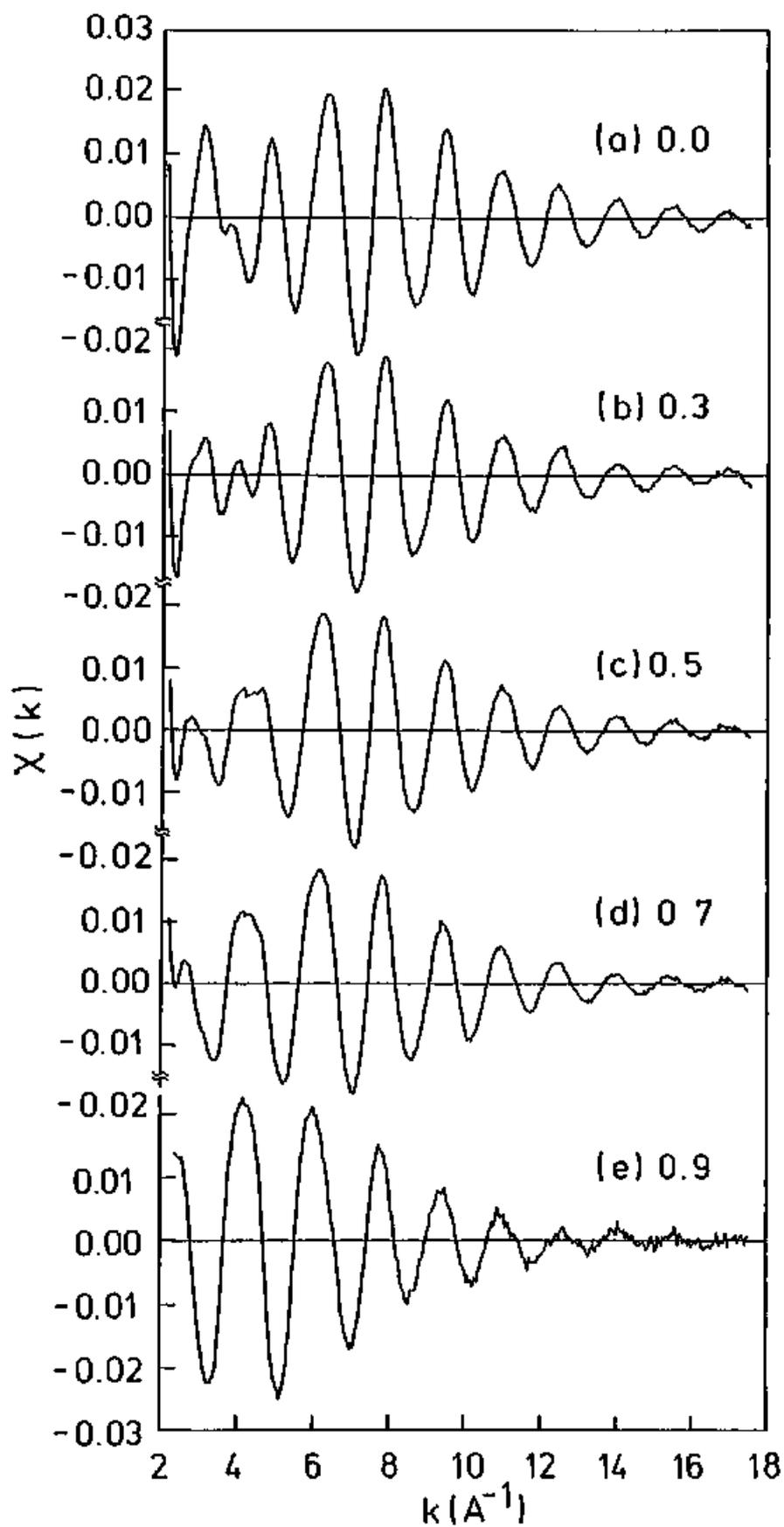


図3. 1. 1 $M-Se_{1-x}S_x$ のセレンK吸収端の付近のEXAFS振動 $\chi(k)$ 。
 (a) $x=0.0$, (b) $x=0.3$, (c) $x=0.5$, (d) $x=0.7$, (e) $x=0.9$ 。

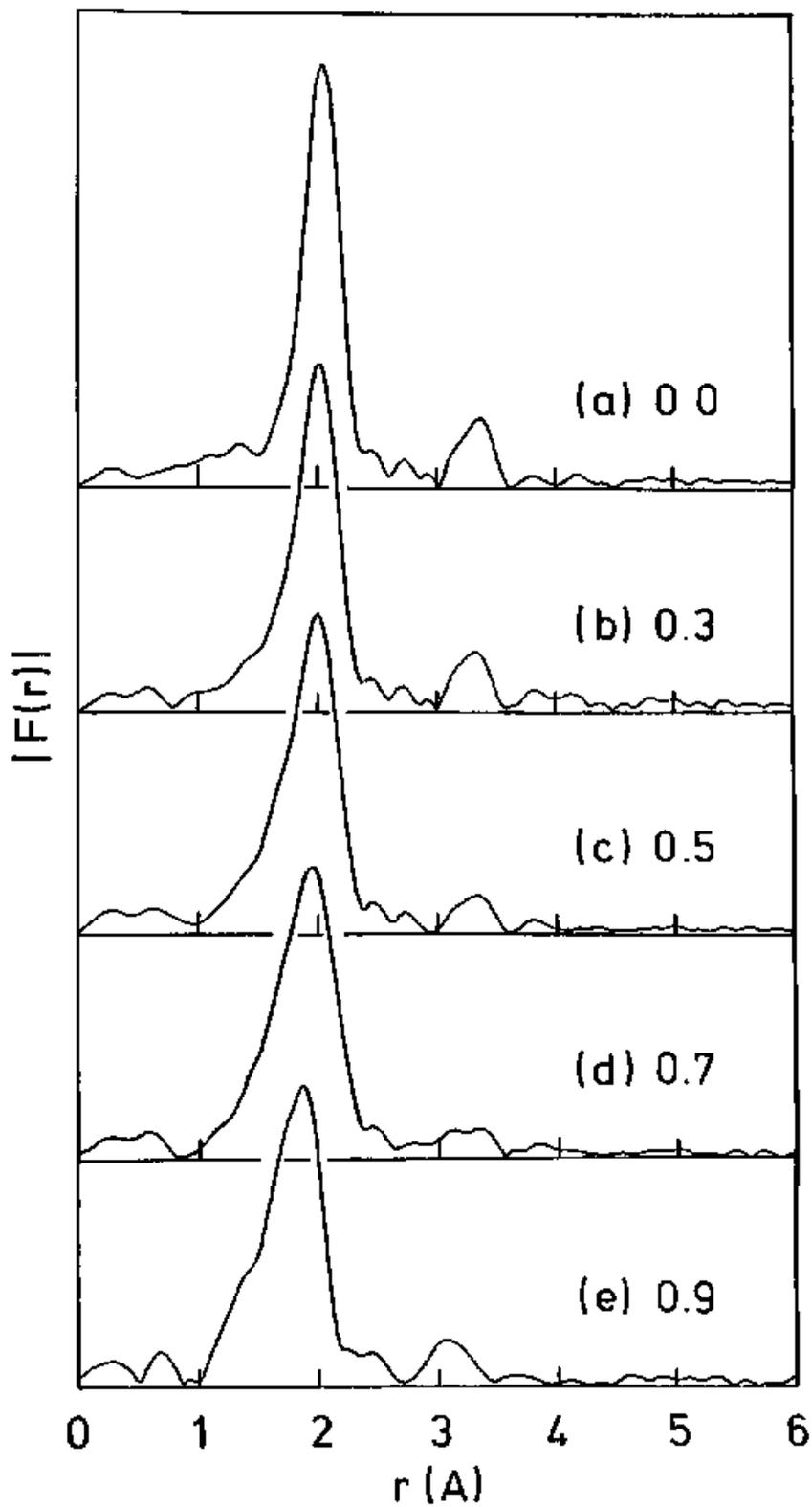


図3. 1. 2 $M-Se_{1-x}S_x$ セレンK吸収端のEXAFS振動 $x(k)$ に k を乗じたもののフーリエ変換 $|F(r)|$ 。(a) $x=0.0$ 、(b) $x=0.3$ 、(c) $x=0.5$ 、(d) $x=0.7$ 、(e) $x=0.9$ 。

さな方向に移動する。これは長いセレン-セレン結合の数が減少し、短いセレン-イオウ結合が増加していくことを示している。イオウが90%の試料では、ピーク的位置は約1.8 Åである。その幅はM-Seに比べると大きい。

イオウを添加しても第二ピークははっきりと残っている。ただし、大きさはいくらか小さくなり、rの小さいほうに裾を引くようになる。イオウ濃度が70%以上になると3.1 Å付近に明らかに新しいピークが出現する。イオウ濃度90%ではこのピークは増大し、3.4 Åのピークは小さくなる。したがって、このピークは混合鎖の中のSe-S-Se、Se-Se-SあるいはSe-S-Sといった部分における第二近接原子間の相関を表すものと考えられる。

セレン-イオウ混合鎖の構造についてさらに定量的な議論を行うため、第一ピークをk空間に逆フーリエ変換した関数 $\chi'(k)$ に対して3.4.2節で説明した以下の理論式を用いてカーブフィットを行った。

$$\begin{aligned}
 k^3 \chi'(k) = & SN \{ (1-p) F_{Se}(k_{Se}) k_{Se}^2 / r_{Se}^2 \\
 & \times \exp(-2\sigma_{Se}^2 k_{Se}^2) \sin(2k_{Se} r_{Se} + \phi_{Se}(k_{Se})) \\
 & + p F_S(k_S) k_S^2 / r_S^2 \\
 & \times \exp(-2\sigma_S^2 k_S^2) \sin(2k_S + \phi_S(k_S)) \} \\
 k_{Se} = & (k^2 - 0.26247 \Delta E_{Se})^{1/2} \\
 k_S = & (k^2 - 0.26247 \Delta E_S)^{1/2} \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

ここで第一項はセレンの隣のセレンの相関、第二項はセレンの隣のイオウの相関を表している。 k^3 を乗じた式を用いたのは、後方散乱振幅がkの大きな領域で小さくなるため、高波数領域での振動を強調し、フィッティングの精度を高めるためである。ここで、Sはスケール因子、Nは配位数であり、孤立鎖では二配位

($N = 2$) と仮定した。 p はセレンの隣にイオウが存在する確率を表わす。 r_{se} 、 r_s はそれぞれセレン-セレン、 セレン-イオウ間距離、 $F_{se}(k)$ 、 $F_s(k)$ はセレンおよびイオウ原子での波数 k の電子に対する後方散乱振幅、 $\phi_{se}(k)$ 、 $\phi_s(k)$ は波数 k の電子の散乱に伴う位相シフト、 σ_{se}^2 、 σ_s^2 は平均二乗振幅、 k_{se} 、 k_s は波数を求めるときの原点をそれぞれ ΔE_{se} 、 ΔE_s だけ動かしたときの波数を表わす。 ここで、 F および ϕ は McKale らによる理論計算値を用いた。 スケール因子 S の値は結晶セレンの第一ピークをカーブフィットした場合に配位数 N の値が 2 となるよう 0.675 に定めた。 また ΔE_{se} と ΔE_s ははじめはパラメーターとして全濃度に対してフィッティングを行ない、 それによって求められた値の平均値 ($\Delta E_{se} = 7.7 \text{ eV}$ 、 $\Delta E_s = 10.8 \text{ eV}$) に固定して、 再度フィッティングを行ない、 濃度による ΔE のばらつきが最終結果に影響を与えないようにした。 最終的には N_{se} 、 N_s 、 r_{se} 、 r_s 、 σ_{se} 、 σ_s をパラメーターとしてフィッティングを行ったことになる。

セレン原子の隣にイオウ原子がくる確率 p を上記の方法で求め、 イオウ濃度 x に対してプロットしたのが図 3. 1. 3 である。 実験から求めた値は $p = x$ の直線から大きく下の方へずれている。 特にイオウ濃度が 30% から 70% のところでずれが大きい。 つまり、 セレンはセレン同士で並びやすく、 イオウはイオウ同士で並びやすい傾向があることを示している。 また、 モルデナイト細孔中の原子鎖では、 原子の並び替えが細孔に制限されて起こらないと考えられる。 よって、 原子の並び方は試料作成時の蒸気中の分子内の原子の配列に強く依存する。 この結果は、 本研究でカルコゲンを導入した時の温度、 つまり 500°C 程度では、 蒸気中の分子 ($\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$)。 中でのセレンとイオウの配列はランダムではないことを示唆するものと考えられる。

図 3. 1. 4 に上記の解析により求めた結合距離をイオウ濃度の関数として示す。 ○ はセレン-セレン結合長、 □ はセレン-イオウ結合長をあらわす。 エラー

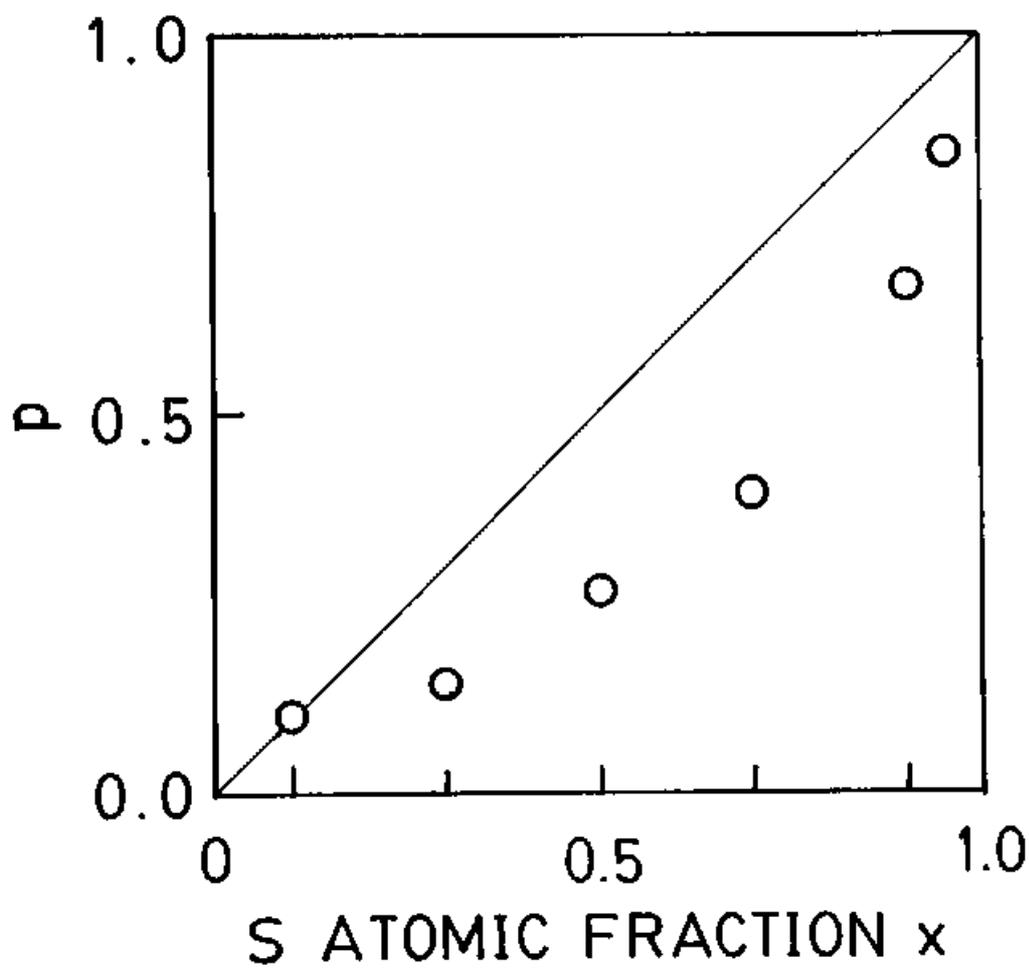


図3. 1. 3 EXAFSから求めたモルデナイト細孔中のセレン-イオウ混合鎖における、セレンの隣にイオウが配位する確率 p のイオウ濃度 x に対する変化。直線は $p = x$ を表わす。

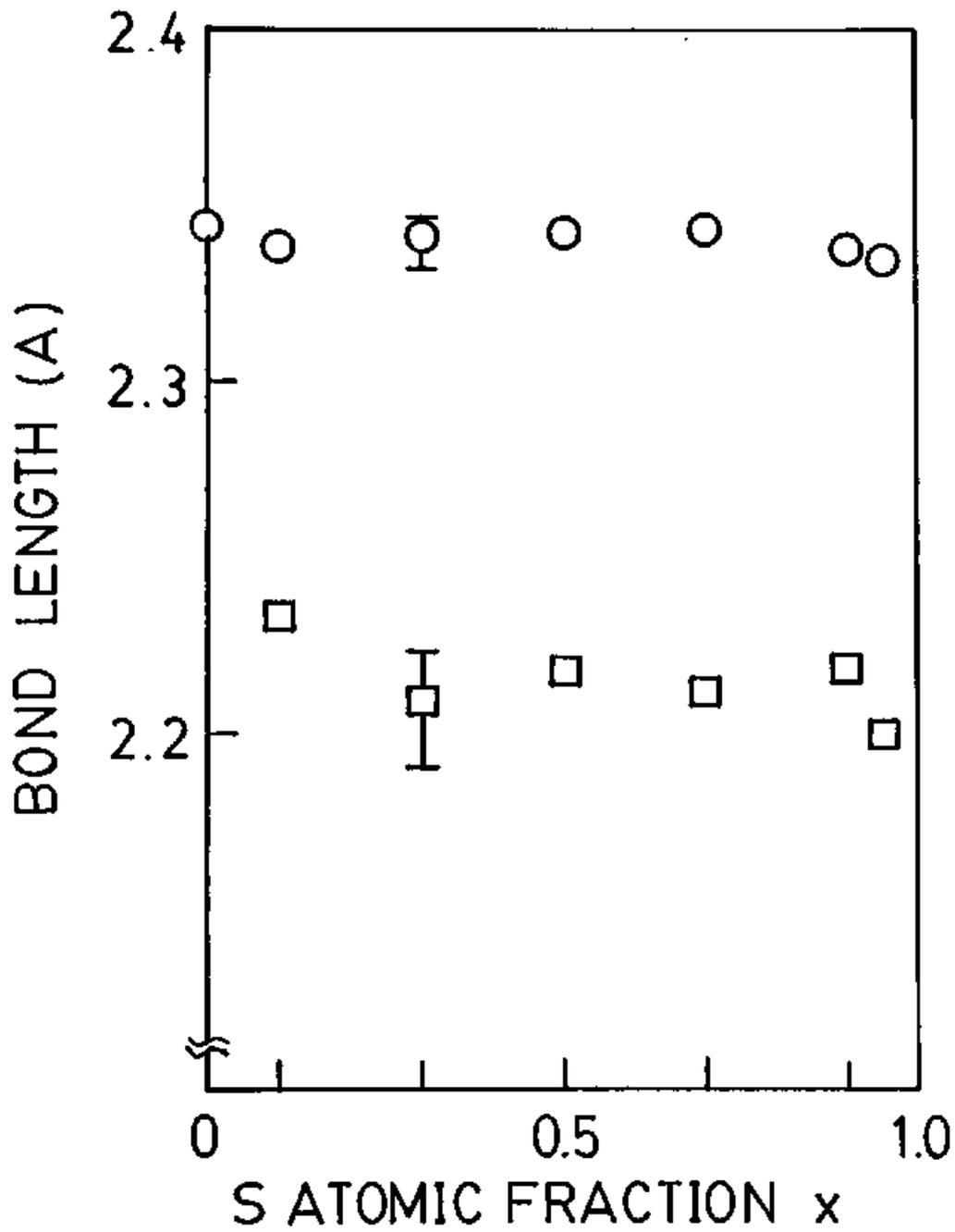


図3. 1. 4 EXAFSから求めたモルデナイト細孔中のセレン-イオウ混合鎖における結合距離のイオウ濃度 x 依存性。○はセレン-セレン間距離、□はセレン-イオウ間距離を表す。

バーは何回かの条件を変えたフィッティングにおける結合長のばらつきの範囲を表わしている。イオウを90%添加した場合のセレン-セレン結合長は2.34 Åであり、孤立セレン鎖の値とほとんど変化しない。またセレン-イオウ間距離もばらつきが大きいもののイオウ濃度10%から90%の間でほぼ一定の値2.21 Åをとる。これは結合距離がその結合の両端の原子の種類だけで決まり、隣の結合の種類にはよらないことを示している。

表3. 1. 1にセレンおよびイオウの平均二乗振幅の平方根 σ_{se} 、 σ_s を示す。 σ_{se} は $x = 0.95$ を除いて 0.42 ± 0.02 の範囲に入っておりフィッティングが信頼できることを示している。 σ_s は 0.55 ± 0.15 程度で少しばらつきが大きく、精度がセレンに比べるといくらか悪いことがわかる。

以上の結果を孤立セレン-テルル混合鎖の結果⁴⁾と比較しながら考えてみよう。セレン-テルル鎖においてセレン-イオウ鎖の場合と大きく違う点は以下の三つにまとめられる。

- (1) セレン鎖にテルルを添加すると第二ピークがほとんど消滅してしまった。
- (2) セレンのとなりにテルルが存在する確率 p_T はテルル濃度 x_T とほぼ等しく、テルルはセレンとランダムに混ざっていると考えられる。
- (3) セレン-セレン結合長はテルル濃度の増加と共に伸びる。

表3. 3. 1 EXAFSより求めたセレンおよびイオウの平均二乗振幅の平方根、 σ_{se} と σ_s 。

試料	σ_{se}	σ_s
M-Se	0.414×10^{-1}	
M-Se _{0.9} S _{0.1}	0.432×10^{-1}	0.395×10^{-1}
M-Se _{0.7} S _{0.3}	0.443×10^{-1}	0.624×10^{-1}
M-Se _{0.5} S _{0.5}	0.417×10^{-1}	0.452×10^{-1}
M-Se _{0.3} S _{0.7}	0.422×10^{-1}	0.480×10^{-1}
M-Se _{0.1} S _{0.9}	0.435×10^{-1}	0.536×10^{-1}
M-Se _{0.05} S _{0.95}	0.438×10^{-1}	0.459×10^{-1}

(1) は、セレン-イオウ混合鎖においては、第二近接原子間の相関がイオウ添加にもかかわらず強く残っていること、つまり二面角の揺らぎがイオウを添加した試料においても小さいのに対して、セレン-テルル混合鎖では二面角の揺らぎが大きいことをあらわしている。この結果から、イオウ原子の添加はセレンの鎖構造に広い範囲に影響を与えないのに対して、テルル原子の添加は鎖構造に大きな影響を広い範囲（少なくとも2原子以上）に及ぼしていると考えられる。

(2) は、セレン-イオウは混ざりにくいのに対して、セレン-テルルは混ざりやすいことを示している。これは以下の反応

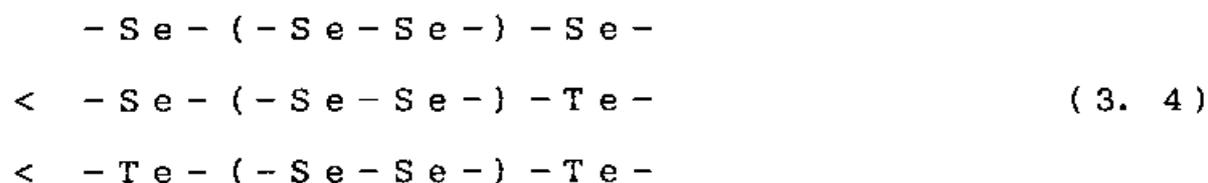


が吸熱的であるのに



が発熱的であるという液体での実験結果と矛盾しない⁵⁹⁾。

(3) のセレン-テルル混合鎖のセレン-セレン結合長については、井川らによる理論計算がある¹⁴⁾。それによると、セレン-セレン結合長はその結合の反対側の原子の種類によって大きく影響され、以下の順序で結合長が長くなる。



そのため、テルルの濃度が増え、セレンのとなりにテルルが存在する確率が増えると、平均のセレン-セレン結合長が伸びることになる。中央のセレン-セレン結合長が伸びるのは、テルルのLP軌道からセレンの σ^* 軌道へ電荷移動が起こるためである。以上の考察をセレン-イオウ混合鎖に当てはめて考えよう。セレン-セレン結合長もセレン-イオウ結合長もイオウ濃度によってほとんど変化し

ないことは、イオウやセレンでは結合の反対側からの影響がほとんどないことを意味する。つまり、イオウからセレンへの電荷移動は非常に少ないか、あっても結合には影響を及ぼさない程度であると考えられる。興味深いことに、セレン-セレン結合長 2.34 Å と、セレン-イオウ結合長 2.21 Å から推定されるイオウ-イオウ結合長は 2.08 Å となり、orthorhombic S での S₈ 分子内の結合距離 2.06 Å と非常に近い¹⁶⁾。

(1)、(3)の結果は、テルル、セレン、イオウの順で鎖間の相互作用が小さくなるだけでなく、鎖内の電荷移動も小さくなっていることを示唆している。

3. 2 孤立カルコゲン混合鎖の光学的性質

3. 2. 1 孤立セレン鎖の光学的性質

図3. 2. 1. 1にM-Seの室温でのPA信号を光エネルギーの関数として実線で示す。a-Se(点線)、t-Se(破線)のスペクトルもともに示した。PA信号は飽和領域での最大値で規格化してある。M-SeのPA信号は約2.0 eVで立ち上がりはじめ約2.7 eVでほぼ一定となる。これはPA信号が高吸収領域では飽和してしまうためである。一方、t-SeのPA信号は約1.5 eV、a-Seの信号は約1.7 eVと、M-Seに比べて低いエネルギーで立ち上がっている。立ち上がる部分での傾きはM-Seに比べて急である。飽和領域でt-Seとa-Seの信号が構造を持っているのは試料表面での反射率が光エネルギーによって変化するため、試料内部に入る光量が変わるからである⁶⁰⁾。a-Seで見られる2.3 eVおよび4.0 eVのくぼみは反射率のピークに対応している⁶¹⁾。

a-Seのような均一な試料では、2. 2. 2節で説明したPA信号の標準的な解析法によってこの信号から光吸収係数 α を求めることができる。図3. 2. 1. 2の Δ はこのようにして求めたa-Seの光吸収係数である。PASにより α が 10 cm^{-1} 程度の低吸収領域まで測定可能であることがわかる。○で示したのは蒸着で作ったa-Se膜の吸収係数を通常の透過法を用いて測定した結果である。両者はよくつながっている。a-Seの蒸着膜のPAS測定については過去に測定がなされており、同様な結果が得られている⁶²⁾。

M-Seのような粉体の場合には上述の方法は使えない。粉体の場合には粉体表面での光の散乱、粉体間にある気体の膨張などを通じて、PA信号強度が粉体の大きさ、形、表面の様子などに影響されるからである。そこで我々は試料中のSeの内蔵量を飽和量から減少させた試料の測定を行うことによって光学的性質

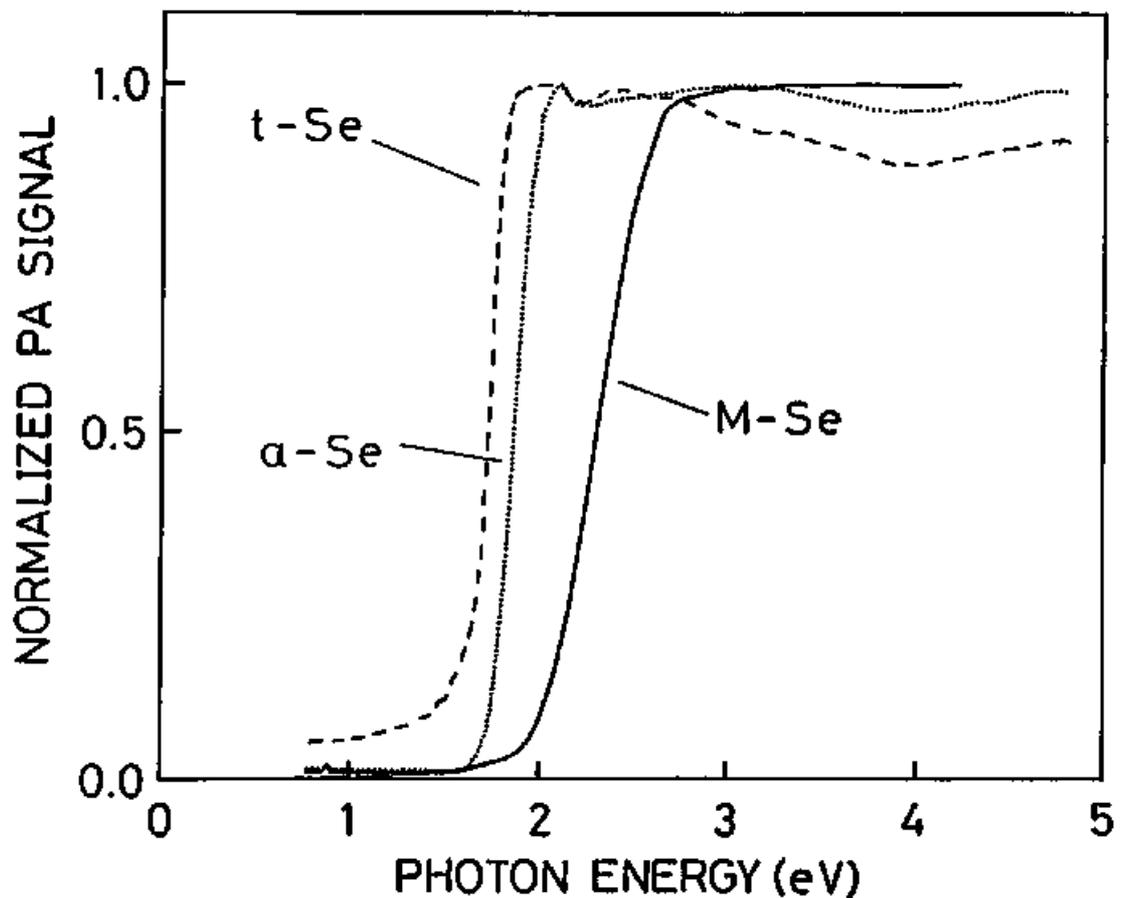


図3. 2. 1. 1 セレンの(光音響)PAスペクトル。実線はモルデナイト中のセレン鎖(M-Se)の室温でのPA信号を、光エネルギーの関数として表わしたもの。縦軸は、PA信号強度を炭素粉末のPA信号によって光量の波長依存性を補正し、さらに飽和領域での最大値で規格化した量を表わす。点線はアモルファスセレン(a-Se)、破線は結晶セレン(t-Se)のPA信号を表わす。

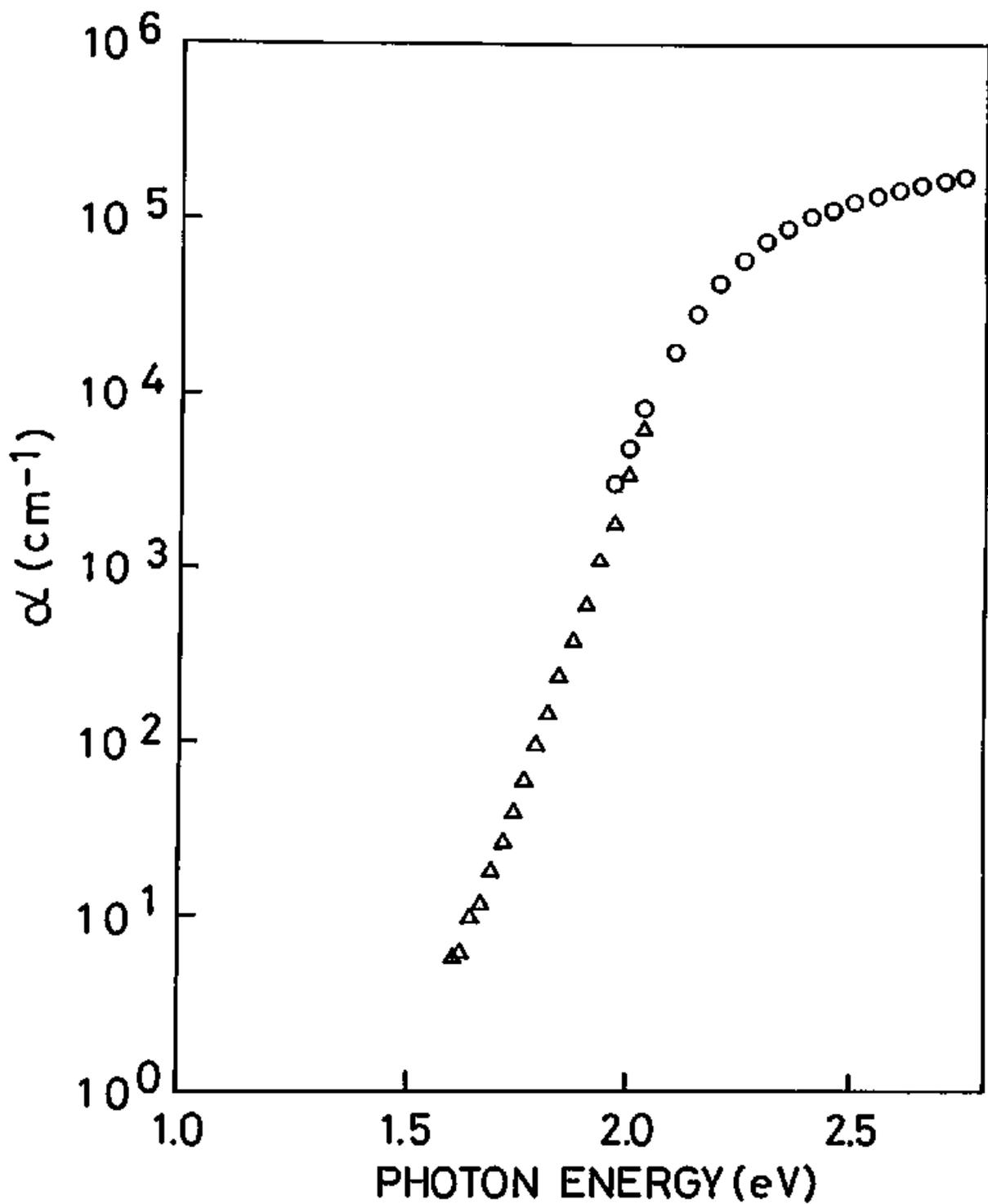


図3. 2. 1. 2 a-Seの光吸収係数。△はPA信号を解析することによって求めた値、○はa-Se薄膜を用い通常の透過法を用いて求めた値を表わす。

に関する情報が得られないかと考えた。つまり、P A 信号と吸収係数の関係が得られるのではないかと考えたのである。図 3. 2. 1, 3 にセレンの内蔵量を飽和内蔵量の 100%、80%、60%、40% および 30% にした試料の室温での P A スペクトルを示す。それぞれのスペクトルは高エネルギー領域の飽和値で規格化してある。P A 信号が飽和する領域はセレン内蔵量が減少するにつれて高エネルギー側へ移動していく。また、あるエネルギーでの P A 信号の大きさは内蔵量の減少と共に減少していく。この結果はセレン内蔵量の減少と共に試料の吸収係数が減少していくことを示している。そこで、我々は S e 内蔵量が c ($0 < c \leq 1$) である M - S e の吸収係数 $\tilde{\alpha}(h\nu, c)$ が c に比例すると仮定した。つまり、

$$\tilde{\alpha}(h\nu, c) = \alpha(h\nu) \cdot c \quad (3. 1)$$

ここで、 $\alpha(h\nu)$ は 100% セレンを内蔵した試料 (つまり $c = 1$ の試料) の光吸収係数である。この仮定によって、 c の変化を α の変化としてとらえることができる。さて、規格化された P A 信号 q が、 $\log \alpha$ の関数として、 $q = f(\log \alpha)$ と表されるとしよう。(3. 1) の仮定から、

$$\begin{aligned} q &= f(\log \tilde{\alpha}(h\nu, c)) \\ &= f(\log(\alpha(h\nu) \cdot c)) \\ &= f(\log \alpha(h\nu) + \log c) \end{aligned} \quad (3. 2)$$

の様に変形することができる。これより、あるエネルギー $h\nu$ での、P A 信号 q を c の対数に対してプロットしたものは、 q と $\log \alpha$ との関係、すなわち関数 f を表すものと考えることができる。そこで、いろいろなエネルギーについて q を $\log c$ に対してプロットしてみた。これらのグラフは、関数 f のグラフの断

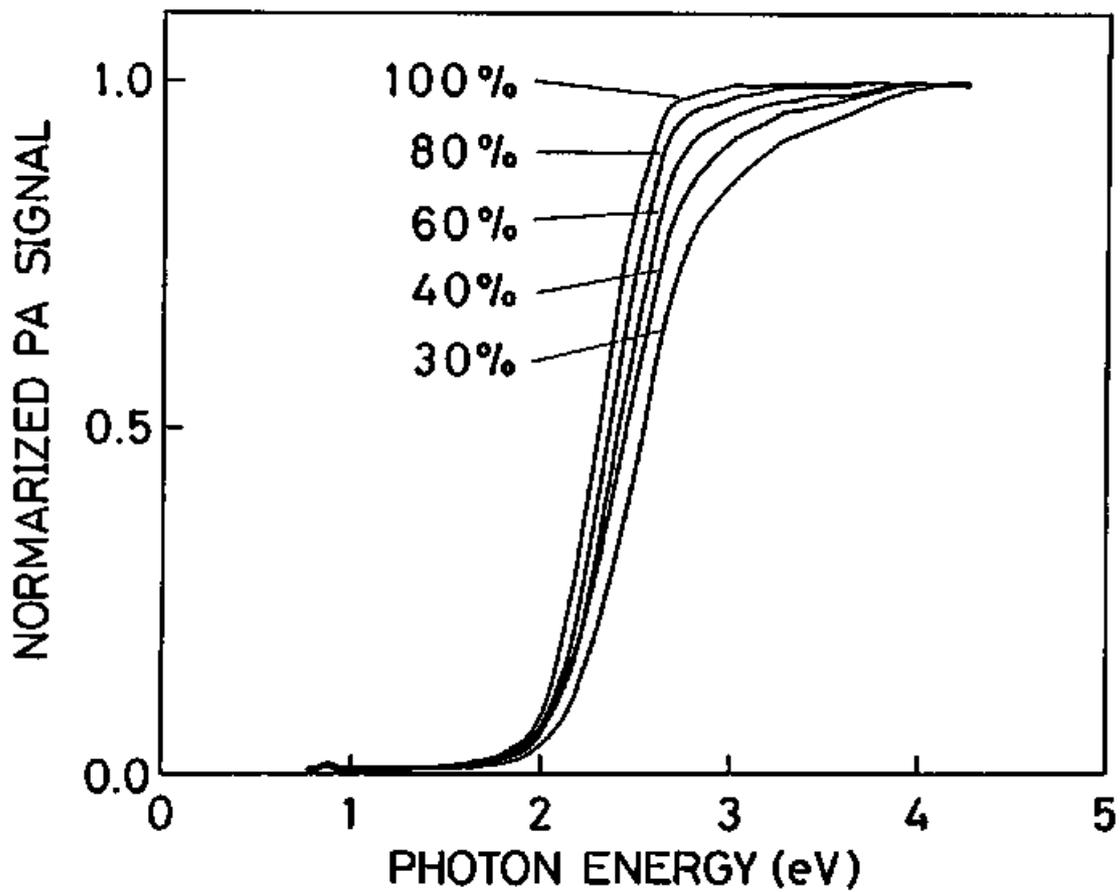


図3. 2. 1. 3 セレン内蔵量を飽和内蔵量の100%、80%、60%、40%および30%にしたM-Se試料の室温でのPAスペクトル。内蔵量の百分率を図中に示す。

片と考えられるから、適当に平行移動すれば、相互に一致するはずである。実際にその操作を行ったところ、これらの曲線がよく重なることが見いだされた。図 3. 2. 1. 4 にその結果を示す。□、△、○はそれぞれ 3. 5 e V、2. 6 e V、2. 3 e V での q と $\log c$ との関係を示している。最終的にこのようにして得られた曲線は、 q と $\log \alpha$ との関係 f を表していると考えることができる。

以上のような解析から α の絶対値を求めることはできない。そこで我々はモルデナイトのカチオンを遷移金属イオンに交換した試料の P A 信号から、 α の絶対値と P A 信号の間関係を求めることを試みた。モルデナイト中の遷移金属イオンは水分子によって囲まれており、水溶液中と同じ様な錯体を作ることが知られている^{63, 64)}。遷移金属イオンを含むモルデナイトは可視および赤外領域に吸収帯を持ちその位置は水溶液中のイオンと同じである。イオン当りの吸収量が水溶液中でもモルデナイト中でも変化しないとすれば、水溶液のモル吸光係数とモルデナイト中の遷移金属イオンの密度からモルデナイト試料の吸収係数を推定することができる。それと P A 信号の強度を比較することによって吸収係数の絶対値の目安を得ることができる。使用した遷移金属イオンはコバルト、ニッケル、銅であり、水溶液のモル吸収係数⁶⁵⁾ からそれぞれの吸収帯の吸収係数は 23、16 と 6、28 cm^{-1} 程度と推定される。図 3. 2. 1. 4 の◇はこれらの値と P A 信号の大きさとの関係を現している。これらの点に M - S e の P A S 測定から得られた曲線を重ねることによって P A 信号と吸収係数の絶対値との関係を得ることができた。

内蔵量を減らした場合に、セレンの鎖構造が変化して、電子状態が大きく変わるような事があれば、光吸収係数が内蔵量に比例するという仮定は成り立たなくなる。鎖構造の変化がないことを確かめるために、内蔵量を減らした試料の E X A F S 測定を行った。図 3. 2. 1. 5 に S e 内蔵量が飽和値の 20% の試料の動径分布関数 $|F(r)|$ を 100% のものと共に示す。測定は 80 K で行った。

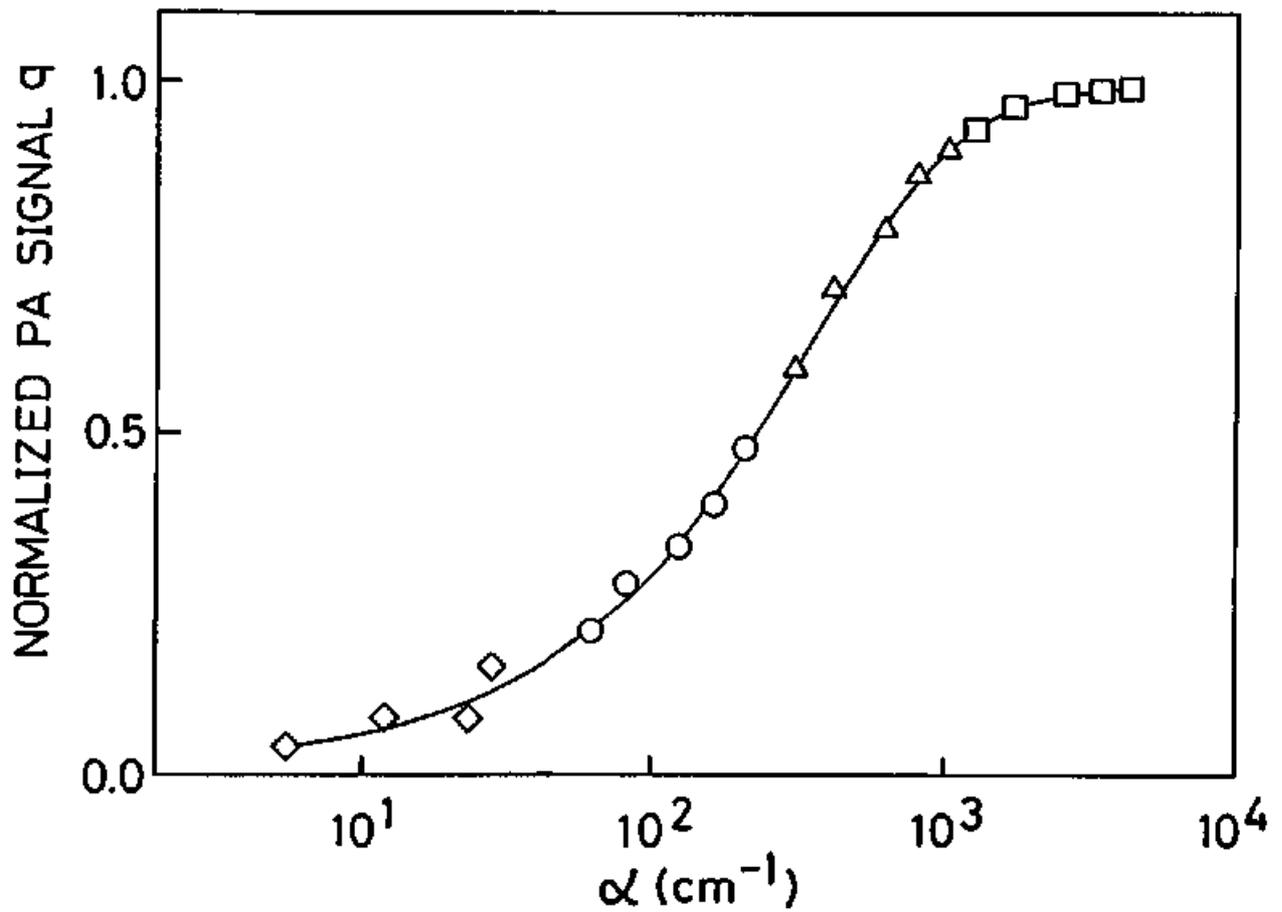


図3. 2. 1. 4 M-Seの規格化されたPA信号強度qと光吸収係数の対数との関係。図中の□、△、○はそれぞれ3. 5 eV、2. 6 eV、2. 3 eVでのqとセレン内蔵量cの対数との関係を示す。◇は、遷移金属イオンに交換したモルデナイトのPA信号と期待される光吸収係数の対数との関係を示す。

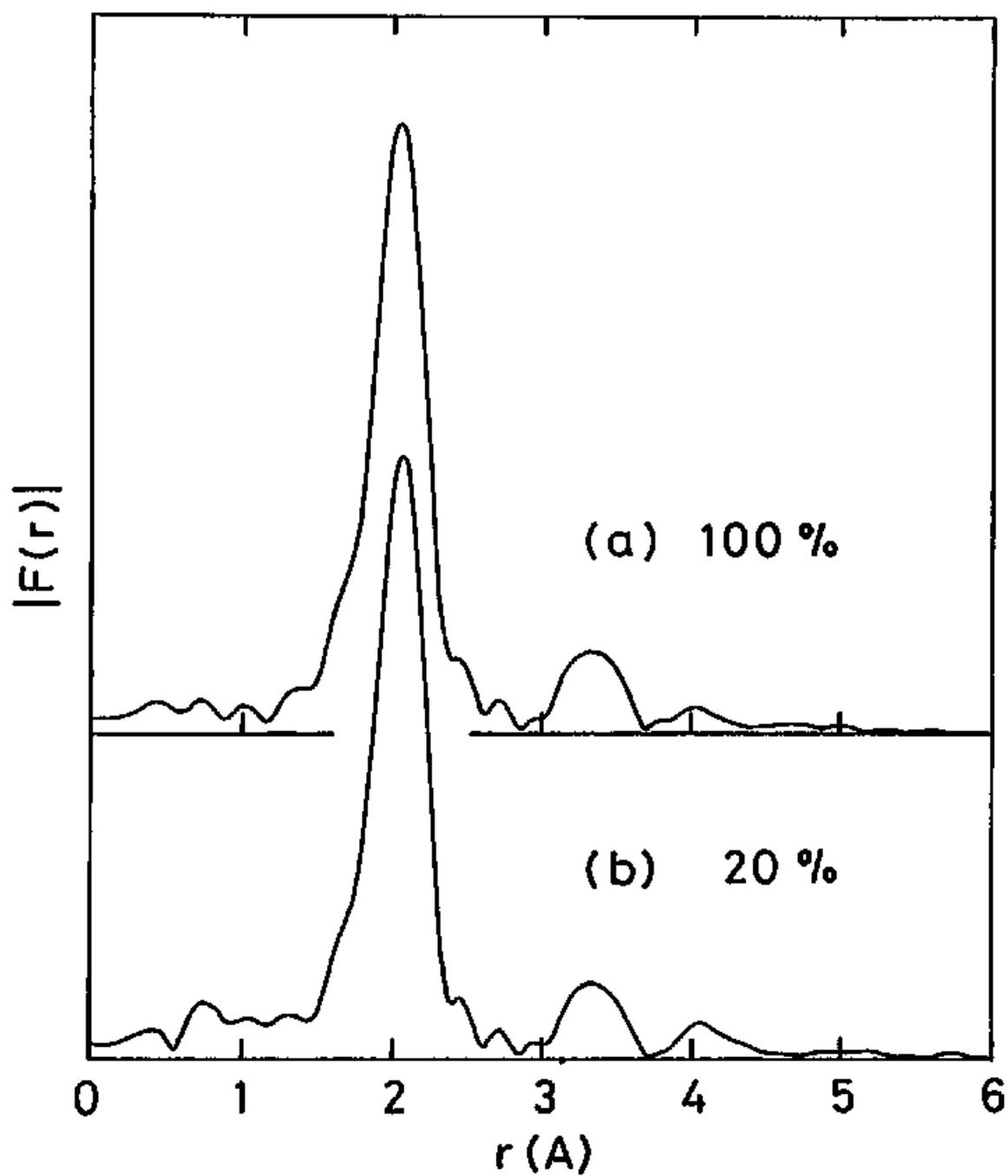


図3. 2. 1. 5 モルデナイト中のセレン内蔵量が飽和量の (a) 100%および (b) 20%の試料のセレン周辺の動径分布関数 $|F(r)|$ 。

二つの曲線の間には全くといってよいほど差がみられない。この程度の内蔵量の減少では鎖構造の変化がないことは、上記の仮定を支持するものである。

このようにして求めた飽和量 S_e を内蔵した試料の光吸収係数 α を光エネルギーの関数として図 3. 2. 1. 6 に実線で示す。2. 3 eV 以下の低吸収領域において $M-S_e$ の α は指数関数的な振舞いを示している。このような吸収係数の指数関数的な振舞いは、結晶やアモルファスでも見られるものであり、Urbach tail とか指数関数裾と呼ばれているものと考えられる。これは、試料の熱的な振動、あるいは構造の不規則性等の乱れを反映している。それより高エネルギー側では、光吸収係数のエネルギー依存性は指数関数的なものからはずれていく。この領域はバンド間遷移によるものと考えられる。光学ギャップ E_0 の見積りとして、この二つの領域の境界のエネルギーを用いるとすると、その値は約 2. 3 eV となる。

図 3. 2. 1. 7 は光吸収係数に光エネルギーを掛けたものをエネルギーに対してプロットしたものである。 $M-S_e$ の値を \circ で、 $a-S_e$ の値を Δ で表わす。これより光吸収係数とエネルギーの間に $a-S_e$ で成り立つ関係式、

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_0) \quad (3. 3)$$

が成り立っていることがわかる。ここで E_0 は光学ギャップを表す。グラフの直線部分と x 軸との交点から求めた値は 2. 3 eV となり、さきに求めた値と一致する。

上記のような式が $a-S_e$ で成り立つ理由を考えてみよう。一般にアモルファス半導体では、長距離秩序がなくなっているため、結晶の光吸収でみられた波数 k についての選択則が成り立たなくなる。バンド間遷移の確率のエネルギー依存性を無視すると、バンド間遷移の部分の光吸収係数の形は、価電子帯と伝導帯の状態密度の積の形を直接反映することになる。この場合、振動数 ω での誘電定数

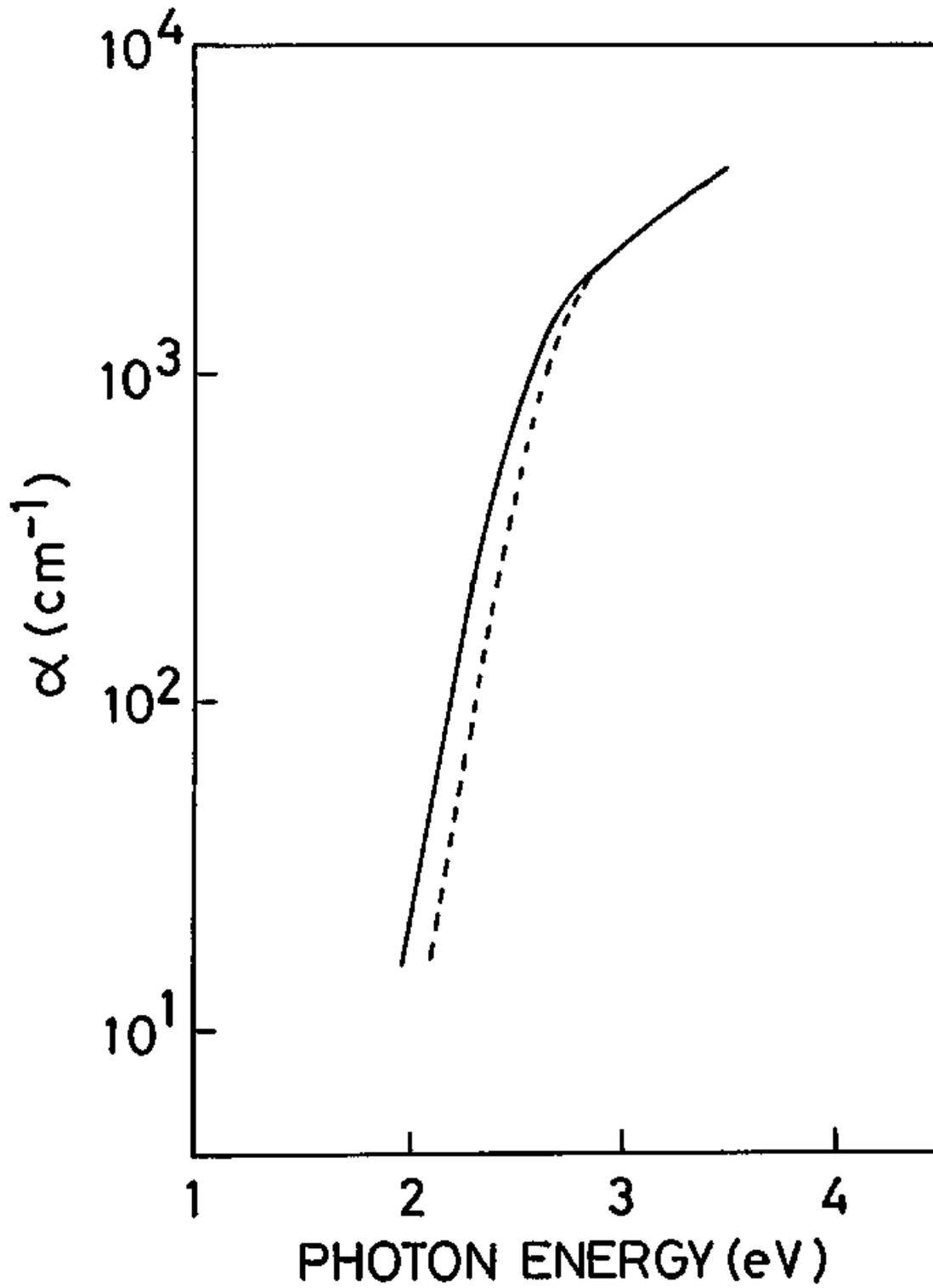


図3. 2. 1. 6 推定されたM-Seの光吸収係数 α 。実線は室温での値、破線は70 Kでの値を示す。

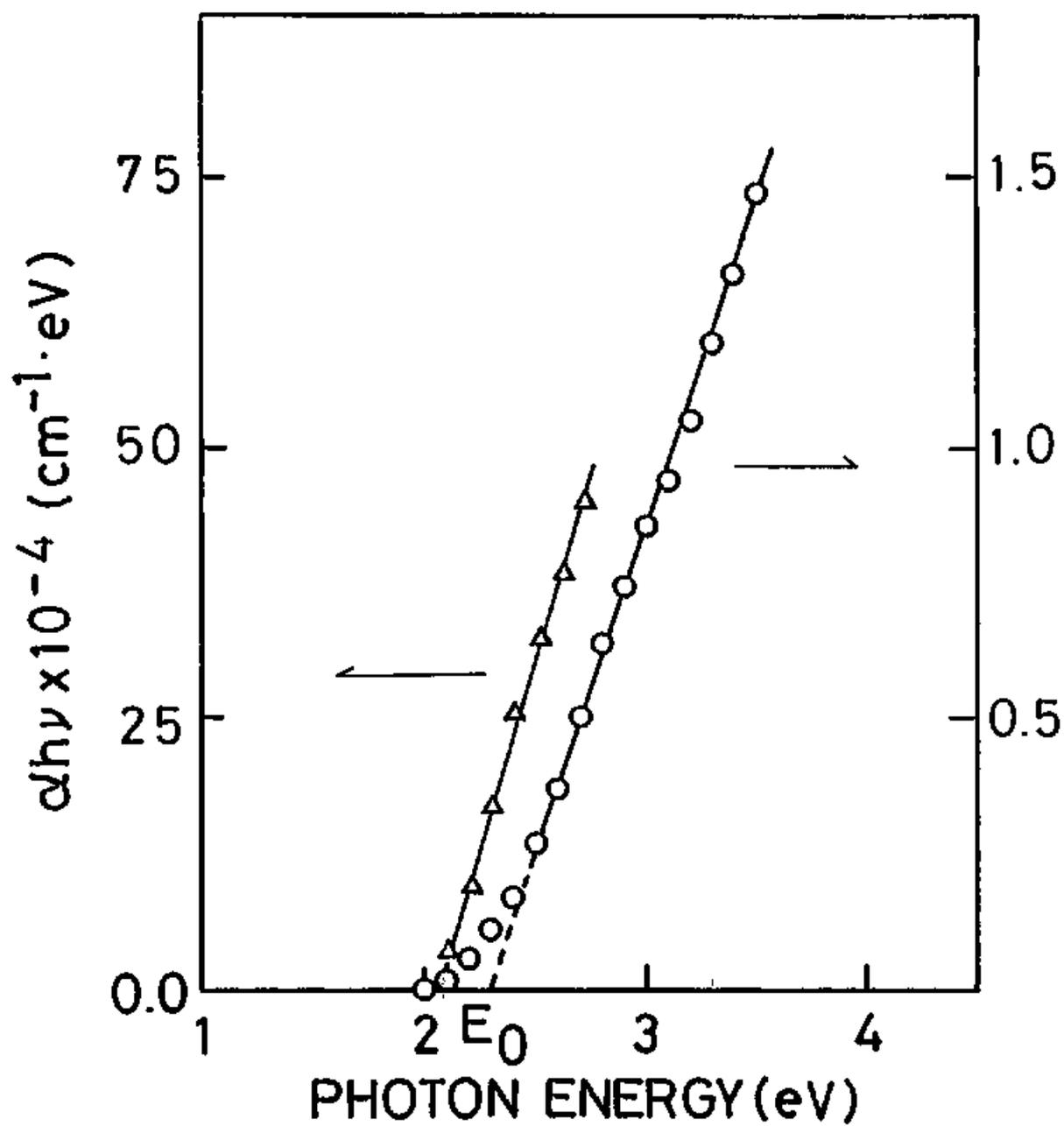


図3. 2. 1 7 光吸収係数 α に光エネルギー $h\nu$ を乗じた値を光エネルギーに対してプロットしたもの。○はM-Se、△はa-Seの値を表わす。

の虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ は、以下のように書ける。

$$\varepsilon_2(\omega) = 2 \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 a^3 P_{cv}^2 \int dE g_v(-E) g_c(\hbar\omega - E) \quad (3.4)$$

ここで、 g_v 、 g_c はそれぞれ価電子帯、伝導帯の状態密度である。ただし、エネルギーの原点は価電子帯の最上部にとった。 e は電子の電荷、 m は電子の質量、 a は原子間の距離、 P_{cv} はある原子に局在した、価電子帯の波動関数と伝導帯の波動関数との間の運動量演算子に対するの行列要素であり、積分の範囲で定数であると考えられる。 g_v と g_c が次のような簡単なべき乗則に従うとする。

$$\begin{aligned} g_v(-E) &\propto E^p \\ g_c(E) &\propto (E - E_0)^q \end{aligned} \quad (3.5)$$

ここで、 E_0 は光学ギャップである。これを (3.3) に入れて計算すれば、

$$\omega \alpha(\omega) \propto \omega^2 \varepsilon_2(\omega) \propto (\hbar\omega - E_0)^{p+q+1} \quad (3.6)$$

となることがわかる。一般のアモルファス半導体では、

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \propto (h\nu - E_0) \quad (3.7)$$

の形の関係が成り立つことが知られている。上の議論で考えると、これは $p+q=1$ を意味し、普通は $p=1/2$ 、 $q=1/2$ の形、つまり価電子帯、伝導帯とも放物線型の状態密度を持っていると考えられている。これに対しアモルファスセレンで (3.2) 式が成り立つのは、 $p+q=0$ であることを示唆している。つまり、バンド端では、あるエネルギーで状態密度が急激に立ち上がり、バンド内では、一定の値になっていると考えられる。これはセレンの一次元性を反映して、バンド端の状態密度の立ち上がりが他のアモルファス半導体よりも急である

ことを示すものと考えられている²⁹⁾。

M-Seでこのような関係が成り立つのも、セレンの一次元性を反映した結果と言えるかも知れない。ただし、完全な一次元系であれば状態密度はバンド端で発散することになり、なんらかの異常が吸収端で観測されてもおかしくはない。このような異常が観測されなかったのは、細孔中のセレンが完全に周期的な構造をとっていないことを示唆するものとも考えられる。また、k選択則が残っているとすれば、上記のような議論は成り立たない。Pariseらは³¹⁾、拡散反射から求めたモルデナイト細孔中のセレン鎖の光吸収係数を、3次元の結晶のバンド間の直接許容遷移の場合に成り立つ関係

$$(\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (3.8)$$

を用いて解析しているが、我々の得た光吸収係数はこの関係には合わせる事ができなかった。

図3. 2. 1. 6の点線は同様な実験を70Kで行って求めた、70Kでの光吸収係数である。室温での結果に比べて吸収端が約0.1 eV、高エネルギー側にシフトしている。よって低温での光学ギャップは約2.4 eVであると考えられる。室温では、熱振動によって結合角や二面角に乱れがあり、それが、鎖内のLP-σ^{*}相互作用を通じてLPバンドの幅を広くしていたのに対し、低温では熱によるゆらぎが小さくなったため、LPバンドが狭まり、光学ギャップが大きくなったと考えられる。一方、低温での吸収端の指数関数裾の傾きは、室温と変わりなかった。

低吸収領域に指数関数裾があり、バンド間遷移の部分もa-Seと似ているということは、モルデナイト細孔中のセレン鎖はなんらかの乱れを持っているということを示している。事実、指数関数裾の傾きはa-Seよりも大きいほどである。一方、EXAFSの測定から得られた動径分布関数を比較すると、M-Se

の第二ピークはa-Seよりもずっと大きく結晶セレンと同程度であり、M-Seは構造的な乱れが少ないと考えられる³¹。つまり、M-Seでは構造以外の乱れ、例えば、結晶に比べ鎖端が高密度に存在していること、その鎖端が荷電欠陥になっていることなどが、光吸収に影響を与えている可能性が考えられる。

3. 2. 2 孤立セレン-テルル混合鎖の光学的性質

図3. 2. 2. 1に、モルデナイト細孔中のセレン-テルル混合鎖 (M-Se_{1-x}Te_x) の室温でのPAS測定結果を示す。M-SeのPA信号は、2.0 eV付近から立ち上がり、ほぼ2.7 eVで一定となる。セレンにテルルを添加していくとPASスペクトルは低エネルギー側へと移動する。これは、テルルを添加することによって、試料の色がオレンジ色から赤茶色へと変化することに対応している。たとえばTeを10%添加した場合には、PA信号が立ち上がる点は約0.2 eV低エネルギー側へ移動する。PA信号は、M-Seと同様に立ち上がるが、飽和値の中程から傾きがゆるやかになり、飽和値へと近づく領域のスペクトルの形が丸みを帯びている。さらに、PA信号がほぼ一定となる点は2.7 eV付近であり、M-Seと同じである。このことは、Teの添加によって吸収端が一様に低エネルギー側へ移動するのではなく、低吸収領域の吸収がまず大きくなることを示している。PA信号が立ち上がる点の移動量は、テルル添加量10%から20%の間で約0.1 eV、20%から30%の間で約0.05 eVであり、テルル濃度が増加するにしたがって小さくなっていく。つまりテルルの添加による吸収端の移動は、Teの濃度が小さいときの方が大きい。この傾向は、Te100%まで続く。一方、PA信号が飽和値へと近づいて行く領域の形は、テルルの増加に伴い、丸みを帯びた形から、次第に角ばった形へと変化していく。つまり、テルル添加量が多くなるにともない光吸収量が低吸収領域だけでなく、高吸収領域においても大きく増加していくことがわかる。

吸収端の移動量は、結晶の場合とは大きく異なる。図3. 2. 2. 2に、結晶セレン-テルル系のPAS測定結果を示す。テルルの吸収端は非常に低いエネルギーにあるため、FT-IR-PASで行った。PA信号は、テルルの添加に伴い低エネルギー側へ移動していく。添加の効果はやはり低濃度領域で大きい。

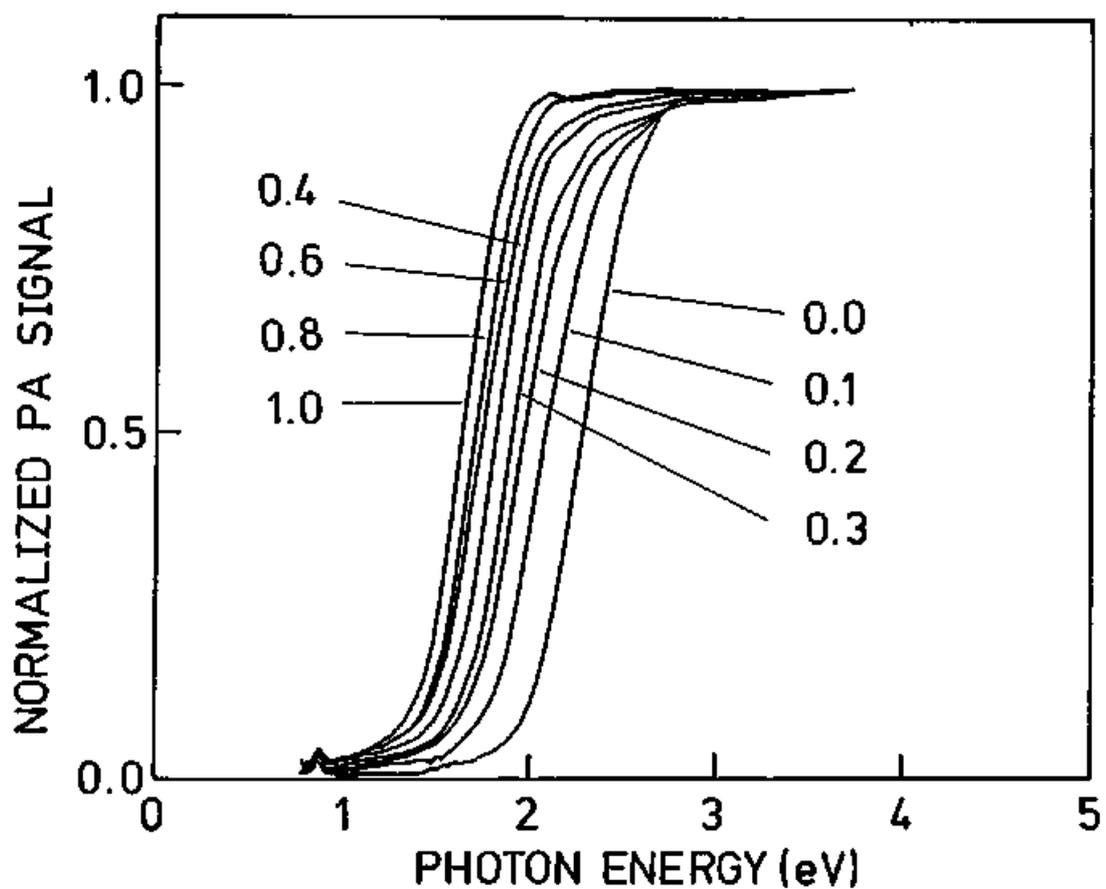


図3. 2. 2. 1 M-Se_{1-x}Te_x (x=0. 0、0. 1、0. 2、0. 3、0. 4、0. 6、0. 8、1. 0) の室温でのPAスペクトル。Te濃度xは図中に示してある。

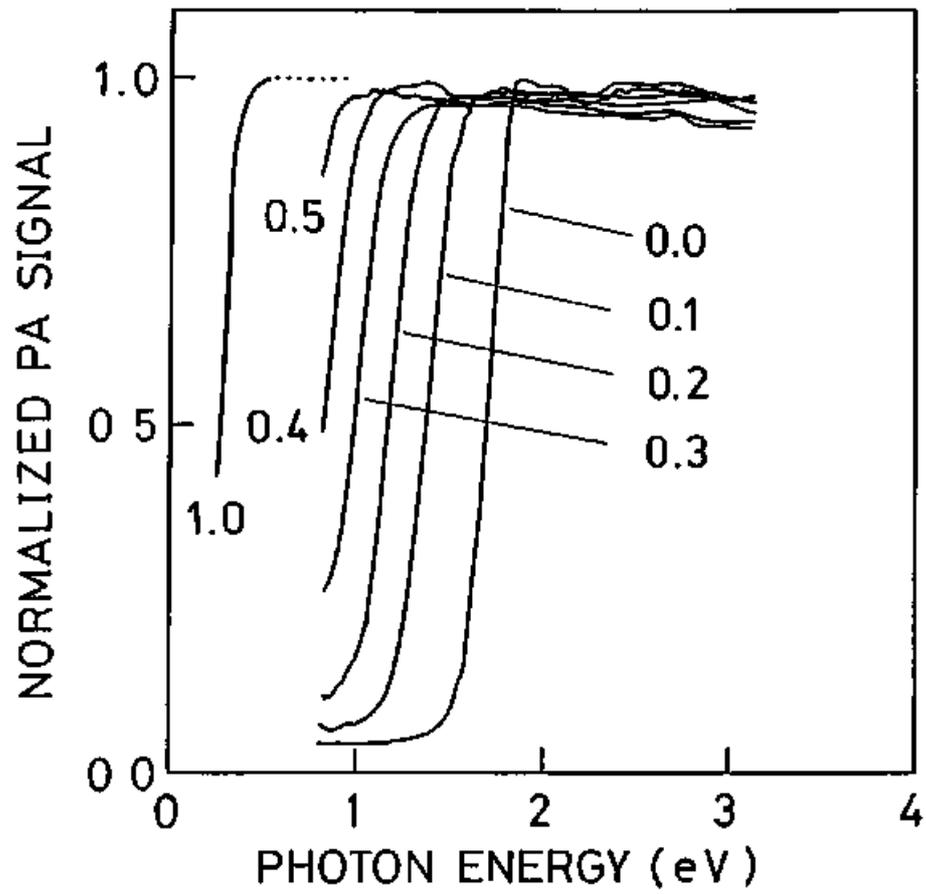


図3. 2. 2. 2 $c\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0$) の室温でのPAスペクトル。Te濃度 x は図中に示してある。

20%以上の領域でもテルル添加にともないPAスペクトルは、ほぼ等間隔で低エネルギー側へ移動していく。また、スペクトルはどの組成でもほぼ平行に移動している。この結晶のPASの結果は、A. K. BhatnagarらによるPAS測定の結果⁶⁶⁾や、E. Sutterによる通常の方法による光吸収の測定⁶⁷⁾と一致する。

モルデナイト細孔中のセレン-テルル混合鎖の光学的性質を定量的にとらえるため、モルデナイト細孔中のセレン鎖に対して用いた方法を使用して光吸収係数 α を求めることを試みた。つまり、セレン-テルル内蔵量を減少させた試料のPAS測定を行い、PA信号の飽和の効果をおさえると共に、光吸収係数がセレン-テルルの内蔵量に比例すると仮定して解析を行って α を求めた。内蔵量を変化させた試料のPAS測定の例として、図3. 2. 2. 3 (a)にM-Se_{0.1}Te_{0.1}についての結果を示す。それぞれのPAスペクトルは飽和している部分の値で規格化してある。ある光エネルギーのPA信号はカルコゲン内蔵量の減少と共に減少していく。さらにPA信号が飽和する点は高エネルギー側に移動する。これはカルコゲンの内蔵量の減少にともない試料の光吸収係数が減少していくことを示している。M-Teの結果を図3. 2. 2. 3 (b)に示す。内蔵量の減少にしたがいPA信号が減少していることは同様だが、その大きさはSe_{0.1}Te_{0.1}の場合に比べてずっと少ない。PASにおいては、試料の熱的性質が信号の大きさおよび飽和の様子に大きな影響を与えるから、試料の熱的な性質が二つの試料でほとんど変わらないと仮定すると、Te 100%の方がPA信号の飽和の影響が大きい領域、すなわち高吸収の領域が広いと考えることができる。同様な実験を他の組成のセレン-テルル混合鎖について行ったところ、この傾向はセレンにテルルを添加していくに従い顕著になることが解った。これはテルル添加にともない高吸収領域での吸収の立ち上がりが急になっていくことを示している。

これらのスペクトルから、同一エネルギーでのPA信号を濃度の対数に対してプロットしたものを各エネルギーに対して作成し、それらが重なり合うように適

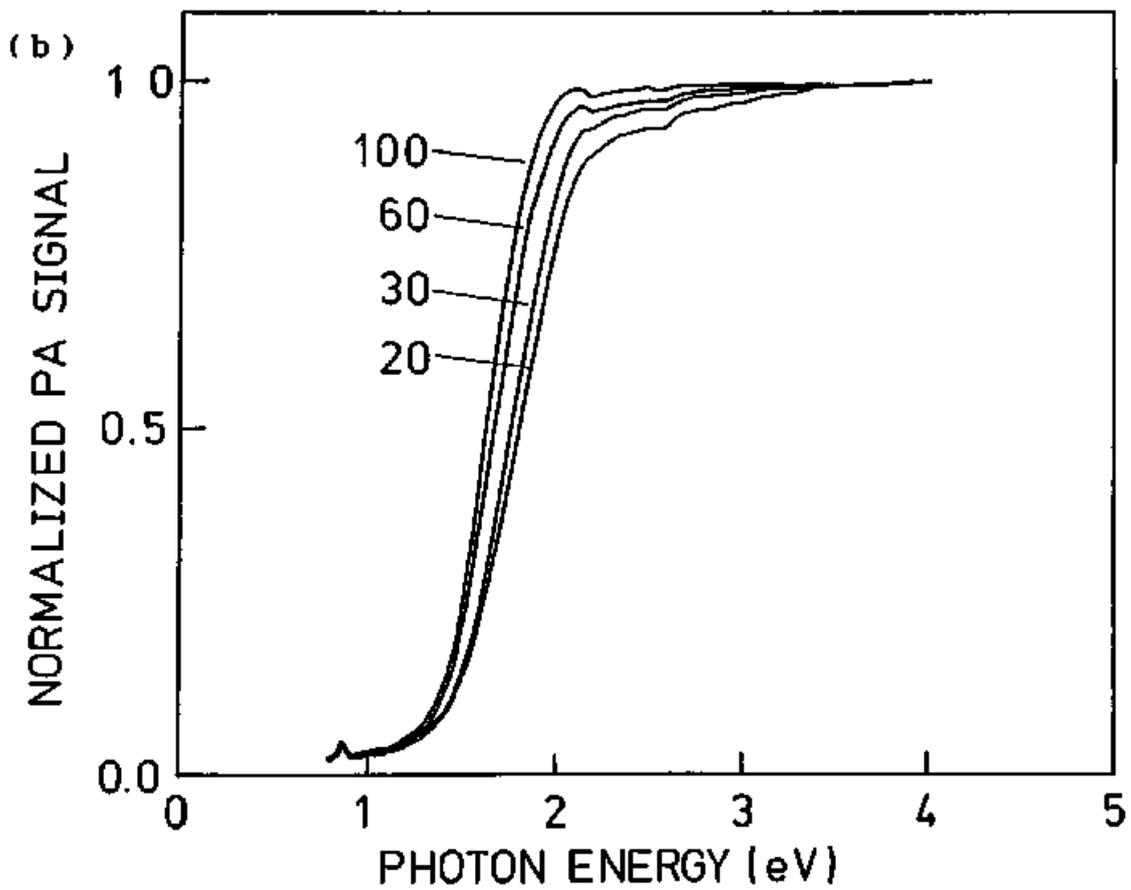
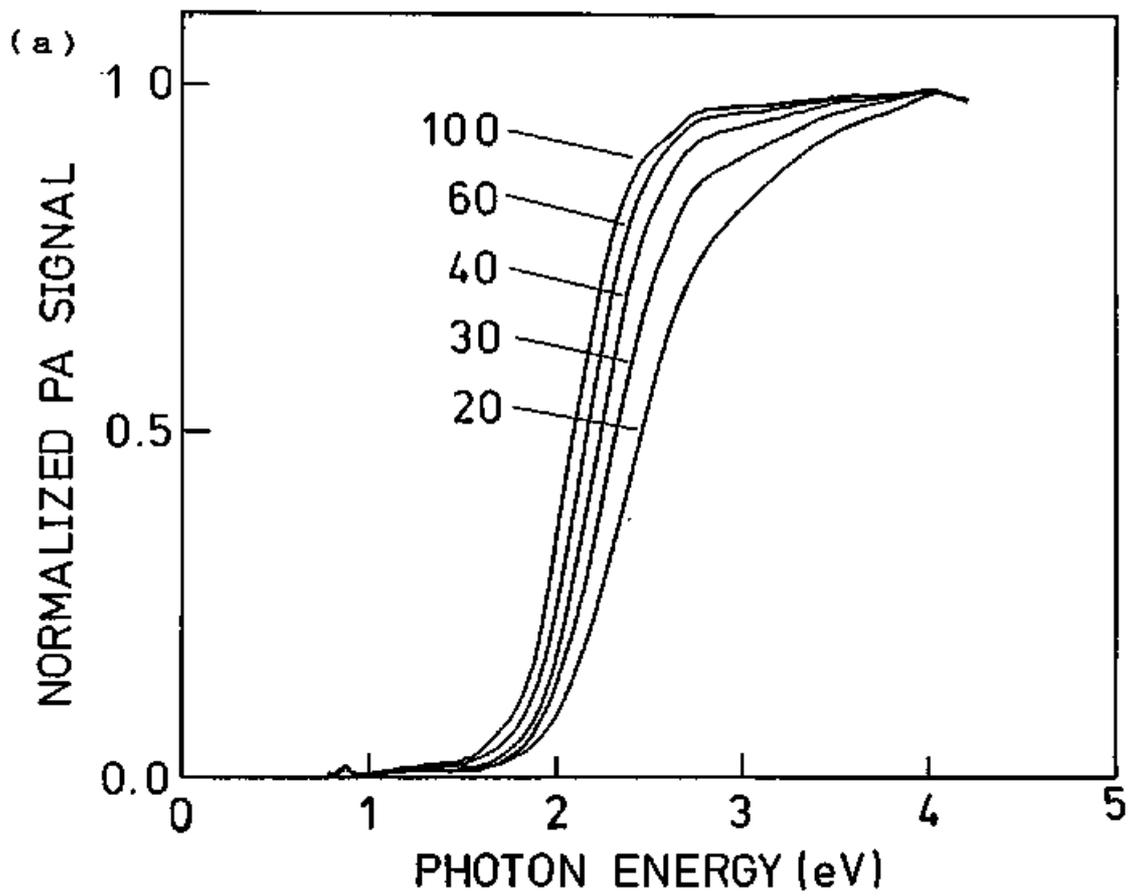


図3. 2. 2. 3 (a) $M-Se_{0.9}Te_{0.1}$ のPAスペクトルのカルコゲン内蔵量による変化。カルコゲン内蔵量の飽和値に対する割合(百分率)は図中に示してある。(b) $M-Te$ のPAスペクトルのTe内蔵量による変化。

当に横軸方向に平行移動してP A信号と光吸収係数の関係を表す曲線を得た。M - S eの場合には3. 2. 1節で示したように各曲線は互いに非常によく重なりあつたが、テルルを添加した試料については、各曲線の一致はよくなかつた。これは、上記の仮定がテルルを添加した試料で成り立たなくなっていることを示しており、求められた光吸収係数も、M - S eに比較して、信頼性が低くなつていると考えられる。

以上の解析から得られたセレン-テルル混合鎖を内蔵したモルデナイトの光吸収係数 α を図3. 2. 2. 4に示す。それぞれの試料の光吸収係数を比較できるように、P A信号の内蔵量による変化が同じとなるエネルギーでは、吸収係数が同じ値を持つものとして、プロットした。テルルを10%添加した試料では、低吸収領域の吸収が大きく増加している。それ以上テルルを添加した試料の場合には高吸収領域での吸収量の増加が顕著になっている。

この図からモルデナイト細孔中のセレン-テルル混合鎖の光学ギャップを推定した。推定にはM - S eで用いた次の二つの方法を試した。低吸収の領域では $\log \alpha$ がエネルギーに対して直線的に変化するいわゆるUrbach tailがあることが図2-4からわかる。この直線的な関係から外れる点からバンド間遷移に対応する吸収が始まると考えることができる。第一の方法としてこの点を光学ギャップを見積るために使った。3. 2. 1で示したようにM - S eにおいては、バンド間遷移に対応する領域の光吸収係数は、関係式(3. 3)に従っていた。

$$\alpha h \nu \propto (h \nu - E_0)$$

ここで $h \nu$ は光のエネルギー、 E_0 は光学ギャップである。M - S eの場合このようにして求めた E_0 は2. 3 e Vであつた。しかし、テルルを添加していくに従い、この関係式は成り立たなくなる。そこで、第二の方法としてここではM - S

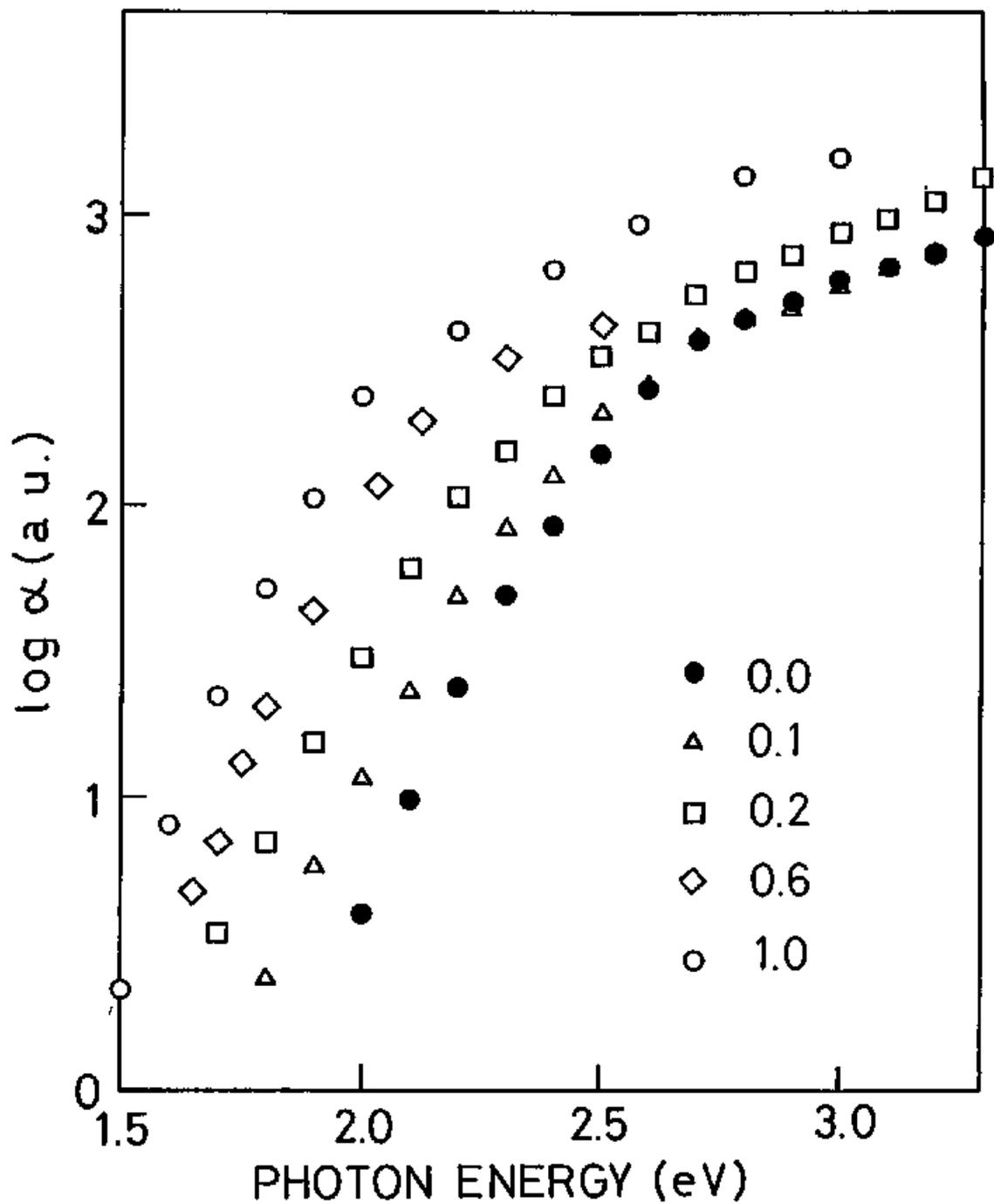


図3. 2. 2. 4 M-Se_{1-x}Te_xの室温での光吸収係数。x=0. 0 (●)、x=0. 1 (△)、x=0. 2 (□)、x=0. 6 (◇)、x=1. 0 (○)。

eの光学ギャップでの吸収係数の値と同じ値を持つエネルギーをその組成での光学ギャップを見積るために使用した。このようにして求めた値をテルル添加量に対してプロットしたのが図3. 2. 2. 5であり、○が第一の方法、□が第二の方法を表わす。二つの方法で求めた値はテルル添加量の多い領域で0. 1 e V程度の違いがあるが、変化の傾向はほぼ同じである。M-T eの光学ギャップは約参考のため透過法により求められた結晶セレン-テルル系の光学ギャップを△であわせて示す。テルルを添加することによって光学ギャップが増大することは同じだが、モルデナイト細孔中の孤立鎖ではその変化は結晶に比べて非常に小さい。セレンの場合には孤立鎖と結晶の光学ギャップの差は0. 5 e V程度であるのに対して、テルルの場合には1. 4 e Vと非常に大きい。これはセレンに比べテルルの方が鎖間の相互作用が強いことを反映しているものであり、結晶において光学ギャップの大きさが鎖間の相互作用に強く依存していることの直接的な証拠である。

テルル添加にともなう光学ギャップの変化に関しては、井川ら¹⁴⁾、および山口ら¹⁵⁾らによって理論的な研究がなされており、実験で明らかにされた孤立鎖と結晶の違いを支持する結果が得られている。山口らの計算では、鎖間相互作用によって各バンドの幅が広がり、そのため光学ギャップが小さくなることが示されている。また、井川らの $\text{HSe}_{1-x}\text{Te}_x\text{H}$ 鎖に対する半経験的な計算による光学ギャップの変化は、実験結果をよく再現している。

テルル添加量が小さい領域では吸収端が大きく動き、添加量が大きくなると次第に変化量が小さくなるのは、定性的には以下のように説明できる。セレンとテルルのバンド構造の模式図を図3. 2. 2. 6 (a) と (b) に示す。価電子帯および伝導帯はそれぞれ孤立電子対軌道 (LP軌道) および反結合軌道 (σ^* 軌道) から成っている。井川らの計算によると、伝導帯の位置は、テルルとセレンでほとんど同じであるのに対して、価電子帯の位置はテルルがセレンに比べ高い

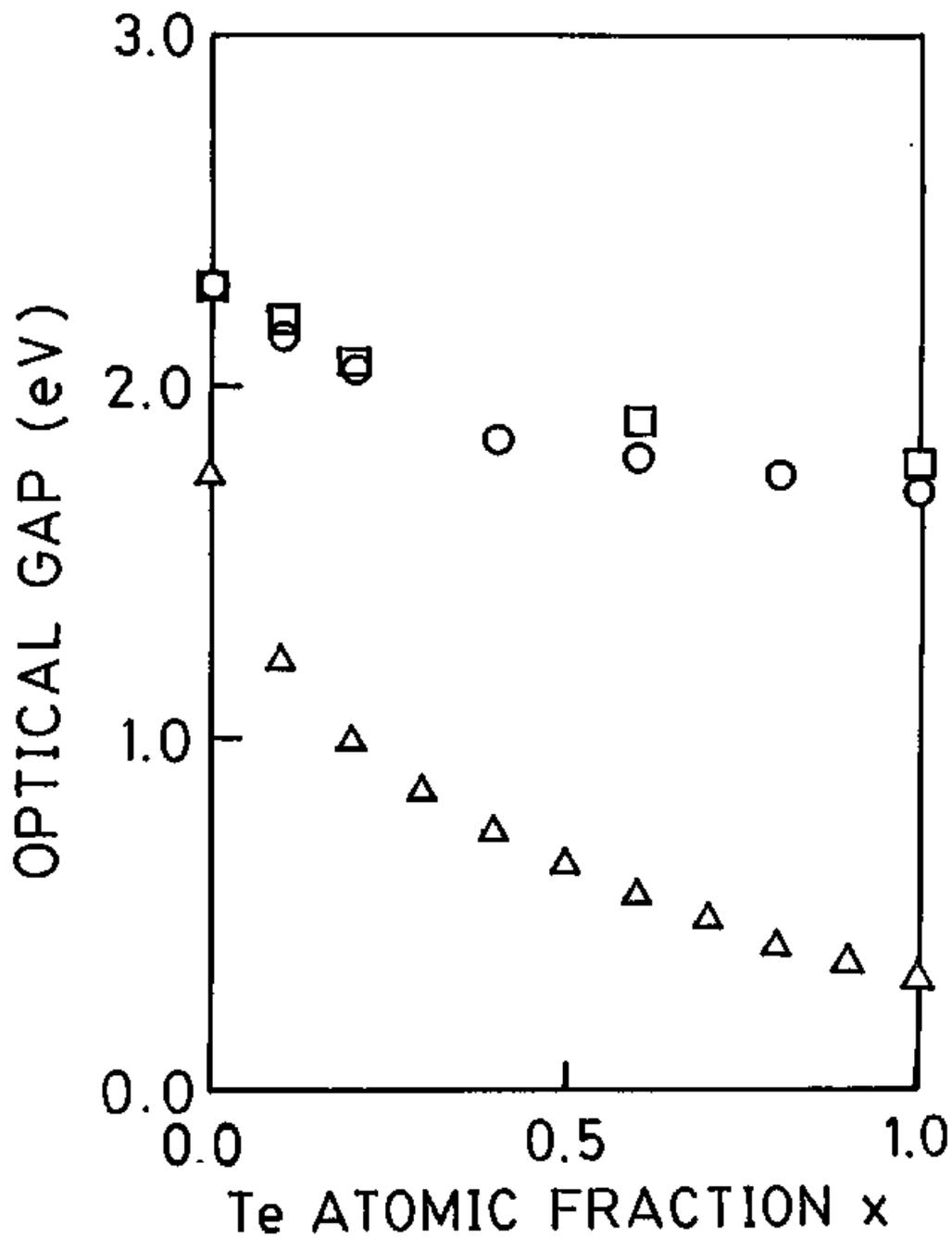


図3. 2. 2. 5 セレン-テルル混合系の光学ギャップのTe濃度 x 依存性。○と□はモルテナイト細孔中のセレン-テルル混合鎖、△はトリゴナル結晶の光学ギャップを示す。○と□については本文を参照のこと。

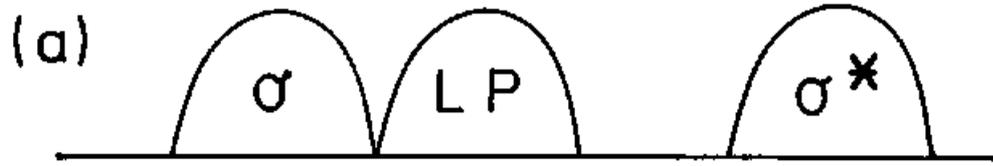


図3. 2. 2. 6 セレンおよびテルルのバンド構造の模式図。(a)はセレン、(b)はテルル、(c)はテルルを添加したセレンのバンド構造を示す。

エネルギーにあり、それに対応してテルルの方がセレンよりもギャップが小さい。計算によると、セレンにテルルを添加すると、セレンのLPバンドにテルルのLPバンドが重なるため、LPバンドが広がり(c)のようになると考えられる。そのため、ギャップはテルル濃度が低い領域で大きく変化するが、濃度を大きくしてもそれほど変化しないと考えられる。このモデルは、テルル添加量が少ない場合には低吸収領域の吸収が特に増加することを説明する。ただし、完全な重ね合わせであれば、テルルのバンドによってセレンのギャップ内に吸収のピークが現れてもよいと考えられるが、その様なピークは観測されなかった。

なおこの節のデータの一部は久貝によって測定されたものである⁶⁹⁾。

3. 2. 3 孤立セレン-イオウ混合鎖の光学的性質

図 3. 2. 3. 1 にモルデナイト中のセレン-イオウ混合鎖の室温での P A スペクトルを示す。イオウを内蔵したモルデナイト試料 (M-S) の P A 信号は、2 e V 付近でわずかに増加した後、2. 5 e V から再び急激に増加しはじめ 4 e V 付近でほぼ一定となる。吸収端での P A スペクトルの傾きは M-S e に比べるとかなりなだらかであり、高吸収の領域でも P A 信号は飽和値にゆっくりと近づいていく。

M-S の 2 から 3 e V の領域の小さな吸収が何に対応するものかは明かではない。この吸収は試料の作成条件によって大きく変化する。一般に脱水するときの温度およびイオウを入れるときの温度が高いほうがこの領域での吸収が小さくなる。よって、この部分の吸収はなんらかの欠陥状態であり、高温で処理するとその状態が少なくなると考えることができる。また、小さなイオウ分子、 S_2 、 S_4 はこの領域に吸収を持つことが知られている⁶⁾¹⁾。また、 S_3 イオンも 2 e V 付近に吸収を持つ⁷⁾¹⁾。作成法によりこのような環状ではない分子がモルデナイト中に存在する可能性もある。

セレンを添加していくに従いスペクトルは低エネルギー側へと移動していく。たとえば 10% ($x = 0. 9$) の添加ではほぼ 0. 2 e V、30% ($x = 0. 7$) の添加では約 0. 4 e V、M-S に比べて移動している。添加量が多くなると P A 信号の移動量は小さくなっていき、80% ($x = 0. 2$) の添加では、Se 100% の試料とほとんど差がなくなってしまう。吸収が立ち上がる部分での P A 信号の傾きに注目してみると、10% および 30% の添加では、傾きは M-S とほとんど変わらないことがわかる。ただし、P A 信号が飽和に近づいていく領域では傾きがかなりゆるやかになっている。つまりセレン添加による変化はまず低吸収領域で大きいことがわかる。50% 以上添加した試料では、P A 信号の傾き

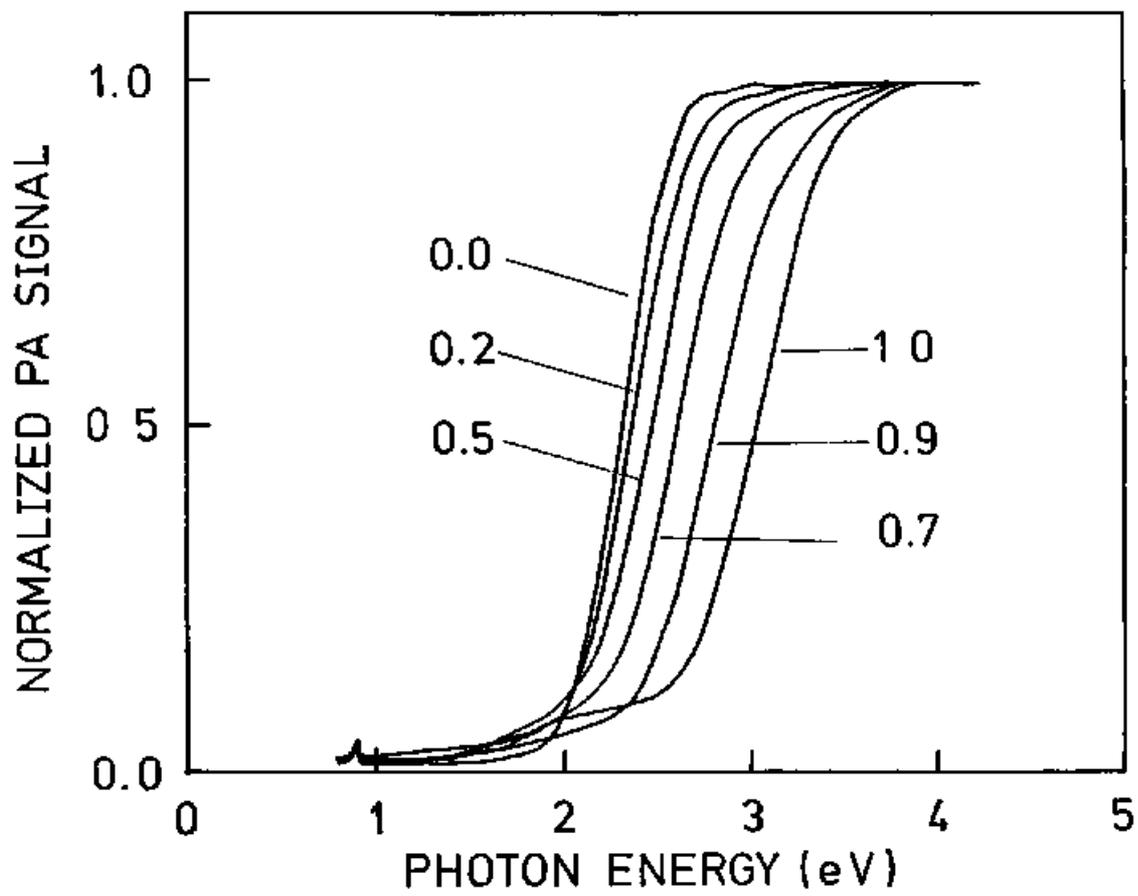


図3. 2. 3. 1 M-Se_{1-x}S_x (x=0. 0、0. 2、0. 5、0. 7、0. 9、1. 0) の室温でのPAスペクトル。イオウ濃度xは図中に示す。

が次第に大きくなっていき、 $M-Se$ の傾きに近づいていく。これは、吸収端の立ち上がりが急になっていることを示している。

結晶セレン-イオウ系では濃度によって構造の異なる固溶体を作り、その基本単位も環状の分子であるため、ここでは結晶との比較は行なわなかった。

図3. 2. 3. 1からわかるように、イオウにセレンを添加した試料のPASスペクトルにはセレンによる吸収端が、 2 eV 付近に、独立して存在することはなかった。3. 1で述べたように、EXAFSの結果はセレンとイオウは混ざりにくいことを示しているが、このPASの結果は、混合鎖中に、セレン原子のみからなる長い鎖は存在しないことを示している。

$M-Se_{1-x}S_x$ における光学ギャップの変化の様子をあらわしたのが図3. 2. 3. 2である。この系では、内蔵量を変化させた試料のPAS測定は行わなかったため、規格化したPA信号 q が0. 5となる点のエネルギーを光学ギャップとして見積った。この点を用いた理由は、前節で述べたような方法で求めたセレン-テルル混合鎖のギャップとこの点とがかなりよく対応していたためである。セレン添加の効果はセレンが低濃度の時に大きく、高濃度で小さくなる傾向が見取れる。

このような変化の様子は、前節で説明したセレンにテルルを添加したときとよく似ている。セレンとテルルの場合では、伝導帯を形成する σ^* バンドの位置はほぼ同じであるが価電子帯を形成するLPバンドの位置はテルルの方が高い。このためセレンにテルルを混ぜるとLPが重なりあい、バンドギャップが小さくなると考えられる。イオウの場合には、鎖状になったときのバンド構造がどうなるか明かではないが、これと同様な現象が定性的には起きていると考えられる。

以上の議論を確かめるためにイオウにテルルを添加した試料($M-S_{1-x}Te_x$)の室温でのPAS測定結果を図3. 2. 3. 3に示す。テルル添加にともない吸収端は大きく低エネルギー側へと移動していく。テルルを3%添加しただけでP

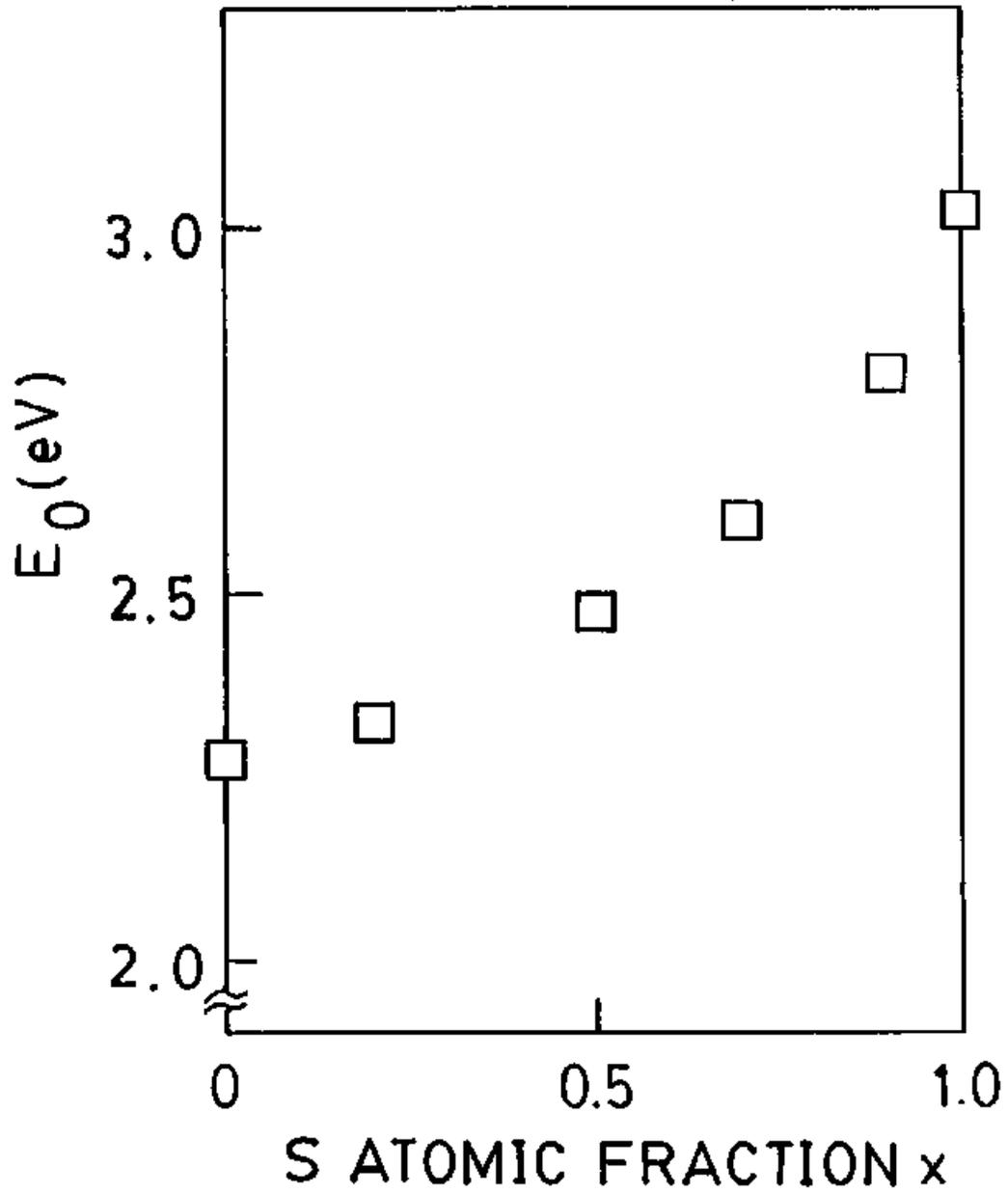


図3. 2. 3. 2 $M-Se_{1-x}S_x$ の光学ギャップのイオウ濃度 x 依存性。

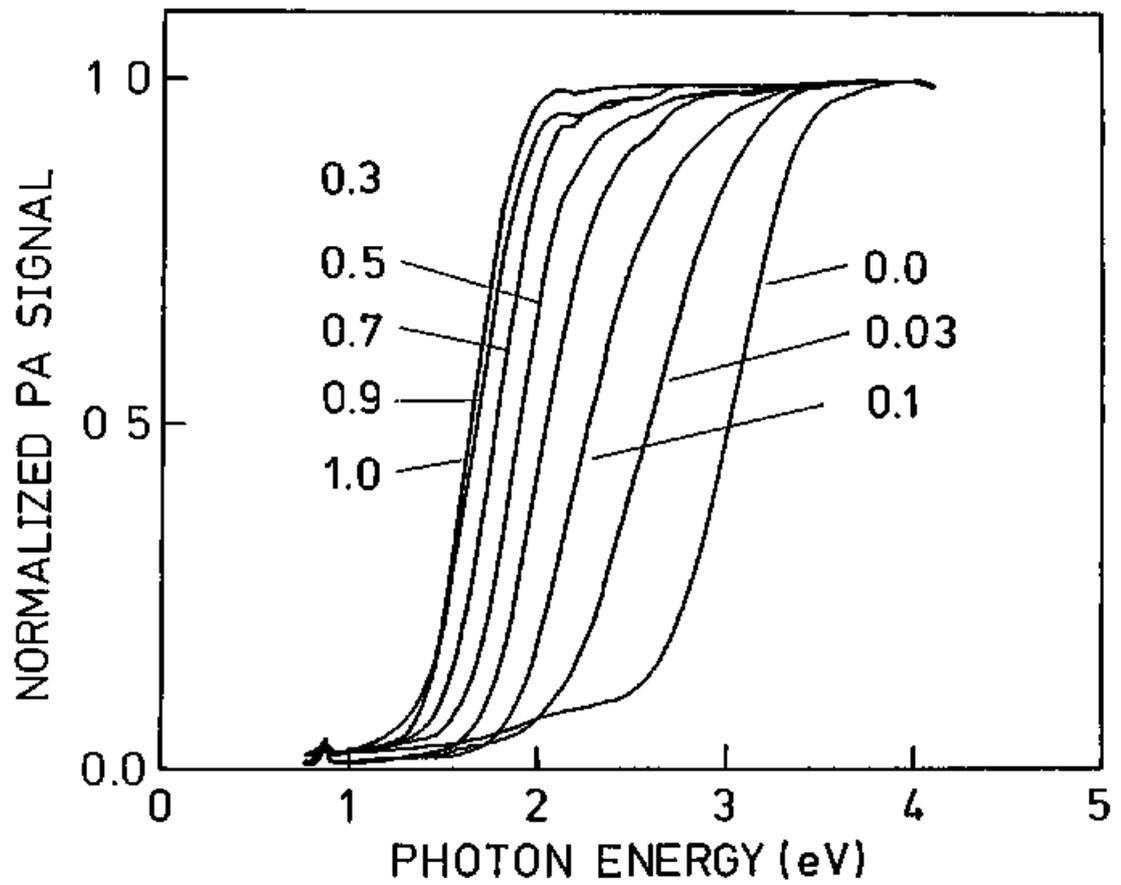


図3. 2. 3. 3 $M-Si_{1-x}Te_x$ ($x=0.03, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) の室温でのPAスペクトル。テルル濃度 x は図中に示す。

A信号の立ち上がりは約2.0 eVとなり、M-Sに比べて約0.5 eV低エネルギー側へ移動している。テルルを10%添加すると、PA信号の立ち上がりは約1.7 eVまで移動し、M-Seの場合とほとんど同じになる。20%以上の添加では、PAスペクトルの移動量は急激に小さくなっていき、次第にM-Teのスペクトルへと近づいていく。次にスペクトルの形を見てみよう。テルル3%の試料のPA信号の傾きはM-Sに比べてゆるやかになり、スペクトルの形が丸くなっている。テルルを50%以上添加した試料では、高吸収領域でのPAスペクトルの傾きはテルル添加にともない次第に急になっていき、M-Teに近づいていく。これはテルルの濃度が低い領域では、吸収端が裾を引くような形になることを示している。

M-S_{1-x}Te_xにおける光学ギャップの変化の様子をあらわしたのが図3.2.3.4である。光学ギャップは、規格化されたPA信号qが0.5となる点のエネルギーとして見積った。テルル添加量が少ない領域でギャップが急激に低エネルギー側へと移動し、添加量が多くなるに従いギャップの変化が小さくなるという特徴がよく示されている。これらの結果はセレンと同様に、テルルをイオウに添加することによってイオウとテルルのLPバンドが重なるためであると考えられる。セレン添加に比べてテルル添加の方がギャップの変化が大きいのは、テルルの方がバンドギャップが小さいためである。セレンよりテルルの方が低濃度での変化が大きいことは、イオウ鎖に与える影響がセレンよりテルルで大きいことを示唆している。

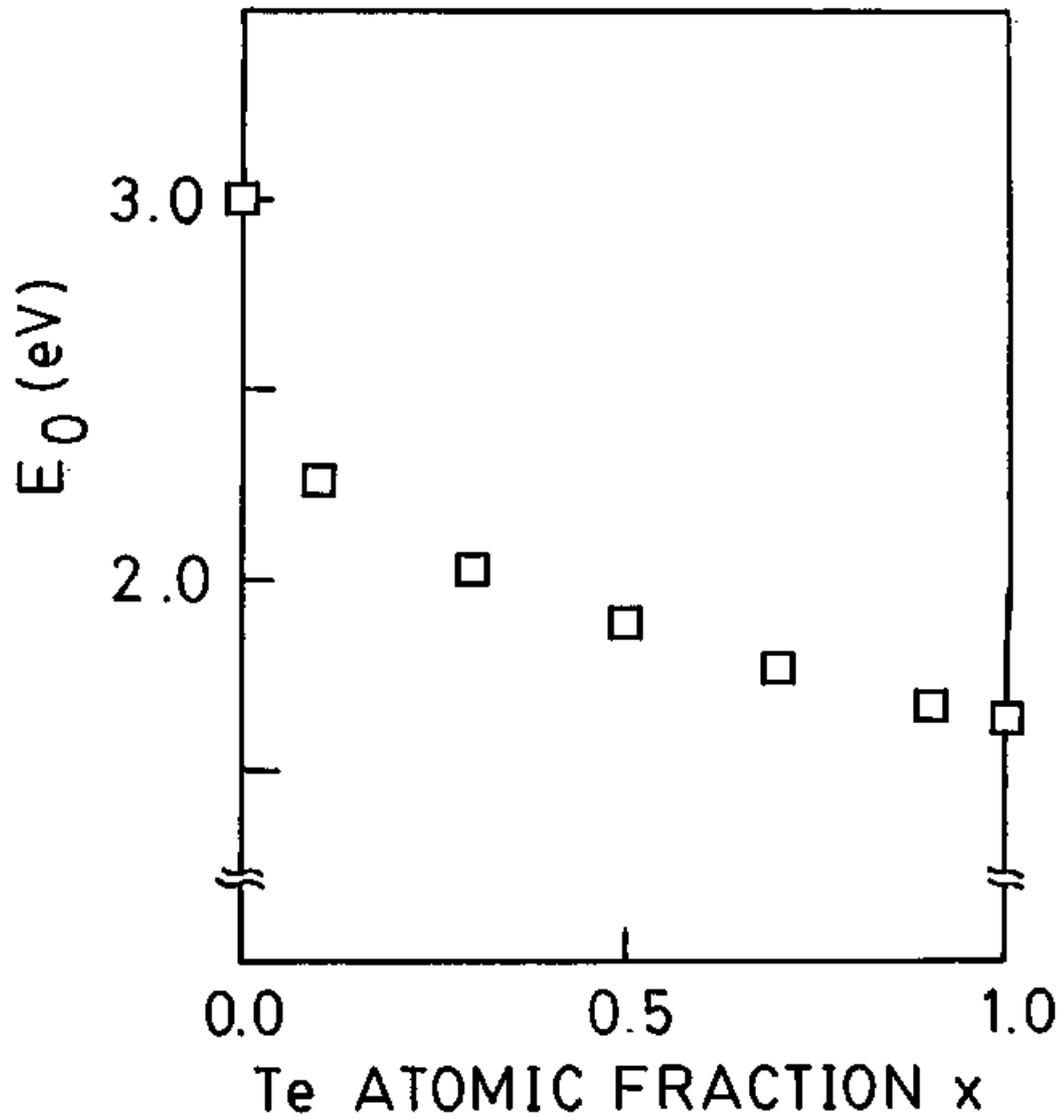


図 3. 2. 3. 4 M-Si_{1-x}Te_xの光学ギャップのテルル濃度 x 依存性。

3. 3 孤立カルコゲン鎖の光誘起現象

3. 3. 1 孤立セレン鎖の光誘起吸収

図 3. 3. 1. 1 に M-Se の 70 K での PA スペクトルを示す。破線は照射前の PA スペクトルである。実線は、M-Se の光学ギャップより高いエネルギーを持つ 3.54 eV の光を、70 K で、5、30、60 分間照射した後測定した結果である。光照射にともない、ギャップ内の PA 信号が増加し、1.85 eV 付近と 2.15 eV 付近に明かな肩が出現している。これらの変化は光照射を行なうとすぐに起こり始め、次第にある飽和値へと近づいていく。30 分間照射を行なったものと、60 分間照射を行なったものとの差が小さいことからわかるように、光照射の効果は、照射時間が短い時の方が大きい。

この変化は、光照射後、試料を低温に保つ限り、数時間以上安定に存在する。ところが、試料の温度を室温まで上げ、アニールすると完全に消失してしまう。さらに、アニールした試料の温度を下げ、光照射を行なうと再び吸収帯が出現する。つまり、この現象は、光照射-アニールのサイクルに対して可逆的である。

図 3. 3. 1. 2 は、様々なエネルギーを持った光を照射した場合の PA スペクトルの変化を示す。実線は 3.54 eV、一点鎖線は 2.76 eV、点線は 2.25 eV の光を照射した後に測定した PA スペクトルを表わす。光照射時間は 60 分間で、照射の間、試料温度は 70 K に保った。鎖線は光照射前のスペクトルである。この図からわかるように誘起される吸収の量は照射光に強く依存する。2.25 eV の光によって誘起される吸収は、3.54 eV の光によって誘起される吸収に比べ非常に小さい。それだけでなく、3.54 eV の光照射では、PA 信号が飽和する部分の低エネルギー側への移動が見られるのに対して、2.76 eV の光ではそれが全く見られない。つまり、高エネルギー側の変化は照射光のエネルギーに強く依存することがわかる。

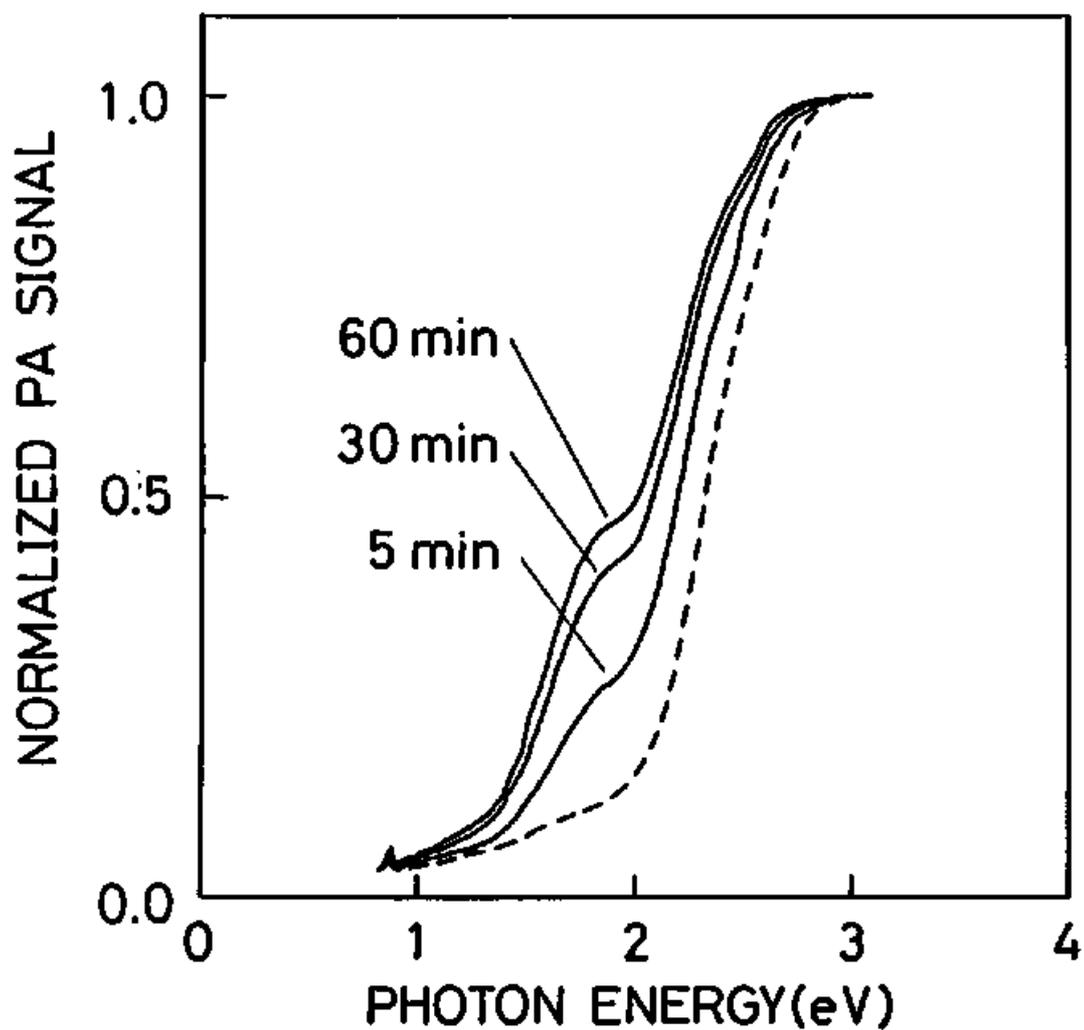


図3. 3. 1. 1 M-Seの70KでのPAスペクトル。破線は光照射前のスペクトルを表わす。実線は3. 54 eVの光を70Kで、5、30、60分間照射した後に測定したスペクトルを示す。

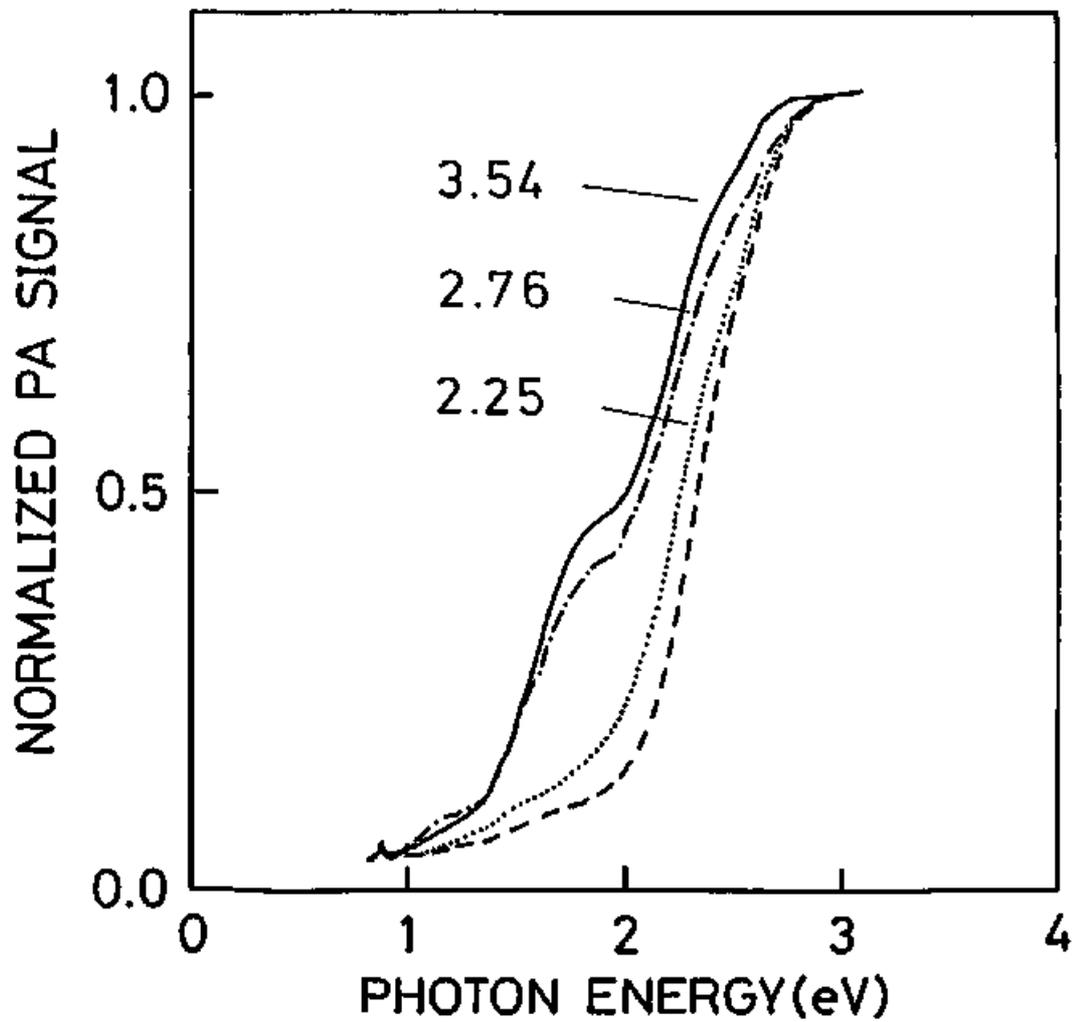


図3. 3. 1. 2 照射光を変化させた場合のM-Seの光誘起吸収。測定温度および照射温度は70 K。実線は3. 54 eV、鎖線は2. 76 eV、点線は2. 25 eVの光をそれぞれ60分間照射した後のPAスペクトルを示す。破線は光照射前のPAスペクトルを表わす。

図 3. 3. 1. 3 は、光照射後の P A 信号から照射前のそれを引いたものである。この図から光照射にともなって、明らかに 2 つの吸収帯が成長していることがわかる。このような吸収帯の成長は、ギャップ内に何らかの欠陥準位が生成されていることを表すと考えられる。また、高エネルギー側の変化が高いエネルギーを持った光によってのみ起こっていることもわかる。2. 76 e V の光による変化は、ほぼ照射光のエネルギーと同じ点から始まっている。

今後、しばしば光照射前後の P A 信号の差を用いるが、これは光吸収係数の増加そのものではなく、光吸収の変化のある程度の目安であることに注意することが必要である。例えば、高エネルギー側の光誘起吸収は、P A 信号の飽和のため実際よりも小さく見えていると考えられる。光照射後の試料の吸収係数を求めることは、光の入射方向に沿って試料の吸収係数が増加するため、困難である。

光誘起吸収の照射光依存性を見るため、図 3. 3. 1. 4 に、1. 85 e V と 2. 15 e V での P A 信号の増加を照射光エネルギーに対してそれぞれ○と□でプロットした。光誘起吸収はほぼ 2 e V から急激に立ち上がり、3 e V 程度から緩やかに増加していく。この変化は、光照射前の P A 信号のエネルギー依存性と非常によく似ている。つまり、光が吸収されれば、スペクトルに変化が起こることがわかる。

次に、光照射時の温度によって光誘起吸収がどのように変化するかを調べた。図 3. 3. 1. 5 に光照射時の温度を 30 K、100 K、200 K に保ったときの P A スペクトルを示す。照射光エネルギーは 3. 54 e V、照射時間は 60 分である。鎖線は光照射前のスペクトルを表す。全ての測定は 30 K で行った。測定温度を一定にしたのは温度によって吸収端の位置が変わる効果を除外するためである。30 K での結果からわかるように光誘起吸収は低温でより顕著になる。温度が上昇するにつれて、変化量は小さくなっていき、室温での光照射では変化は全く起こらなくなる。

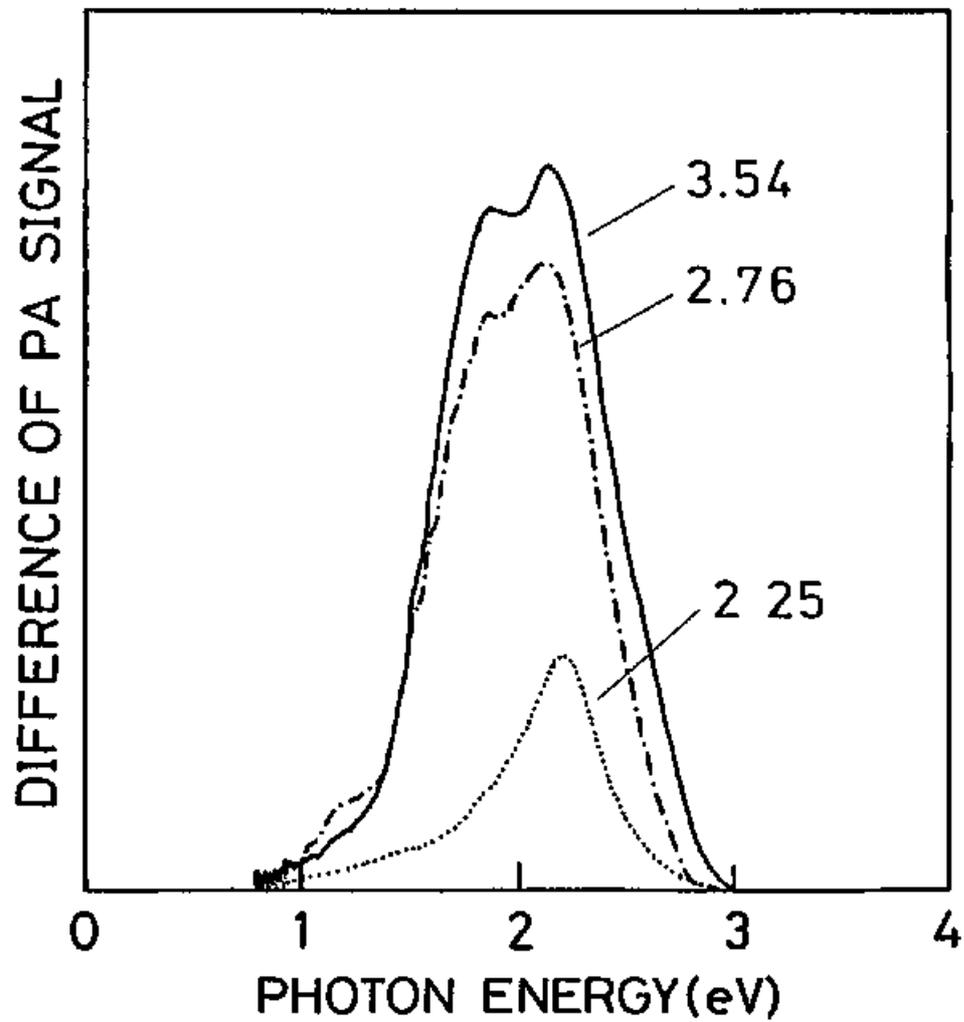


図 3. 3. 1. 3 M-Se の光照射前と光照射後の PA 信号の差。実線は 3. 54 eV、破線は 2. 76 eV、点線は 2. 25 eV の光を 70 K で 60 分間、照射した場合の結果を示す。

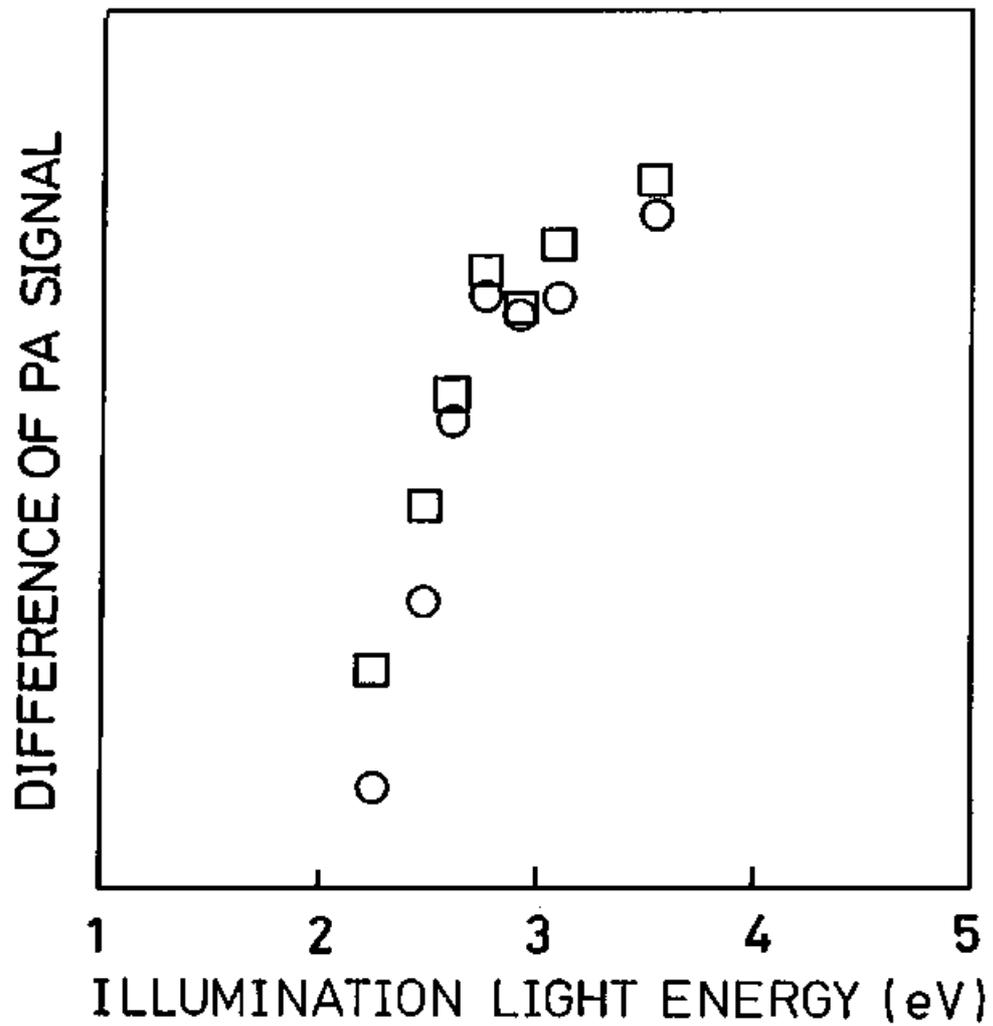


図3.3.1.4 M-Seの2.15 eV (□) および1.85 eV (○) での光照射前後でのPA信号の変化を照射光エネルギーに対してプロットしたもの。

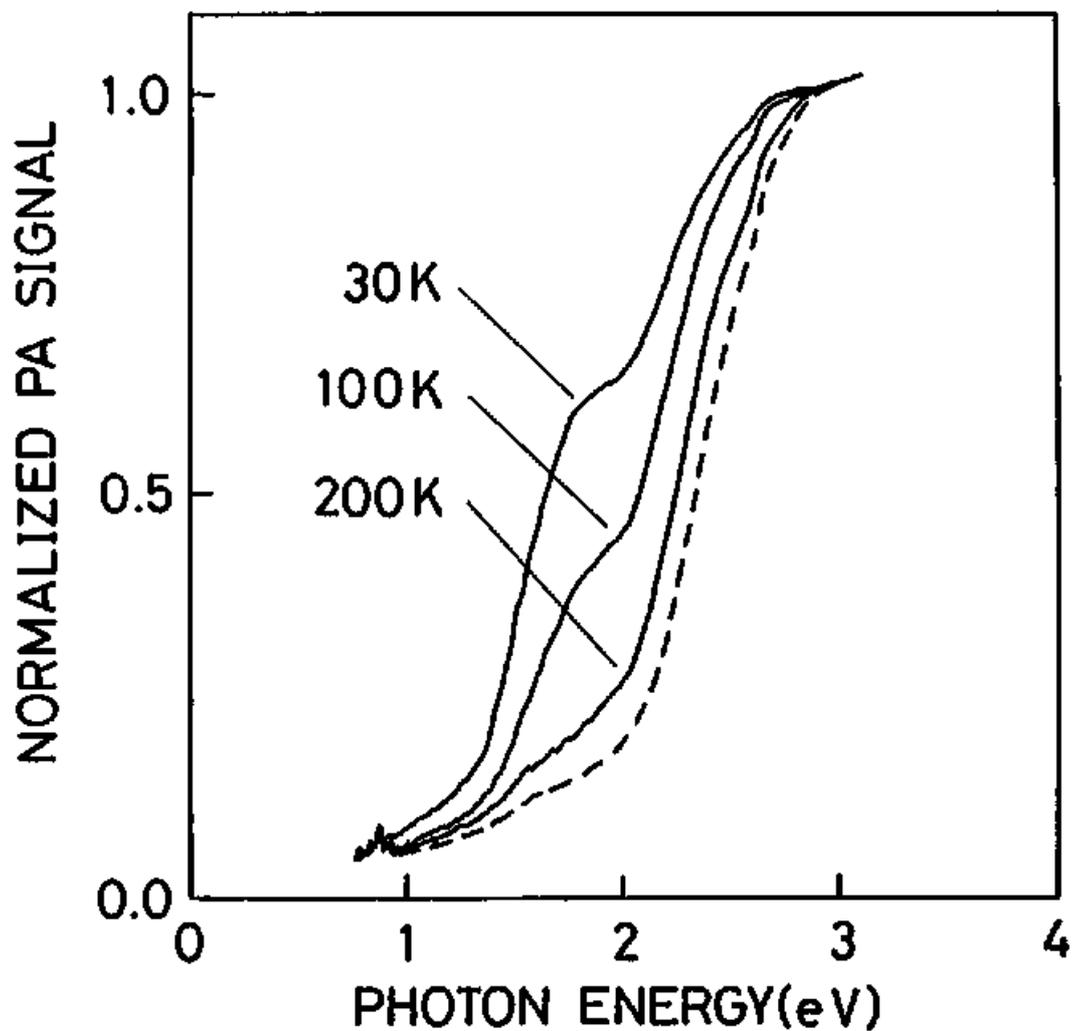


図3. 3. 1. 5 M-Seに30K、100K、200Kで3. 54 eVの光を60分間照射した場合のPAスペクトルの変化。測定はすべて30Kで行なった。破線は光照射前のPAスペクトルを示す。

図 3. 3. 1. 6 は、低温で誘起された吸収が温度の上昇と共にどのようにアニールされていくかを示している。鎖線は光照射前のスペクトルであり、実線は 30 K において、3.54 eV の光を 30 分間照射した後、図中に示した値まで試料の温度を上げ、20 分間その温度に保った後、再び 30 K まで温度を下げ、測定を行った結果を示してある。測定温度をすべて一定にしたのは、温度による吸収端の位置の変化を除外するためである。全ての光誘起吸収は温度の上昇と共に次第に減少していき、室温でのアニールによって完全に回復する。しかし、ある温度で急激に光誘起吸収が減少するということが、あるいは、吸収帯によってアニールのされ方が異なることはないようである。

以上の二つの温度に関する実験から、これらの吸収が、準安定な欠陥状態に起因するものであることがわかる。この準安定な状態から基底状態に戻るためには室温程度のエネルギーに対応する障壁を越える必要があると考えられる。ある温度では、一部分の欠陥はアニールされ、残りはアニールされないことからわかるように、この障壁のエネルギーは分布を持っている。つまり、個々の欠陥は完全に同じものではなく、周りの環境などの影響によって違ったエネルギー障壁を持っていると考えられる。また、30 K で測定を行なった実験結果から、この吸収帯の幅は温度によって変わらないことがわかる。つまりこの吸収帯の幅は、熱的な振動によって生じるものとは考えられない。したがって、この吸収帯の幅の原因は、個々の欠陥のギャップ内準位に分布があることにもとめられる。これらの実験から光誘起される欠陥が、その環境あるいは局所構造に分布を持ったものであることがわかる。

これらの誘起された吸収は、それぞれの光誘起吸収帯に対応するエネルギーを持った光を照射することによって減少する。図 3. 3. 1. 7 にフォトブリーチングと呼ばれるこの効果を示す。鎖線は光照射前のスペクトルである。実線は 3.54 eV の光を 30 分間、70 K で照射した後の PA スペクトルを表す。それに

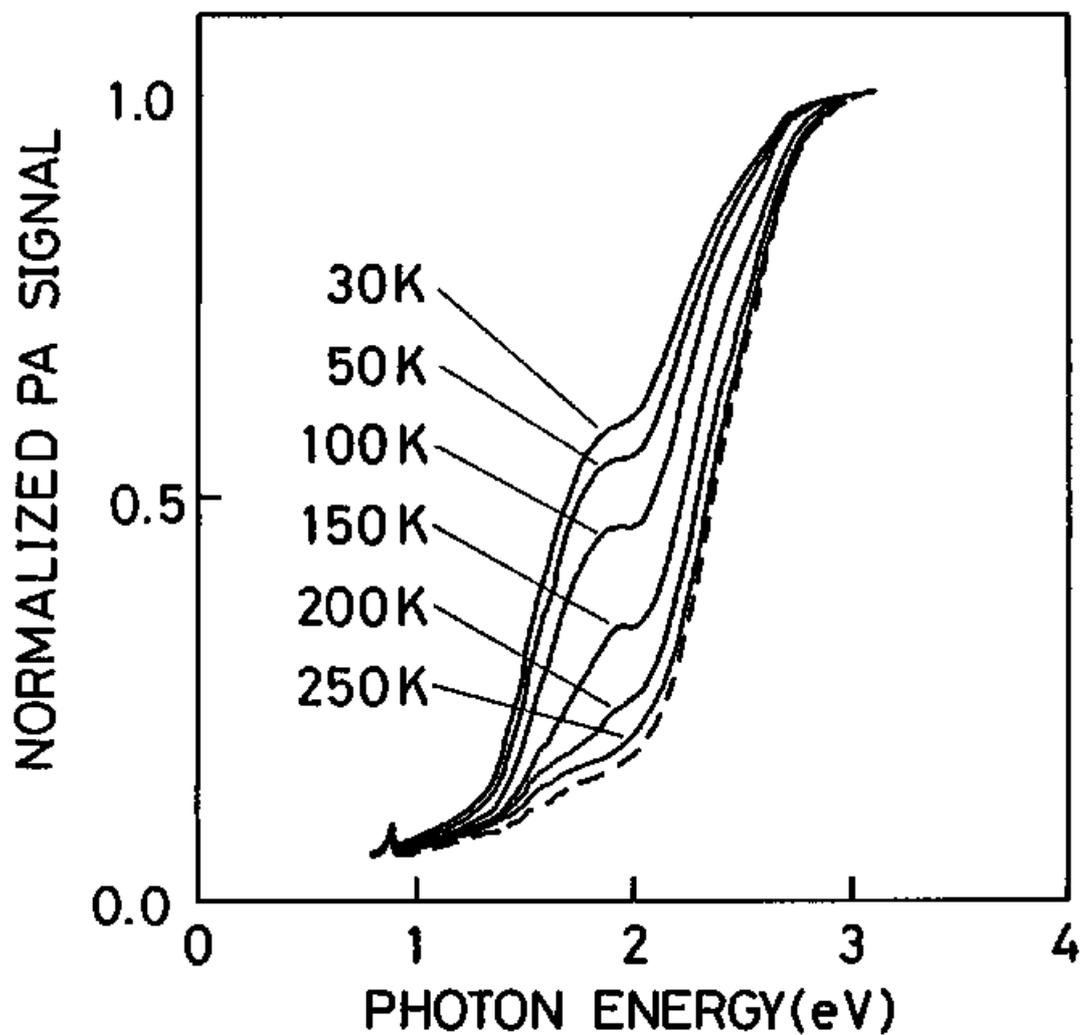


図3. 3. 1. 6 M-Seの光誘起吸収のアニール過程。破線は光照射前のスペクトル。実線は30Kにおいて3. 54 eVの光を30分間照射した後、50K、100K、150K、200K、250Kでそれぞれ30分間保った後に測定した結果を示す。測定はすべて30Kで行なった。

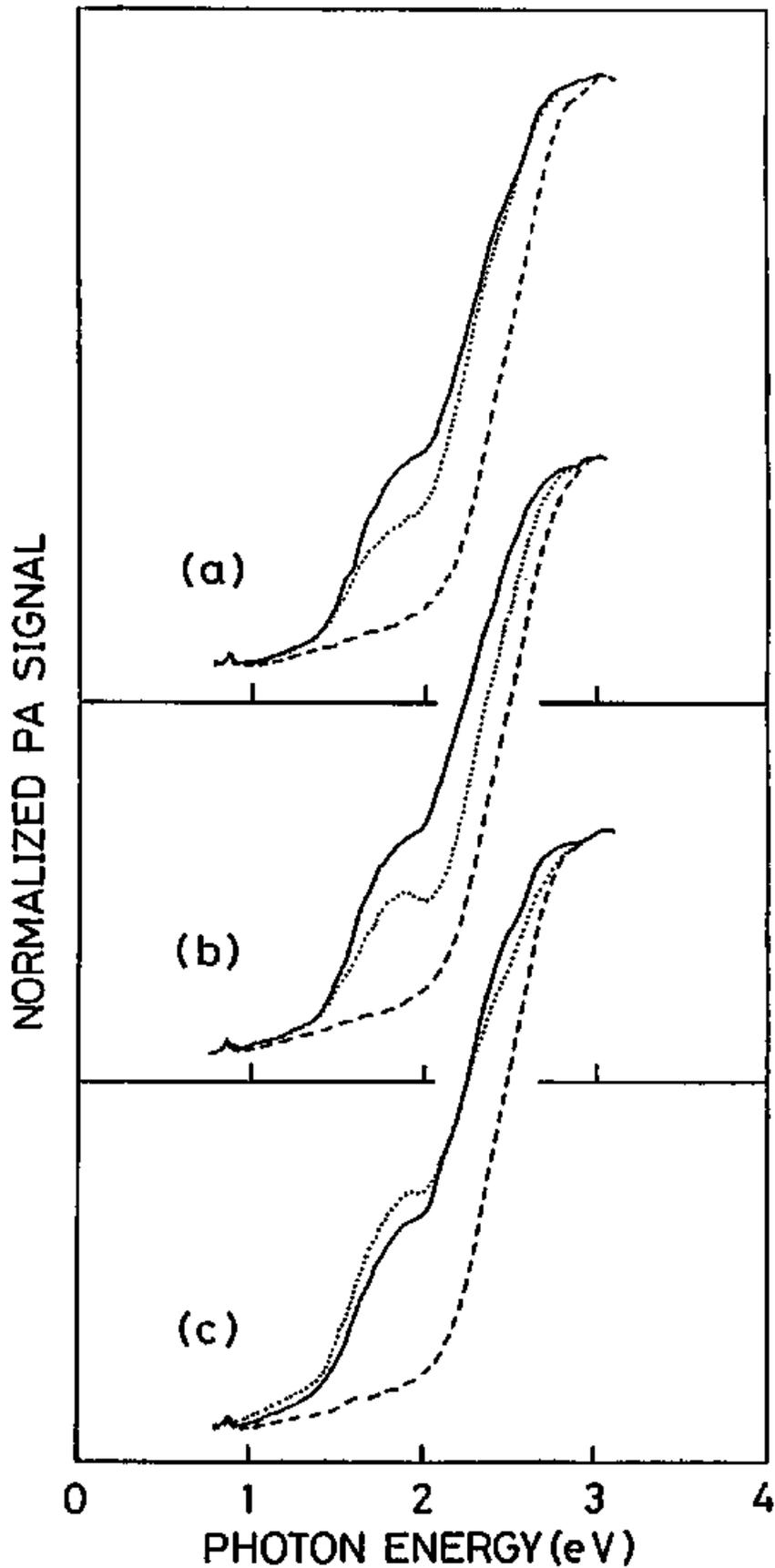


図 3. 3. 1. 7 M-Se の光誘起吸収におけるフォトブリーチングの効果。破線は光照射前のスペクトルを示す。実線は 3. 54 eV の光を 30 分間照射した後のスペクトルを示す。点線はその後、(a) 1. 85 eV、(b) 2. 25 eV、(c) 2. 76 eV の光を 30 分間照射した後のスペクトルを示す。測定および光照射はすべて 70 K で行なった。

対して点線は、3.54 eVの光を照射した後に、続けて1.85 eV (a)、2.25 eV (b)、2.76 eV (c)の光を30分間照射した後に測定したPAスペクトルである。1.85 eVの光は、1.85 eV付近の吸収帯のみを減少させている。2.25 eVの光も2.15 eV付近の吸収帯を大きく減少させている。興味深いのは2.76 eVの光を照射した場合である。明らかにPA信号が飽和を起こす、高エネルギー側の領域での変化が、光照射によって消失している。それと同時に1.85 eV付近の吸収はかえって増加している。これらの実験は、それぞれの吸収帯が別々の起源を持っていることをはっきりと表している。特に1.85 eV付近の吸収帯と2.15 eV付近のそれは、照射光依存性がほとんど同じであり、温度変化にも際だった差がないことから関連があるとは考えられるが、フォトリージングにおける照射光依存性が異なることから、同じ欠陥による2種類の吸収、あるいは対で生成、消滅を起こすような2つの欠陥による吸収と考えることはできない。

3. 3. 2 孤立セレン-テルル混合鎖の光誘起吸収

3. 3. 2. a 孤立テルル鎖の光誘起吸収

前節で述べたように孤立セレン鎖に低温で光学ギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、新しい吸収帯がギャップ内に現れる。この現象がセレンに特有なものであるかどうかを調べるため、孤立テルルおよびセレン-テルル混合鎖についても同様な実験を行った。

図 3. 3. 2. 1 に M-Te の 70 K での PAS 測定結果を示す。点線は光照射前の PA スペクトルである。S/N 比が悪いのは測定光による光誘起変化を抑えるために光量を落として測定しているためである。これに M-Te の光学ギャップよりも大きいエネルギーを持つ 2.48 eV の光を照射すると、ギャップ内の吸収が増加し、吸収端が低エネルギー側へ移動していくように見える。ギャップ内の吸収は測定範囲の下限 0.78 eV よりも低いエネルギーの所までのびている。0.8 eV 付近のピークは水分子によるものであり、光誘起吸収とは無関係である。光照射時間が 15 分間、30 分間と長くなるに従い吸収は大きくなっていく。しかし次第に単位時間当りの変化量は小さくなっていき、ある飽和値へと近づいていく。この変化は低温では安定であるが、室温まで温度を上げるとほとんど消失してしまう。つまり可逆的な変化である。

このような光誘起変化はアモルファステルルでは、低温においても観測されなかったもので³⁴⁾、テルルをモルデナイト細孔中に閉じ込めることによって初めて観測された。アモルファステルルで光黒化が起こらないことは、鎖間の相互作用が強く、原子位置の変化を伴うような欠陥の生成が起こりにくいからであると考えられている。テルル鎖を孤立化させ、鎖間の相互作用を取り除いた状態で光誘起吸収が観測されたということは、上記の議論を裏付けるものと考えられる。

M-Te における光誘起変化は、M-Se の場合と比べるとかなり小さくなっ

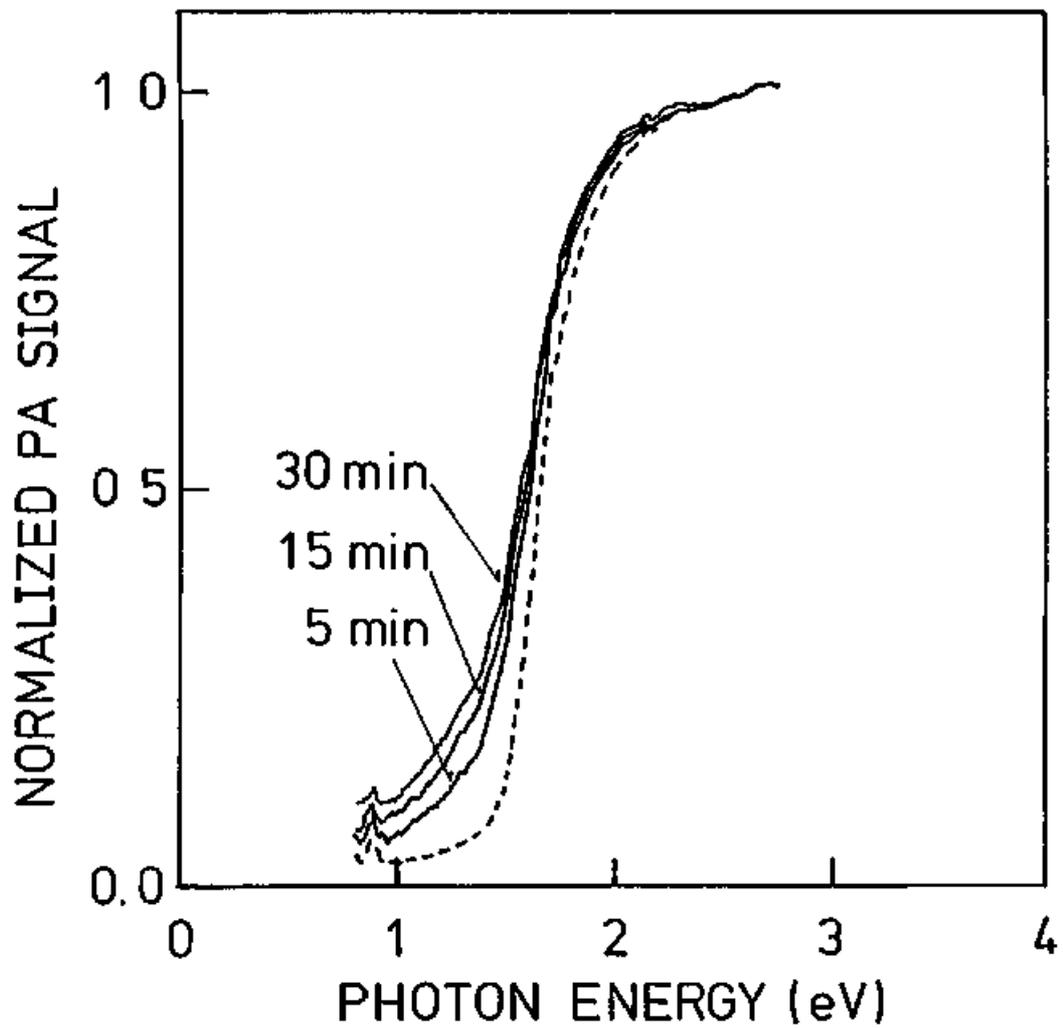


図3. 3. 2. 1 70KでのM-Teの光誘起吸収。破線は光照射前のPASスペクトル、実線は2.48 eVのエネルギーで5、15、30分間、光照射を行った後のPASスペクトル。照射時間は図中に示す。

ているように見える。たとえばPA信号が飽和値の半分になる点は、M-Seにおいては光照射によって約0.3 eV移動しているのに対してM-Teにおいては約0.1 eVしか移動していない。また変化の形もM-Seの場合とは大きく異なっている。M-Seでは約1.85 eVおよび2.15 eV付近にピークを持つ二つの吸収帯があった。それに対してM-Teの場合にはギャップ内の吸収が全体に増加しているだけで、ピークや肩のようなものはみられない。

M-Teの光誘起吸収が一種類しかないのかどうかを調べるために照射光を変えて同様な実験を行った。図3.3.2.2に2.48、1.91、1.68、1.61 eVの光を30分間照射した場合のPASスペクトルを示す。高エネルギー側での変化は、2.48 eVでは顕著であるが、1.91 eV以下のエネルギーの光による照射ではほとんどなくなっている。それに対して低吸収領域の変化は照射光エネルギーの減少と共に次第に小さくなっていき、光学ギャップよりも小さなエネルギーを持つ1.61 eVの光ではほとんど変化が起こらなくなる。

以上のことは、光照射後のPASスペクトルから照射前のそれを引いたものを見ることによって一層明らかになる。図3.3.2.3に光照射前後のPA信号の差を示す。2.48 eVの光照射では2 eV以上の領域でも変化があったが、1.91 eVの光照射では2 eV以上では全く変化がおきていない。また1.68 eVの照射では、1.7 eV以上の領域での変化がみられない。すなわち照射光のエネルギーよりも小さなエネルギーの領域でしか光誘起変化が起こらないことがわかる。この結果は、光照射によってギャップ内に連続的に分布した欠陥準位が作られるということ、また、作られる欠陥準位は照射光エネルギーよりも小さな励起エネルギーを持つものに限られるということを示している。また、M-Seの光誘起吸収は1.85 eVおよび2.15 eVに中心を持つ二種類の吸収帯の重ね合わせと考えることができたが、M-Teでは一種類しかないと考えられる。

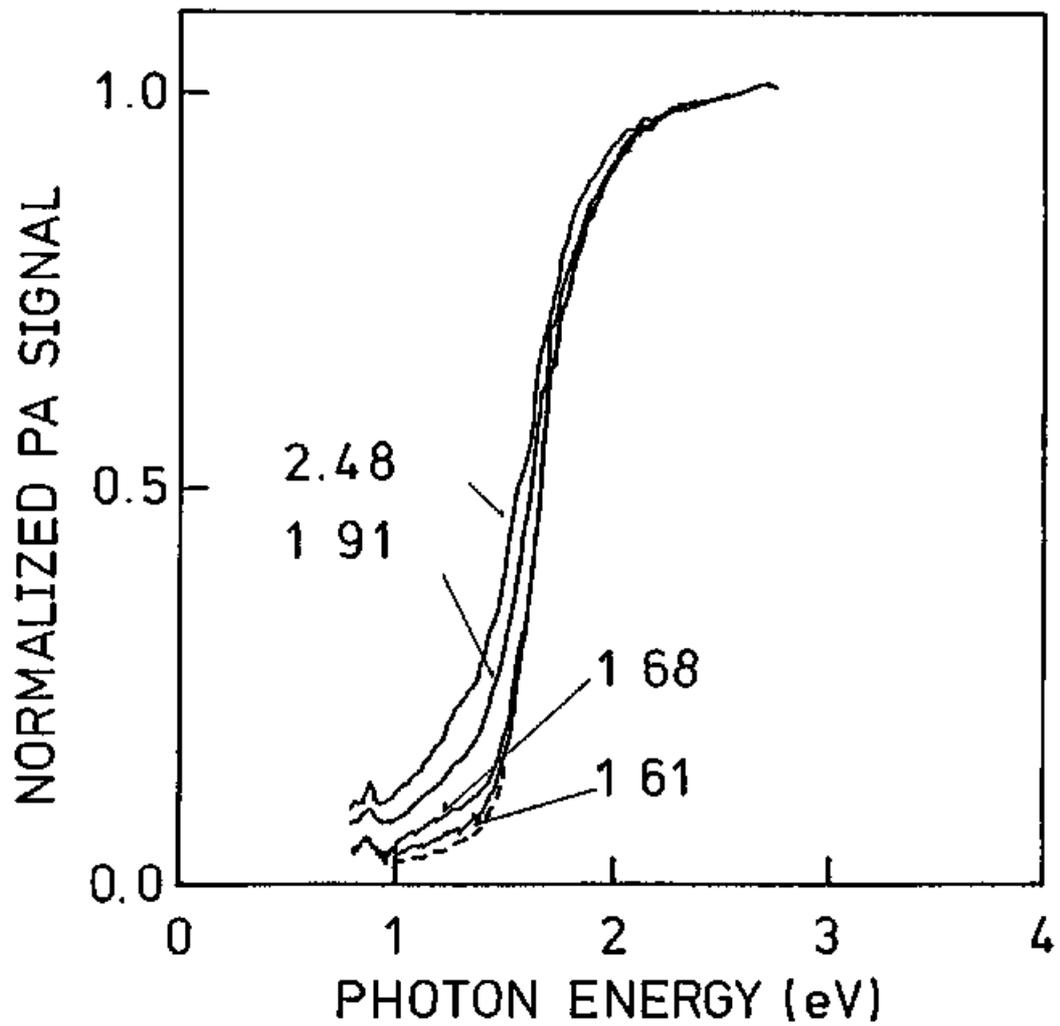


図3. 3. 2. 2 70 Kにおいて、M-Teに2. 48、1. 91、1. 68および1. 91 eVの光を30分間照射した後のPAスペクトル。破線は光照射前のPAスペクトルを示す。

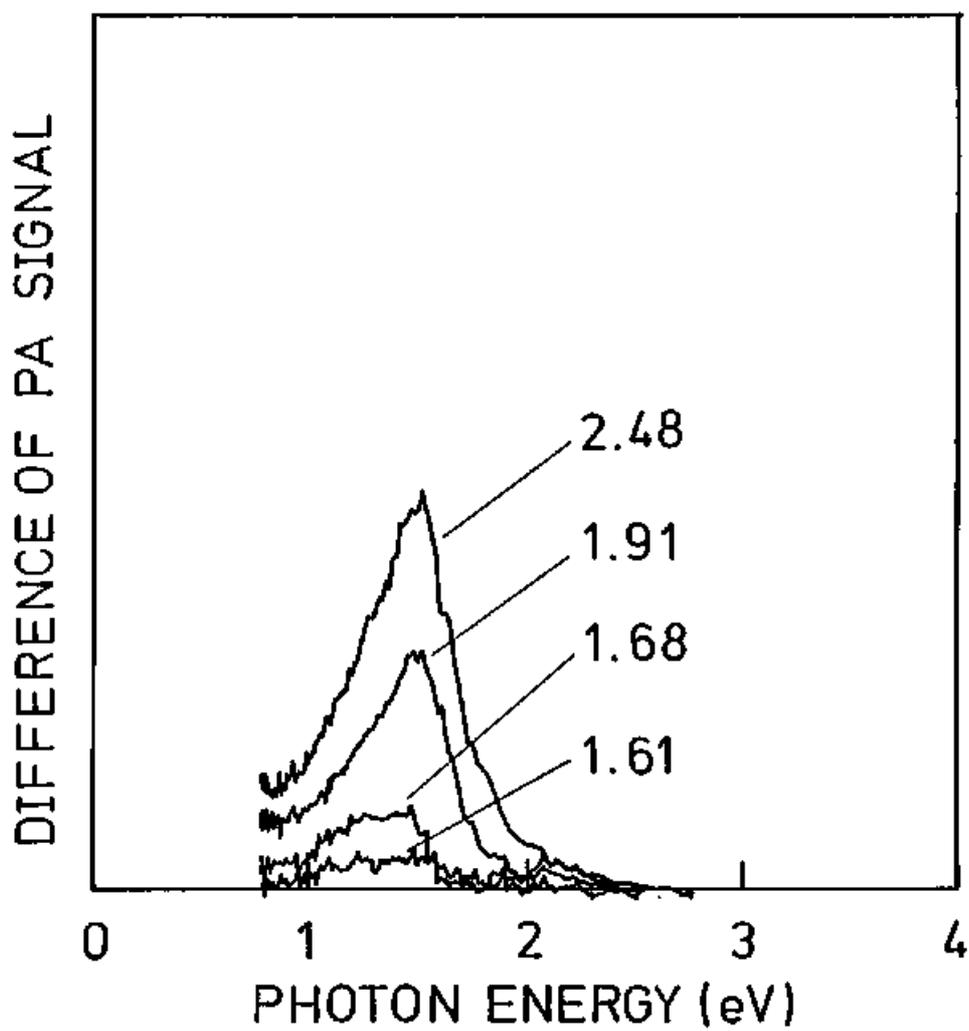


図 3. 3. 2. 3 M-Te の光照射前後の PA 信号の差。温度は 70 K、照射時間は 30 分。照射光エネルギーは eV 単位で図中に示す。

3. 3. 2. b 孤立セレン-テルル混合鎖の光誘起吸収

3. 3. 2. aで述べたようにM-Teにおいても光誘起変化が起こることが明らかになった。しかしその大きさおよび形はM-Seのそれとは異なっている。セレン-テルル混合鎖の光誘起変化を調べることはこのような差が生ずる原因を知る手がかりとなると考えられる。

図3. 3. 2. 4に $M-Se_{1-x}Te_x$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)の70KでのPAS測定結果を示す。光学ギャップ以上のいくつかのエネルギーを持った光を照射した後のPAスペクトルを同時に示した。興味深いことに、テルルを20%添加しただけで、試料の光誘起吸収は、M-Teの場合と非常によく似たものになる。すなわちギャップ内の吸収の増加がひとつながりとなり、M-Seで見られたような2つの吸収帯を表す構造が見られなくなる。テルルを40%以上添加した試料についても同様なことがいえる。また、照射エネルギーがそれぞれの試料の光学ギャップよりも十分大きい場合について、PA信号が飽和値の半分になる点の移動量を比べてみると、20%添加によって大きく減少し、ほとんど100%テルルの変化と同じになっていることがわかる。一方、光誘起変化を起こすことができる照射光のエネルギーは、テルルの濃度が増えるにつれて低エネルギー側へ移動していく。

$M-Se_{1-x}Te_x$ の光誘起変化がM-Teと似ていることは、図3. 3. 2. 5に示した光照射前後の差の形を見ることによっても明かである。全ての組成についても、低エネルギー側へ裾を引いた一つのピークとなっており、M-Seで見られたような二つの吸収帯の重ね合わせとは考えられない。

同一試料について、異なる照射エネルギーによるPA信号の変化を比べてみると、光誘起変化は照射光のエネルギーよりも小さなエネルギーの領域でしか起きていないことがわかる。これはM-Teの場合と同じである。つまり、この光誘起変化は、あるエネルギーを中心とした一つの吸収帯によるものではなく、ギャ

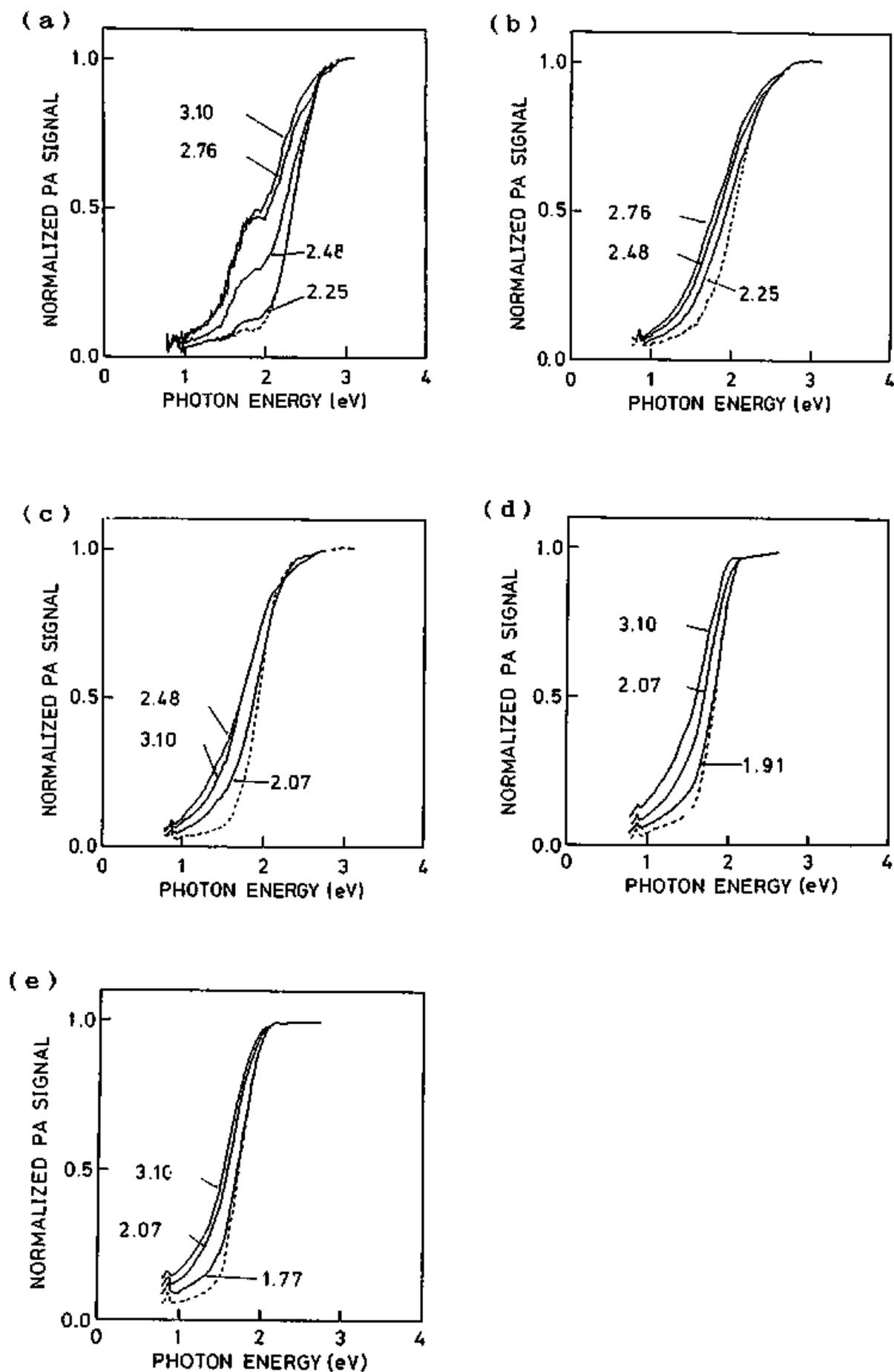


図3. 3. 2. 4 $M-Se_{1-x}Te_x$ の70Kでの光誘起吸収。照射光エネルギーはeV単位で図中に示す。(a) $x=0.0$ 、(b) $x=0.2$ 、(c) $x=0.4$ 、(d) $x=0.6$ (e) $x=0.8$ 。

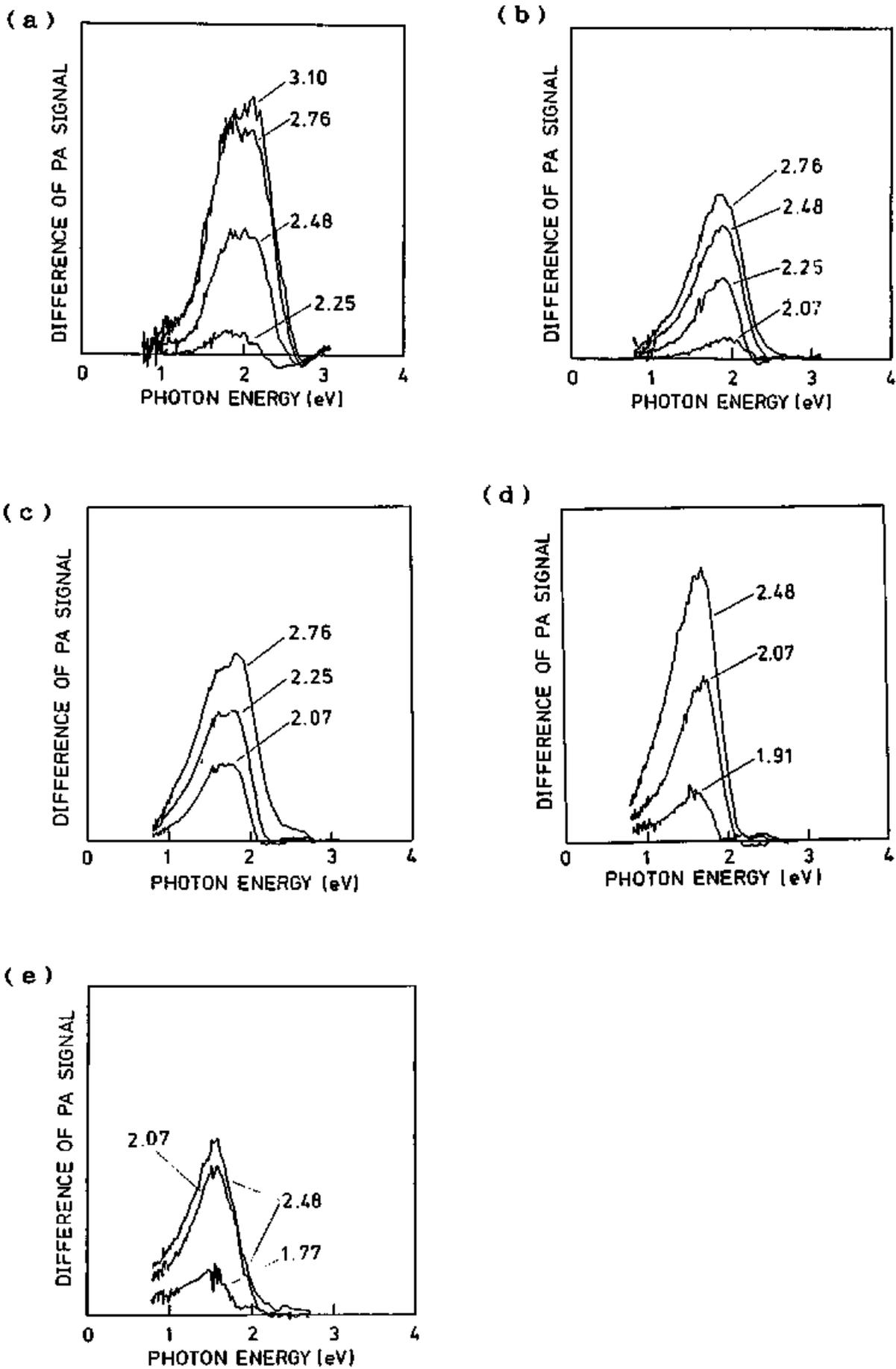


図3. $3.2.5 \text{ M-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ の光照射前後のPA信号の差。温度は70 K、照射時間は30分。照射光エネルギーはeV単位で図中に示す。(a) $x=0.0$ 、(b) $x=0.2$ 、(c) $x=0.4$ 、(d) $x=0.6$ 。(e) $x=0.8$

ップ内に連続的に分布した欠陥準位によるものと考えられる。

図 3. 3. 2. 5 から照射光のエネルギーが大きくなるに従い誘起される吸収の量が大きくなることがわかる。光誘起吸収の照射光依存性を見積るため、図 3. 3. 2. 6 にそれぞれの組成について P A 信号の変化が最大になる点での変化量を照射光エネルギーに対して示した。全ての組成において、光照射前の P A 信号が立ち上がるエネルギーから光照射による変化が起こり始め、エネルギーがある程度以上になると変化量はほぼ一定になる。図 3. 3. 2. 7 は、図 3. 3. 2. 6 の直線部と x 軸との交点から見積った、新しい吸収を誘起できることのできる光エネルギーの最小値 E_{th} を、テルル濃度 x に対してプロットしたものである。この図からわかるように、このしきい値は x が小さい領域で大きく低エネルギー側へ移動している。室温での P A S 測定についての部分 (3. 2. 2) で述べたように、テルルをセレンに添加することによりセレンとテルルの L P バンドが重なり、ギャップが小さくなると考えられる。従って価電子帯のうちセレンに起源を持つ部分から伝導帯への遷移だけではなく、テルルの添加によって広がった部分からの光学遷移によっても、吸収が誘起されている、つまり、欠陥が生成されていると考えることができる。このようにして生成された欠陥は、光誘起吸収の形が M-Se よりも M-Te によく似ていることから、テルル原子の周りに局在していると考えられる。

なおこの節の実験データの一部は久貝によって測定されたものである⁶⁶⁾。

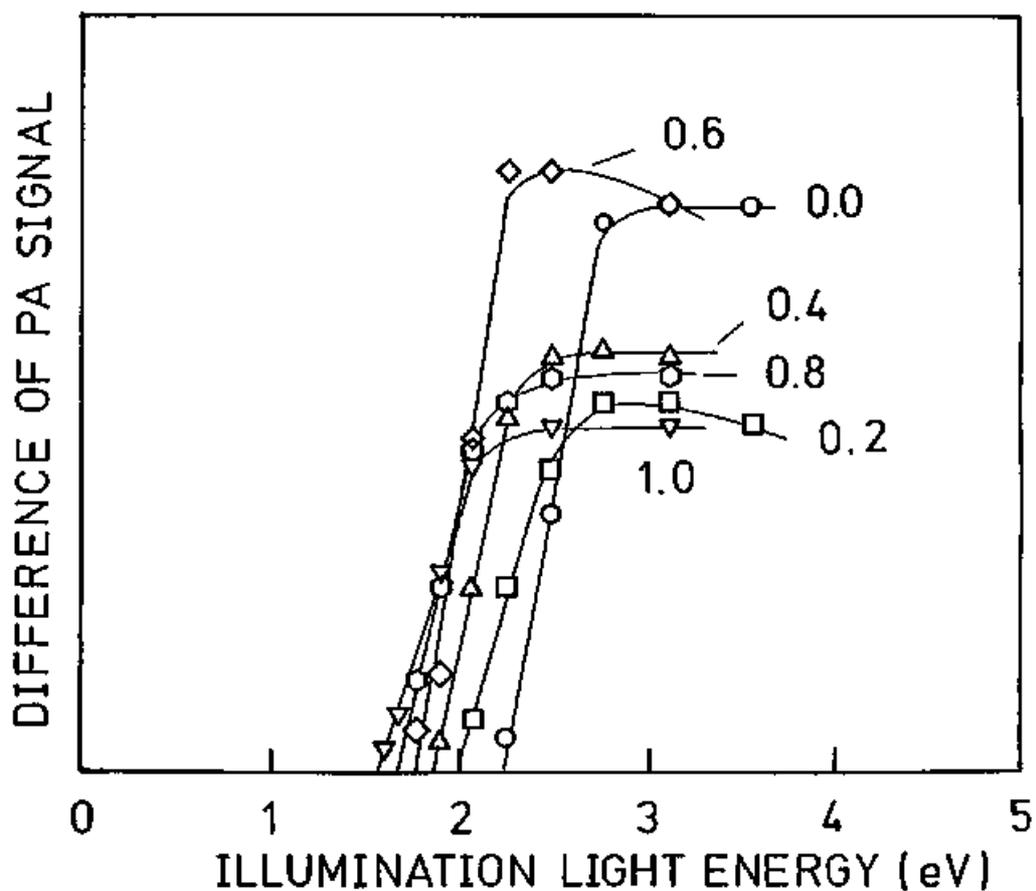


図 3. 3. 2. 6 $M-Se_{1-x}Te_x$ における光照射前後のPA信号の差を照射エネルギーに対してプロットしたもの。PA信号の差はそれぞれの組成におけるピークのエネルギーで求めた。テルル濃度 x は図中に示してある。

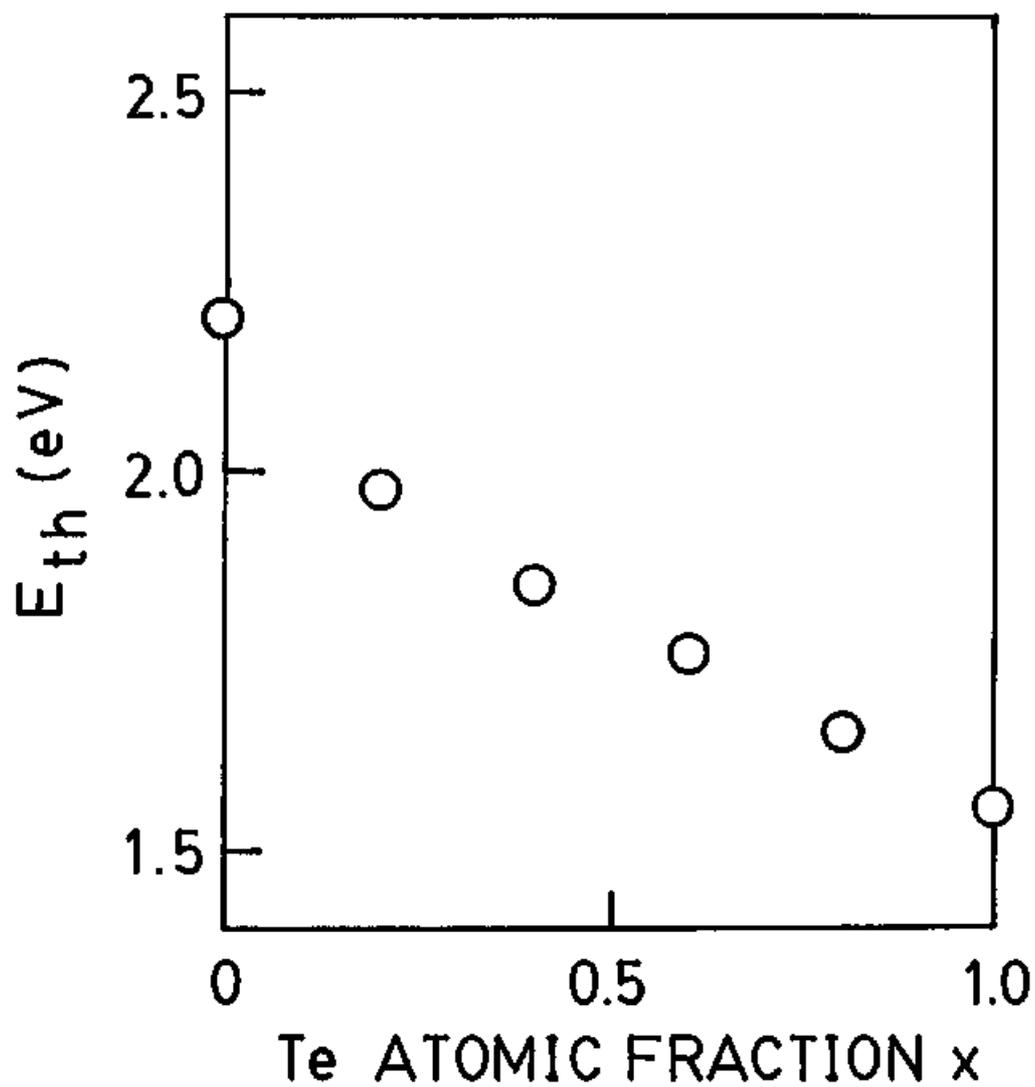


図3. 3. 3. 9 M-Se_{1-x}Te_xにおいて新しい吸収を誘起できる光エネルギーのしきい値 E_{th} をテルル濃度 x の関数としてあらわしたもの。

3. 3. 3 孤立セレン-イオウ混合鎖の光誘起吸収

3. 3. 3. a 孤立イオウ鎖の光誘起吸収

モルデナイト細孔中の孤立イオウ鎖 (M-S) も低温で M-Se と同じような光誘起変化を起こす。図 3. 3. 3. 1 に M-S の 70 K での PAS 測定結果を示す。点線は光照射前のスペクトルである。これに光学ギャップよりも大きなエネルギーを持つ光を照射すると吸収端が低エネルギー側へ移動すると共に約 2.3 eV にピークを持つギャップ内吸収帯が誘起される。これらの変化は光照射を続けるにしたがい大きくなっていくが、次第にある飽和値へと近づいていく。また、誘起された変化は低温では安定であるが、温度を上げて室温にするとほとんど消失してしまい、再度の低温での光照射によって再現可能である。すなわち可逆的な変化である。これらの性質は M-Se の光誘起吸収の性質と非常によく似ている。図中には照射光を変えて行った実験の結果を合わせて示してある。照射光のエネルギーが減少するにつれ変化量が小さくなっている。

図 3. 3. 3. 2 は光照射前後の PA 信号の差を取ったものである。明らかに 2.9 eV 付近と 2.35 eV 付近に二つの吸収帯があることがわかる。3.54 eV の光による誘起吸収は、4.13 eV の光によるものと比較すると、全体として小さくなっている。また、高エネルギー側での立ち上がりは、3.54 eV の照射では約 3.5 eV であり、4.13 eV の照射の場合に比べて低エネルギー側へ移動している。つまり、照射光エネルギーよりも小さなエネルギーの領域でのみ変化が起きている。

2.3 eV と 2.9 eV に中心を持つ二つの吸収帯の照射光依存性を調べるため、図 3. 3. 3. 3 に、2.35 eV と 2.9 eV での PA 信号の光照射前後の差を、照射光の関数として示す。両者とも約 3.1 eV から立ち上がり照射光のエネルギーが大きくなるに従って次第に変化量が大きくなっていく。つまり照

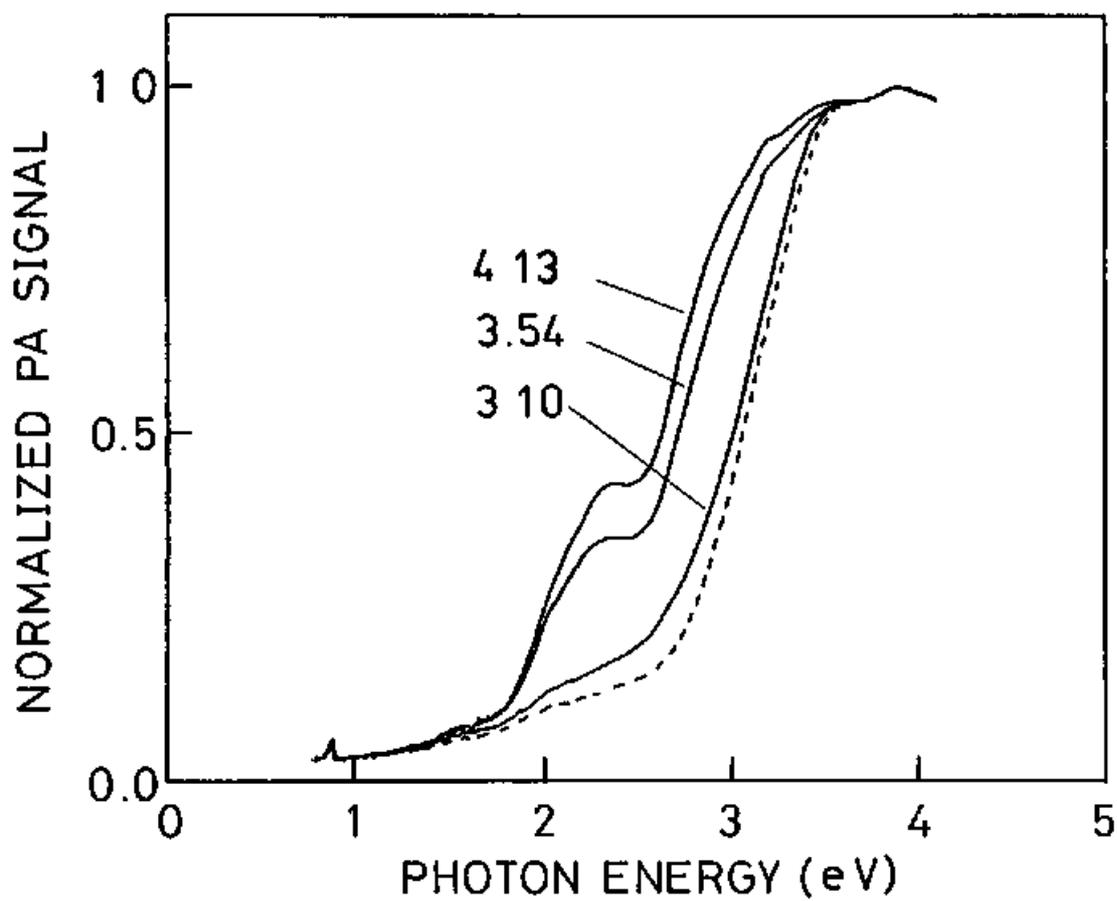


図3. 3. 3. 1 70 KでのM-Sの光誘起吸収。点線は光照射前のPAスペクトル、実線は60分間光照射を行った後のPAスペクトル。照射光エネルギーはeV単位で図中に示す。

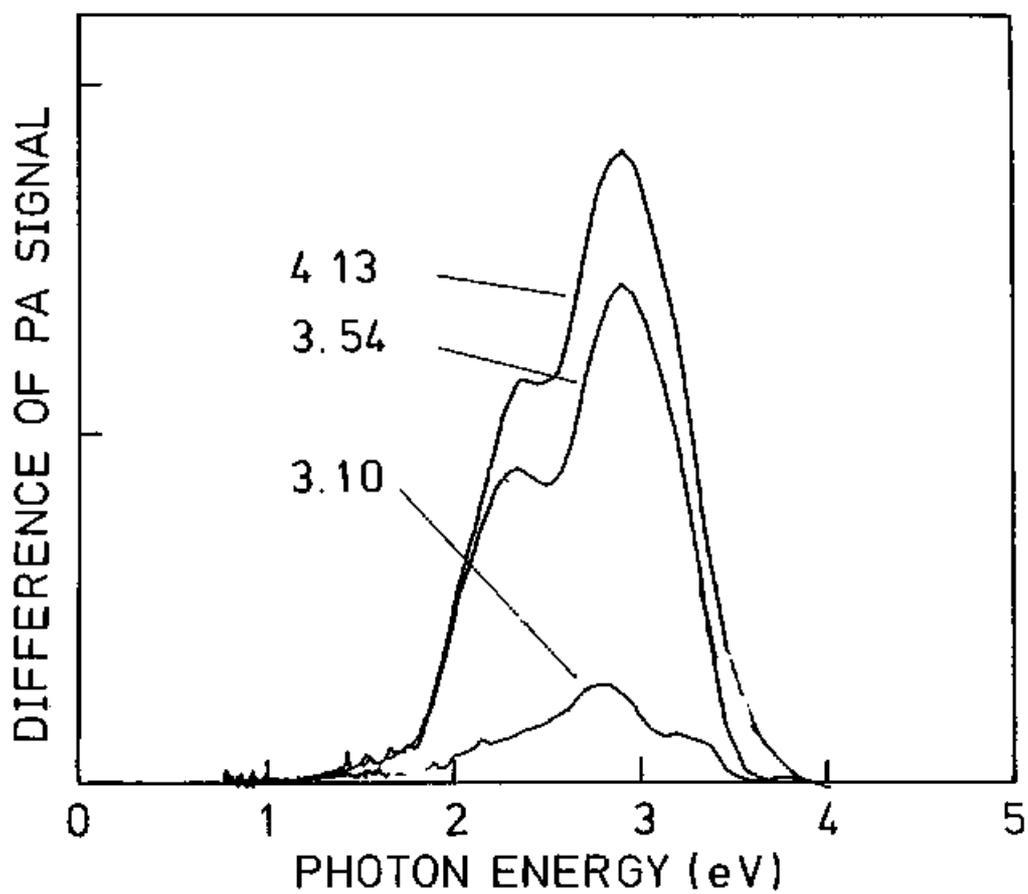


図3. 3. 3. 2 M-Sの光照射前後のPA信号の差。温度は70K、照射時間は60分。照射光エネルギーはeV単位で図中に示す。

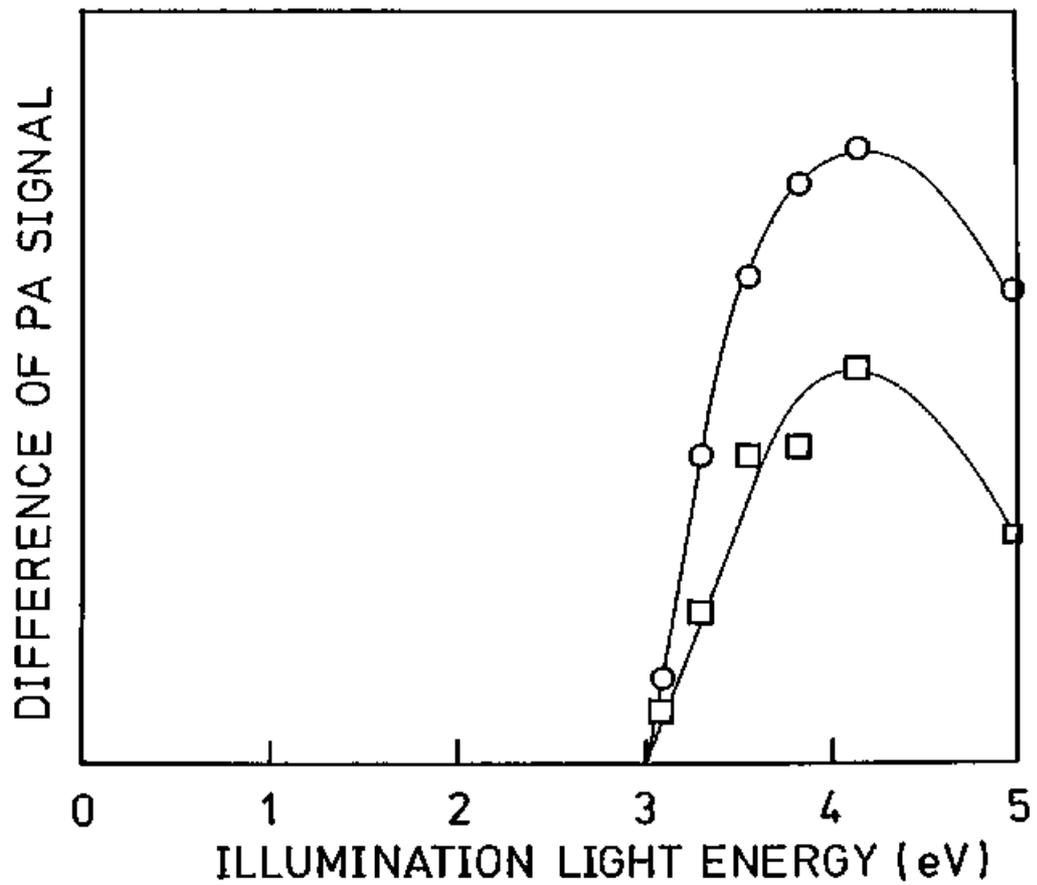


図 3. 3. 3. 3 M-Sにおける光照射前後の2. 9および2. 35 eVでのPA信号の差を照射光エネルギーに対してプロットしたもの。

射光依存性は両者ともほとんど同じであり、試料の光吸収量にほぼ対応した変化を示す。これは光吸収が起きれば、変化が起きることを示している。5 eVの照射でPA信号の変化が小さくなっているのは、照射光の強度が他のものに比べて一桁近く弱くなっているため飽和に達していないからであると考えられる。

このように二つの吸収帯が現れるのは、M-Seの場合と非常によく似ている。ただし、吸収帯のピークの位置は、M-Seと比べると吸収端から離れた位置にある。またその幅は、M-Seと比較して大きい。たとえばPA信号が飽和値の半分になる点は、M-Sでは0.4 eV以上低エネルギー側へ移動しているのに対して、M-Seでは約0.3 eVである。つまり吸収帯の位置および幅はギャップの大きさに密接に関係していると考えられる。

図3.3.3.4に光照射を行なった後、室温で十分アニールしてから測定したPASスペクトルを示す。比較のため、光照射を行う前に測定したスペクトルを点線で示す。アニールした後も2 eV付近にピークを持つ吸収が残存している。この吸収の位置は、ゼオライト中のイオウについて報告されている S_3 と同じ位置である⁷¹⁾。後で述べるように S_3 に同定されているESR信号が光照射によって増加することから、これは光照射によって生成された S_3 による吸収と考えられる。

3.3.3. b 孤立セレン-イオウ鎖の光誘起現象

3.3.3. aで示したようにM-SはM-Seとよく似た光誘起吸収を示す。これらの変化が、セレン添加にともないどのように変化するかを調べるため、モルデナイト中にセレン-イオウ混合鎖を作成しその光誘起現象を調べた。図3.3.3.5に $M-Se_{1-x}S_x$ ($x = 0.2, 0.5, 0.7, 0.9$)の低温でのPAスペクトルを示す。点線は光照射前のスペクトルである。実線は光照射後のスペクトルであり、いくつかの照射光についての結果を同時にかいてある。

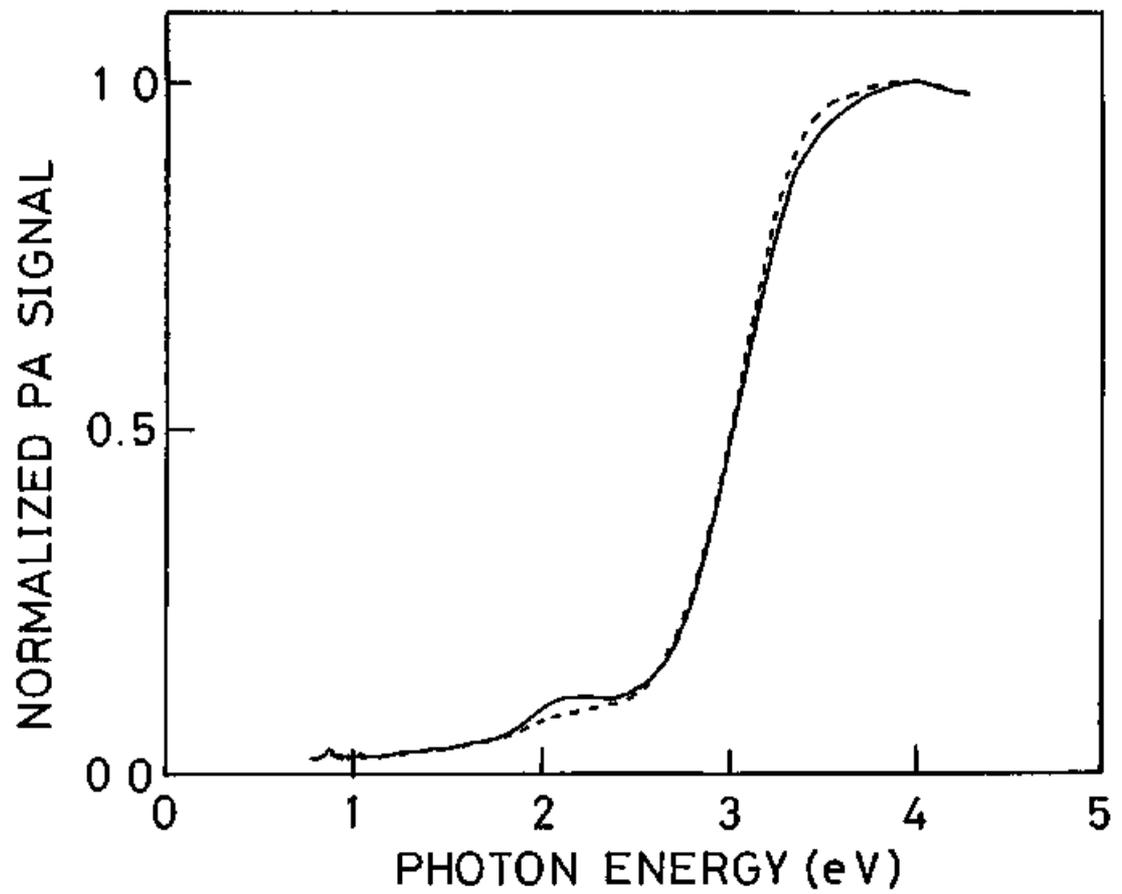


図3. 3. 3. 4 M-Sの室温でのPAS測定結果。点線は照射前、実線は低温での照射、室温でのアニールを充分行ったのち測定したもの。

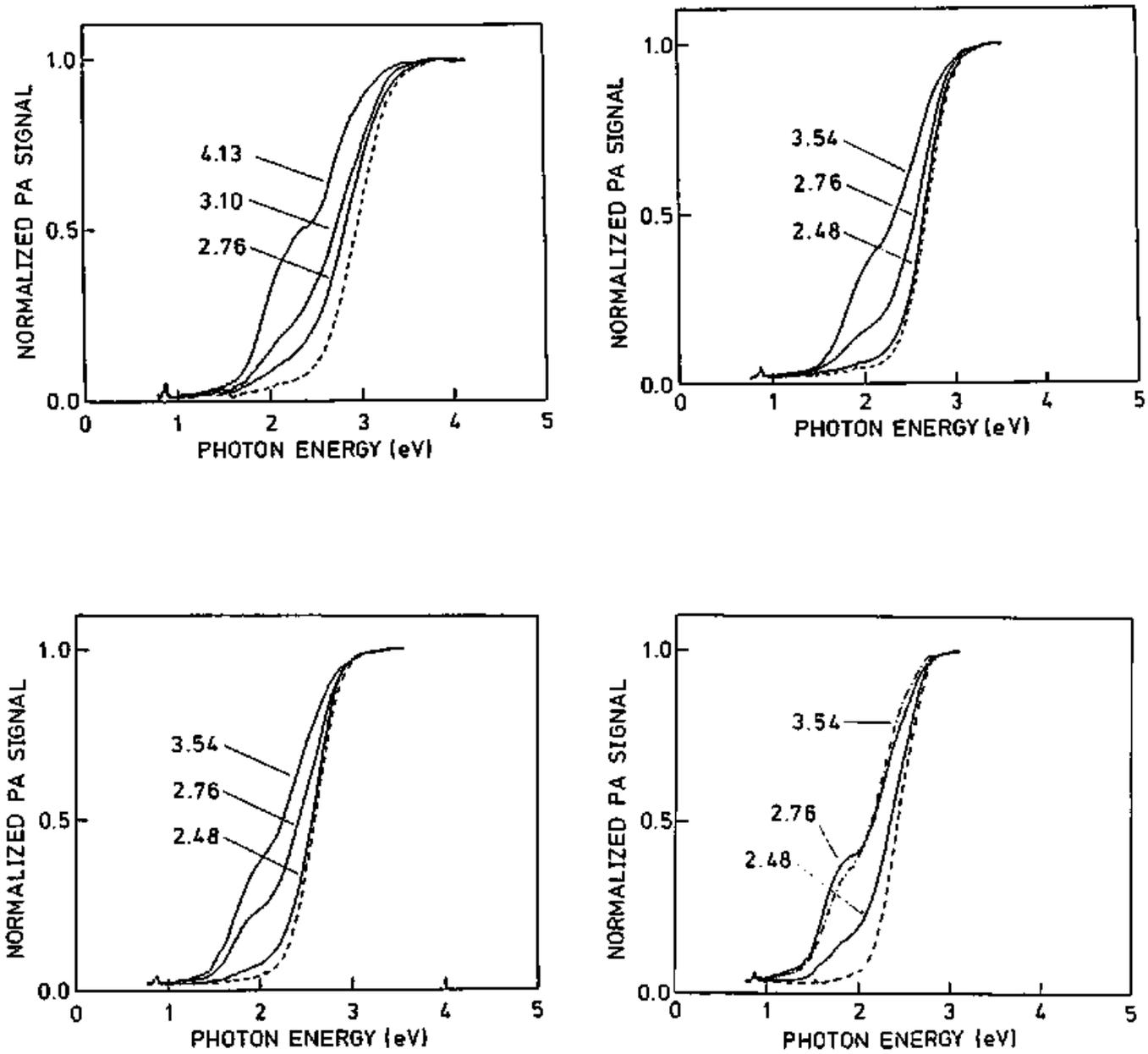


図 3. 3. 3. 5 $M-Se_{1-x}S_x$ の光誘起吸収。(a) $x=0.9$ 、(b) $x=0.7$ 、
 (c) $x=0.5$ 、(d) $x=0.2$ 。

どの組成についても、ギャップ内に明らかに二つの異なった吸収帯が成長している。しかしその吸収帯の位置は、M-Sとは異なる。Seを10%添加しただけで、誘起される吸収の様子はM-Sの場合とかなり変化し、Seを30%、50%と増やしていくにしたがってギャップ内の吸収の肩の位置は2 eVよりも低エネルギーになり、M-Seの光誘起吸収とよく似た形へ変化していく。

その変化を見るために、それぞれの組成について光照射前後のPA信号の差を取ったものが図3. 3. 3. 6である。10%セレンを添加した試料について見てみよう。吸収端が大きく低エネルギー側へ移動していることを反映して、高エネルギー側のピークの位置はM-Sに比べ約0. 2 eV、低エネルギー側へずれ、約2. 7 eVになっている。一方、低エネルギー側のピークの位置は、2. 35 eVであり、M-Sと同じである。興味深いことに、2. 76 eVの光によって、2. 7 eVに中心を持つピークは誘起されるのに対し、2. 3 eVに中心を持つピークはほとんど誘起されていない。2. 3 eVに中心を持った吸収帯は、M-Sのそれと同様な励起光依存性を持つことから、M-Sのそれと同じものであると考えられる。それに対して、2. 7 eVに中心を持つピークは、セレン-イオウ混合鎖に特有なものであると考えられる。室温でのPAS測定の部分で述べたように、セレンを加えることにより、セレンのLPバンドがイオウのLPバンドに重なって、ギャップが小さくなると考えられる。よって、この吸収帯は、セレンを添加したことによって広がったバンドからの光学遷移によって励起されると考えられる。またこの吸収の位置も、ギャップが狭くなったことを反映して低エネルギー側へ移動している。

30%セレンを添加した試料では、高エネルギー側の吸収帯と共に、より低吸収側、約2 eV付近に肩が現れている。これは、M-Sの場合に比べて低いエネルギーの光によっても励起されることから新しい種類の吸収であると考えられる。さらにセレンの量を増やすと光誘起吸収の形はM-Seのものほとんど同じ形に

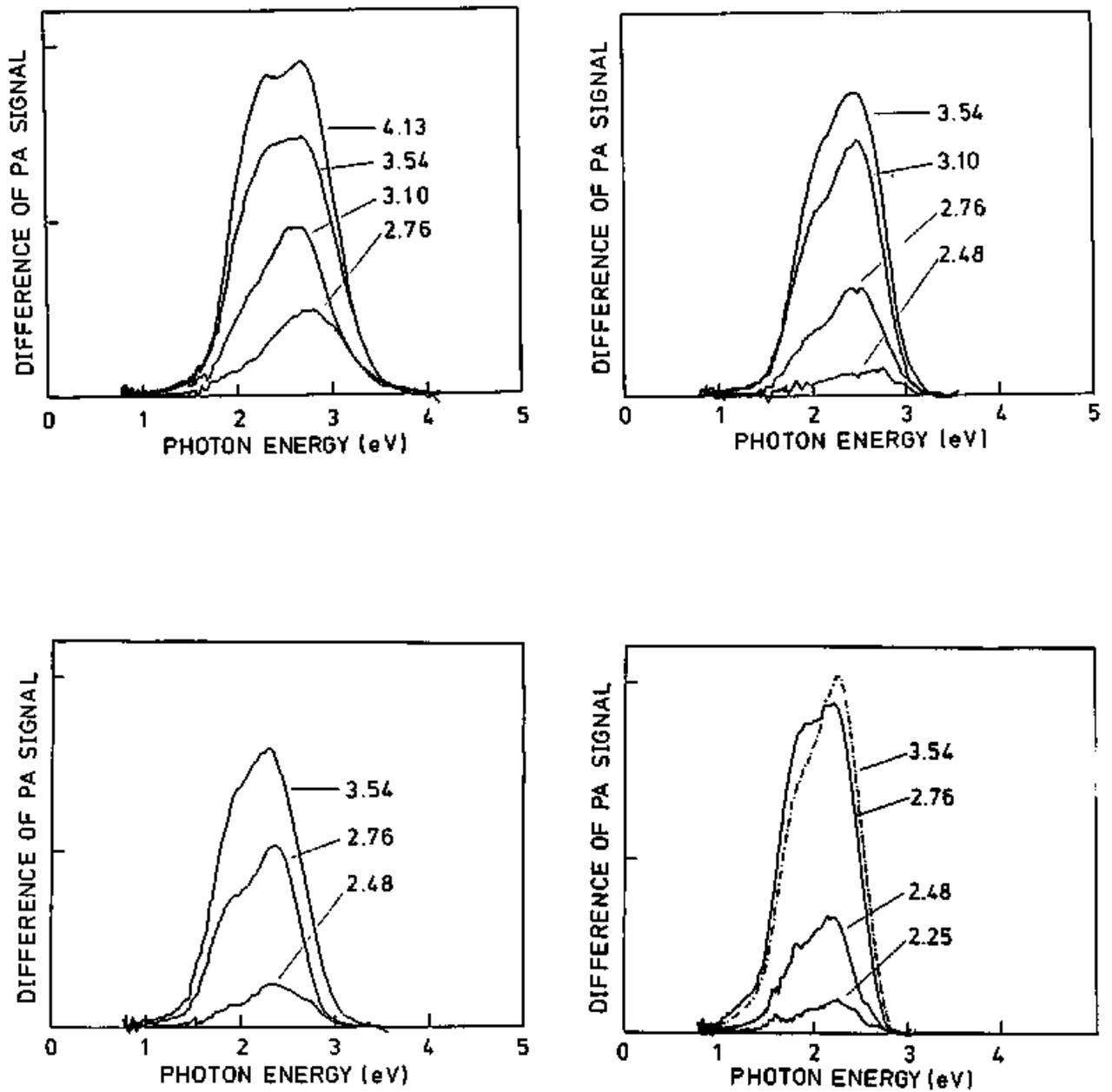


図 3. 3. 3. 6 $M-Se_{1-x}S_x$ の光照射前後の PA 信号の差。温度は 70 K、照射時間は 60 分。照射光エネルギーは図中に示す。(a) $x = 0.9$ 、(b) $x = 0.7$ 、(c) $x = 0.5$ 、(d) $x = 0.8$ 。

になる。すなわち、2.3 eV 付近および1.9 eV 付近にピークを持つ二つの吸収帯があらわれる。これらの変化を明らかにするため、図 3.3.3.7 に3.54 eV の光を照射したときの PA 信号の変化量を異なった組成についてまとめたものを示す。組成が変化するにつれて、ピーク的位置が変化していく様子がわかる。

以上の光誘起吸収帯の照射光依存性を調べるため、それぞれの組成について、PA 信号の差のピークの大きさを照射光エネルギーに対して示したのが図 3.3.3.8 である。PA 信号の差は、低エネルギー側で急激に立ち上がり、ある程度以上のエネルギーでは、変化が小さくなる。光照射を起こすことができる光エネルギーの最小値を、図 3.3.3.8 のグラフと x 軸との交点から読み取り、図 3.3.3.9 にイオウ濃度 x に対してプロットした。光照射のしきい値は、10%セレンを添加することにより、大きく低エネルギー側へ移動し、それ以上の添加によって少しずつ低エネルギー側へずれていくことがわかる。この変化は、光吸収端の移動が、セレン濃度の低い領域で大きいことと対応している。つまり、セレン-テルル系と同じようにセレンに起源を持つ L P バンドから伝導帯への光励起によっても新しい吸収が誘起されることがわかる。

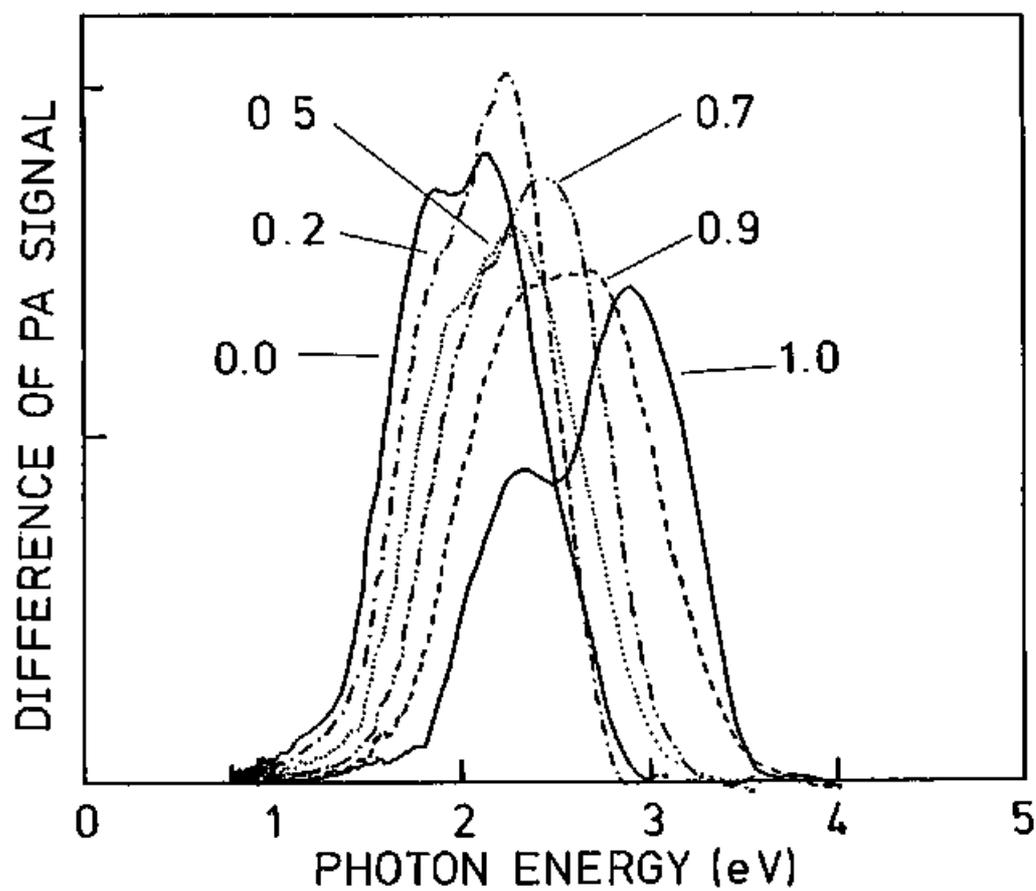


図3. 3. 3. 7 M-Se_{1-x}S_xにおける光照射前後のPA信号の差の組成依存性。光照射は70Kで3.54 eVの光により、60分間行った。

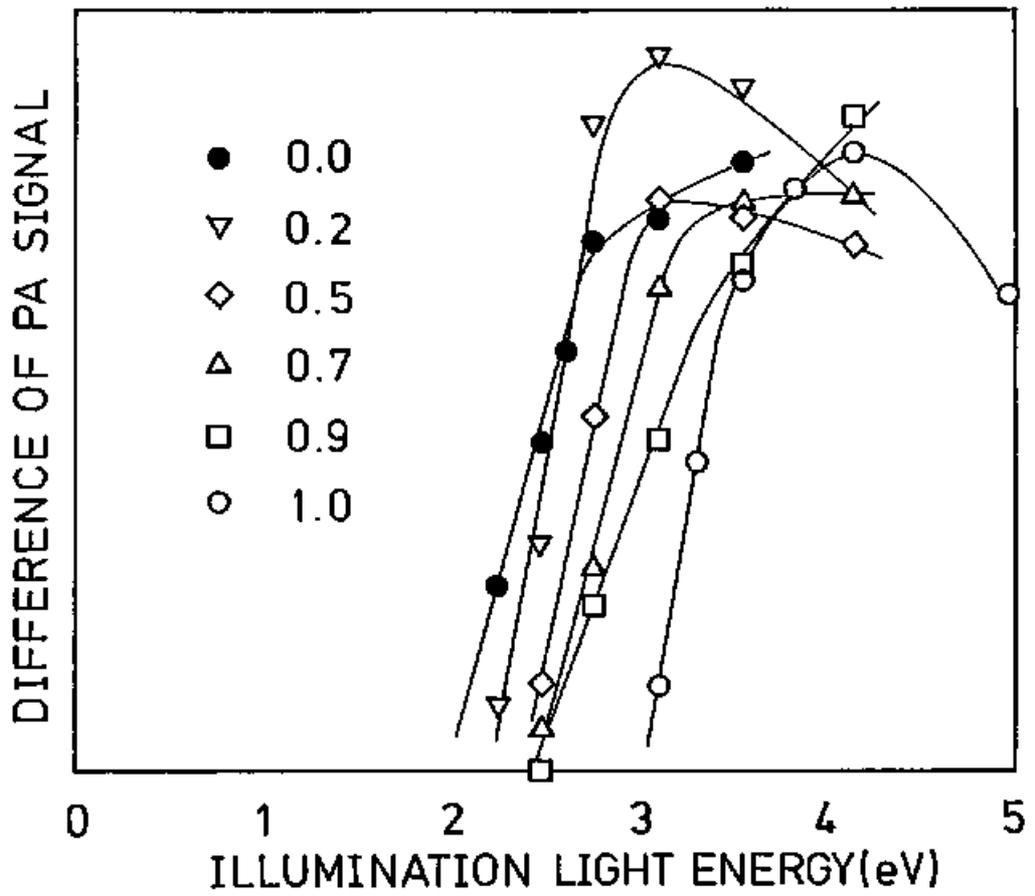


図3. 3. 3. 8 $M-Se_{1-x}S_x$ における光照射前後のPA信号の差を照射エネルギーに対してプロットしたもの。イオウ濃度 x は図中に示す。

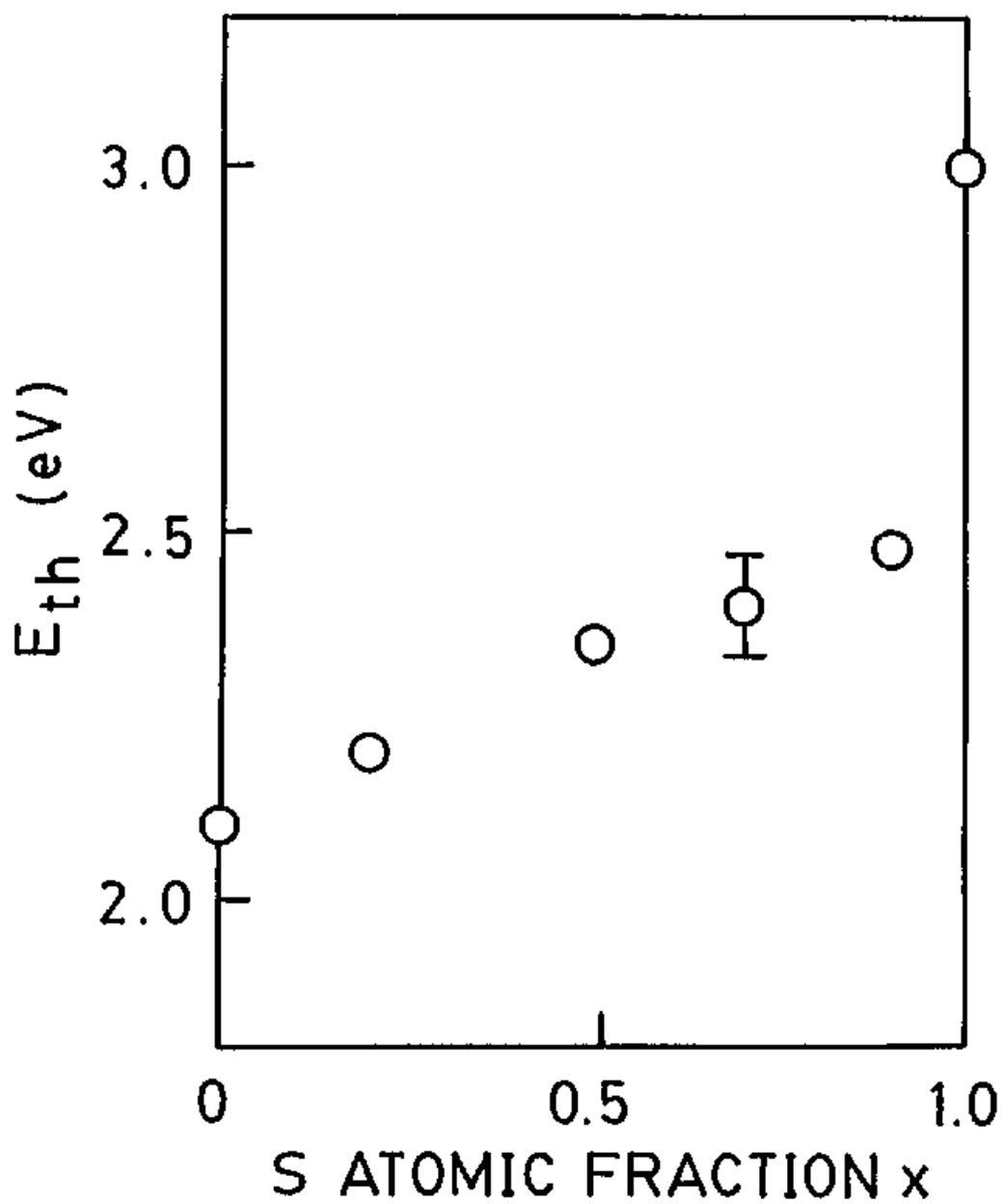


図3. 3. 2. 7 $M-Se_{1-x}Te_x$ において新しい吸収を誘起できる光エネルギーのしきい値 E_{th} をテルル濃度 x の関数としてあらわしたもの。

3. 3. 4 孤立セレン鎖の光誘起 E S R

前節までに述べた、孤立カルコゲン鎖における低温での光誘起吸収は、低温でのみ安定な欠陥状態の生成によるものと考えられる。常磁性欠陥が生成されているかどうかを確かめるため光照射を行った試料について E S R の測定を行った。図 3. 3. 4. 1 に 77 K での E S R 測定結果を示す。キャビティやデュワーによるバックグラウンドは差し引いてある。(a) は光照射前の E S R 信号である。照射前には $g = 2.00$ 付近に弱く、幅の小さな信号が観測されるだけに過ぎない。脱水しただけのモルデナイトを測定した場合にも、この信号と同じ位置に同様な信号が観測される。ただしセレンを導入することによって信号の大きさは増加するため、この信号がモルデナイト固有のものだけではないことも考えられる。しかし、この信号と標準試料の信号との比較によって求めたスピン密度は、 5×10^{11} から 1×10^{13} 程度であり、全てのスピンのセレン原子上にあったと仮定しても、 2×10^5 から 3×10^6 原子に一個程度という非常に低い密度である。モルデナイト結晶の大きさは $0.1 \mu\text{m}$ から $1 \mu\text{m}$ 程度であり、そこに並ぶセレン原子鎖は最大でも 600 個から 6000 個程度までである。よって孤立セレン鎖の鎖端は何らかの荷電欠陥になっているか、モルデナイト内壁の原子と結合しているかしており、不対電子がない状態になっていると考えられる。

試料に光を照射すると、照射前の信号とは全く異なった信号が現れる。図 3. 3. 4. 1 (b) に 77 K で、 3.54 eV の光を 280 分間当てた後の信号を示す。(c) は (b) から (a) を差し引いたものであり、光誘起信号を表している。光誘起信号は幅が広く、左右非対称な形をしている。これは、 g 値が完全に異方的であるような常磁性中心のいわゆる粉末パターンであると考えられる。この信号の線形の解析は 3. 3. 6. で行う。この信号からスピン密度を求めることは、光がどれだけ試料に侵入しているかわからないため、試料の有効体積を見積ることが実験的に困難であることから難しい。ただし、3. 2. 1

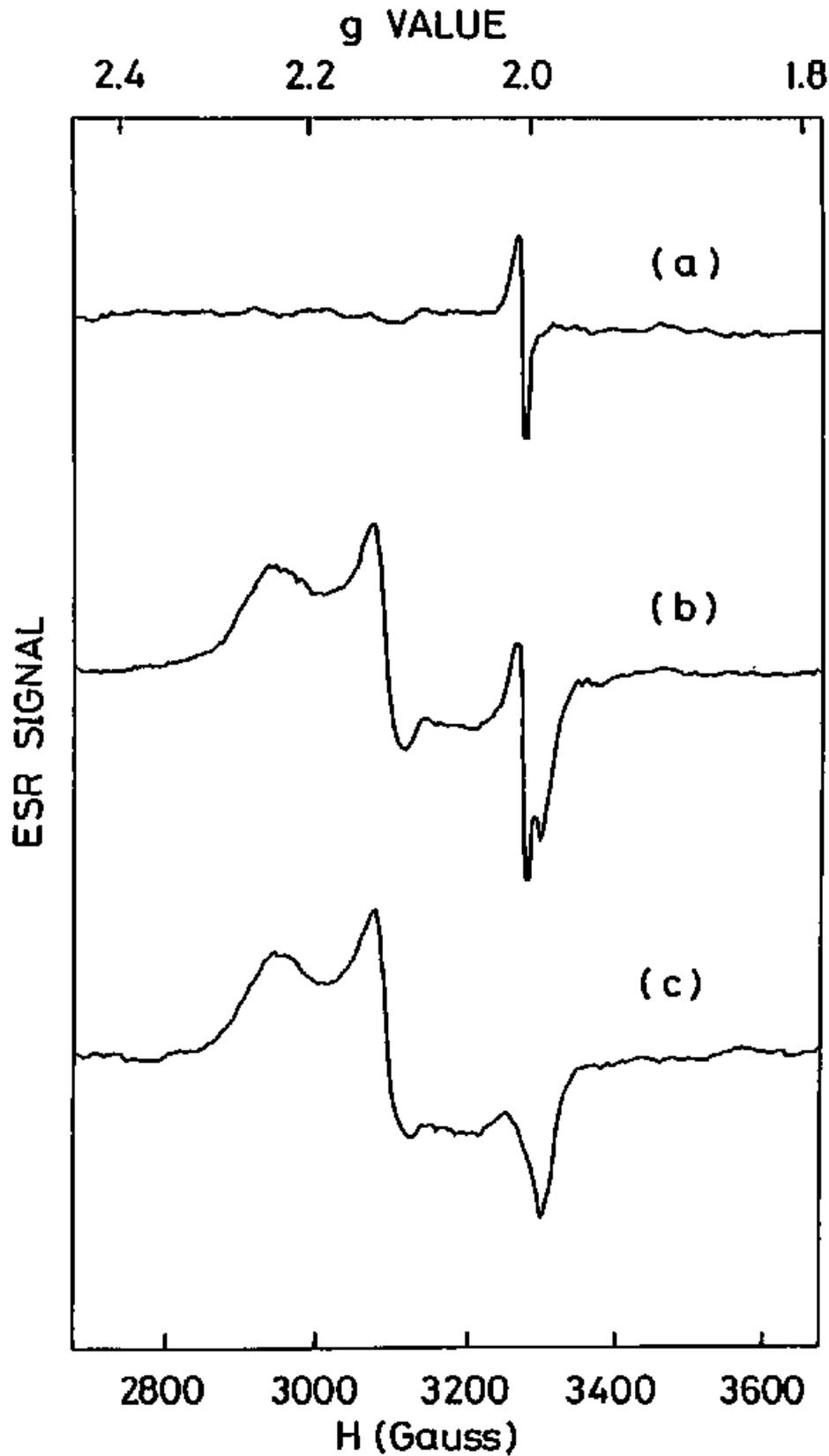


図3. 3. 4. 1 (a) 光照射前のM-SeのESRスペクトル。測定は77Kで行った。(b) 3. 54 eVの光を77Kにおいて280分間照射した後に観測されたESRスペクトル。(c) 光照射後の信号から光照射前の信号を引いたもの。光誘起信号を表す。

で述べたM-Seの光吸収係数は3.5 eV付近で、 10^3 から 10^4 cm^{-1} 程度であることがわかっている。もし光が試料表面から、粉末と粉末の間の空洞も含めて約 $10 \mu\text{m}$ まで入っているとすると、約100個から1000個の原子に1個のスピンの生成されていることになる。これは光照射前に比べて約1000倍の密度である。

このESR信号も、他の光誘起変化と同様に、低温では安定であるが、室温でアニールすることにより消失し、再度の低温での光照射によって再現する可逆的なものである。

光誘起ESRの照射光依存性を調べるために、照射光のエネルギーを変えて同様な実験を行った。図3.3.4.2は77Kで40分間光照射を行ったとき誘起されるESR信号の強度を照射光エネルギーに対してプロットしたものである。信号が小さい場合、ベースラインの変動による積分強度の変化が非常に大きな誤差の原因となるため、ESR信号の強度の目安としてここでは $g = 2.1$ 付近のピークからピークまでの高さを用いた。光誘起ESR信号は2.1 eV付近から立ち上がり、3 eVより少し下あたりから変化が小さくなる。この照射光依存性は、3.3.1で示した1.85 eVおよび2.15 eV付近の光誘起吸収帯の照射光依存性と非常によく似ている。この結果はこの二つの吸収帯が常磁性欠陥と関連があることを示唆している。より高いエネルギーの光によって誘起される、PA信号が飽和する領域の変化は、ESR信号の強度および形がこの領域で変化しないことから、常磁性欠陥とは関係ないと思われる。

1.85 eVおよび2.15 eVに中心を持つ光誘起吸収の照射光依存性はほとんど同じであるため、このESR信号がどちらの吸収帯に関係があるのかは明かでない。この二つの吸収帯を分離する方法として、3.3.1に示したフォトブリーチングの方法がある。高エネルギー光を照射して吸収帯を誘起した後、1.85 eV付近の光を照射すると1.85 eVの吸収帯が減少し、2.15 eV付

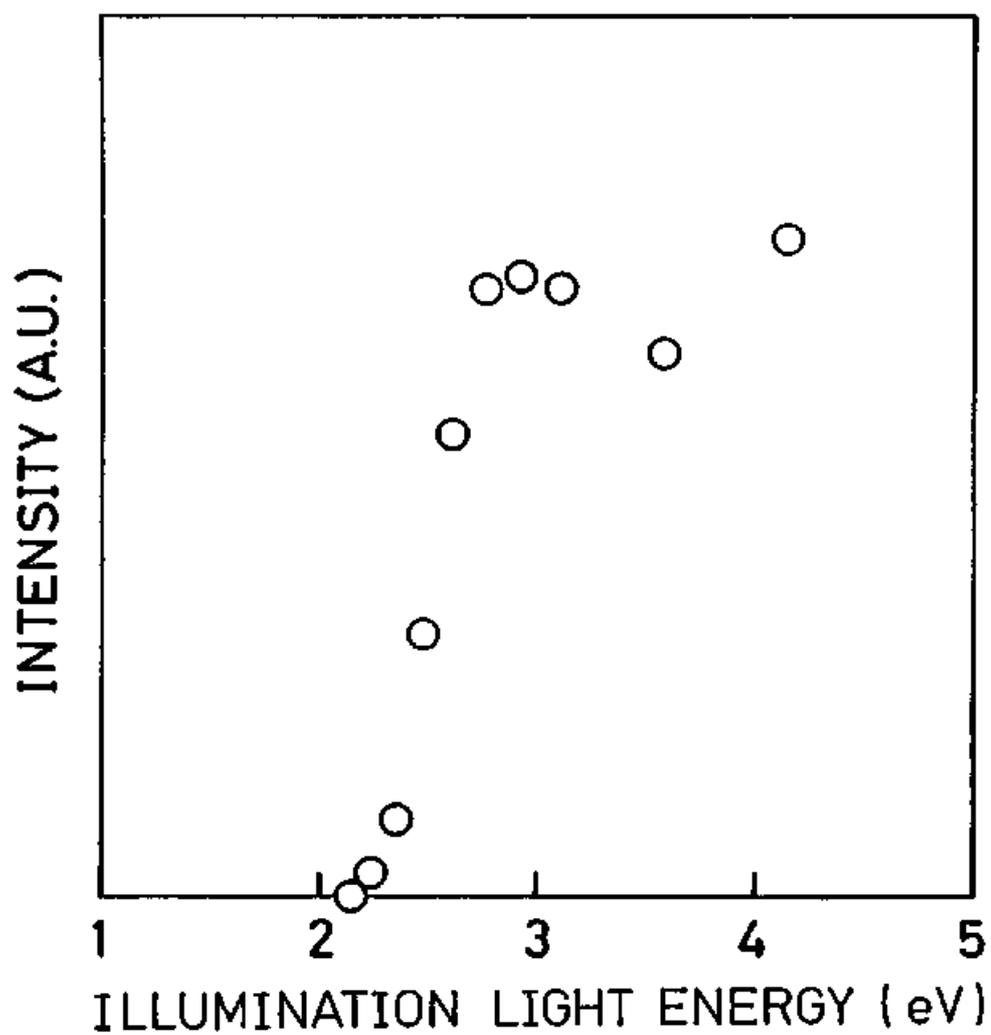


図 3. 3. 4. 2 40分間の光照射によって誘起されたE S R信号を照射光エネルギーの関数として表す。

近の光を照射すると、 2.15 eV の吸収帯が大きく減少するとともに 1.85 eV の吸収帯も減少する。これと同様の実験を光誘起ESR信号についても行った。図3.3.4.3の点線は 3.54 eV の光を3時間照射した後のESR信号、実線はその後それぞれ 2.14 および 1.91 eV の光を3時間照射した場合に観測されるESR信号を示す。 2.14 eV の光を照射した場合、肉眼では高エネルギー側の光誘起吸収による色の変化が急速に回復することが確認されたが、ESR信号はいくらか小さくなっただけで、残存した。 1.91 eV の場合には、高エネルギー側の光誘起吸収帯はブリーチされにくいにもかかわらず、 2.14 eV の照射の場合と同程度にESR信号が減少した。これらの結果は、光誘起ESR信号が 1.85 eV に中心を持つ吸収帯と関係があることを示唆しているとも考えられるが、(a)、(b)二つの実験で顕著な差が現れなかったことから、どちらの吸収帯もESR信号に関係がある可能性も大きい。

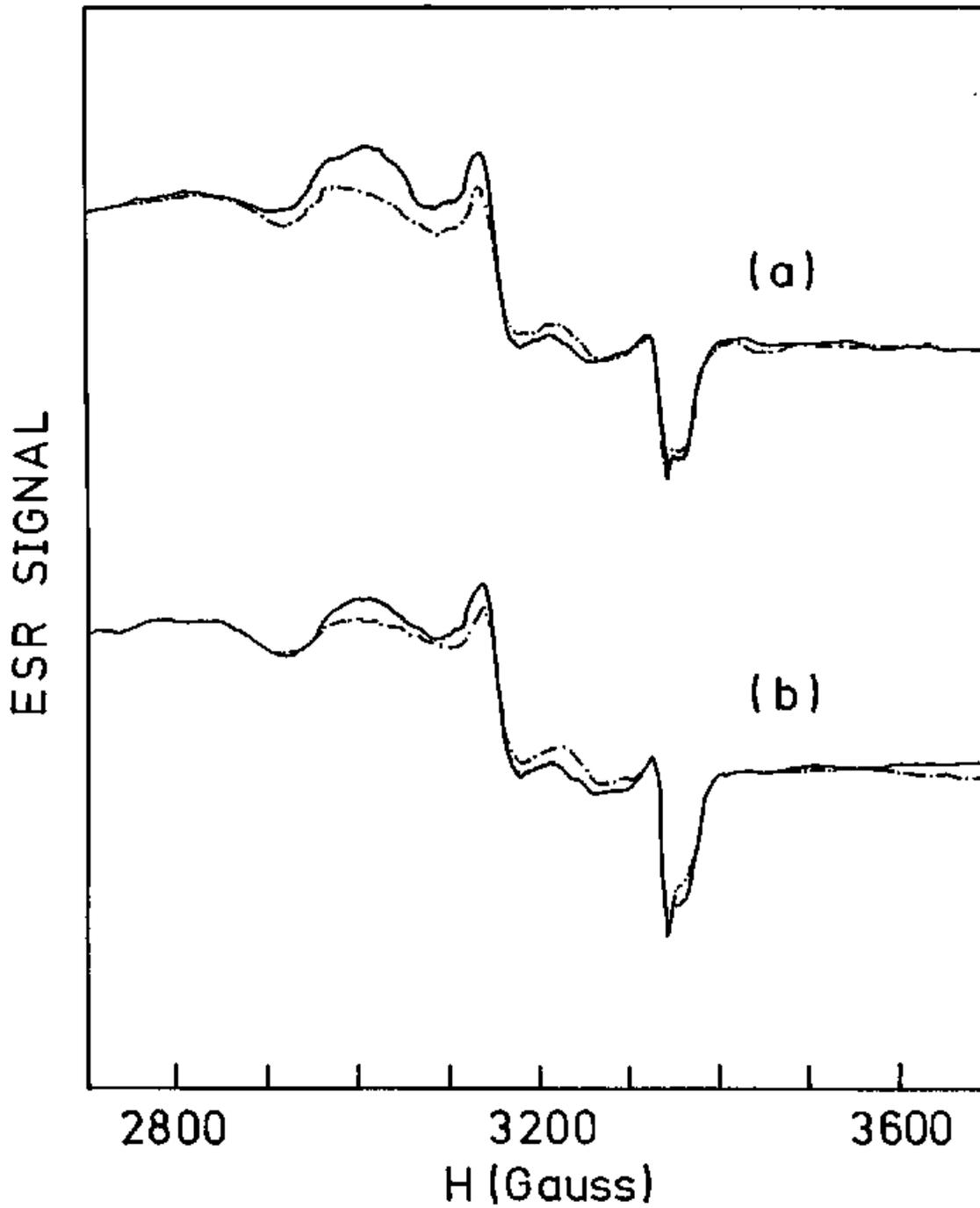


図3. 3. 4. 3 光誘起ESRにおけるフォトブリーチングの効果。実線は70Kで3.54 eVの光を3時間照射した後のESR信号を表す。鎖線は続けて(a) 1.9 eVおよび(b) 2.1 eVの光を3時間照射した後のESR信号を表す。

3. 3. 5 孤立セレン-イオウ混合鎖の光誘起 ESR

3. 3. 5. a. 孤立イオウ鎖の光誘起 ESR

モルデナイト細孔中のイオウの光誘起吸収も準安定欠陥生成に関係があると考えられる。そこでその欠陥の電子状態を調べるために ESR 測定を行なった。図 3. 3. 5. 1 に液体窒素温度での ESR 測定結果を示す。M-S においては、M-Se と異なり、光照射前に、明らかにモルデナイトからの信号とは違った ESR 信号が観測された。この信号は、異方的な g 値を持った常磁性種がランダムな方向に向いているときに観測される、いわゆるパウダーパターンと考えられる。その g 値を微分曲線の極大値、ベースラインとの交点および極小値から推定すると、 $g_1 = 2.002$ 、 $g_2 = 2.033$ 、 $g_3 = 2.051$ である。この信号は、イオウを内蔵させたゼオライトで Bogomolov らによって観測されたものと同じ g 値を持っており、形も非常によく似ている⁷¹⁾。彼らは、この信号の g 値がウルトラマリン（イオウを含んだソーダライト）やイオウをドーブしたアルカリハライトで観測される S_3 による信号^{72)・73)}と同じであることから、 S_3 イオンによるものであるとしている。さらに、このイオンは 2 eV 付近に吸収帯を持っていることが知られている⁷⁰⁾。3. 2. 3 で述べたように M-S においてもこの領域に吸収があることは、モルデナイト中でも S_3 が存在していることを示唆している。

イオウを内蔵したモルデナイトに低温で光照射を行なうと、さきに述べた ESR 信号とは異なった新しい信号が出現する。図 3. 3. 5. 2 (a) に液体窒素温度での測定結果を示す。点線は光照射前の信号、実線は 3.54 eV の光を 1 時間照射した後の信号である。光照射によって ESR 信号は大きくなるとともに形がおおきく変化する。光照射の後室温で十分アニールを行い、再び低温で測定を行なうと、大部分の光誘起信号は消失するが、光照射前に観測された信号が大

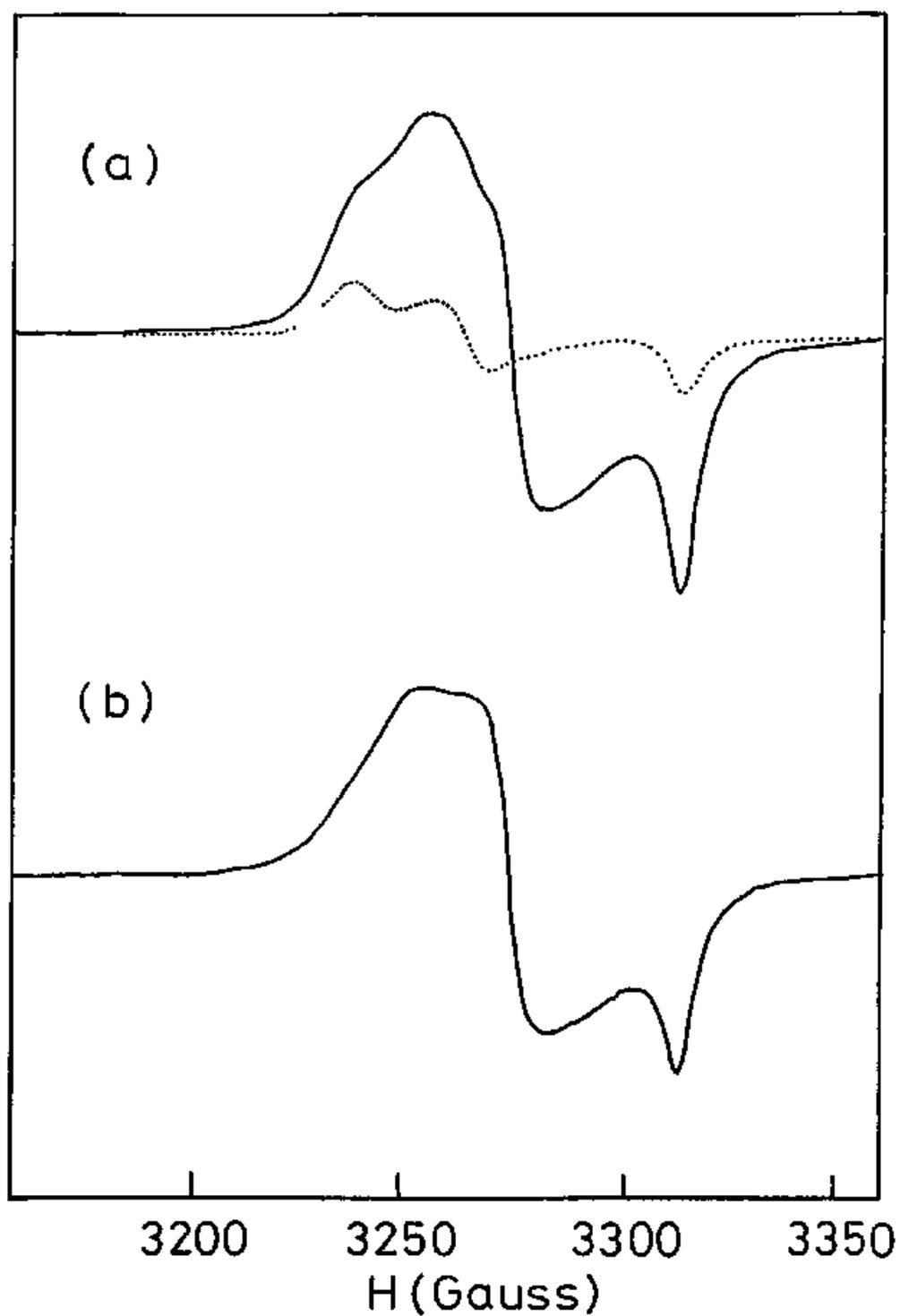


図3. 3. 5. 1 (a) 点線は光照射前のM-SのESR信号。測定は77Kで行った。
 実線は77Kにおいて、3.54 eVの光を1時間照射した後に観測されたESR信号。
 (b) 光照射後の信号から光照射前の信号を差し引いたもの。光誘起信号をあらわす。

きくなっていることがわかった。つまり低温での光照射によって S_3 は増加し、室温でのアニールによっても完全には回復しないことを示している。この結果は、 S_3 によると考えられる吸収帯も、3. 3. 3で述べたように、室温でのアニールでは完全には回復しないことと対応している。つまり、光誘起信号は一つの成分ではなく、始めからある成分と全く新しい成分（後者は室温でのアニールによって完全に回復する）の二つからなっていると考えられる。図 3. 3. 5 (b) に光照射前後の ESR 信号の差を示す。もともとある信号に比べて幅の広い、左右非対称な形をしている。とくに $g = 2.0$ (3315 G 付近) には鋭いピークがみられるのに対して、他の部分にはそれに対応するような構造がみられない。これはこの信号が二つ以上の成分からなっているため、鋭い構造が重なり広がっているのだと考えられる。

イオウによる信号はセレンによる信号よりも全体の幅が狭い。つまり、 g 値の異方性がイオウの方が小さいと考えられる。これは 3. 3. 6 で示すように、セレンのスピン軌道相互作用がイオウに比べて大きいためである。

3. 3. 5. b 孤立セレン-イオウ混合鎖の光誘起 ESR

モルデナイト細孔中のセレン-イオウ鎖においても、低温での光照射によって新しい ESR 信号が現われた。図 3. 3. 5. 2 に $M - Se_{1-x}S_x$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$) の液体窒素温度での ESR 測定結果を示す。点線は光照射前の ESR である。それぞれの信号の縦軸は図中の数字の割合で小さくなっている。イオウの量が多くなり、信号の幅が小さくなるにしたがい微分曲線の大きさが大きくなっていくのは、信号の強度が幅の自乗に比例しているためであり、必ずしも誘起される常磁性中心の数が増えるためであるとは言えない。 $x = 0.0$ を除くすべての組成で、光照射前から $M - S$ で観測されたものと同じ信号が観測された。その大きさは、イオウの濃度が増えるにつれて、大きく

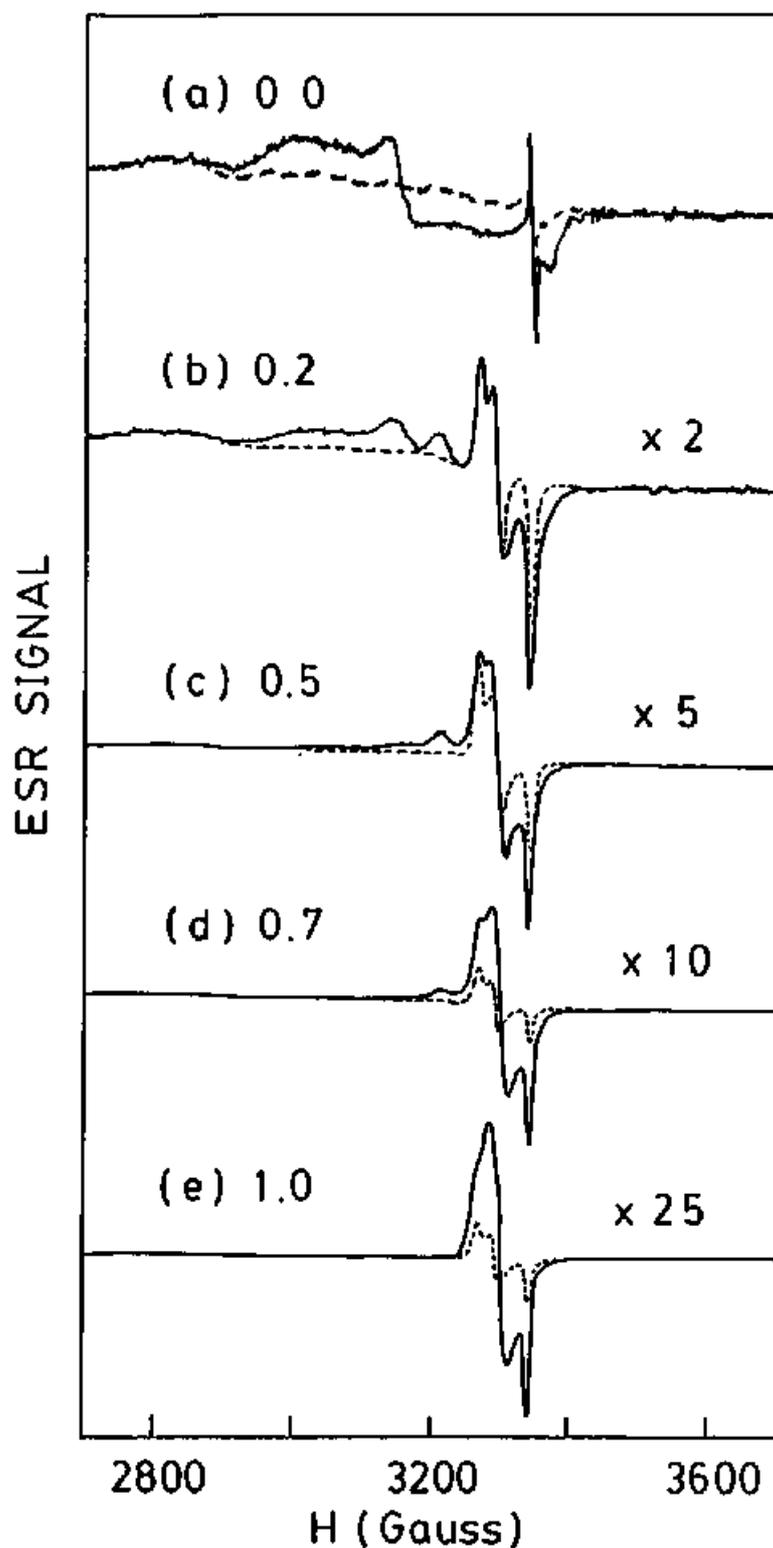


図3. 3. 5. 2 $M-Se_{1-x}S_x$ の光誘起ESR。点線は光照射前のESR信号、実線は3. 54 eVの光を60分間照射した後に観測された信号を示す。測定および光照射は77 Kで行った。それぞれの信号の縦軸は図中の数字の割合で小さくなっている。

なっていく。これはセレンの濃度が増えると、 S_{31} ができにくくなることを示している。これらの試料に、 3.54 eV の光を1時間照射すると、図の実線で示したように新しい信号が誘起される。興味深いことに、セレン-イオウ混合系では、 $M-S$ 、 $M-Se$ の信号とは異なった信号も現われる。たとえば、セレンを30%添加した試料($x=0.7$)では、 3180 G ($g=2.09$)付近に $M-S$ ではみられなかった信号が現われている。この信号は、セレンの濃度が増えるにつれ次第に大きくなっていくが、 $M-Se$ では観測されない。

$M-S$ で観測された信号は、セレンを80%含む試料ではほとんど出現しない。これは、この信号がイオウがいくつかつながった領域にある欠陥によるものだと考えると理解できる。セレンを50%添加した試料では、光照射により低磁場側の広い範囲にわたって新しい信号が観測され始める。これは $M-Se$ で観測される信号と同じものと考えられる。この信号はセレン80%の試料で大きくなっていく。

3. 3. 6. ESR線形の解析

モルデナイト細孔中のイオウセレン混合鎖のESR信号は、幅の広い非対称な形をしている。この結果を解釈するのに、超微細相互作用は無視することができる。なぜならイオウ原子の99.25%およびセレン原子の92.4%が核スピンを持っていないためである。よってこれは、 g 値に異方性を持った常磁性中心のいわゆるパウダーパターンと考えることができる。たとえばM-Sにおいて光照射前に観測される信号は典型的なパウダーパターンである。しかし、光照射後の信号、特にイオウにセレンを添加した試料の信号は、いくつもの信号が重なっているため、それぞれの信号の g 値や線幅を求めることは難しい。そこで、2.3.2で説明したESRの理論をもとにして、観測された線形を再現するように、計算機を用いてシミュレーションを行なった。

今回の解析では、主としてローレンツ型の関数を用いて線幅を見積った。これは、 $M-Se_{1-x}S_x$ の光誘起信号のすそがかなり広い範囲に広がっていて、ガウス型関数を用いるより、ローレンツ型関数の方が適当であると考えられること、および、実際のシミュレーションにおいて、ローレンツ型の関数を用いた方が線形のフィットが行いやすかったことなどによる。

まず、M-Seの光誘起ESR信号について、どのような方針でフィッティングを行なったかを説明する。図3.3.6.1(a)は、 g 値が完全に異方的な常磁性中心のパウダーパターンとして、シミュレーションを行なった例である。2.3.2で説明したようにこの場合の微分線形は低磁場側でプラスの方向にピークを持ち、次に増加した後、急激に減少しベースラインと交わり、次にいくらか増加した後、マイナスの方向にピークを示す。低磁場側の極大値、ベースラインを交わる点、および高磁場側の極小値はそれぞれ g テンソルの成分に対応している。本論文では $g_3 > g_2 > g_1$ であるとしているため、低磁場側から g_3 、 g_2 、 g_1 の順になる。明らかに、シミュレーション結果の低磁場側のピークは実験値に対し

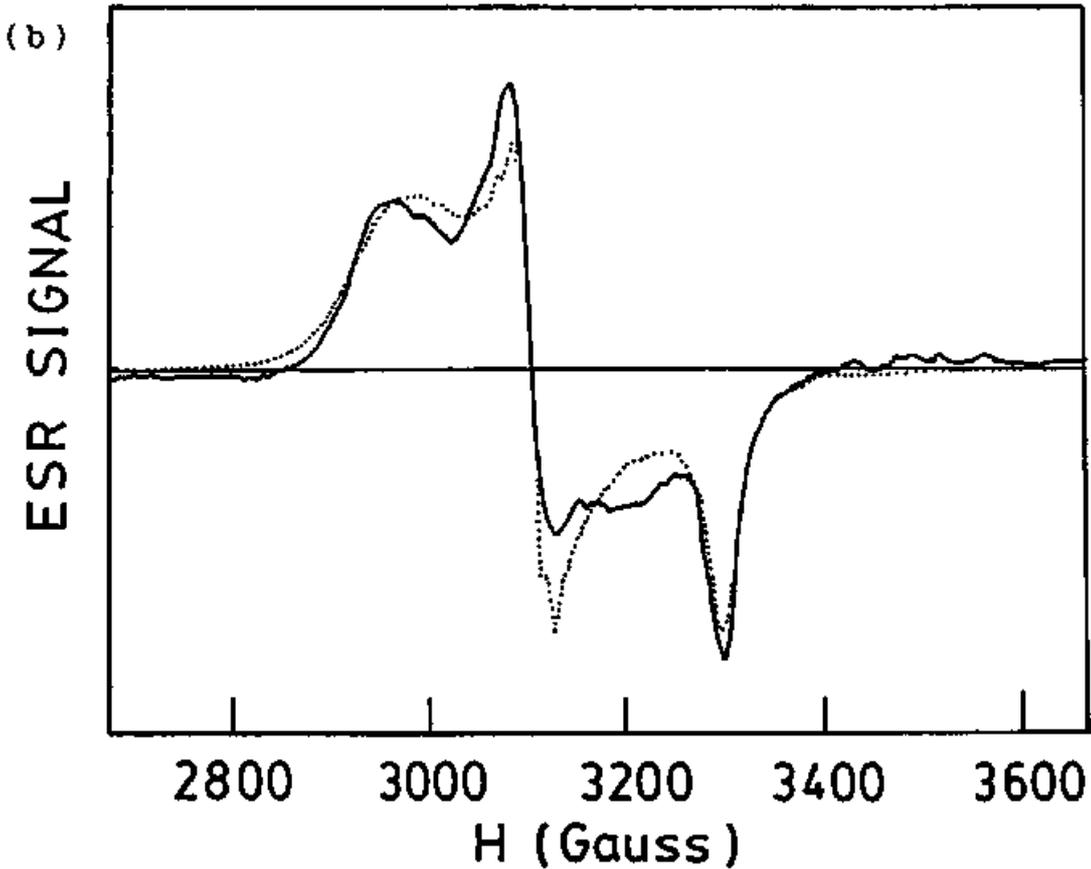
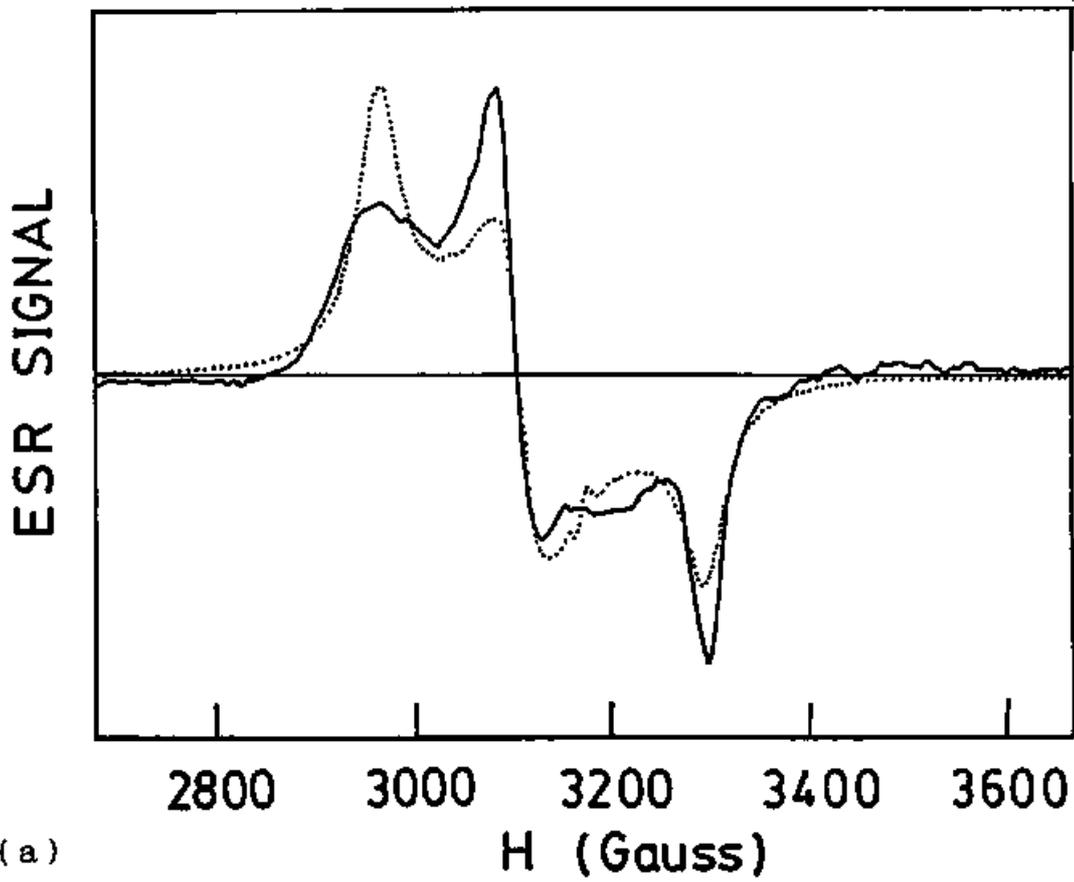


図3. 3. 6. 1 M-Seの光誘起ESR信号。実線は実験結果、点線はg値が完全に異方的である常磁性中心1種類でシミュレーションを行った結果。(a) g値に分布をもたせていない場合。(b)は g_3 にのみ分布をもたせた場合の結果。

て鋭すぎるし、高磁場側のピークは小さくなりすぎている。また、3200 G付近に、1つの成分だけでは考えられないようなふくらみが存在する。

まず第1の難点を解決するために、 g 値に分布を持たせることを試みた。これは、アモルファスなど乱れた系の中に存在する常磁性中心の解析の際に用いられる方法である。一般にアモルファス中の欠陥によるESR信号は、結晶中の欠陥による信号、それも、多結晶で同じようにパウダーパターンをとると考えられる信号に比べても、線幅が広がったり、線形が変わったりする場合があることが知られている^{74, 75)}。これは、常磁性中心の周りの環境が各サイトによって異なるため、同種の常磁性中心であっても、 g 値に分布が生ずるためであると考えられている。この場合、すべての g 値が一様な分布を持つわけではなく、自由電子の g 値から離れたものほど分布の幅が大きいという場合があることが知られている。M-Seの光誘起ESR信号についても特に2900 Gから3000 G ($g=2.2$ から 2.3 程度)の低磁場側のピーク、すなわち g 値が自由電子の値 2.0 よりもかなり大きい部分で線幅が広がっている。ここでは、 g 値がある平均の値 g_{i0} の周りに幅 δg_i でガウス関数

$$\exp \left\{ - (g_i - g_{i0})^2 / \delta g_i^2 \right\} \quad (3.7)$$

にしたがって分布しているとして、この効果を取り入れることを試みた。実際の計算方法は次の通りである。(1) (a)に示したようなシミュレーションから g_2 および g_1 を適当な値に決める。(2)高磁場側のピークをよく再現するように吸収曲線に畳み込むローレンツ関数の幅 σ_1 を決める。(3) g_1 、 g_2 、 σ_1 を固定し、 g_3 だけが適当な範囲の中で異なるような吸収曲線をいくつも作る。(4)それらの吸収曲線を(3.7)式で表されるような重みをつけてたしあわせ、非線形最小二乗法を用いて、 g_{30} 、 δg_3 の最適値を求める。

図 3. 3. 6. 1 (b) は、 g_3 にのみ約 0.02 の幅を持たせた場合のシミュレーションの例である。実験結果との一致はかなりよくなっており、この方法が有効であることがわかる。

この図からわかる通り、 g_3 に分布を持たせても、実験結果とまだいくらかの食い違いが残っている。微分信号がベースラインと交わるあたりでは、実験結果のほうがかなり上になっている。また、3200G 付近に一種類の成分では考えられないようなふくらみがある。これを解決するために、もう一つの成分を付け加えることを考えた。図 3. 3. 6. 2 にその結果を示す。実線は実験結果、点線は二つの成分の合計、一点鎖線と二点鎖線はそれぞれの成分を表す。最もよい結果を与えたのはこのように g 値に異方性のない成分を加えた場合である。この成分を以後 I (Se) と表し、それに対して g 値が異方的である成分を A (Se) と呼ぶことにする。フィッティングの結果を表 3. 3. 6. 1 にまとめた。A (Se) の g 値は $g_1 = 1.99$ 、 $g_2 = 2.12$ 、 $g_3 = 2.23$ であり、I (Se) の g 値は 2.09 である。ここで各 g 値の後のかっこ内の数字は g 値の分布の幅 δg_i であり、吸収係数に畳み込んだ関数の線幅は σ_i で表されている。c はそれぞれの成分の割合である。

表 3. 3. 6. 1 M-Se の光誘起 ESR 信号に対するシミュレーションの結果。A (Se) は g 値が異方的である成分、I (Se) は等方的な成分を表す。c は二つの成分の相対的な割合、 δg_i は g_i の分布の幅、 σ_i は線幅をもたせるのに用いたローレンツ関数の幅である。液体セレンの g 値も合わせて示した^{*)}。C₁^o は孤立セレン鎖の鎖端の中性の不対電子に対する理論計算から得られた g 値である。

試料	$g_1 (\delta g_1)$	$g_2 (\delta g_2)$	$g_3 (\delta g_3)$	σ_i	c (%)
M-Se					
A (Se)	1.99(0.0)	2.12(0.0)	2.23(0.02)	35Gauss	86
I (Se)		$g=2.09$		152Gauss	14
液体セレン		$g=2.03 \pm 0.02$			
C ₁ ^o	2.002	2.104	2.238		

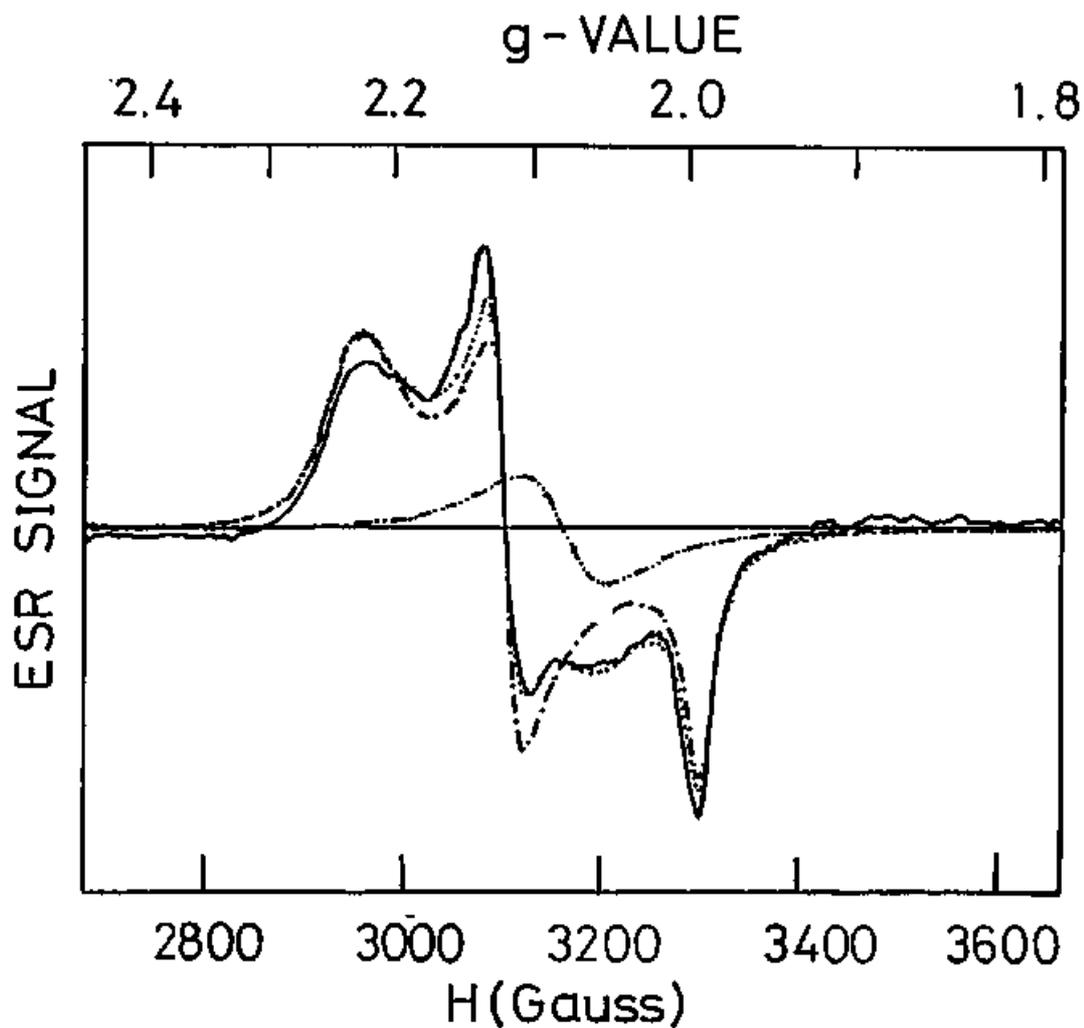


図3. 3. 6. 2 M-Seの光誘起ESR信号。実線は実験結果、点線は、 g 値に異方性がある成分(A(S)、一点鎖線)と異方性のない成分(I(S)、二点鎖線)を用いてシミュレーションを行った結果である。 g_3 にのみ分布を持たせてある。

実際のフィッティングに際して、各パラメーターはかなりの初期値依存性を持っていた。これは各パラメーターの関数としての、実験結果と計算結果の差の自乗和が様々なところで極小値、いわゆるローカルミニマムを持っていることを示している。よって、最初の段階では、初期値としていろいろな組合せを試し、実験結果によくあいそうなものを選んだ。線幅、および g 値の幅は、かなり値を変えても同じ程度に合う場合があるため注意が必要である。しかし、 g 値に関してはこのような自由度は少く、結果はかなり信頼できると考えられる。

次に、光照射前のM-SのESR信号について得られた結果を図3.3.6.3に示す。実線が実験結果、破線は計算結果を表わす。M-Sにおいて、光照射前に観測されるESR信号は、一種類の成分によってフィッティングすることができた。ただし、 $g = 2.0$ (3315 G) 付近のピークが他のものに比べて鋭いことからわかるように線幅が g 値によって変化している。この場合も(3.7)式の形の g 値の分布を仮定し、フィッティングを行った。M-Sの場合には、 g_3 だけでなく g_2 についても幅を持たせたときに、よい結果が得られた。得られたパラメーターは表3.3.6.2にまとめてある。得られた g 値は3.3.5で推定したものとよく一致している。この g 値は、ゼオライトA⁷¹⁾、ソーダライ

表3.3.6.2 M-Sの光照射前のESR信号に対するシミュレーションの結果。ゼオライトA⁷¹⁾、ウルトラマリン⁷²⁾、アミン溶液⁷⁶⁾およびKBr⁷³⁾中のS₃の g 値も示してある。

試料	$g_1(\delta g_1)$	$g_2(\delta g_2)$	$g_3(\delta g_3)$	σ_L
M-S	2.002(0.0)	2.034(0.002)	2.051(0.0024)	7Gauss
S ₃				
in zeolite	2.003	2.038	2.052	
in ultramarine	2.005	2.036	2.046	
in amine solution	2.003	2.035	2.055	
in KBr	2.0004	2.0327	2.0508	

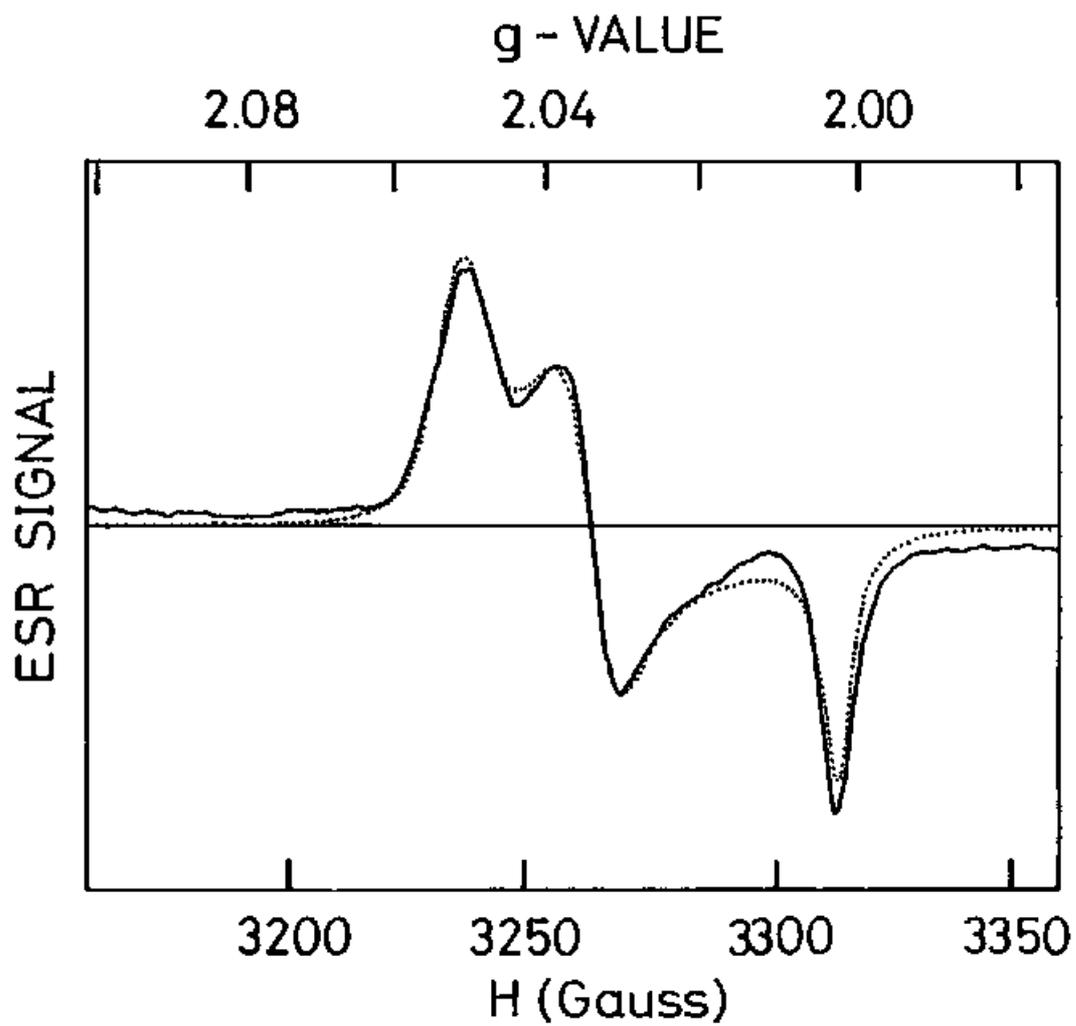


図 3. 3. 6. 3 M-Sの光照射前の ESR 信号。実線は実験結果。点線はシミュレーション結果を表す。

ト⁷²⁾、アミンの溶液⁷⁶⁾あるいはKBr⁷³⁾中でみられるS₃イオンによる信号のg値と非常によく一致している。表3. 3. 6. 2には参考のためこれらのg値も示してある。この結果から、この信号をS₃によるものと考え、以降、この成分をS₃と呼ぶことにする。

M-Sの光誘起ESRに対する結果を図3. 3. 6. 4に示す。M-Sの光誘起ESRは3. 3. 5で述べたように、少なくとも光照射前からある信号と照射によってできる全く新しい信号との2種類からなる。よって、光照射前の信号のフィッティング結果と大きさを除いて同じ初期値を持った成分(S₃)と、新しい成分を仮定した。M-Seと同様、新しい信号は、異方的なg値を持つ一つの成分だけでは説明できなかつたため、もうひとつg値に異方性のない成分をつけ加えることにより、実験値と一致させることができた。これらの成分は図中に一点鎖線および二点鎖線で示してある。今後、異方性を持つ成分をA(S)、等方的な成分をI(S)と略記する。得られたパラメーターは表3. 3. 6. 3にまとめてある。cは各成分の相対的な強度を表わす。光照射による新しい成分のg値は、異方的な成分が、g₁=2. 003、g₂=2. 027、g₃=2. 043、等方的な成分がg=2. 023であった。興味深いことに前者のg値の平均は2.

表3. 3. 6. 3 M-Sの光誘起ESR信号に対するシミュレーションの結果。A(S)はg値に異方性を持つ成分、I(S)は等方的な成分を表す。cは各成分の相対的な比、 δg_i はg_iの分布の幅、 σ_L はローレンツ関数の幅を表す。液体イオウ⁷⁷⁾、ゴム状イオウ⁷⁸⁾およびS₈⁷⁹⁾のg値も示す。

試料	g ₁ (δg_1)	g ₂ (δg_2)	g ₃ (δg_3)	σ_L	c(%)
M-S					
S ₃	2.002(0.0)	2.034(0.002)	2.051(0.0024)	7Gauss	14
A(S)	2.003(0.0)	2.027(0.002)	2.042(0.003)	7Gauss	45
I(S)		g=2.025		38Gauss	41
液体イオウ		g=2.024			
ゴム状イオウ	2.002	2.028	2.042		
S ₈	2.0024	2.0311	2.0421		

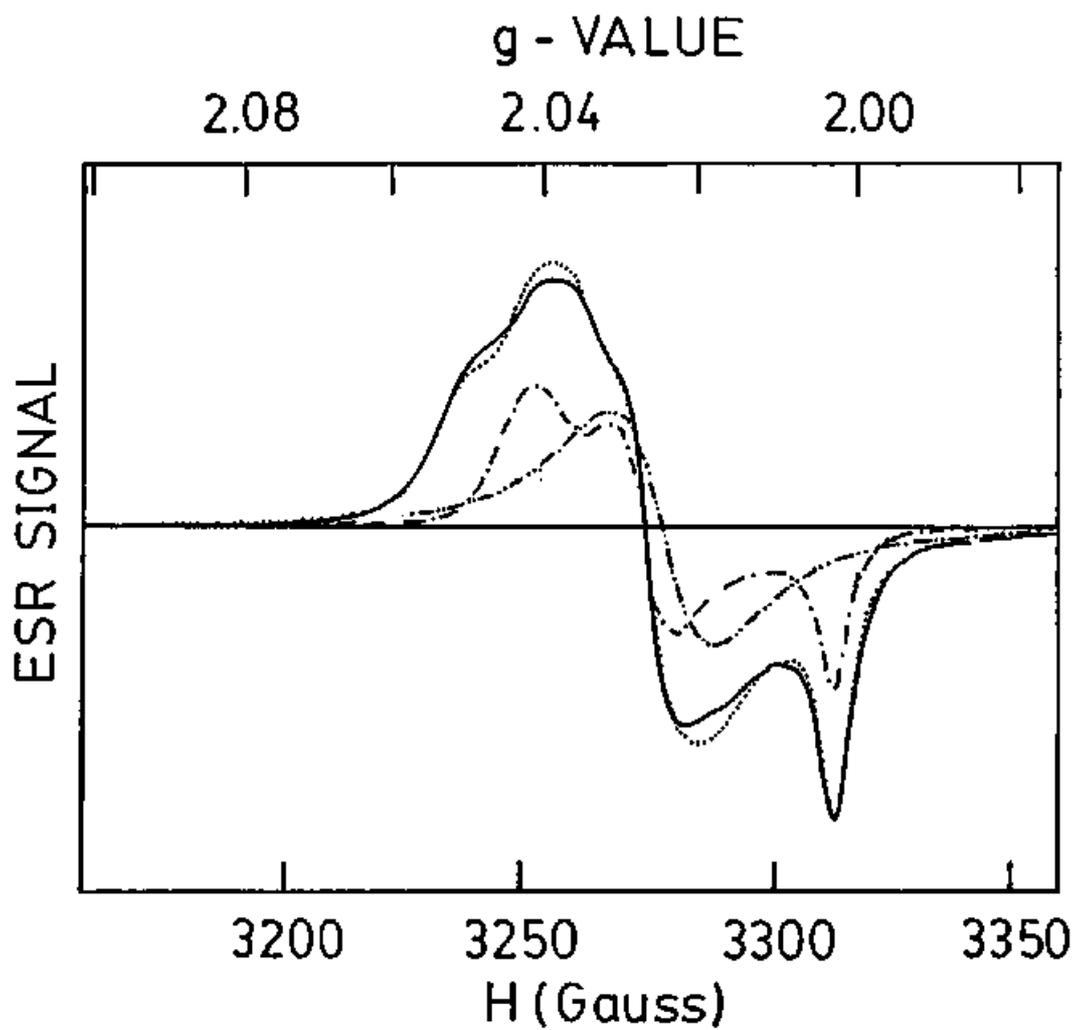


図3. 3. 6. 4 M-Sの光照射後のESR信号。実線は実験結果、点線はシミュレーションの結果を表す。一点鎖線はシミュレーションにおけるg値に異方性がある成分(A(S))、二点鎖線は異方性のない成分(I(S))である。

0.24となり、後者のg値とほとんど同じである。この光誘起ESR信号のg値は、ポリメリゼーションを起こした液体イオウをクエンチすることによって得られるゴム状イオウで観測されるESR信号のg値と、非常によく似ている⁷⁰⁾。またこれとよく似た値は、S₂²⁻でも観測されている⁷⁹⁾。さらにI(S)のg値は、液体イオウのg値ともよく一致している⁷⁷⁾。これらのg値も表中に示した。

イオウとセレンの合金の場合には、上記の成分に、3180G付近に低磁場側のピークをもつ信号を再現するために、g値に異方性を持った成分A(Se-S)を加えてシミュレーションを行った。一方、M-Se_{0.3}S_{0.7}では、A(Se)とI(Se)が、M-Se_{0.3}S_{0.7}では、A(S)、I(S)とS₂²⁻がほとんどないと考えられるので、これらの成分を無視した。一方、M-Se_{0.5}S_{0.5}のシミュレーションには全ての成分を用いた。これらのシミュレーションでは成分の数が多くなるため、g値の分布をそれぞれの成分のg_iについて考えるのは大変である。特に最初の段階で初期値を動かしながら様子を見るとき非常に不便である。そこで、ここでは、g値の分布を直接考えず、吸収曲線に畳み込む関数の線幅に、g値に依存する項を付け加えることで、この効果を考慮するという方法を用いた。具体的には、線幅を

$$\sigma_L(g) = A + B(g - g_i) \quad (3.8)$$

の形に仮定した⁷⁴⁾。ここでgは、ある共鳴点でのg値、g_iは自由電子のg値2.0023である。この場合、線幅の物理的な意味は明らかでなくなるが、フィッティングがかなりやりやすくなる。また、この場合でもフィッティング結果から得られたg値自体は、線幅の付け方にそれほど影響されないと考えられる。これらの試料のフィッティング結果を表3.3.6.4にまとめた。A(Se-S)のg₀の値はM-SとM-Seの光誘起信号のg₀の値の間にあることがわかる。その他の成分のg値はM-SやM-Seの結果とかなり近い値にとどまった。

表 3. 3. 6. 4 $M-Se_{1-x}S_x$ の光誘起 ESR に対するシミュレーションの結果。

試料	g_1	g_2	g_3	c(%)
$M-Se_{0.8}S_{0.2}$				
A (Se)	1.99	2.11	2.22	59
I (Se)		$g=2.08$		23
A (Se-S)	2.000	2.028	2.090	18
$M-Se_{0.5}S_{0.5}$				
A (Se)	1.99	2.11	2.22	28
I (Se)		$g=2.08$		13
A (Se-S)	2.000	2.028	2.088	47
S_2	2.002	2.034	2.051	2
A (S)	2.004	2.027	2.044	5
I (S)		$g=2.027$		5
$M-Se_{0.3}S_{0.7}$				
A (Se-S)	2.006	2.029	2.087	42
S_2	2.004	2.035	2.053	10
A (S)	2.002	2.029	2.046	29
I (S)		$g=2.029$		19

3. 3. 7 孤立セレン鎖の光誘起構造変化

光照射にともなう欠陥生成にともなってカルコゲン鎖の局所構造に変化が起こることが期待される。図 3. 3. 7. 1 は 80 K での光照射前後の M-Se の EXAFS 測定から得られたセレン原子周辺の動径分布関数 $|F(r)|$ である。照射には、長波長の光をカットする CuSO_4 溶液フィルターを通過したキセノンランプ光を用いた。照射時間は約 5 時間である。実線は光照射後、点線は光照射前の $|F(r)|$ を示す。光照射にともなって第一ピークの大きさがわずかに減少している。一方、位置は変化していない。これは、結合長のゆらぎが大きくなっていることを表わしていると考えられる。

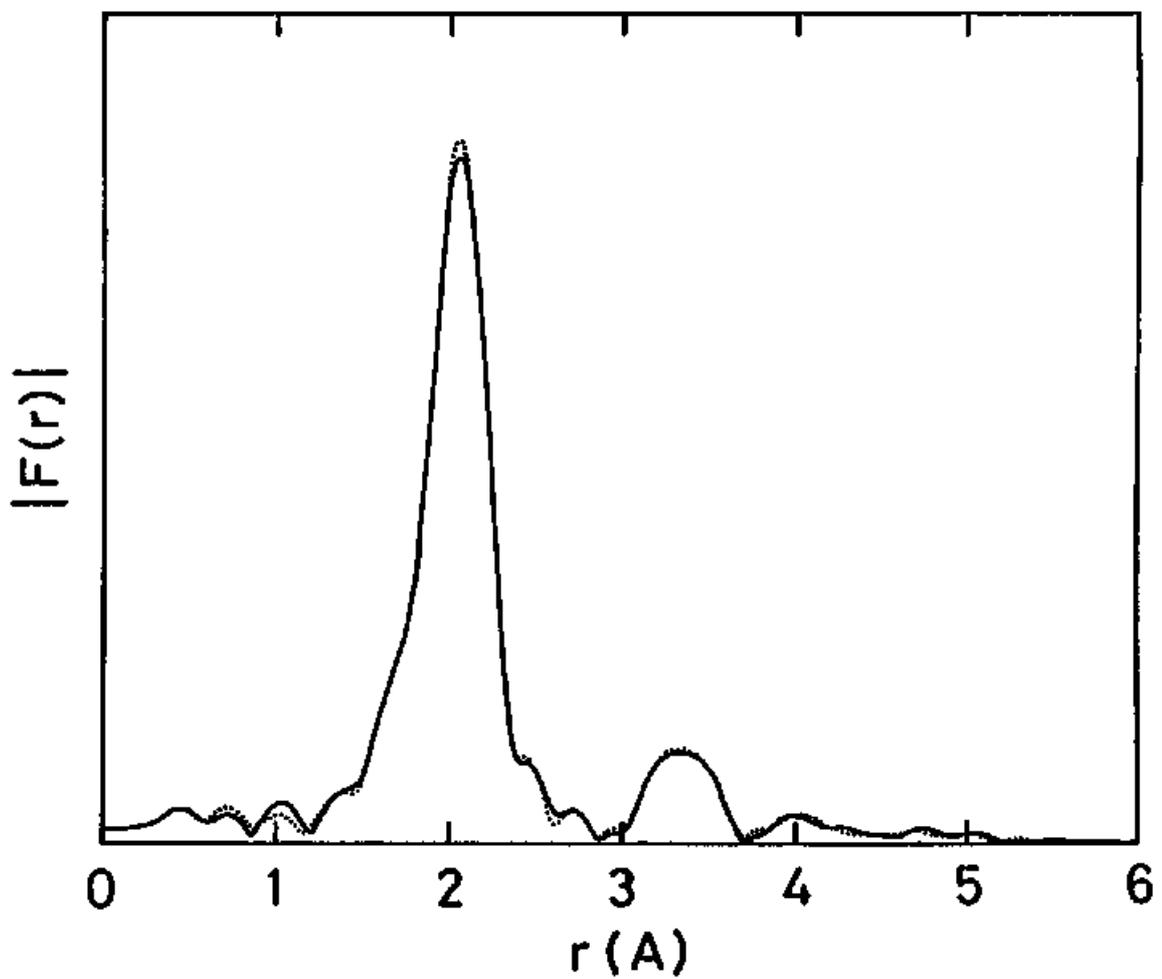


図3. 3. 7. 1 セレン原子周辺の動径分布関数 $|F(r)|$ 。点線は光照射前、実線は光照射後の測定結果から得られたものを表す。

3. 3. 8 光誘起現象の微視的モデル

以上で説明してきたようにモルデナイト細孔中のカルコゲン鎖は様々な光誘起変化を起こす。そのモデルを考える前にまず実験結果を整理してみよう。

まずM-Seにおいて低温で起きる光誘起変化には次のようなものがある。

(1) バンドギャップ(70Kで約2.4 eV)より高いエネルギーの光を照射すると、1.85 eVと2.15 eVに中心を持つ二つの光誘起吸収が現れる(光誘起吸収帯)。

(2) 高エネルギー(>3 eV)の光によってPA信号が飽和するような高エネルギーの領域で吸収端が低エネルギー側へ移動する(光黒化)。

(3) バンドギャップより高いエネルギーの光を照射することによって新しいESR信号が出現する(光誘起ESR)。これはg値に異方性を持った成分A(Se) ($g_1 = 1.99$, $g_2 = 2.12$, $g_3 = 2.23$)とg値に異方性のない成分I(Se) ($g = 2.09$)の重ね合わせと解釈される。それぞれの割合は約86:14である。

(3) 光照射によって共有結合長のゆらぎが増加する(光誘起構造変化)。

(4) 光誘起吸収帯および吸収端の移動は、それぞれに対応するエネルギーの光を照射することによって減少する(フォトブリーチング)。

(5) 光誘起ESR信号も光吸収帯に対応する1.9から2.1 eVの光を照射すると減少する。

(6) 光誘起吸収および光による吸収端の移動は試料の温度を上げるに従い減少し、室温でのアニールによって回復する。他の変化も含めてこれらの変化は、室温でのアニールによって回復し、再度の光照射によって再現する可逆的な変化である。

これらの結果を見てまず考えられるのは、光誘起吸収帯と光誘起ESRの間に密接な関係のあることである。この二つには以下のような共通点がある。

(a) 照射光依存性がほとんど同じであり、光照射前のPA信号と同様な励起スベクトルを持つ。

(b) 光誘起吸収帯に対応するエネルギーの光を照射することによって吸収帯、ESR信号共に減少する。

これから光誘起吸収帯の出現は、常磁性欠陥の生成によるものと考えられる。セレン孤立鎖においては、次の2種類の常磁性欠陥を考えることができる。一つは正および負に帯電したポーラロンであり、もう一つは鎖端の不対電子、いわゆるダングリングボンドである。

ポーラロンは電子および正孔が格子歪みを伴って安定化したものである。井川と福留の孤立セレン鎖に対する計算によれば¹³⁾、電子1個を伝導帯を構成する σ^* 軌道に付け加えると結合軌道(σ 軌道)が弱まり、結合長がわずかに増加するほか、結合角および二面角も大きくなって安定化し、負に帯電したポーラロン(P^-)ができる。また、正孔1個を価電子帯を構成するLP軌道に付け加えると、正孔がLP軌道間で π 共役されるため、鎖は大きくゆがんで5原子からなる平面ジグザグ構造をとって安定化し、正に帯電したポーラロン(P^+)ができる。この場合、結合長、結合角ともにわずかに減少する。両者とも鎖全体としてはまっすぐで細孔中に存在でき、ギャップ内に複数の欠陥準位を持つ。

ポーラロンだけで、光誘起吸収が説明できるか考えてみよう。まず光誘起吸収帯の出現はギャップ内に欠陥準位ができることで説明できる。しかし、1.85 eVおよび2.15 eVの吸収帯がそれぞれ正負のポーラロンに対応しているとは考えられない。フォトリージングの実験からわかるようにこれらの吸収帯は片方だけをより大きく減少させることが可能であるのに対して、ポーラロンのように対で生成・消滅が起こる場合には両方の吸収帯が同じように減少しなければならないからである。この二つの吸収帯を解釈するには、何種類ものポーラロンを仮定しなければならない。

また、光誘起ESR信号もポーラロンによるものとは考えにくい。一般にESR信号の g 値の自由電子の値からのずれ Δg_i は、

$$\Delta g_i = -2\lambda \sum_n \frac{|\langle 0 | L_i | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \quad (3.9)$$

と表される。ここで、 λ はスピン軌道結合定数、 L_i は角運動量の i 番目の成分、 0 および n は基底状態および励起状態を示す添え字である。孤立セレン鎖の光誘起信号では、 g 値が異方的な成分($A(Se)$)については $\Delta g_2 (= 0, 12)$ および $\Delta g_3 (= 0, 23)$ は正であるから、 E_n は E_0 よりも小さいことになる。

g 値が等方的な成分 ($I(S_e)$) についても Δg は 0.09 となり同様である。これは光誘起 ESR 信号が正孔的な欠陥によるものであることを示している。井川らの計算によれば、 P^* の g 値は $g_1 = 1.989$ 、 $g_2 = 2.113$ 、 $g_3 = 2.138$ 、 P の g 値は $g_1 = 1.989$ 、 $g_2 = 2.113$ 、 $g_3 = 2.138$ という結果が得られている。 P^* と P は対で生成するはずであるから、この二つは同じ割合で観測されると考えられる。ところが、光誘起 ESR 信号には P に対応する信号が全く見られないのである。

さて、次に鎖端の対電子からなる欠陥、つまりダングリングボンド、または中性ラジカル C_1^{\bullet} と呼ばれる欠陥について考えてみよう。井川らの計算によれば、この欠陥は、鎖端の 4 原子が平面に並んだジグザグ構造をとる¹³⁾。これは端 3 原子の LP 軌道からなる π^* 的な軌道の上に正孔が広がることによってエネルギー的に得となるからである。しかし、らせん型の場合に比べて、エネルギーの差は非常に少なく、どちらの構造をとるかは微妙な問題であると考えられている。ギャップ内には、図 3.3.8.1 に示すように、価電子帯に近いところに HOMO (highest Occupied Molecular Orbital) を、伝導帯に近いところに LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) をもつ。ただし、図中のエネルギーの値は $M-S_e$ の実験から得られた値である。彼らの計算による、この欠陥の ESR 信号の g 値は、ジグザグ構造の場合には、 $g_1 = 1.995$ 、 $g_2 = 2.076$ 、 $g_3 = 2.187$ であり、らせん構造の場合には $g_1 = 2.002$ 、 $g_2 = 2.104$ 、 $g_3 = 2.238$ となっており、特に後者は実験から得られた値と非常に近い。この計算から考えると、光誘起吸収帯および光誘起 ESR が C_1^{\bullet} によるものである可能性は非常に大きいと考えられる。彼らの計算から得られたギャップ内準位の位置は光誘起吸収帯の位置とかなりよく一致している¹³⁾。

孤立イオウ鎖および孤立セレン-イオウ混合鎖の誘起吸収および光誘起 ESR は、 C_1^{\bullet} で説明できるだろうか。それを考える前に低温での $M-S$ の実験結果をまとめてみよう。

(7) バンドギャップ (約 3 eV) より高いエネルギーを持った光を照射することによって 2.9 eV および 2.35 eV に中心を持つ二つの吸収帯が出現する

* 井川と福留、私信。

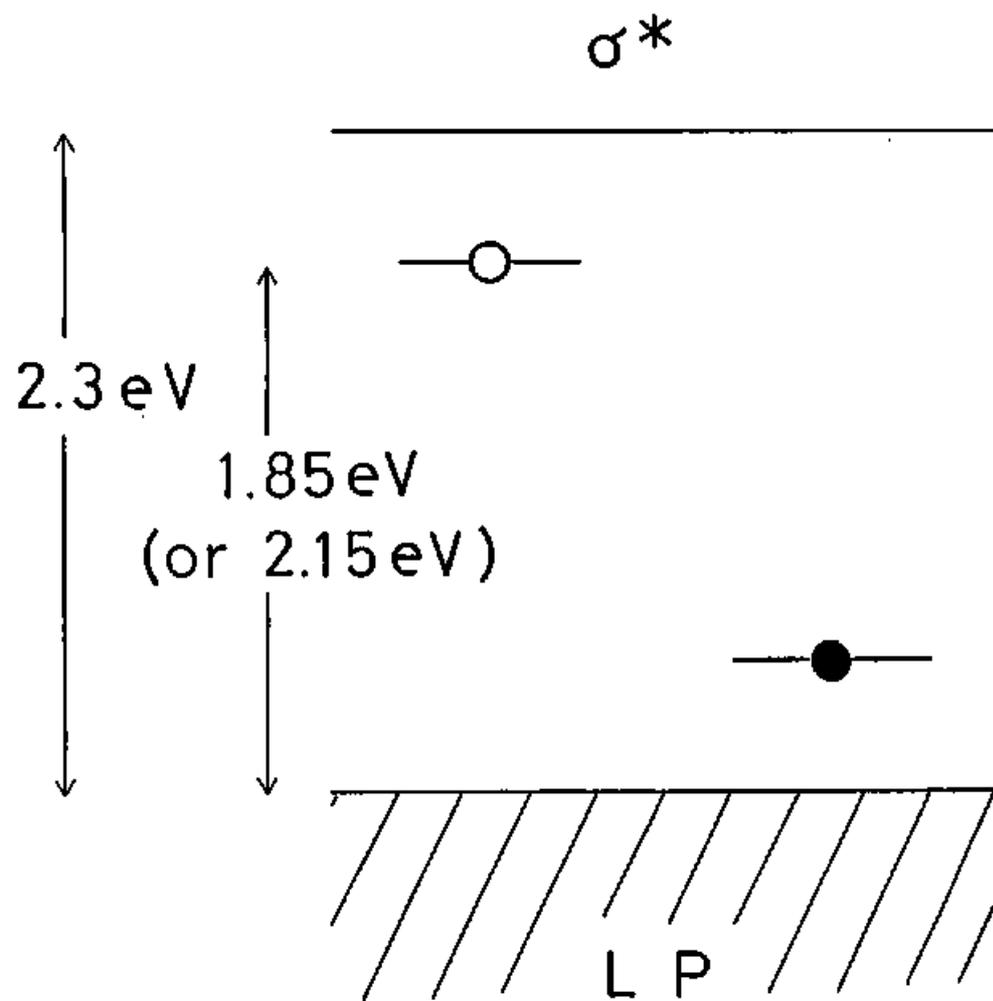


図3. 3. 8. 1 孤立セレン鎖の鎖端のダングリングボンド C_{1^0} によるギャップ内準位。エネルギーギャップおよび準位のエネルギーの値はM-Seの結果から考えられる値を書いてある。

(光誘起吸収帯)。これは室温でのアニールによって回復する。その幅はM-S eのものに比べ大きい。

(8) 光照射にともない2 e V付近に室温でのアニールによっても回復しない吸収帯が残る。

(8) 光照射前にも異方的なg値をもったESR信号が観測される。そのg値は $g_1 = 2.002$ 、 $g_2 = 2.034$ 、 $g_3 = 2.051$ である。これは S_3 によるものと考えられる。

(9) 光照射にともない光照射前とは異なる新しいESR信号が誘起される(光誘起ESR)。これはg値に異方性のある成分A(S) ($g_1 = 2.003$ 、 $g_2 = 2.027$ 、 $g_3 = 2.042$)とg値に異方性のない成分I(S) ($g = 2.025$)との重ね合わせと考えられる。これらは室温でのアニールによって回復する。また、照射前の成分も光照射によって増加する。これは室温でのアニールによっても回復しない。

S_3 も2 e V付近に吸収を持ち、 S_3 によるESR信号も室温でアニールされないことから、(8)の2 e V付近の吸収は、 S_3 によるものと考えられる。

残る2.9 e Vと2.35 e Vに中心を持つ吸収帯と光誘起ESR信号とは、M-Seでの二つの吸収帯および光誘起ESR信号と対応していると考えられる。これを確かめるために、ESR信号のg値の自由電子からのずれ Δg_i について考えてみよう。井川らの C_1^0 に対する計算によれば、式(3.9)の和の中で支配的であるのは占有されていない C_1^0 状態つまり正孔のLP軌道への励起である。よって角運動量演算子に対する行列要素の値がM-Sの場合もM-Seと同じであると考え、

$$\frac{E_{s_0}(LP) - E_{s_0}(C_1^0)}{E_s(LP) - E_s(C_1^0)} = \frac{\Delta g_{s_3}}{\Delta g_{s_0s_3}} \times \frac{\lambda_{s_0}}{\lambda_s} \quad (3.10)$$

が成り立つことになる。 $\lambda_{s_0} = 1688 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\lambda_s = 382 \text{ cm}^{-1}$ を代入すると右辺は0.81となる。一方、光誘起吸収帯もまた C_1^0 からLP状態への遷移によるものと考え、 $E(LP) - E(C_1^0)$ を評価すると、M-Seでのピークが2.15と1.85、M-Sのピークが2.9と2.35であるから、0.74

および0.79となり、右辺とほぼ一致している。この結果はM-SおよびM-Seの欠陥が同じ構造を持っていることを示している。

また、(3.9)式の分母が $E(LP) - E(C_1^0)$ によって評価されると考えると、ESR信号のシミュレーションに不可欠であったg値の分布も半定量的に説明することができる。すなわちM-Seの吸収帯の幅は半値半幅で言うと0.2eV程度であり、 $E(LP) - E(C_1^0)$ の1割程度である。一方 g_3 のガウス分布の幅 δg_3 は0.02であり $\Delta g_3 = 0.23$ のやはり1割程度である。つまり、g値の分布は欠陥のギャップ内準位の分布を反映していると考えることができる。

さて、次にセレン-イオウ混合鎖の光誘起現象について考えてみよう。イオウにセレンを添加したときの変化は次の3つにまとめられる。

(10) セレンを10%添加しただけで、M-Sの場合と比べるとより低いエネルギーの光によっても誘起される成分が現れる。それ以上の添加によって光誘起吸収帯の形は急速にM-Seのものに近づいていく。

(11) 光誘起吸収を起こすことができる照射光のエネルギーはセレンの濃度が大きくなるにつれ低エネルギー側へ移動する。これは光学ギャップの移動と一致する。

(12) セレン-イオウ混合鎖における光誘起ESRには、M-S、M-Seでは見られなかった成分が出現する(A(Se-S))。そのg値は $g_1 = 2.003$ 、 $g_2 = 2.028$ 、 $g_3 = 2.088$ である。

光誘起吸収、光誘起ESR共にイオウにセレンを添加することによって新しい成分がでてきている。光誘起吸収の結果(10)と同じことがESRについても言えるかどうかを確かめるため、ESR信号のシミュレーションの結果から、セレンに関する成分(A(Se) + I(Se))、A(Se-S)、イオウに関する成分($S_3 + A(S) + I(S)$)の相対的な割合をイオウ濃度に対してプロットしたのが図3.3.8.2である。イオウに関する成分がセレンの濃度が大きくなるにつれて急速に小さくなっていることがわかる。一方、セレンに関する成分のイオウ濃度に対する減少は、それに比べると緩やかである。A(Se-S)成分は $x = 0.5$ 程度で約半分程度になるほど大きい。つまり、光誘起ESRでも、セレンの添加により急速に成分比が変わって行く。

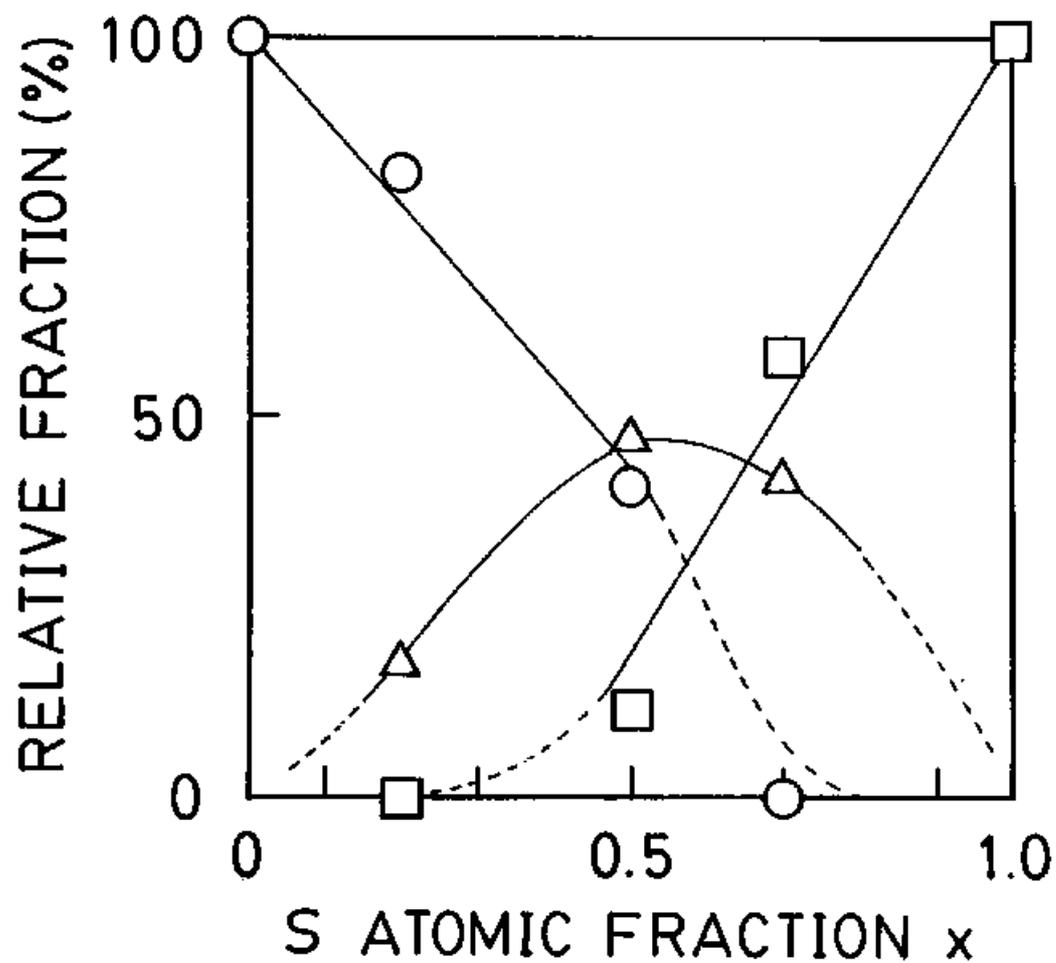


図 3. 3. 8. 2 $M-Se_{1-x}S_x$ の光誘起 ESR の解析における、A (Se) と I (Se) を加えた成分 (O)、A (Se-S) 成分 (Δ)、A (S) と I (S) と S_{3-} を加えた成分 (\square) の割合のイオウ濃度 x 依存性。

図3. 3. 8. 3はEXAFSから求めた、セレン-セレン結合、セレン-イオウ結合およびイオウ-イオウ結合の相対的な割合をイオウ濃度 x に対してプロットしたものである。セレン-セレン結合、イオウ-イオウ結合は対角線で現される直線関係からいくらか下にずれている。セレン-イオウ結合は中間の濃度でもそれほど大きくなり、 $x = 0.5$ でも27%程度である。これはESRにおける $A(Se-S)$ 成分が $x = 0.5$ で50%近くあるのと対照的である。

もし $A(Se-S)$ が本当に一種類の欠陥からなる成分であるとすれば、この欠陥上の電子は2原子程度のごく小さい領域に局在していると考えられる。つまり、もっと大きな領域に広がっていれば、セレン原子数とイオウ原子数の比によってさらにたくさんの種類のESR信号が現れることが考えられるし、鎖端の1原子に局在していればそもそもこの様な成分は観測されないだろうからである。この結果は、井川らの計算で、セレン鎖の C_{1^0} のスピン密度および電子密度が鎖端の2原子にほぼ局在しているという結果と矛盾しない¹³⁾。これを認めれば、上記の結合の比とESR信号の成分の比との食い違いは、鎖端ではセレン-イオウ結合が鎖内の割合に比べて多いことを示すものと考えられる。この場合一番考えやすいのはセレン-セレン結合が切れやすい、あるいはすでにきれているということであろう。

以上の議論から、光誘起吸収は C_{1^0} によると考えられる。次に考えなければならぬのはこれがどの様にして生成されるかということである。これには以下の二つの考え方がある。

(a) 光照射前のESRの結果からセレン、イオウ、あるいはその混合鎖の鎖端は不対電子を持っていない。井川らは、鎖端の欠陥としては C_{1^0} が最もエネルギー的に安定であるという計算結果を得ている。従って鎖端に不対電子がないと言うことは、鎖端が、モルデナイト内壁と相互作用をして荷電欠陥(C_{1^+} 、 C_{1^-})になっているか、モルデナイト内壁と結合していると考えられる。よって、光吸収によって生成された電子あるいは正孔が鎖端に達し、そこに局在することによって、荷電欠陥や結合を C_{1^0} に変化させる機構が考えられる。

(b) 光吸収によって生成された電子および正孔が鎖構造を不安定化させ、そこで鎖を切断し、2つの C_{1^0} を生成する。

(a)、(b)どちらの機構が正しいかを示す決定的な証拠は、現在の所、存

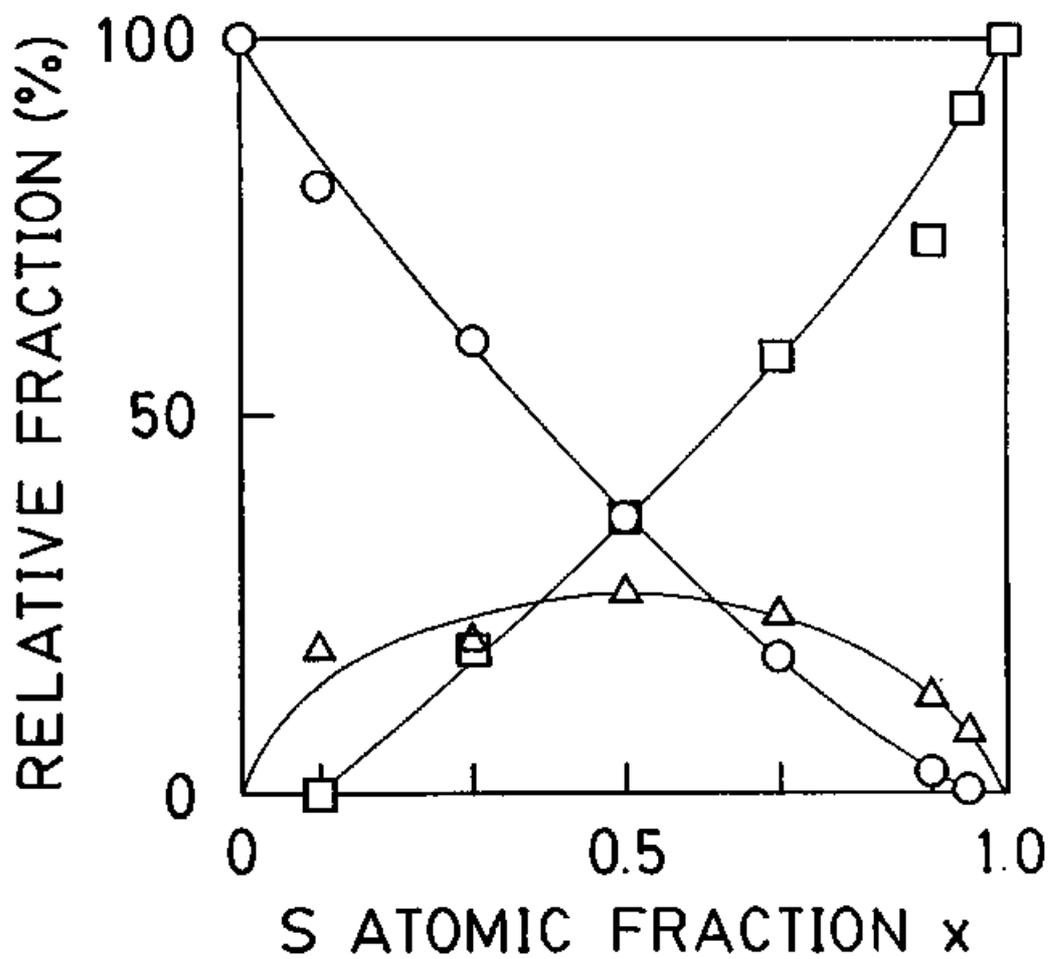


図3. 3. 8. 3 EXAFS測定から求めた $M-Se_{1-x}S_x$ の、セレン-セレン結合 (○)、セレン-イオウ結合 (△)、イオウ-イオウ結合 (□)の相対的な割合のイオウ濃度 x 依存性。

在しない。しいて言えば、(i) 誘起される ESR 信号の密度が 100 から 1000 原子あたり 1 個程度であり、モルデナイト粉末の大きさ (0.1 から 1 μm) から考えられるセレン鎖を構成するセレンの原子数 (800 から 6000) に対する鎖端の割合とほぼ同じであること。(ii) 光照射をいくら続けても、変化が飽和してしまうこと、などから (a) である可能性が強いことが示唆される。一方、 $\text{S}_2^{\cdot-}$ が光照射によって生成されること、真空中で M-Se を数百度に加熱するとセレンが次第に外に出ていくことを考えると、セレン鎖が切れることも充分考えられる。ところで、セレン鎖を切るには非常に大きなエネルギーを必要とし、井川らの計算では、電子正孔対を孤立セレン鎖の上にも作っても鎖を切ることはできなかった。つまり、もしこのセレン鎖の切断を考えるならば、壁との相互作用によってこのエネルギーの損失が埋め合わされるような機構を考えなくては必要となる。つまり、(a)、(b) どちらの機構においても壁との相互作用は重要な役割を果たすと考えられる。

実際に、壁との相互作用が欠陥の性質に大きな影響を与えていることを示す実験結果はいくつもある。たとえば、光誘起吸収帯の幅は温度によらず一定であり、これは個々の欠陥が様々な準位をもつために生ずるものと考えられる。また、ESR 信号の g 値にも分布をもたせないと実験結果を再現できなかった。さらに光誘起吸収は温度上昇にともなって次第に回復する。アニールにより光誘起変化が回復するのは、欠陥が熱的な励起によってあるエネルギー障壁を越えて基底状態に戻ることを意味すると考えられる。温度上昇により次第に回復することは、欠陥によって越えるべきエネルギー障壁の高さが異なることを示している。この様ないろいろなパラメーターの分布は、欠陥が全く同じものではなく、周りの環境によって影響され、微妙に異なったものになっていることを示している。

次に考えなければならないのは、M-Se (および M-S) における 2 つの吸収帯と 2 つの ESR の成分の間に関係があるのかどうか、どうして 2 種類の成分があるのかという問題である。今までの議論は、故意に二つの成分を区別することなく扱ってきており、どのような組合せに対しても成り立つと考えられる。以下、最も簡単な推測を試みよう。ESR 信号の異方的な成分 A (Se) は等方的な成分 I (Se) に比べかなり大きい。PA 信号の量的な比較は困難であるが、単純に飽和の効果を考えれば、M-Se の 1.85 eV の吸収帯は 2.15 eV

の吸収帯に比べて少ないと考えられる。よって最も考えやすいのは、A (Se) 成分と2.15 eVの吸収帯、I (Se) 成分と1.85 eVの吸収帯という対応である。これを確かめるには、3.3.4で述べた光誘起ESRのフォトブリーチングの実験が最も有効であると考えられるが、主としてESR信号のS/N比の悪さやベースラインの変動などから定量的な議論はできなかつた。厳密に条件を同じにした実験を、精度を上げてPAS、ESRで行い、それぞれの成分の照射光依存性、照射時間依存性、ブリーチ光依存性などを調べ比較することが必要である。

さて、どうして二つの成分があるかという問題を考えよう。ESR信号の二つの成分の間には密接な関係がある。つまり、A (Se) のg値の平均値は2.11であり、I (Se) のg値2.09とよく似ている。A (S) のg値の平均値は2.024であり、I (S) の値2.025とほぼ同じである。このようにg値が平均化されてしまう可能性として、急速な運動による平均化、motional narrowing、が挙げられる。これは、常磁性中心が磁場に対して急速に運動するため、主軸方向に対して磁場がなす角度が平均化され、g値の異方性がなくなってしまう現象である。これは液体ではよくみられる。興味深いことに液体イオウのg値は2.024でI (S) とほとんど同じであり、セレンのg値は2.03 ± 0.02もI (Se) に近い。モルデナイト中でもこの様に急速に運動するような欠陥があれば、同じC₁⁰でもこのような2種類の成分となってよいことがわかる。さらに、このような大きな環境の変化があれば、ギャップ内準位が変化してもおかしくないとも思われる。これを確かめるには温度をさらに下げてESRの実験を行えばよいと考えられる。

M-Seではまだ考察していない光誘起変化が2つ残っている。一つは光誘起構造変化である。これは試料のうちどれほどの部分で変化が起こっているのかわからないため(たぶん光の進入長は、試料の厚みよりもずっと短いと考えられる)定量的な議論はできない。井川らの計算によればC₁⁰の生成にともなって結合長は鎖内の結合に比べ伸びるものも縮むものもあることから定性的にはC₁⁰による変化と考えてもよいと思われる。

もう一つの変化はPA信号が飽和を起こすような高吸収領域での吸収端の低エネルギー側への移動である。これは比較的高いエネルギーの光によって起こる変

化である。この領域で光誘起 ESR 信号に新しい成分が加わったり、特に大きく増加することはないので、この変化は常磁性中心とは関係ないと考えられる。またフォトブリーチングの実験においても、この領域の変化は、2.15 および 1.85 eV の吸収帯と異なり、短時間のうちに完全に消失してしまった。つまり、この領域の変化は 2.15 eV に中心を持つ吸収帯と連続しているものではない可能性が強い。

この変化は、孤立テルル鎖および、孤立セレン-テルル鎖の光誘起実験における高吸収側の変化と同じものであると考えられる。M-Te の低温での実験結果を整理してみよう。

(13) M-Te にバンドギャップよりも高いエネルギーを持った光を照射すると、吸収端が低エネルギー側へ移動しその傾きが緩やかになるような変化が起きる。テルルの光誘起吸収は、モルデナイト細孔中に導入することによって初めて観測されたものである。ただし、M-Se あるいは M-S と異なり、吸収帯は 1 種類しかないようにみえる。この変化は室温でのアニールによって回復する。

(14) 照射光エネルギーを変化させると、吸収帯の高エネルギー側での上限は照射光のエネルギーで制限されることがわかる。つまり、照射光よりも高いエネルギーの領域では変化は起こらない。

次に、M-Se_{1-x}Te_x の光誘起吸収についてまとめる。

(15) セレンにテルルを 20% 添加しただけで光誘起吸収の形は M-Te と非常に似たものになる。つまり、吸収端が低エネルギー側へ移動し、傾きが緩やかになる。

(16) 光誘起吸収を起こすことができる光のエネルギーは吸収端の移動にともない低エネルギー側へ移動する。移動量はテルル添加量が少ない領域で大きい。

ここで興味深いのは (14) の性質である。M-Se (および M-S) の光誘起吸収帯があるエネルギーを中心に広がって見えるのに対して、この変化は照射光エネルギーを上限として、吸収端全体に広がっているようにみえる。これは、M-Se の高エネルギー側の変化についても言えることである。この変化については、まだ機構がよくわからない。井川らは、この変化の起源として、IVAP (正に帯電した 3 配位のセレンとそこから鎖と分かれた 1 配位の負に帯電したセレンからなる欠陥) を提案している。一方、この変化は M-Se_{1-x}S_x にもある

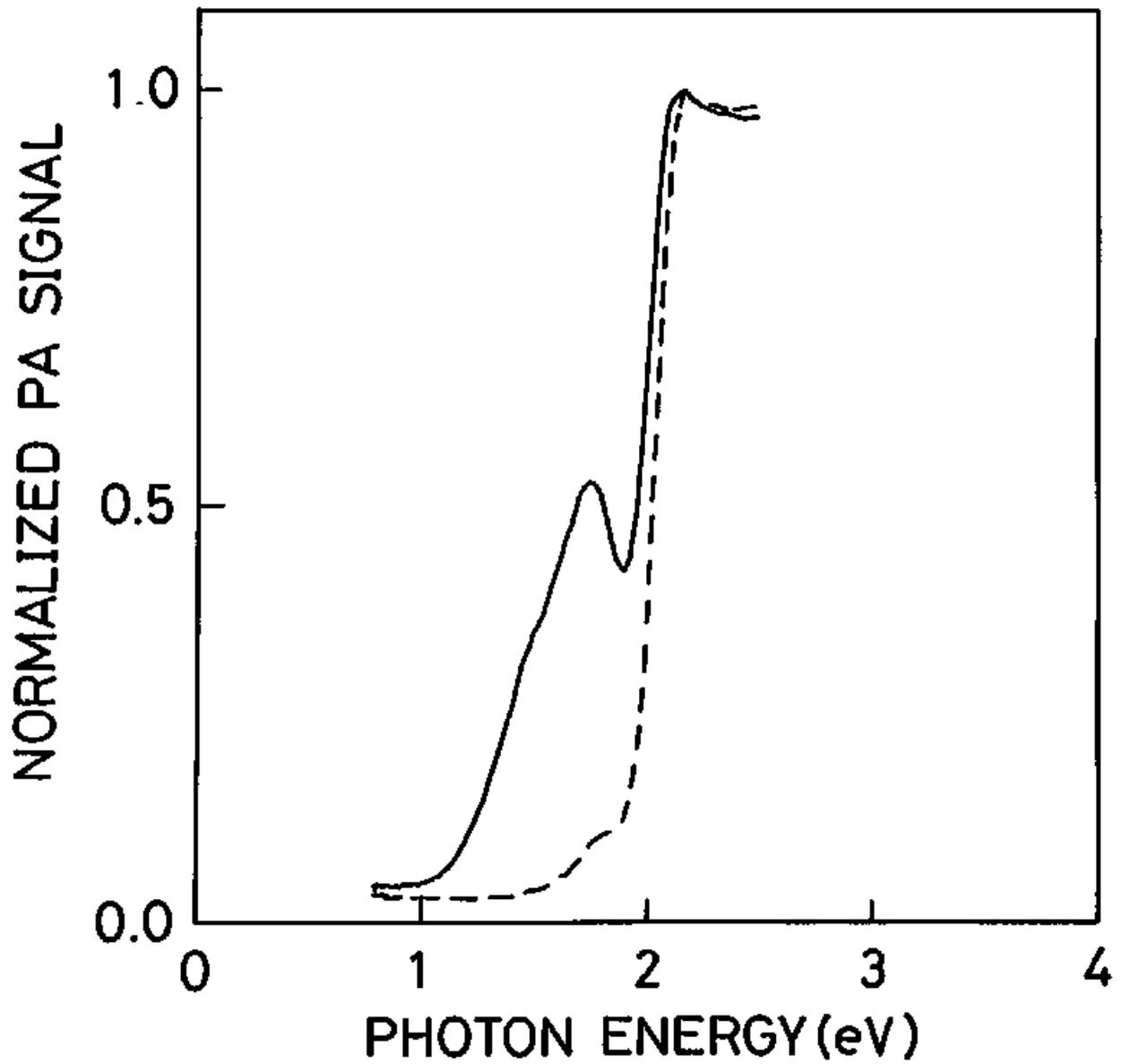


図3. 3. 8. 4 a-Seの70KでのPAスペクトル。点線は光照射前、実線は、2.16 eVの光を60分間、70Kで照射した後に観測された信号を示す。

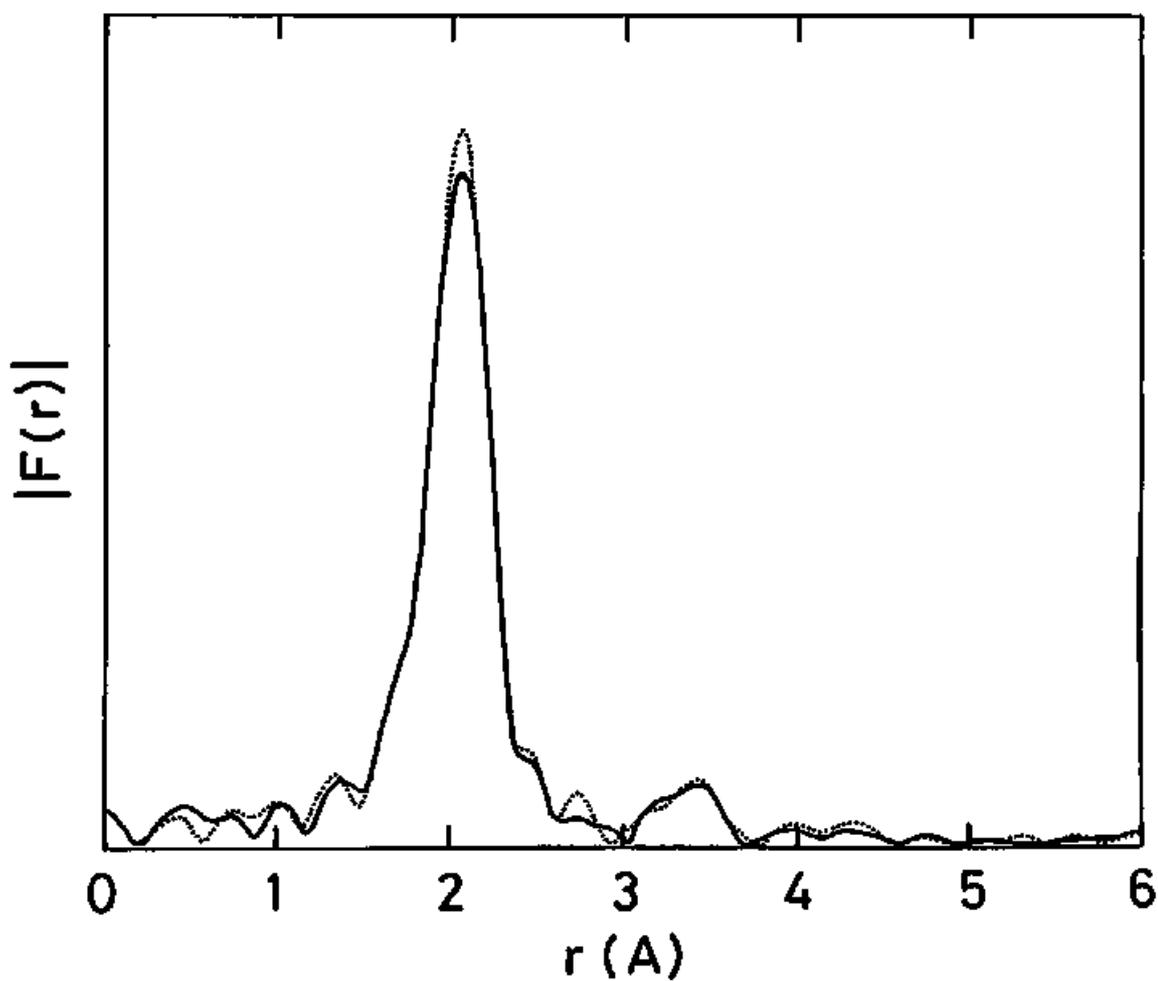


図 3. 3. 8. 5 EXAFS から求めた、 $a\text{-Se}$ の 80K での動径分布関数 $|F(r)|$ 。点線は光照射前、実線は光照射後の結果を示す。

ようだがはっきりしない。M-Se_{0.1}S_{0.9}に代表されるように照射光よりも高いエネルギー領域で変化が起きる例があるからである。

M-Teでは、光誘起ESRが観測されなかったが、現在の装置の感度では常磁性欠陥が生成されていても観測できないことが充分考えられるため、M-Teの吸収が常磁性欠陥によるものかどうかは明らかではない。なぜなら、テルルの場合にはさらにスピン軌道相互作用が強くなり、g値の異方性が大きくなって信号が広がり、強度が極端に小さくなることが予想されるからである。

以上、M-Se_{1-x}S_xの光誘起吸収帯は鎖端のCl⁰欠陥と関連付けて解釈できること、M-Se_{1-x}Te_xの高エネルギー側の変化はまた別のものと考えなければならないことを示した。

さて、この孤立鎖の光誘起現象とa-Seで見られる光誘起現象とを比較してみよう。a-Seでは、これまで光黒化現象と光誘起ESRの報告があった。一方、光誘起吸収と光誘起構造変化の報告はまだない。そこで我々は、M-Seと同様な実験をa-Seに対して行った。図3. 3. 8. 4はa-Seに70Kにおいて2.16eVの光を60分間照射した後のPAスペクトルを示す。点線は光照射前のPAスペクトルである。光黒化による吸収端の移動と共に、1.8eVを中心とした光誘起吸収帯が出現していることがわかる。これはPASという低吸収領域の測定が可能である手法を使用して初めて観測されたものである。また、図3. 3. 8. 5は乾によるEXAFS実験から求めたセレン原子周辺の動径分布関数|F(r)|である。実線は光照射後、点線は光照射前のスペクトルを示す。光照射にともなって第1ピークの強度が減少している。これは共有結合長の揺らぎが大きくなったことを示している。

これらの変化は、M-Seの光誘起吸収や光構造変化と非常によく似ている。よって、a-Seの光誘起変化をM-Seのその解釈を用いて理解することができると考えられる。まず、M-Seの光誘起吸収はCl⁰によるものと考えられる。これはa-Seでも成り立つ可能性がある。a-Seで1種類の光誘起吸収しか観測されないのは、周りの環境にそれほど異なったものがないからであろう。また光黒化は、M-Seにおける低吸収領域での変化に対応すると考えられる。残念ながらこの起源についてはまだわかっていない。しかし、周りをモルデナイト内壁というセレンとは全くことなった物質に囲まれている場合にも類似の現

象が起きているのだから図 1. 2. 1 における、(b) 結合のスイッチングは考え難いのではないか。(c) の可能性は片方のセレン鎖をモルデナイト内壁と考えれば成り立つかも知れない。

この様なスペキュレーションを行うには、M-Se の光誘起現象について、さらにモルデナイト内壁の果たす役割について調べることが必要である。EXAFS によればモルデナイト中のセレン鎖は a-Se に比べ、規則的であることがわかっているし、光学的性質からみても、鎖間相互作用が消失しているのは明かであるから、鎖構造にはモルデナイト内壁はほとんど影響を及ぼしていないと考えられる。一方、この節で述べてきたように、欠陥に対しては、その生成に直接影響を与えている可能性が強いと考えられるからである。

3. 4 まとめ

本研究によって、モルデナイト結晶の直径6-7 Åの一次元細孔に閉じ込めたカルコゲン鎖の光学的性質が、鎖間相互作用が取り除かれるため、結晶と異なることが明らかになった。また、低温での光照射により起こる様々な光誘起現象が起こること、それが準安定な欠陥生成によるものであることが明らかになった。以下、本論文の順序に従って実験結果および議論をまとめる。

3. 4. 1 孤立セレン-イオウ混合鎖の構造

$M-S e_{1-x} S_x$ のセレンK吸収端のEXAFS測定から得られたデータをもとに、パラメーターフィットを行った結果、その鎖構造について以下のような結論が得られた。

(a) セレンとイオウは二配位共有結合でつながる。

(b) セレン原子のとなりにイオウ原子が位置する確率 p は、ほぼ全濃度範囲にわたって、イオウ濃度 x よりも小さい。つまり、セレンおよびイオウは、異種原子より同一原子の間で結合をつくりやすい。

(c) セレン鎖にイオウを添加してもセレン-セレン結合長は変化しない。またセレン-イオウ結合長も濃度による変化はほとんどない。

以上の(b)、(c)の結果は、孤立セレン-テルル混合鎖の場合と対照的である。つまり、セレン-テルル系ではセレン原子のとなりにテルル原子が位置する確率 p はテルル濃度 x とほぼ等しく、原子の配列はランダムである。これは、液体状態でも、セレン-イオウが混ざりにくく、セレン-テルルが混ざりやすいという結果と一致している。また、テルルを添加するにしたがいセレン-セレン結合長は伸びた。テルルのLP軌道は空間的に大きく広がっているため、セレン-セレン結合のとなりのテルルのLP軌道からの電荷移動がセレン-セレン結合を弱めるのに対して、イオウのLP軌道は空間的に小さいので、セレン-セレン結合に与える影響が少ないと考えられる。この議論は、セレンにテルルを添加すると第二ピークが急激に小さくなるのに、セレンにイオウを添加した場合には第二ピークが残存することも説明する。つまり、テルル添加はセレン鎖の構造を大きく変化させるが、イオウ添加による変化は小さいことが結論される。

3. 4. 2 孤立カルコゲン混合鎖の光学的性質

図 3. 4. 1 にイオウ、セレン、テルルの結晶および孤立鎖の P A スペクトルをまとめた。鎖構造が基本となっている結晶セレンや結晶テルルについては、結晶と孤立鎖の差が、セレンで小さくテルルで大きい。これは結晶における鎖間相互作用がセレンで小さくテルルで大きいため、孤立化の効果が後者で大きくなるためである。イオウ結晶は S₈ 分子からなるため、単純な比較はできないが、結晶と孤立鎖でほとんど差がないことは、分子間力がセレンやテルルに比べ小さいことを示唆していると考えられる。

より定量的な議論を行うため、カルコゲン濃度を変化させた試料の P A 信号から吸収係数を推定する方法を考案し、セレン鎖、セレン-テルル鎖に対して適用した。これから、以下の事実が明らかになった。

(a) 孤立セレン鎖の室温での吸収係数の光エネルギーに対する関係はアモルファスセレンとよく似た形に表される。これは、孤立セレン鎖の一次元性を反映したものと考えられる。また、何らかの不規則性があることも示唆される。

(b) 孤立セレン鎖の光学ギャップは 2. 3 e V で結晶の 1. 85 e V に比べ大きくなっている。

(c) 孤立テルル鎖の光学ギャップは、約 1. 7 e V と見積られ、結晶の値 0. 33 e V より、非常に大きい。

孤立カルコゲン混合鎖についても P A S 測定を行った。セレンにテルルを、またイオウにセレンあるいはテルルを少量添加しただけでギャップは急激に減少する。これは定性的には、L P 軌道からなる価電子帯の位置がイオウ < セレン < テルルの順に高く、それが合金化によって重なるためであると解釈できる。

3. 4. 3 孤立カルコゲン混合鎖の光誘起現象

モルデナイト中の孤立カルコゲン鎖は低温での光照射によって様々な光誘起変化を起こすことが明らかになった。セレン鎖についての結果を以下にまとめる。

(a) 低温でバンドギャップより大きなエネルギーを持つ光を照射すると、1. 85 e V 及び 2. 15 e V に中心を持つ新しい 2 つの吸収帯が出現する。(光誘起吸収帯)

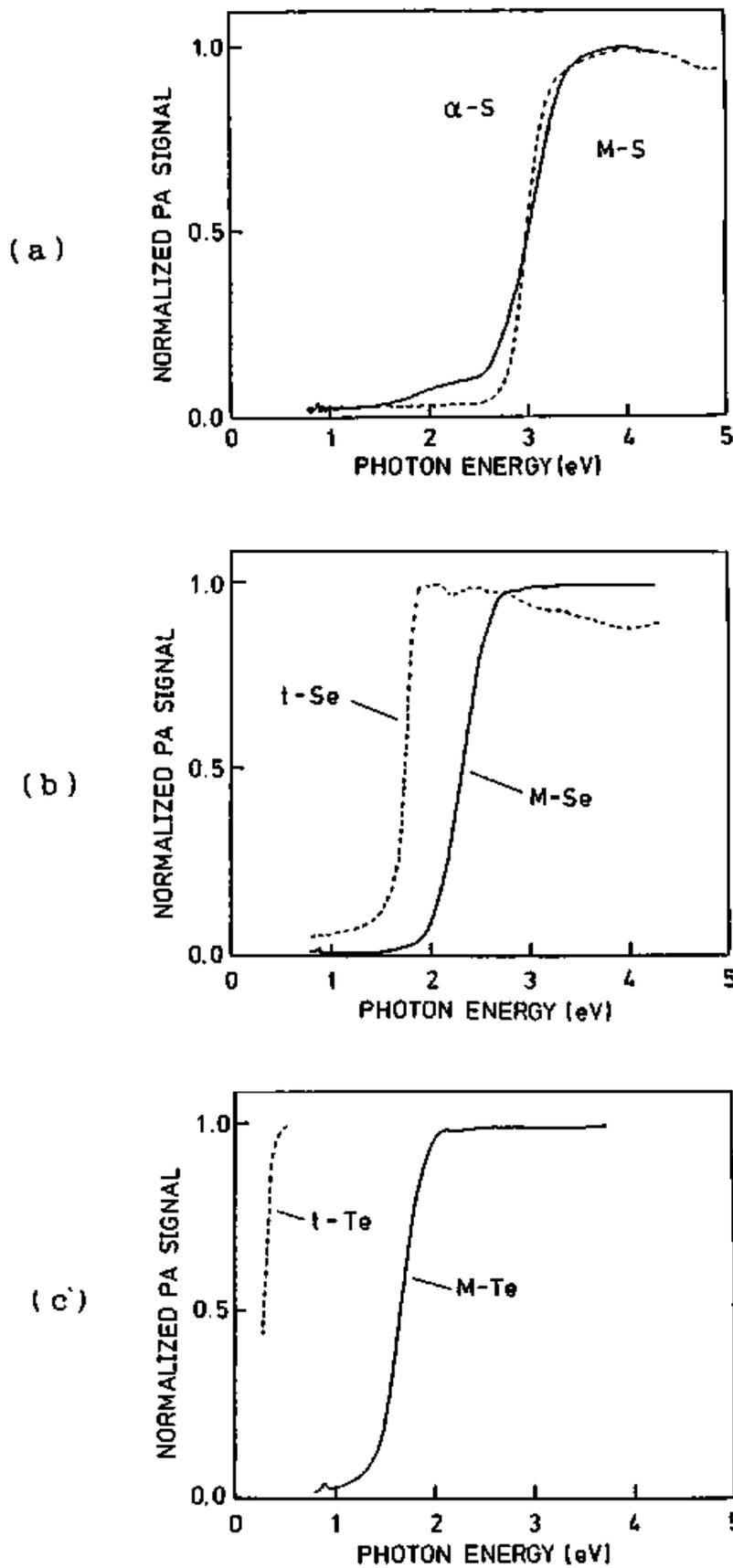


図3. 4. 1 カルコゲン元素のPAスペクトル。(a) α -SとM-S。(b) t-SeとM-Se。(c) t-TeとM-Te。

(b) 光照射前には ESR 信号はほとんど観測されないが、光照射に伴い幅の広い異方性を持った ESR 信号が出現する。その励起光依存性は上記吸収帯のものとよく似ている。(光誘起 ESR)

(c) 高いエネルギーの光 ($>2.9 \text{ eV}$) を照射すると光吸収端が低エネルギー側へ移動する。(光黒化)

(d) 照射に伴い共有結合長のゆらぎが増加する。(光構造変化)

(e) これらの変化は室温でアニールすることにより回復する。(可逆的变化)

(f) 光誘起吸収帯および光黒化に対応するエネルギーの光を照射すると、誘起された吸収帯あるいは光黒化は回復する。(フォトブリーチング)

(g) 誘起された ESR 信号は光誘起吸収帯付近のエネルギーの光を照射することによって減少する。(光誘起 ESR のフォトブリーチング)

光誘起吸収と光誘起 ESR は照射光依存性、フォトブリーチングの様子が同じことから同じ起源を持つと考えられる。ESR 信号のシミュレーションを行った結果求められた g 値と、理論計算から求められた g 値との比較から、この信号は鎖端の中性ラジカル C_1^0 によるものと考えられる。さらに、理論計算によればこの欠陥は光誘起吸収帯のエネルギーと同程度の位置にギャップ内準位を持つことから、光誘起吸収帯を説明することも可能である。 g 値の分布の幅が吸収帯の幅によって半定量的に説明されることもこのモデルを支持する。 C_1^0 の光照射による生成の機構としては、荷電欠陥となっている鎖端に光励起によって生じた電子あるいは正孔が捕らえられるモデルと、光励起によって鎖が切断されるモデルが考えられる。

モルデナイト中のテルル、イオウ、およびカルコゲン混合鎖でも可逆的な光誘起現象が観測される。特にテルルの光誘起吸収は、アモルファス状態では見られなかったもので、細孔中に導入することにより初めて観測された。結果を以下にまとめる。

(a) 低温での光照射によりセレン-テルル混合鎖では少なくとも一つ、セレン-イオウ混合鎖では二つ以上の吸収帯が出現する。

(b) 吸収帯の位置および吸収帯を励起することができる光エネルギーの下限は、テルルあるいはイオウの添加にともなう吸収端の移動と共に変化する。

(c) セレンにテルルを、あるいはイオウにセレンを添加した場合、光誘起吸収

の形は重い元素のそれに非常によく似たものとなる。つまり、光誘起欠陥は重い原子状に局在しやすいと考えられる。

(d) セレンにイオウを添加するとセレンの場合とは異なった光誘起 ESR 信号が重なって観測される。混合鎖では、M-Se、M-S と異なった信号が観測されることから不対電子は複数個（おそらく 2 個）の原子上に広がっていると考えられる。ESR 信号の解析結果と EXAFS の結果を比較することによって、常磁性中心もイオウよりセレン原子の回りに生成されやすいことがわかった。

(e) これらの変化も室温でのアニールにより回復する可逆的な変化である。

(f) M-S では、室温ではアニールされない光誘起吸収および光誘起 ESR も観測された。これは、S₃ ポリアニオンによるものである。

M-S の可逆的な光誘起 ESR および光誘起吸収は、吸収帯の位置と g 値の自由電子の値からの差との関係が M-Se と似ていることから、C₁⁰ によるものと考えられる。

M-Se_{1-x}Te_x で観測された光誘起吸収は、M-Se の光黒化に対応した成分であると考えられる。これも光照射による準安定欠陥生成によるものと考えられるが、その起源は明らかではない。セレンとイオウの光誘起吸収がよく似ているのに対して、セレン-テルル混合鎖の光誘起吸収がかなり違っているのは、3.4.1 でまとめたようにテルルが鎖構造に大きな影響を及ぼしているためであると考えられる。

以上の現象との比較のため、アモルファスセレンについても同様の実験を行った。光音響分光を用いることにより、従来指摘されてきた光黒化現象以外に、光誘起吸収帯もギャップ内に出現することを初めて見いだした。また、光照射にともない共有結合長のゆらぎが大きくなることも M-Se とよく似ている。これらの変化は M-Se と同じ機構で説明できる可能性が考えられる。アモルファスセレンとの対応を考えて行くためには、モルデナイト内壁がカルコゲン鎖の光誘起現象にどれほど影響を与えているかをさらにくわしく考える必要がある。

参考文献

- 1) V.N.Bogomolov, S.V.Kholodkevich, S.G.Romanov and L.S.Agroskin: Solid State Commun. 47 (1983) 181
- 2) L.S.Agroskin, V.N.Bogomolov, A.I.Gutman, A.I.Zadorozhnil, L.P Rautian and S.G.romanov: JETP Lett. 31 (1980) 583
- 3) K.Tamura, S.Hosokawa, H.Endo, S.Yamasaki and H.Oyanagi: J Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 528.
- 4) M.Inui, M.Yao and H.Endo: J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 553.
- 5) H.Sakai, M.Yao, M Inui, K.Maruyama, K.Tamura, K.Takimoto and H.Endo: J Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 3587
- 6) J.B.Parise, J E.MacDougall, N.Herron, R.Farlee, A.W.Sleight, Y Wang, T.Bein, K.Holler and L.M.Moroney: Inorg. Chem. 27 (1988) 221.
- 7) Y.Nozone, K.Kodaira, O.Terasaki, K.Yamazaki, T.Goto, D Watanabe and J M.Thomas: J Phys.: Condens. Matter 2 (1990) 5209.
- 8) O.Terasaki, K.Yamazaki, J.M.Thomas, T.Ohsuna, D.Watanabe, J.V.Sanders and J.C.Berry: J Solid State Chem. 77 (1988) 72.
- 9) O.Terasaki, K.Shiiokawa, M.Ito, K.Yamazaki, D Watanabe and J.M.Thomas: Zeolites: Facts, Figure, Future, p.431 (ed. by P.A.Jacobs and R.A.van Santen, Elsevier, Amsterdam, 1989)
- 10) Robertson: Phil.Mag., 34 (1976) 13.
- 11) M.Springborg and R.O.Jones: J. Chem. Phys., 88 (1988) 2652
- 12) A.Ikawa and H.Fukutome: J Phys. Soc. Jpn., 58 (1989) 4517
- 13) A.Ikawa and H.Fukutome: J Phys. Soc. Jpn., 59 (1990) 1002.
- 14) A.Ikawa and H.Fukutome: J Phys. Soc. Jpn., 59 (1990) 4041.
- 15) T Yamaguchi and F Yonezawa: J Non-Crys. Solids, 117/118 (1990) 324.
- 16) J.Donohue: "The Structure of the elements" (Wiley, New York, N.Y , 1974)
- 17) J.Emsley: "The Elements" (Clarendon Press, Oxford, 1989)
- 18) P.J.Carroll and L.S.Lannin: Phys. Rev B27 (1983) 1028.
- 19) T.Oka and H.Fukutome: Prog. Theo. Phys. 79 (1988) 608.

- 20) R.Keller, W.B.Holzappel and H.Schulz: Phys. Rev B16 (1977) 4404
- 21) B.W.Weinstein, R.Zallen, and N.L.Slade: Phys. Rev. B24 (1981) 4652.
- 22) K.Aoki, O.Shimomura, S.Minomura, N.Koshizuka and T Tsushima: J.Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 906.
- 23) K.Aoki, O.Shimomura, S.Minomura: J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 551.
- 24) G.Parthasarathy and W.B.Holzappel: Phys. Rev. B37 (1988) 8499.
- 25) G.Parthasarathy and W.B.Holzappel: Phys. Rev. B38 (1988) 10105.
- 26) S.Geller: Science 152 (1966) 644.
- 27) C.S.Kim and P.Boolchand: Phys. Rev. B19 (1979) 3187
- 28) G.Lucovvsky and C.K.Wong: Phil. Mag. B 52 (1985) 331.
- 29) N.F.Mott and E.A.Davis: "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials" (Clarendon Press, Oxford, 1979) 2nd ed.
- 30) Ke.Tanaka and A.Odajima: Solid State Commun. 43 (1982) 961.
- 31) Ke.Tanaka: Jpn. J Appl Phys. 25 (1986) 779
- 32) Ka.Tanaka: J Non. Cryst. Solids 35/36 (1980) 1023.
- 33) Ke.Tanaka: J Non. Cryst. Solids 59/60 (1983) 925.
- 34) R.T.Phillips and A.D.Yoffe: Phil. Mag. B 52 (1985) L45.
- 35) S.G.Bishop, U.Strom and P.C.Taylor: Phys. Rev. B15 (1977) 2278.
- 36) P.W.Anderson: Phys. Rev Lett. 34 (1975) 953.
- 37) R.A.Street and N.F.Mott: Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1293.
- 38) M.Kastner, D.Adler and H.Fritze: Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 1504.
- 39) 田中一宣: 「アモルファス半導体の基礎」 (田中一宣編、オーム社、1982) 第6章.
- 40) R.T Phillips: J. Non-Cryst. Solids 70 (1985) 359.
- 41) W.M.Meier: Z Kristallographie 115 (1961) 439.
- 42) K.Itabashi, T.Fukushima and K.Igawa: Zeolites 6 (1986) 30.

- 43) A.Rosencwaig and A.Gersho: J.Appl.Phys. 47 (1976) 64
- 44) A.C.Tam: Rev. Mod. Phys. 58 (1986) 381.
- 45) 沢田嗣郎編: 「光音響分光法とその応用—PAS」 (学会出版センター、1982) 第1章.
- 46) S.Yamasaki: Phil Mag. B 58 (1987) 79.
- 47) "The TPRC Data Series, Thermophysical Properties of Matter" (IF1/Plenum, New York, 1970) Vol.1, p.313 and Vol.4, p.201
- 48) "CRC Handbook of Chemistry and Physics" (CRC Press, Boca Raton, 1987) 68th ed., B-125
- 49) P.Poulet, J Chambron and R.Unterreiner: J Appl Phys. 51 (1980) 1738.
- 50) P.Helander: J Appl Phys. 54 (1983) 3410.
- 51) S.J.McGovern, B.S.H.Royce and J B.Benziger: J Appl. Phys 57 (1985) 1710.
- 52) P.C.Taylor, J.F.Baughar and H.M.Kriz: Chem. Rev 75 (1975) 203
- 53) 新実験化学講座3 基礎技術2 (丸善、1986) 第4章.
- 54) Teo: "EXAFS, Basic Principles and Data Analysis" (Springer, Berlin, 1986) p.114.
- 55) 「PF-EXAFS実験の手引」 (財)高エネルギー加速器科学研究奨励会研修会 (1985)
- 56) 乾雅祝: 学位論文(京都大学、1989)
- 57) 米沢富美子: 日本物理学会誌 34 (1979) 589.
- 58) A.G.Mckale, B.W Veal, A.P.Paulikas, S.-K Chan, and G.S.Knapp: J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 3763.
- 59) T.Maekawa, T Yokokawa, K.Niwa: Bull. Chem. Soc. Jpn. 46 (1973) 761.
- 60) H.Tokumoto, M.Tokumoto and T Ishiguro: J Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 602.
- 61) W.F Koehler, F.K.Odencranz and W.C.White: J Opt. Soc. Am. 49 (1959) 109.
- 62) G.P Ceaser, M.Abkowitz and J W-P.Lin: Phys. Rev B29 (1984) 2353.

- 63) E.D.Garbowski, C.Mirodatos, M.Primet and M.V.Mathieu: J Phys. Chem. 87 (1983) 303.
- 64) T.I.Morrison, A.H. Reis, Jr , E.Gerbert, L.E.Iton, G.D.Stucky and S. L.Suib: J Chem. Phys. 72 (1980) 6267
- 65) F.A.Cotton and G Wilkinson: "Advanced Inorganic Chemistry" (John Wiley & Sons, New York, 1988) 5th ed., chap 18.
- 66) A.K.Bhatnagar and S.V.Subrahmanyam: Solid State Commun. 42 (1982) 281
- 67) E.Sutter: phys. stat. sol. 33 (1969) 749.
- 68) 久貝裕一: 修士論文 (京都大学、1989)
- 69) B.Meyer, T.S.Hansen, T V.Oommen: J. Mol. Spectr 42 (1972) 335.
- 70) T.Chivers and I.Drummond: Inorg Chem. 11 (1972) 2525.
- 71) V.N.Bogomolov, V.P.Petranovski, V V.Poborchii and S.V Kholodkevich: Sov Phys. Solid State 25 (1984) 1415
- 72) S.D.McLaughlan and D.J.Marshall: J. Phys. Chem. 74 (1970) 1359.
- 73) J.Schneider, B.Dischler and A.Rauber: phys. stat. sol 13 (1966) 141.
- 74) I.Watanabe, M.Ishikawa and T Shimizu: J Phys. Soc. Jpn. 45 (1978) 1603.
- 75) D.L.Griscom: "Defects and Their Structure in Nonmetallic Soliids (ed. by B.Henderson and A.E.Hughes, Plenum, N Y ,1976) p.323
- 76) W.G.Hodgson, S.A.Buckler and G.Peters: J Am. Chem. Soc. 85 (1963) 543.
- 77) D.W.Gardner and G.K.Fraenkel: J Am. Chem. Soc. 78 (1956) 3279.
- 78) H.Chandra, D.N.Ramakrishna Rao and M.C.R.Symons: J Chem. Soc. Dalton Trans. (1987) 729
- 79) R.J.Gillespie and P.K.Ummat: Inorg. Chem. 11 (1972) 1674
- 80) D.C.Koningsberger, J.H.M.C.van Wolput and P C.U.Rieter: Chem. Phys. Lett. 8 (1971) 145.

謝辞

モルデナイト中のカルコゲン鎖という興味深いテーマについて、長年にわたり御指導いただき、本論文をまとめるにあたって、貴重な議論をしていただいた遠藤裕久先生に心から感謝いたします。八尾誠先生にも長年にわたり様々な御指導いただきました。福留秀雄先生、井川淳志博士、下位幸弘博士、米沢富美子先生、山口俊夫氏には理論的な立場から数々の有益な議論をしていただきました。網代芳民先生にはESRの御指導と議論をしていただきました。乾雅祝先生にもEXAFSをはじめとして様々な御指導をいただきました。山崎聡博士にはPAS装置について助言をしていただきました。辻和彦先生には本論文をまとめるに当たり、貴重な指摘をしていただきました。田村剛三郎先生、細川伸也先生にも議論をしていただきました。また、池本弘之氏、丸山健二氏をはじめとする遠藤研究室の方々、物理教室内外の多くの方々にも協力していただきました。以上の方々に心から感謝いたします。