

Title	アモルファスAs <sub>2</sub> S <sub>3</sub> の光構造変化とガラス転移(VI. 半導体の格子緩和,強結合電子・格子系の動的物性,科研費研究会報告)
Author(s)	二宮, 敏行; 木村, 薫; 中田, 弘章
Citation	物性研究 (1982), 38(2): A70-A71
Issue Date	1982-05-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/90588">http://hdl.handle.net/2433/90588</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

## アモルファス $As_2S_3$ の光構造変化とガラス転移

東大理 二宮敏行 木村薫 中田弘章

アモルファス半導体の中では原子のつながりはトポロジカルに乱れている (*connectivity* の乱れ)。この構造の特徴の一つとして、構造の多様性がある。実際、カルコゲナイドガラスにおいては、光による電子励起にともなって、格子との強い相互作用の結果、構造が変化したことが見出されている (可逆的光構造変化)。一方、ガラスを過冷却液体の状態から急冷すると、急冷速度に応じたある温度 (ガラス転移温度  $T_g$ ) でガラス転移をおこし、熱的に作られた乱れた状態が凍結される。

本研究の目的は、ガラスにおける光励起によって誘起された構造の乱れと、熱的な励起に伴う乱れの相互関係を調べることにより、トポロジカルな乱れの特徴を明らかにすることにある。

このための試料として、われわれは  $\alpha$ - $As_2S_3$  を使った。この物質は、天然に得られる場合を除き、結晶化しないことが知られているので、種々の処理に伴う物性の変化はすべてガラスの範囲内で起きていると考えてよく、部分的な結晶化に伴う複雑さを避けることが出来る。

### § Experimental

ガラス転移温度の異なるガラス状態は、種々の温度  $T_a$  で長時間焼鈍し、次に Ar ガス中で急冷することにより得られた。一般に、ガラス転移温度  $T_g$  は冷却速度  $R$  に依存する (Fig. 1)。ガラス状態は熱力学的に安定な状態ではないので、 $A'$  あるいは  $C'$  の試料を  $T_a = T_g(R_2)$  で焼鈍すると  $B$  の状態に移る ( $A \rightarrow B$ , or  $C \rightarrow B$ )。もし  $R > R_2$  なら、 $T_g(R_2)$  を持つ試料が得られる。

光構造変化を調べる時は *film* を用い、試料の中に一様な変化を起こさせるようにした。

このような処理に伴う構造変化は、光吸収端の変化、体積変化により測定された。

### § 結果

得られた主な結果は、次の3つである。

1) ガラス転移温度を変えた場合、光構造変化と同様に、光吸収端の平行移動を起こす (Fig. 2)。  $T_a$ 、したがって  $T_g$  が高い程、吸収端は低エネルギー側へ移動する。長時間焼鈍の後の吸収端の位置は、最終焼鈍温度のみでまわり、それ以前の焼鈍条件、あるいは、光照射に依存しない。

2) 光照射にともなう吸収端の移動は、長時間照射の後、飽和する。飽和に要する時間は、ほぼ光照射量のみによってまわり、照射温度によらない。また、飽和位置は最終照射条件 (照射強度  $I$ 、照射温度  $T_i$ ) によってまわり、前圧によらない。  $T_i$  が低い程、低エネルギー側へ *shift* する。また、吸収端の位置は  $\log I$  に *linear* に変化する。

3) 構造変化に伴って、体積も変化する。吸収端の *shift* と体積変化の関係は、光構造変化の場合と  $T_g$  の変化による場合とは同じである。

これらの事から、次のように結論される。

a) ガラスにおいて、熱的につくられる乱れと、可逆的光構造変化は同種のものである。

b) ガラスにおいて、励起状態 (光照射下) では平衡状態が実現される。

§ 議論

上で見られた構造変化は、ガラスにおいて局所的に複数個のこの得る configuration があり、これらの間を光励起により、または、熱励起により往き来することによりもたせられると考えられる。ガラスにおけるこのような可能性は、低温の異常な熱的性質を説明するトネル状態から示唆されている。

トポロジカルな構造の乱れに伴う bifurcation の具体的モデルとして、3次元転位の場合を考えて見よう。Fig. 3 に示すように、4本の原子列(距離  $b$  に1原子が居る)を考え、その中に3次元転位を含むとする。対称な configuration ( $S$ ) では、各列間の相対変位は  $b/4$  ずつで、原子列間ポテンシャルを  $\alpha(x)$  (周期  $b$  の周期関数) とすると、そのエネルギーは  $E_S = 4\alpha(b/4)$  である。対称性の破れた configuration ( $bs$ : 相対変位  $\frac{b}{4} + \delta, \frac{b}{4} - \delta, \frac{b}{4} + \delta, \frac{b}{4} - \delta$ ) では、エネルギーは  $E_{bs} = 2[\alpha(\frac{b}{4} + \delta) + \alpha(\frac{b}{4} - \delta)]$  となり、もし  $\alpha'(\frac{b}{4}) < 0$  ならば、 $E_{bs} < E_S$  となる。この場合、対称性の破れた2つの configuration ( $\delta \geq 0$ ) が存在するが (Fig. 4a)、まわりの相互作用を考えると、 $\delta \geq 0$  の2つの状態は異なるエネルギーを持つようになると考えられる。(Fig. 4b)

[研究報告]

K. Kimura, H. Nakata, K. Murayama, T. Nimomiya, Solid State Comm. 40 (1981) 551

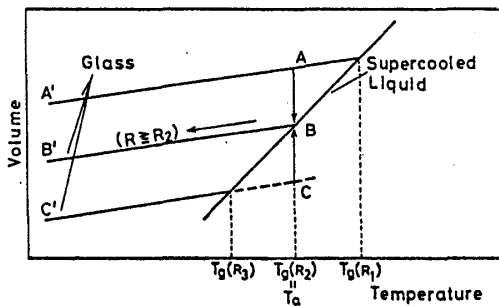


Fig. 1

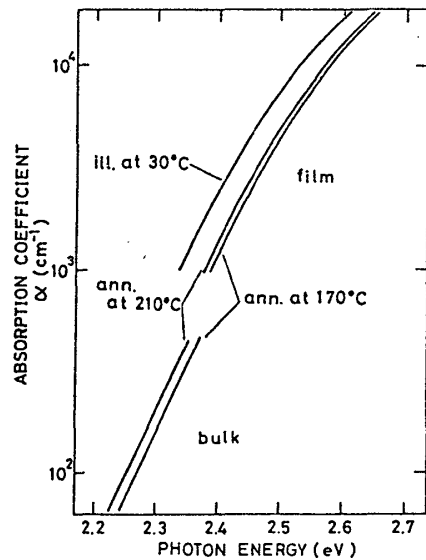
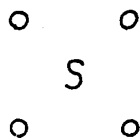


Fig. 2



S: 3次元転位

Fig. 3

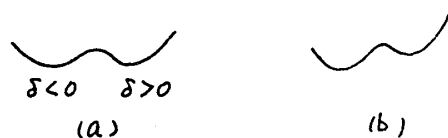


Fig. 4