
修士論文 (1982 年度)

カルコゲナイド半導体ガラス中のクラスターと次元性

大阪大学・理 薬師寺 一 幸

目 次

§ 1 序 論

§ 2 ラマン散乱の基礎的理論

2-1 結晶のラマン散乱の古典的説明

2-2 結晶のラマン散乱の量子論的説明

2-3 アモファスのラマン散乱

§ 3 実験方法

3-1 試料作成方法

3-2 圧力発生装置 (ダイヤモンド・アンヴィル)

3-3 ラマン測定方法

§ 4 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{Se}_x$, $g\text{-Ge}_{1-x}\text{S}_x$ のラマン散乱

4-1 常圧下のラマン散乱スペクトル

4-2 分子モデルでの取り扱い (短距離構造)

4-3 アウトリガー・ラフト・クラスター

4-4 rhombic S の (圧力下) ラマン散乱

4-5 trigonal Se の圧力下ラマン散乱

4-6 monoclinic -GeSe_2 , GeS_2 の圧力下ラマン散乱

4-7 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{Se}_x$, $g\text{-Ge}_{1-x}\text{S}_x$ の圧力下ラマン散乱

§ 5 三元系ガラス Ge , Sn , S . GeSeS のラマン散乱

5-1 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_3$ の (圧力下) ラマン散乱

5-2 $g\text{-Ge}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ のラマン散乱

§ 6 まとめ

§ 謝 辞

§ 参考文献

§ 1 序 論

アモルファス半導体は、現在最も興味を持たれている物質の1つであろう。構造敏感性に富んでいることから応用面での研究は特に盛んに行なわれている。我々は基礎物性の立場から、アモルファス半導体の中でも最も古くから研究されているカルコゲナイト半導体の研究を行なっている。現在我々が対象としているのは、Geを含んだⅣ－Ⅵ族化合物半導体である。カルコゲン系の化合物半導体はlone pairの存在により、多くの興味ある物性を示す。たとえば光による構造変化などは応用面からも注目されている。それらの興味ある物性を理解するには、構造を理解しなくてはならない。結晶の場合、その周期性(長距離秩序)のおかげでBlochの定理が使えるため、単位胞の構造を記述出来れば、その電子状態の計算等も比較的簡単に行なえる。アモルファスにおいては長距離秩序が存在しない。しかし物性の多くは長距離秩序がもたらすものではなく、短距離秩序やそれよりも広い範囲におよぶ中距離秩序により決まるということがわかって来た。我々の選んだ対象は、共有結合が強いため、短距離力だけを考えてもよいため、その構造解析が易しい。又、巾広い組成で、簡単にアモルファスが得られ、かつ製造法にそれほど依存しない再現性のあるサンプルが得られることから理想的な研究対象と言える。本実験は、主にラマン散乱の測定から、その内部の振動を手がかりとして構造をとらえることを目的としている。圧力下でのラマン散乱の結果は、特に中距離構造の調査には有効である。それとともに、圧力下での新しい物性にも興味を持たれる。アモルファスの中距離構造の理解には、結晶との比較が大変有効である。本論文では、圧力下のラマン散乱を結晶と比較しながら理解することを試みている。

§ 2 ラマン散乱の基礎的理論^{5,6)}

2-1 結晶のラマン散乱の古典的説明

波長 λ_0 の励起光で試料を照射すると、散乱光には、 λ_0 以外に長波長及び短波長側にいくつかの光が観測される。この現象を一般にラマン効果という。これがフォノン、ポラリトン、マグノン、プラズモン等の素励起と光の相互作用によって生じた場合を、ラマン散乱という。これより素励起の状態の情報が得られるので、単色性のよいレーザーの発達にともない、さかんに測定が行われるようになった。

光がフォノンにより散乱される場合を考える、励起光 $\vec{E}_i$ 及び散乱光 $\vec{E}_s$ が次のように与えられるとする。

$$\left. \begin{aligned} \vec{E}_i &= \vec{\pi}_i E_{0i} e^{i(\omega_i t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})} \\ \vec{E}_s &= \vec{\pi}_s E_{0s} e^{i(\omega_s t - \vec{k}_s \cdot \vec{r})} \end{aligned} \right\} \quad (2.1)$$

ここで、 ω ; 振動数, $\vec{k}$; 波動ベクトル, $\vec{\pi}$; 偏りの単位ベクトル, i ; 入射, s ; 散乱
励起光は結晶中で原子を分極して電子分極 $\vec{P}$ を生ずる。 $\vec{P}$ の ρ 成分は、分極率テンソル α を使
うと、

$$\vec{P}_\rho = \sum_\sigma \alpha_{\rho\sigma} \vec{E}_{i\sigma} \quad (\rho, \sigma = x, y, z) \quad (2.2)$$

と書ける。

α は格子振動とともにゆらいでいるので、原子の変位で展開できる。基準振動 μ ($\mu = 1, 2, \dots$)
に対する変位を

$$\vec{u}_\mu = \vec{e}_\mu A_\mu e^{\pm i(\omega_\mu t - \vec{q}_\mu \cdot \vec{r})} \quad (2.3)$$

とすると、1次までの展開で

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\rho\sigma}^0 + \sum_\mu \alpha_{\rho\sigma, \mu}^0 \vec{u}_\mu + \dots \quad (2.4)$$

と書ける。

ここで、 $\alpha_{\rho\sigma, \mu}^0 = (\partial \alpha_{\rho\sigma} / \partial u_\mu)_0$ は一次のラマンテンソルと呼ばれる。

(2.1) ~ (2.4) より

$$\begin{aligned} \vec{P}_0 &= \sum_\sigma \{ \alpha_{\rho\sigma}^0 \vec{\pi}_{i\sigma} E_{0i} e^{i(\omega_i t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})} + \sum_\mu \alpha_{\rho\sigma, \mu}^0 \vec{e}_\mu A_\mu \vec{\pi}_{i\sigma} E_{0i} e^{i[(\omega_i \pm \omega_\mu)t - (\vec{k}_i \pm \vec{q}_\mu) \cdot \vec{r}]} \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (2.5)$$

が得られる。この分極の振動により生ずる光は、第1項からのものが $\omega_s = \omega_i$ ($\vec{k}_s = \vec{k}_i$)、第
2項からのものが $\omega_s = \omega_i \pm \omega_\mu$ ($\vec{k}_s = \vec{k}_i \pm \vec{q}_\mu$) となることがわかる。 $\omega_s = \omega_i$ の散乱をレイリ
ー散乱という。1個のフォノンの振動数を加減された $\omega_s = \omega_i \pm \omega_\mu$ の散乱が1次のラマン散
乱である。 $\omega_s = \omega_i - \omega_\mu$ ($\omega_s = \omega_i + \omega_\mu$) の散乱をストークス散乱(逆ストークス散乱)と呼ぶ。

2-2 結晶のラマン散乱の量子論的説明

ラマン散乱を量子論的に取り扱ったのが Born と Huang ¹⁾ である。彼らはラマン散乱を励起

光を吸収し波長の異なる別の光を出す蛍光と似た機構で説明した。始め原子は $|a\rangle$ の電子状態、 $|\nu_i\rangle$ の振動状態を持っていたとする。そこに光が作用すると原子は分極を起こすが、この分極状態を仮の電子状態（中間状態） $|b\rangle$ とみなし、そこから基の $|a\rangle$ へ遷移することにより散乱光が出てくる。このとき振動状態が始めの $|\nu_i\rangle$ にもどれば、レイリー散乱が、 $|\nu_{i\pm 1}\rangle$ になれば、一次のラマン散乱が起きる。 $|\nu_{i+1}\rangle$ になるのがストークス散乱、 $|\nu_{i-1}\rangle$ になるのが逆ストークス散乱である。しかし彼らはどのようにフォノンと光子が相互作用しているかについては説明しえなかった。

Loudon⁸⁾ はこの相互作用が固体中の電子、正孔を通して行なわれるとして説明した。

図〔2.1〕に3つの1次の散乱過程を示す。

図で H_{er} , H_{el} , $H_{rl}^{(1)}$, $H_{rl}^{(2)}$, H_A はそれぞれ、光子・電子（正孔）相互作用、電子（正孔）

・格子相互作用、光子・格子一次相互作用、光子・格子二次相互作用、三音子相互作用である。

(a)においては、(i)まず H_{er} によって光子が自由な電子正孔対を作る。(ii)次にこの電子（正孔）は H_{el} によってフォノンを生成（消滅）する。そして、(iii) H_{er} によって電子と正孔が再結合して光子を出し、電子状態がもとにもどる。この (i) (ii) (iii) の遷移の順序は任意なので計6通りの過程が考えられる。(b), (c)は電子が関与していない一次散乱過程である。実際には(a)が最も起りやすいと考えられる。他にもっと高次の機構も起り得るがその寄与は小さいであろう。(a)の機構に対して三次の摂動計算から散乱効率、ラマンテンソル等が求められる。

単位時間当りの一次ストークス散乱確率は $H_1 = H_{er} + H_{el}$ として

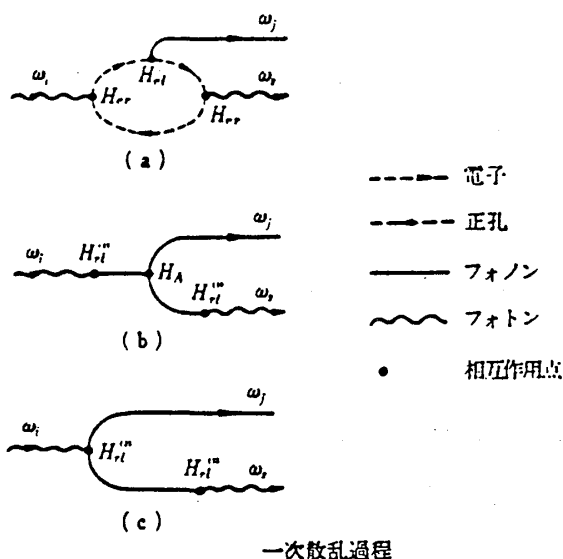
$$W = \frac{2\pi}{\hbar^6} \sum_q \sum_{k_s} \sum_{I_1, I_2} \left| \frac{\langle f | H_1 | I_1 \rangle \langle I_1 | H_1 | I_2 \rangle \langle I_2 | H_1 | i \rangle}{(\omega_{I_1} - \omega_i)(\omega_{I_2} - \omega_i)} \right|^2 \delta(\omega_i - \omega_s - \omega_\mu) \quad (2.6)$$

となる。

ここで、 I_1 , I_2 は中間状態で i 及び f は始状態、終状態である。

散乱効率（散乱断面積）はラマンテンソル $R_{\rho\sigma}(\omega_i, \omega_s, \omega_\mu)$ を使って

$$S = A \left| \sum_{\rho, \sigma} \vec{\pi}_{i\rho} R_{\rho\sigma}(\omega_i, \omega_s, \omega_\mu) \vec{\pi}_{s\sigma} \right|^2 \quad (2.7)$$



図〔2.1〕

となる。

(2.5) 及び (2.7) 式からラマン散乱強度はラマンテンソル成分に支配されていることがわかる。あるフォノンが散乱に寄与するかどうかは、ラマンテンソルが0でないかどうかにより決まる。テンソル成分は結晶の対称性を群論的に調べることにより得られる。Loudon⁸⁾は32の結晶族についてラマンテンソルを表にしてまとめている。これより入射光と散乱光の偏光($\vec{\pi}_i, \vec{\pi}_s$)を組み合わせることにより、スペクトルを同じ既約表現に属する振動モードごとに分けることが可能である。

2-3 アモルファスのラマン散乱

ShukerとGammon⁹⁾はアモルファスの振動が調和振動で電子の分極を通して光と相互作用し、又、基準モードのコヒーレンス長が光の波長に比べて、ずっと短いであろうという仮定より、アモルファスのラマン散乱強度 I が1次のストークス散乱に対して次のようになることを示した。

$$I(\omega) = \sum_b C_b (1/\omega) [1 + n(\omega)] g_b(\omega) \quad (2.8)$$

ここで

$$\left\{ \begin{array}{l} n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1} \\ \omega \text{ はラマンシフト} \\ g_b(\omega) \text{ はバンドの状態密度} \\ C_b \text{ は定数で入射光, 散乱光の偏光で決まる。} \\ \text{和はすべてのバンド } b \text{ に対して行う。} \end{array} \right.$$

GaleenerとSen¹⁰⁾は赤外吸収へ拡張するとともに C_b が ω に依存することを示した。彼らの結果によると

(赤外吸収)

$$\epsilon_2(\omega) \propto (1/\omega) \sum_b D_b(\omega) \rho_b(\omega) \quad (2.9)$$

(一次のラマン散乱)

$$I^P(\omega_0, \omega) \propto (\omega_0 + \Omega)^4 [n(\Omega)/\Omega] \sum_b C_b^P(\omega_0, \omega) \rho_b(\omega) \quad (2.10)$$

ここで

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_b(\omega) \text{ は } b \text{ バンドの状態密度} \\ \omega_0 \text{ は入射光} \\ \Omega \text{ はラマンシフトで } \Omega < 0 \text{ がストークス散乱} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega = |\Omega| \\ n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1} \\ P \text{ は偏光特性を示す。} \\ \Omega < 0 \text{ で } n(\Omega)/\Omega = (1/\omega) [n(\omega) + 1] \\ \Omega > 0 \text{ で } n(\Omega)/\Omega = (1/\omega) n(\omega) \end{array} \right.$$

以上より、 $\omega \varepsilon_2(\omega)$ や $I_{\text{red}}^P \equiv I^P(\omega_0, \omega) / \{(\omega_0 + \Omega)^4 [n(\Omega)/\Omega]\}$ が振動の状態密度を反映した量であることがわかる。なお Martin と Galeener¹¹⁾ は V H (入射光と散乱光の電場が垂直) のときのスペクトルが V V (入射光と散乱光の電場が平行) のものに比べて、状態密度によく似ているということを示している。

もうすこし具体的にアモルファスのラマン散乱を考えてみる。簡単のため図 [2.2] の 2 原子一次元 (直線) 格子を考える。このときのフォノンの分散は図 [2.3] に示すように

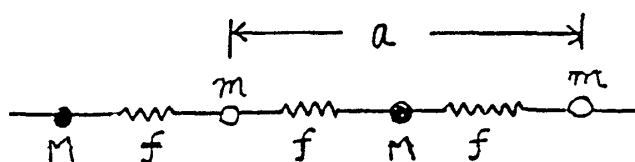


図 [2.2] 一次元結晶モデル

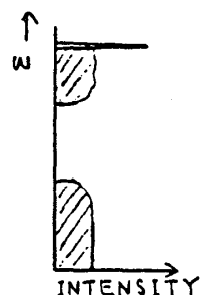
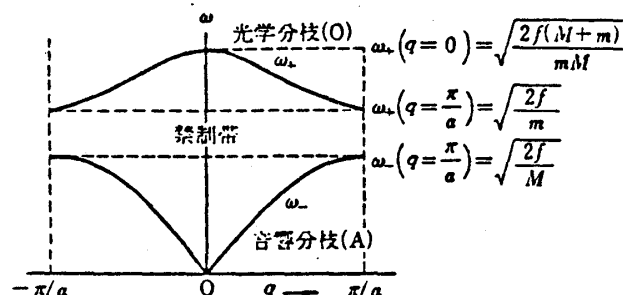
$$\omega_{\pm}^2 = \frac{f(M+m)}{mM} \left[1 \pm \left(1 - \frac{4mM \sin^2(\frac{1}{2}qa)}{(M+m)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.11)$$

となる。ここで M, m は原子の質量, a は格子定数, f がバネ定数, q は波動ベクトルであるラマン散乱の場合のエネルギー及び運動量保存則は,

$$\left\{ \begin{array}{l} \hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_{\mu} \\ \vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{q} \end{array} \right. \quad (2.12)$$

で与えられる。ここで、フォトンの $|\vec{k}|$ は $\pi/a \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ に比べて無視できるほど小さい ($|\vec{k}| \approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$)。よって $\vec{q} \approx 0$ の Γ 点のフォノンのみが一次の効果で関与することがわかる。そのときスペクトルは図 [2.4] の実線のようにになる。ここで $M = m$ とすると、両分枝間のギャップがなくなり、このときの分散は、一次元の単原子格子の分散を $q = \pi/2a$ で折り返して得られるものと同じになる。これは格子定数を 2 倍にすること、すなわち周期長を 2 倍にすることが分散曲線を半分のところを折り返すことに対応していることを示す。結晶から対称性をくずしていった、どんどん周期を長くすることにより一種のアモルファスを作れる。そ

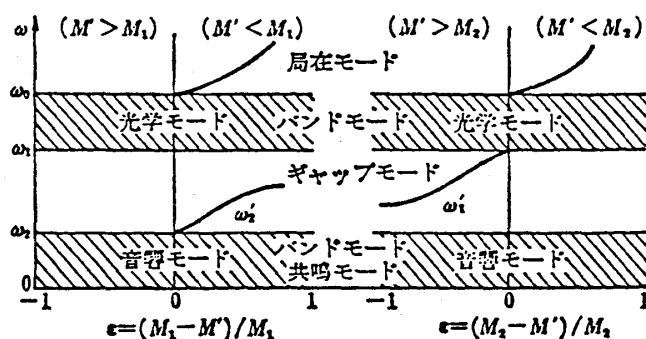
のときの分散は、図〔2.3〕の分散を $\vec{q} = 0$ の線上にすべて折りかさねたものとなるであろう。このとき、すべての振動モードが一次の過程で活性となり、状態密度を反映した連続スペクトルを示すことが予想される。（図〔2.4〕斜線）



図〔2.3〕 2原子1次元結晶の分散

図〔2.4〕 ラマンスペクトルの模型図

不純物置換型の不規則格子の取り扱い是比较的簡単である。質量 M_1 , M_2 の原子からなる一次元格子に M' の不純物原子が入る場合の Mazur¹²⁾らの計算結果を図〔2.5〕に示す。両分枝ともバンドとなるとともに、ギャップ内にも、不純物に局在した鋭いモードが現われる。

図〔2.5〕 不純物によるバンドモード
(不規則格子の例)

§ 3 実験方法

3-1 試料作成方法

アモルファスの試料は、メルト・クエンチ法で作られた。この方法で得たアモルファスを特に「ガラス」と呼ぶ。ここで簡単にガラス状態について図〔3.1〕を使って説明しておく⁴⁾。融点 T_m 以上に加熱された①の熔融液体をゆっくり冷却すると①→②と収縮し、②の $T = T_m$ で結晶固体となる。ここで熱を放出し、③へと不連続な収縮を示す。その後は③→④へと固体の収縮を示す。次に①から十分速く冷却してやると、 T_m に達しても結晶化せず、非平衡状態の過冷却液体となり、体積は①→②→③と連続的に減少する。そして、ガラス転移点 T_g と呼ば

薬師寺一幸

れる温度以下では、かなり小さな体積収縮を示すようになる。この状態をガラス状態と呼ぶ。ガラスは安定な固体として扱うことのできるものである。

ソースは純度 99.999 % のものを使用した。Ge と Se は CP 4 ($\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}=3:5:3$ の混合液に 0.5 % の Br を加えたもの) で、Sn は H_2O_2 を少量加えた HBr で、エッチング後洗浄したものを使う。ソースは、誤差 0.001 % のメトラーで計量され、コルツ管に 10^{-6} Torr

でガス出し封入される。コルツ管は王水で洗浄されたものを使う。S 系に対しては、肉厚 2 mm、Se 系に対しては 1 mm の内径約 10 mm のものを使用した。電気炉で、アンプルの温度をまず、ソースの融点以上に上げて、十分反応させる。その後、融点の $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 上の温度で、15 時間ほど放置し、それを空中又は氷水中に投入して急冷してやる。氷水中では約 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 、空気中で約 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却される。この方法によると、バルク状の大きな試料が得られる。冷却速度が早いほどアモルファス化しやすいが、バルクにひび割れや空洞ができやすくなる。Ge Se 系ではほぼ均一なガラスとなるが、Ge S 系や Sn を入れた場合などは、若干相分離を起して不均一になっていることがある。その場合、均一と思われる部分を選んで使用した。若干の組成の誤差が予想されるが、組成の分析は行なっていない。アンヴィル外でのラマン測定には、出来たガラスの表面をそのまま使用し、アンヴィルに入れる試料は、くだいてその中から適当なものを選んで使用した。結晶の試料は同じ組成のガラスから電気炉の温度傾向を利用して、気相成長法により作られた。

3-2 圧力発生装置 (ダイヤモンドアンヴィル)³⁾

我が研究室の使用している圧力装置は、物性研の箕村研究室で竹村謙一、浅海勝征らにより開発された Kenichi 型ダイヤモンドアンヴィルである。高压発生の基礎技術は Bridgeman により確立された。その後 Jamieson と Weer らによってダイヤモンドアンヴィルが作られた。その後、ルビー蛍光法により精密な圧力測定が行なわれるようになり、圧力媒体の使用により、等方的な圧力 (静水圧) が得られるようになった。これにより、ラマン散乱、X 線回折、光吸収電気抵抗などが、圧力下で比較的簡単に行なわれるようになった。

我々のアンヴィルを図 1, 2 に示す。

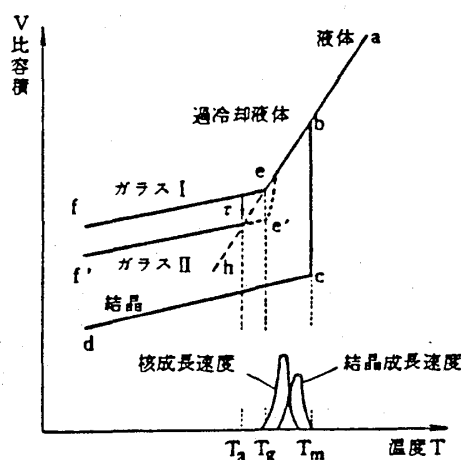
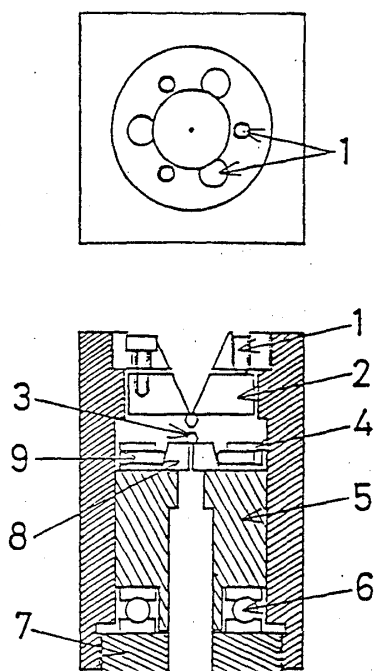
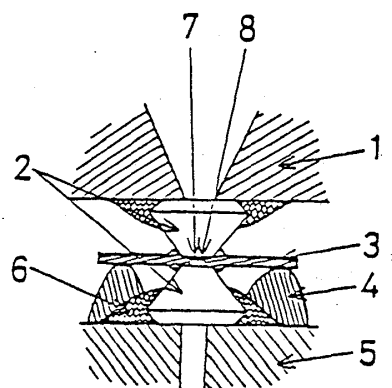


図 [3.1]



1図 ダイヤモンドアンヴィルの構造

- 1 : 3点支持方式平行度調整用ネジ
- 2 : ダイヤ受皿
- 3 : ダイヤモンド
- 4 : 水平方向調整ネジ
- 5 : ピストン
- 6 : ボールベアリング
- 7 : 加圧用可動ネジ



2図 ダイヤモンドアンヴィルの先端部分

- 1 : 上側ダイヤモンド
- 2 : ダイヤモンド
- 3 : 金属ガスケット
- 4 : ガスケット固定用コンパウンド
- 5 : 下側ダイヤモンド
- 6 : ダイヤ固定用エポキシ樹脂

簡単にアンヴィルの原理と使用法を述べておく。

(アンヴィルの原理)

⑦は本体にねじこみになっていて、これを回すことによって、⑤のピストンを上下できる。そのとき⑤が回転しないように⑥のベアリングが入っている。上部ダイヤは受皿ごと本体にねじこみ固定される。サンプルセッティングの時は、これをはずしたり、はめたり出来る。①がダイヤの平行度、⑨がダイヤの位置調整用のネジである。サンプルは図のようにセッティングされる。サンプルは、ガスケットと呼ばれる、Ni合金であるインコーネル600を約200 μm に圧延したものに、放電加工であけられた直径約200 μm の孔の中にセッティングされる。中には、圧力測定用のルビーと静水圧を得るための圧力媒体が入れられる。圧力媒体には経験的に、固化圧が最も高いとされているメチルアルコールとエチルアルコールの4 : 1の混合液を使った。これにより100 kbar程度までは、静水圧が得られる。それ以上の圧力では、水の方が静水圧に近いとされている。ルビーの蛍光は、常圧では $R_1 = 6942 \text{ \AA}$ と $R_2 = 6928 \text{ \AA}$

の2つのピークを持つが、 R_1 を圧力測定に使用した。波長は圧力にほぼ比例していて、92%の信頼性で、25℃にて

$$dP/d\lambda = 2.74 \pm 0.02 \quad \text{kbar } \text{\AA}^{-1} \quad (3.1)$$

であることがわかっている。温度によりルビーの蛍光は、 $0.068 \text{ } \text{\AA}^\circ\text{C}^{-1}$ で変化するので、アンヴィルの中と外のルビーの蛍光を測定して、その差から(3.1)式より圧力を決めた。なお中と外のルビーの大きさを同じくらいにして、シグナルの強さをそろえた方が、誤差が少なくなるようだ。圧力測定の誤差は、1 kbar 程度と推定される。

(アンヴィルの使用法)

ダイヤモンドは、0.2カラットの蛍光の少ない宝石用単結晶ダイヤモンドを先端径0.6mmにブリリアンカットしたものを使用している。ダイヤモンドは、スタイクキャストで受皿に固定してある。上と下のダイヤモンドを軽く接触させたとき、干渉縞の間隔がなるべく大きくなるように、平行度調整ネジで調整してある。ダイヤモンドを押し合わすときに、ダイヤの面が全体に色変化するように見えれば完全である。一度平行合せをすると、ほとんどくるうことはなく、測定5,6回ごとに調整しておくといよい。

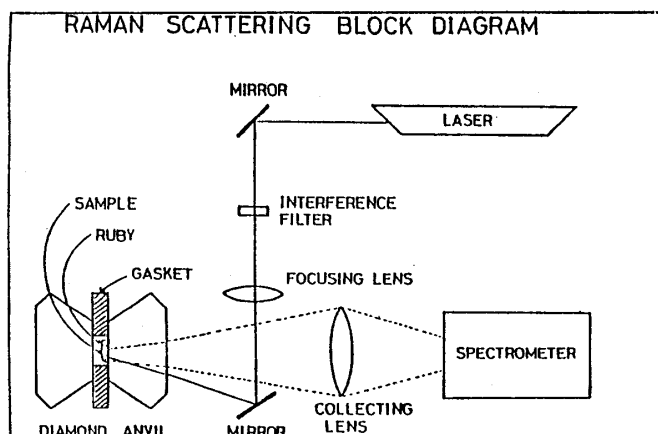
ダイヤモンドをまず、アセトンでふいてきれいにする。落ちにくいときは、針などでこすり取ってやる。次に、ガスケットの空押しをする。ガスケット材には、インコーネル600を使用している。約200 μm の直径の孔のあいた、厚さ約200 μm の7mm×7mm程度のガスケットを使う。トリクロルエチレンで洗浄した後、ダイヤモンドのまわりにおいた、ひつつき虫接着剤で、ダイヤモンドの中心とガスケットの孔の中心が一致するように軽く固定する。そして孔の径が適当な大きさになるまで空押ししてやる。今回は、一割程度孔を小さくした。次に上部ダイヤモンドの中心にサンプルを、そしてそのサンプルに接触させてルビーを置く。ピストンを上げたとき、ガスケットの孔にサンプルとルビーが入ることを確認して、ガスケットの孔に圧力媒体を一滴落とし、孔の中にうまく入っているのを確認して、それが乾かないうちにダイヤモンドを押し合せる。少量の気泡は少し加圧してやれば消える。きれいな面の出ているサンプルではこの方法でほとんど失敗しない。今回、サンプルは一辺が100 μm から150 μm の大きなものを使った。サンプルの厚みはGeS系のレーザー光を透過してしまうものに対しては、50 μm 程度の厚いものを選んだ。ルビーの大きさは蛍光測定が可能な程度で小さい方がよい。実際に、シグナルの小さなものを測定するときに、蛍光が大きすぎて測定できなかったことがあった。10 μm 以下のルビーで十分蛍光測定できる。圧力媒体の固化圧以下であるので、ルビーがサンプルとはなれていても無視した。固化圧以上では圧力の不均一が生ずるので、ルビー

一とサンプルが接触していることが必要であろう。圧力をかける時は、ガスケットが流れないのを見ながらゆっくりと加圧していく。今回使用したガスケットでは、せいぜい 40 kbar 程度しか出なかった。孔を小さく、厚みを薄くするように十分空押ししてやれば、もっと圧力が出ると思われる。u-700 合金では 150 kbar 程度でも流れないことがわかっているが、今回は手に入らなかった。

3-3 ラマン測定方法

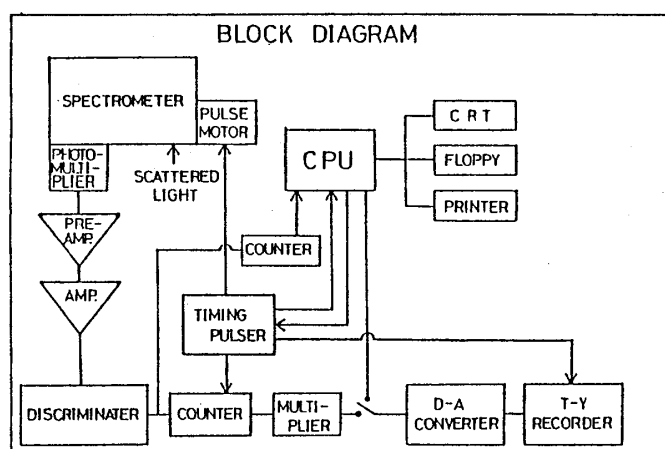
ラマン散乱測定装置は、大きく、光源、分光装置、検知装置に分けられる。光源には主に He-Ne レーザー (NEC GLG5800, 6328 Å, 出力 50 mW) をフィルターで出力を落して使用した。又、1 部 Ar イオンレーザー (Spectra Physics Model 164-00, 5145 Å: 出力可変) も使用した。励起光の余分な発振ラインは分光器 (ANSPEC 300 S) で取り除いている。試料からの散乱光のうち、レイリー光の 10^{-3} 以下というラマン光を測定するため、ダブルモノクロメーター (SPEX 1400-11) を使用している。これにより、分光器内の散乱光を少なくするとともに、高分解能の測定が出来る。グレーティングは、1800 本/mm のホログラフィック・グレーティングを 1 次で使用している。分解能は 3 cm^{-1} 程度にして実験した。検出器は、光電子増倍管 (浜松テレビ R 649, (R 464)) を N_2 ガスで冷却しながら使用し、光子計数方式で測定した。測定はすべて後方散乱で行なわれた。常圧での測定においては、試料は実験の間中、コルツ管中で He ガスを流すことにより冷却されていて、温度制御されるとともに、表面の酸化から守られている。測定はコルツ管の窓を通して行なわれる。励起光のフォーカスには、円柱レンズと凸レンズを使い分けている。試料の状態が良い場合 (キズなどが少ない場合) には円柱レンズを使い、散乱強度をかせぎ、悪い場合には凸レンズでキズをさけて測定した。偏光特性を調べるときは、

偏光ガラスを試料と分光器の間に入れて行った。圧力下の測定は、ダイヤモンド anvil を使用する (図 3)。その場合、励起光のフォーカスには凸レンズを使うことになる。励起光は約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度にフォーカスされる。試料からの散乱光は写真器用のレンズで収光されて分光器に入れられる。フォーカスは、分光器の潜望鏡で約 100 倍



3 図 圧力下ラマン測定システム

に拡大された像を見ながら行う（以後図4）。光電子増倍管からの信号は、増幅された後、暗電流ノイズのうちの電圧の低いものをディスクリミネーターでカットされる。ディスクリミネーターからのパルスはカウントされて、カウンタに表示されるとともに、マイコンに送られてデータとして蓄積される。データは同時に、プリンターとT・Yレコーダーに出力される。データ



4図 ラマン測定システム

は測定後まとめて、フロッピー・ディスクに保存されるので、後ほど自由に処理できる。最後のフォーカスは、カウンタを見ながらカウントが最大となるように合せる。散乱強度の絶対値測定は、不可能であった。ガラスの場合、カウント数がかなり大きくないと、ピーク的位置を正確に決定できるきれいなスペクトルが得られない。カウント数を多くするには、励起光を強くすればよいが、試料が光構造変化を起すなど、光に影響されやすい物質であるので、励起光を強くすることは避けて、シグナルの弱いものは、長時間測定することによりカウント数をかせいだ。Ge Se 系の高圧下での測定においては、 200 cm^{-1} 測定するのに10時間以上かかった。励起光は測定時間が許す範囲で弱くしたが、測定中に試料が影響を受けている可能性がある。測定前後で、目にみえる範囲では、試料に変化は見られなかった。解析は(2.10)式の I_{red} に対して行った。ラマンスペクトルは、アンヴィル外で測定したものに対して I_{red} を示し、アンヴィル内で測定したものについては、 ω をかけない形のほうが見やすいので、それを示している。

§4 g-Ge_{1-x}Se_x, g-Ge_{1-x}S_x のラマン散乱

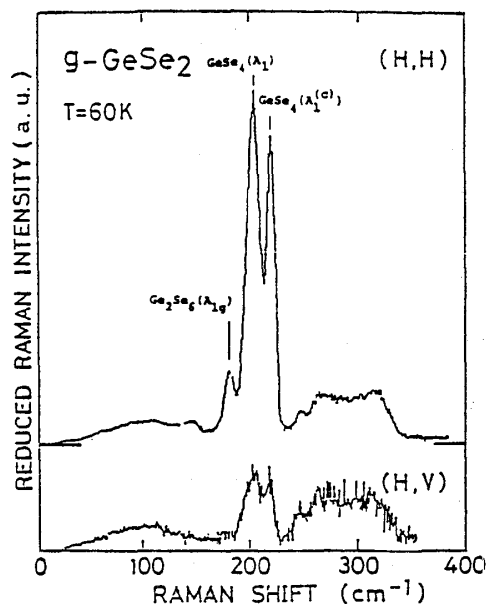
4-1 常圧下のラマン散乱スペクトル¹⁾

図5は、常圧におけるg-GeSe₂のラマンスペクトルである。203 cm⁻¹のピークは、後述の分子モデルによる取り扱いで、GeSe₄四面体分子のA₁モードに対応する。（以下GeSe₄A₁と書く。）219 cm⁻¹のピークは、短距離秩序だけを考えていては説明できないもので、中距離秩序を反映したものである。このピークは、Phillips¹³⁾らにより、コンパニオンA₁ラインと名づけられている（以下GeSe₄A₁^cと書く。）。180 cm⁻¹のピークは、Ge₂Se₆のエタン型分子のA_{1g}モードに対応させることができる。（以下Ge₂Se₆A_{1g}と書く。）このGe-Ge

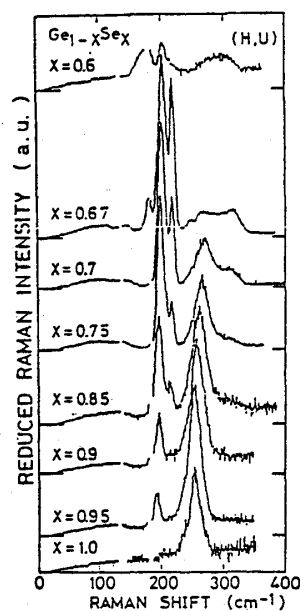
ボンドの存在は, Chemically Ordered Covalent Network Model¹⁴⁾ の破れを示している, 中距離秩序の存在を反映している。247 cm⁻¹ と 145 cm⁻¹ のピークは, Ge Se₄ A₁^c とともに, 後述するアウトリガーラフトモデルの Se-Se ボンドによるものとして説明される。247 cm⁻¹, 145 cm⁻¹ のピークをそれぞれ CS ライン, CB ラインと名づける。250 cm⁻¹ から 350 cm⁻¹ にかけて, ほぼ台形をした Ge Se₄ 分子の F₂ モードに対応するバンドがみられる。(以下 F₂ バンドと書く。) 又, 150 cm⁻¹ 以下に巾ひろいバンドが見られる。図 6 は, 組成を変えたときの Ge Se 系ガラスのラマン散乱スペクトルを示す。Ge Se₂ では Ge が 4

配位 Se が 2 配位を取るが, Ge Se では Ge, Se とともに 3 配位を取ることが知られている。X < $\frac{2}{3}$ では, それらが混ざった構造をしていると考えられるので, X ≥ $\frac{2}{3}$ とは別に考えなくてはならない。X = 1.0 の a-Se においては, 255 cm⁻¹ にチェーン状 Se の A₁ モードに対応するピークが見られる。(以下 Seⁿ A₁ と書く。) 組成の変化とともに, スペクトルは連続的に変化する。Ge に関係するモードは X が大きくなるにつれて小さくなり, Seⁿ A₁ は X とともに大きくなることがわかる。Ge₂ Se₆ A_{1g} は X ≥ 0.7 では見られない。図 7 は組成によるピーク位置の変化を示している。Se リッチになるにつれて, 各ピークは低エネルギー側にシフトすることがわかる。

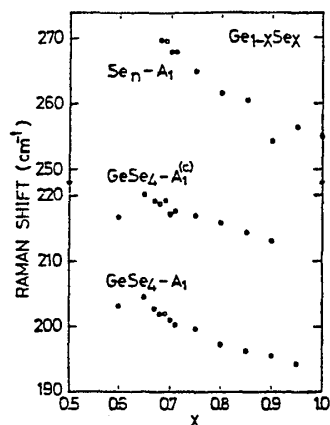
図 8 に g-Ge S₂ のラマンスペクトルを示す。g-Ge Se₂ のスペクトルと少し違っているが, よく対応がつくことがわかる。343 cm⁻¹ と 373 cm⁻¹ に Ge S₄ A₁ モードと Ge S₄ A₁^c モードに対応するピークがみられる。又, 255 cm⁻¹ に Ge₂ S₆ A_{1g} に対応するピークが見られる。443 cm⁻¹ と 205 cm⁻¹ のピークは CS ライン, CB ラインに対応する。A₁^c ラインから CS ラインにかけて F₂ バンドが見られ, 300 cm⁻¹ 以下に巾の広いバンドが見られる。図 9 には, Ge S 系のいろいろな組成のラマンスペクトルが示してある。X = 1.0 の a-S は, 常圧常温では結晶化してしまうので, クエンチ後, すばやくセッティングを行ない,



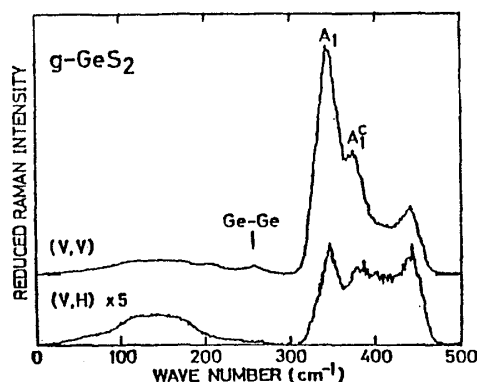
5 図 g-Ge Se₂ のラマンスペクトル



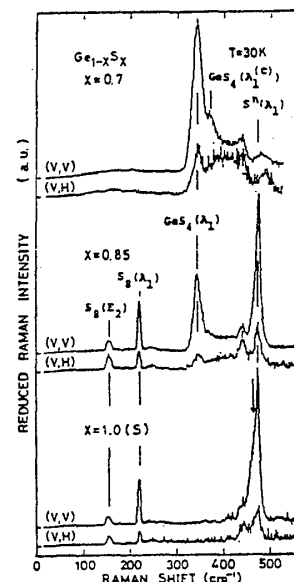
6 図 g-Ge_{1-x}Se_x のラマンスペクトル (組成変化)



7図 g-Ge_{1-x}Se_xの
ピーク位置の組成変化



8図 g-GeS₂の
ラマンスペクトル



9図 g-Ge_{1-x}S_xのラマン
スペクトル (組成変化)

温度を下げて測定した。後にくわしく述べるが、 475 cm^{-1} と 220 cm^{-1} にリング状の S_8 分子の A_1 モードに、 155 cm^{-1} に E_2 モードに対応するピークが見られる。又、 471 cm^{-1} にチェーン状 S の A_1 モードに対応するピークが見られる。(以下、それぞれ S_8A_1 、 S_8A_1 、 S_8E_2 、 S^nA_1 と書く。)組成により、 GeS_4A_1 のピーク位置は、ほとんど変化しない。一方、 S^nA_1 ピークは、 x が大きくなるとともに、低エネルギー側にシフトする。 S_8 のモードは S richな組成($x \geq 0.8$)でしか見られない。

4-2 分子モデルでの取り扱い (短距離構造)

アモルファス中のフォノンを計算する最も簡単で、しかもカルコゲナイト系物質に対しては、大変有効な方法が分子モデルによる方法である。これは、アモルファス中の局所的な構造、すなわち短距離構造だけを考え、それを一つの分子としてみなし、その振動を計算するものである。 g-GeSe_2 、 g-GeS_2 においては Ge が4配位、 Se あるいは S が2配位をとっているが、 Ge のまわりに Se あるいは S が4つ結合した GeSe_4 あるいは GeS_4 四面体分子が基本構造となっていると考えられる。この分子は Td 群に属し、基準振動として $\text{A}_1 + \text{E} + 2\text{F}_2$ (並進、回転を除く)を持つ。基準振動は群論的に求まるので、各原子の平衡位置からのずれの関数として、位置エネルギーの変化が与えられれば振動数を求めることができる。詳細な方法は、後ほど、3元系 GeSSe 系のところで述べることにして、Lucovsky¹⁵⁾らの計算を簡単に説明する。

ポテンシャルは $du = (1/2)\sum K_r (\Delta r)^2 + (1/2)\sum K_\theta (r_0 \Delta \theta)^2 + \sum K_{rr'} \Delta r \Delta r'$ で仮定された。こ

ここで, $\Delta r, \Delta r'$ は Ge-Se ボンド長の微小変化, $\Delta \theta$ は Se-Ge-Se のボンド角の微小変化, r_0 は Ge-Se ボンドの平衡時の長さ, K_r はボンドの伸縮に対する力の定数 (バネ定数), K_θ はボンド角の変化に対する力の定数, $K_{rr'}$ はとなりあうボンド間の相互作用に対する力の定数である。Ge Se₄ 分子に対しては, 半経験的に $K_r = 1.21 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$, $K_\theta = 0.10 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$, $K_{rr'} = 0.22 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$ として, $\nu(A_1) = 201 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(E) = 80 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(F_2) = 247 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(F_2) = 90 \text{ cm}^{-1}$ が得られる。Ge S₄ 分子に対しては, $K_r = 1.69 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$, $K_\theta = 0.13 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$, $K_{rr'} = 0.17 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$ として, $\nu(A_1) = 341 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(E) = 144 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(F_2) = 368 \text{ cm}^{-1}$, 151 cm^{-1} となる。実験的には, それぞれのモードは巾の広いバンドとして観測されるが, この簡単なモデルは偏光特性をも含めて, だいたいのスペクトルの様子を説明し得る。このモデルが有効である理由は Ge-Se-Ge (Ge-S-Ge) のボンド角が 90° に近く, Se(S) を通したそれぞれの四面体分子の振動のカップリングが小さいためであると考えられる。彼らは又,¹⁶⁾ Ge₂Se₆ (Ge₂S₆) エタン型分子に対しても同様な計算を行なった。スペクトルに見られる 180 cm^{-1} (260 cm^{-1}) のピークは, このエタン型分子の A_{1g} モード, $\nu(A_{1g}) = 182 \text{ cm}^{-1}$ (240 cm^{-1}) に対応づけられる。g-Ge S 系の S rich な領域では, 分子モデルとして, リング状の S₈ 分子を考えるのが結晶の rhombic S との対応から妥当であろう。この S₈ リングは, D_{4d} の対称性を持ち, $D_{4d} = 2A_1 + B_1 + B_2 + 2E_1 + 3E_2 + 2E_3$ の既約表現に分けられる。Scott ら¹⁷⁾ により計算された結果から, 154 cm^{-1} , 219 cm^{-1} , 474 cm^{-1} に見られるピークが, S₈ 分子の E₂, A₁ (bond bending), A₁ (bond stretching) モードに対応させられる。又, 90 cm^{-1} に弱い E₂ モードと考えられるピークも観測されている。a-Se においても, Se₈ リングからと考えられるピークが見つかったが, Lucovsky^{18, 19)} らはこれを図 [4.1] のようなモデルで説明している。図 [4.2] に示すよう

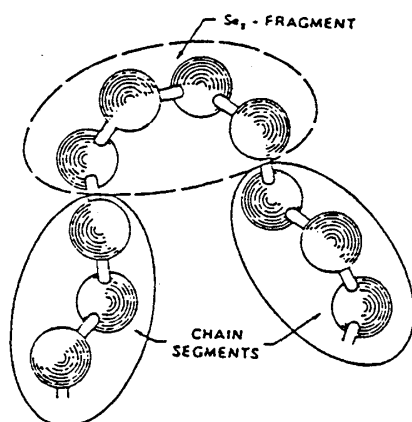


図 [4.1] a-Se のモデル

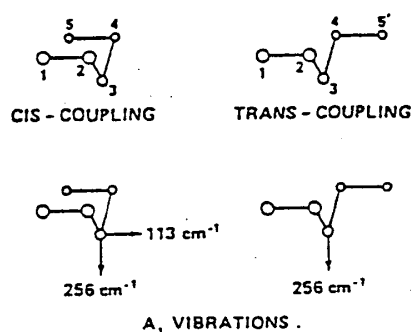
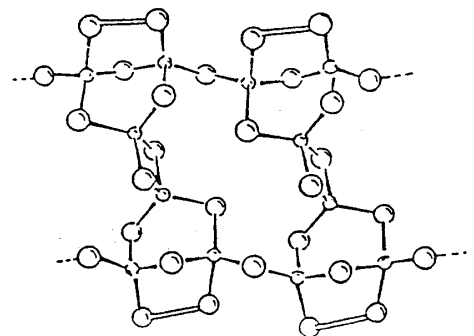


図 [4.2] Se の分子モデルによる振動と振動数

に、5つ目のSeがシス型につながればリング特有の A_1 モードが生じ、トランス型につながれば、チェーン状のSeとなり、リング特有の A_1 モードを持たないことを明らかにし、a-Seのスペクトルを図〔4.1〕のような Se_8 fragmentとSe chain segmentの局所構造で説明した。
g-GeS系(S-rich)でも、このモデルは成立するであろうが、 S_8 分子の振動とスペクトルの明らかな対応から S_8 分子が実際に存在すると考えるのが妥当であろう。又、最近になって rhombohedral Seなる Se_6 リング状分子からなる結晶の存在が見つかった。 Se_6 あるいは S_6 分子もガラス中に存在する可能性がある²⁰⁾

4-3 アウトリガーラフト・クラスター

分子モデルでは短距離構造のみに着目していたが、Ge Se系 Ge S系ガラスにおいては、中距離構造の存在が重要であることが最近わかってきた。中距離構造の存在は、すなわちトポロジ的にいくつかの原子によるクラスターの存在を意味する。クラスターのモデルは、いくつか作られているが、その中で最も有力視されているものが、フィリップスにより作られた、アウトリガーラフト・クラスター¹³⁾である。(図〔4.3〕) これは、結晶 $GeSe_2(GeS_2)$ から簡単に作ることが出来るもので、平たいリボン状のクラスターの側面にSe-Se(S-S)バンドを持っていて、この形よりアウトリガー・ラフト(舷側に浮材の付いた小舟)クラスターと呼ばれる。回折実験(X線、中性子等)においてfirst sharp diffraction peak (FSDP)が $K \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ に観測²¹⁾されていて、このことは実空間で6 Å程度の層間距離を持った層状構造の存在を支持する。又、後述する圧力下のラマン散乱及び光学ギャップの測定からも、低次元な構造は支持されている。



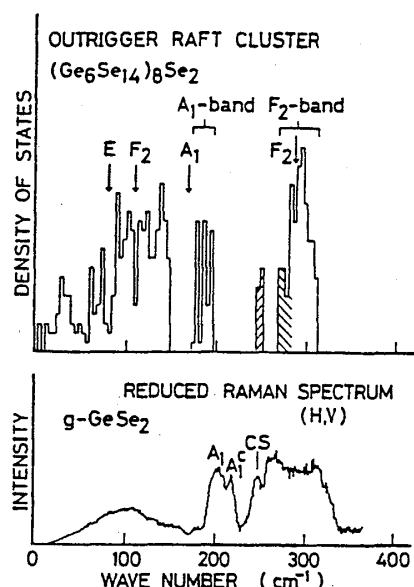
図〔4.3〕 アウトリガー・ラフト・クラスター

又、結晶に似ている構造は、論理的であり、可逆的な光構造変化^{22,23)}を説明するにも都合がよい。我々の研究室では、このクラスターの振動状態密度を計算している。それにより、多くのラマン散乱スペクトルの特徴を再現できている¹⁾。計算には Born のモデルポテンシャルを使用している。

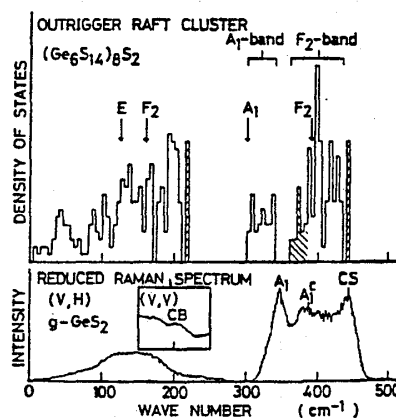
$$u = \frac{1}{2} (\alpha - \beta) \sum_{\langle ij \rangle} [(\vec{u}_i - \vec{u}_j) \cdot \vec{r}_{ij}]^2 + \frac{1}{2} \beta \sum_{\langle ij \rangle} (\vec{u}_i - \vec{u}_j)^2$$

ここで、 α は最近接原子間の伸縮力(central force)、 β はずりの力定数(noncentral force)である。 $\vec{u}_i$ は*i*番目の原子の変位で $\vec{r}_{ij}$ は*i*番目の原子から*j*番目の原子への方向を示す単

位ベクトルである。和はすべての最近接原子対に対して行う。数値計算は Bell と Dean による方法で行なわれた。この計算では、 α や β を変えたり原子の質量を変えたりすることにより、どういう振動が振動状態密度のどの部分に現われているかを推定できる。図 10, 11 に、



10 図 アウトリガーラフトクラスター
($\text{Ge}_6\text{Se}_{14}$) $_8\text{Se}_2$ の振動状態密度



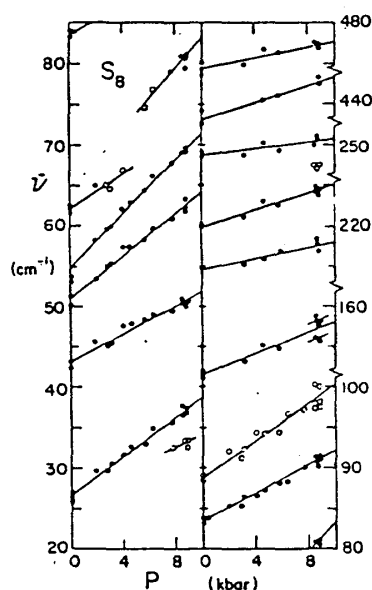
11 図 アウトリガーラフトクラスター
(Ge_6S_{14}) $_8\text{S}_2$ の振動状態密度

($\text{Ge}_6\text{Se}_{14}$) $_8\text{Se}_2$ と (Ge_6S_{14}) $_8\text{S}_2$ の計算された振動状態密度と $g\text{-GeSe}_2$ と $g\text{-GeS}_2$ の状態密度をよく反映していると思われる偏光解消ラマンスペクトル (VH) を示してある。中距離力を入れない簡単な力による計算にもかかわらず、実験をよく再現できている。この計算による大きな成果は、いままでその起源が不明であったピークを再現できたことである。結果だけを述べると、CSラインと名づけた $g\text{-GeSe}_2$ の 247 cm^{-1} と $g\text{-GeS}_2$ の 443 cm^{-1} のピークは、アウトリガーのカルコゲン-カルコゲン伸縮運動によるものとして、CBラインと名づけた $g\text{-GeSe}_2$ の 145 cm^{-1} と $g\text{-GeS}_2$ の 205 cm^{-1} のピークは、同じカルコゲン-カルコゲンボンドの曲げ運動によるものとして解釈できる。又、コンパニオン A_1 は、アウトリガーのずりモードと GeSe_4 あるいは GeS_4 の A_1 モードとのカップリングによるものとして解釈できる。以上でも明らかなように、アウトリガー・ラフト・クラスターの存在は非常に可能性があるのである。故に、今後は、実験結果がこのモデルでどのように説明できるかを考えながら話を進めていく。

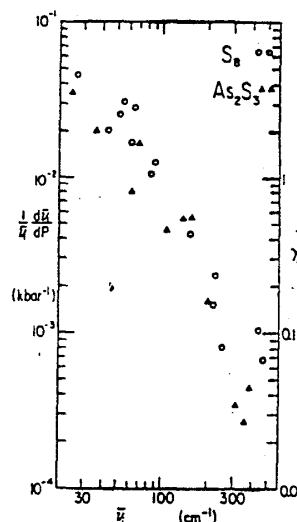
4-4 rhombic S の (圧力下) ラマン散乱

rhombic S は D_{2h}^{24} の対称性を持ち、 D_{4d} の対称性を持つ S_8 分子が 16 コで単位胞を作って

いる。Primitive cell あたりには4コの S_8 分子を含む。このような分子が格子を作っている分子性結晶は、3次元的なNetworkを持った物質にはみられない特徴を示す。ラマンスペクトルの低エネルギー領域には rigid molecule vibration model (RMVM), すなわち分子内振動に関係しない、格子を作る分子の振動によるモードが見られる。²⁴⁾ Zallen²⁵⁾が測定した、圧力下ラマン散乱からもおもしろい結果が見られる。図〔4.4〕が、彼の求めたピーク位置の圧力変化である。 70 cm^{-1} 以下のモードがRMVMに対応する。ここで、 150 cm^{-1} 等のピークは、圧力により縮退が解けて分裂してくる。圧力のフォノンに対する効果の特徴づける量として、モード・グリュナイゼン・パラメーター $r_i = -d \ln \nu_i / d \ln V = (1/K) d \ln \nu_i / d P$ がある。ここで K は圧縮率である。これを ν_i に対してプロットしたのが図〔4.5〕である。このきれ



図〔4.4〕 S_8 圧力下ラマン散乱



図〔4.5〕 S_8 における r_i と ν_i との相関

いな相関も、分子性結晶の特徴である。3次元Networkをもつ物質では r_i はほぼ1で、このような相関は示さない。このような特徴は、簡単な1次元のモデルで説明できる。図〔4.6〕のような力定数 K で結合した分子が、弱い力定数 C で一次元に結合した場合の分散は、原子の質量を m 、格子定数を a として図〔4.7〕に示すように、

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{m} \{ k_0 + k_1 \pm (k_0^2 + k_1^2 + 2k_0k_1 \cos(qa))^{\frac{1}{2}} \} \quad (4.1)$$

で与えられる。分子性結晶は、単位胞にいくつかの分子を含んでいる。ここで、1つおきの k_1 を k_1 とほんのすこし異なる k_1' に置き換えてやれば、単位格子に2つの分子を含むことになる。周期を倍にすることに対応するので、そのときの分散は、ほぼ(4.1)式の分散を、図

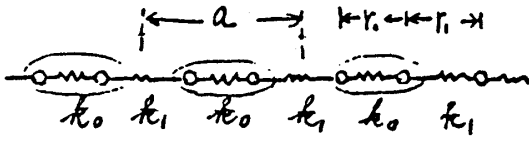


図 [4.6]

[4.7] に点線で示したように, $q = \pi/2a$ で折り返してやればよい。 $q = 0$ のフォノンのうち, 全対称なモードである, $\omega_1 = (2k_1/m)^{\frac{1}{2}}$, $\omega_0 = [2(k_0 + k_1)/m]^{\frac{1}{2}}$ がラマン活性であり, $\omega_2 = (2k_0/m)^{\frac{1}{2}}$ が赤外活性である。 ω_1 は分子間の結合力 k_1

だけで決まるモードで, RMVM に対応する。又, 遠赤においては, ω_2 は観測されていて,

Davydov-splitting fine structure と呼ばれる。彼らは, 3次元 Network での $-d \ln \nu_i / d \ln V = r \sim 1$ が局所的には分子性結晶でも成り立っているとした。それより, $\nu_i \propto V^{-r} \sim r^{-3r}$ で, $k \sim \nu^{-\frac{1}{2}}$ より,

$$k_i \propto r_i^{-6r} \quad (4.2)$$

を仮定した。圧力下において, 各ボンドは同じ圧力を受けるので, $k_0 \Delta r_0 = k_1 \Delta r_1$ である。

(4.2) より, マクロな r_i は

$$\Delta k_i / k_i = -6r \Delta r_i / r_i = -6r_i \Delta a / a \quad (4.3)$$

で r と関係し, これより $a = r_0 + r_1$, $k_1 \ll k_0$, $r_1 \approx r_2$ を使って $r_0 \sim (k_1/k_0) 2r$, $r_1 \sim 2r$ となる。これより, 図 [4.5] の $r_i \propto \nu_i^{-2}$ の関係の裏づけがなされた。複雑な結晶の振動へこれを拡張するのはむずかしいが, 非常に明解な説明である。まとめると, 圧力の効果は圧縮率の大きな分子間の部分の存在で, 分子内に影響をあまり与えず, マクロな r_i に対して, そのことが反映されることになる。 $r_0/r_1 = k_1/k_0$ が層間の相互作用の大きさの目安となり, これによりラマンから構造の次元性の手がかりが得られることを示している。g-GeS系において見られる S_8 分子からのモードに対応するのは 152 cm^{-1} , 215 cm^{-1} , 474 cm^{-1} のピークである。 152 cm^{-1} のピークは, 圧力により分裂する。

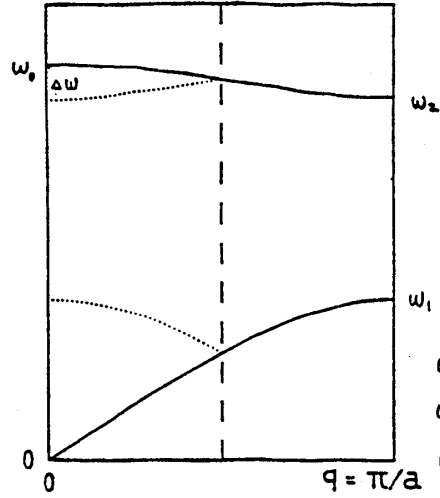
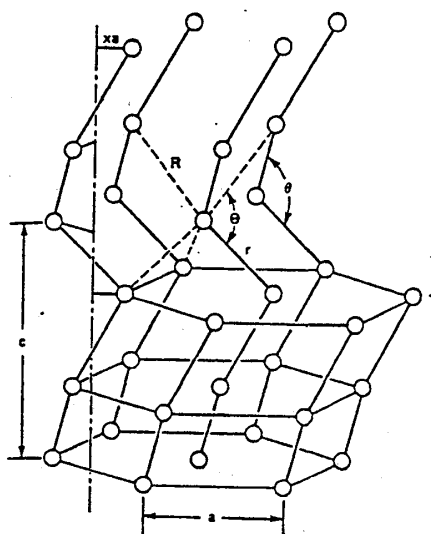


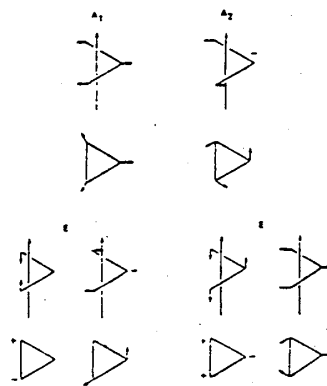
図 [4.7] 1次元2原子分子モデルでの分散

4-5 trigonal Se の圧力下ラマン散乱

trigonal Se は図〔4.8〕のようなチェーン状Seの束からなるもので、その基準振動は、図〔4.9〕に示されている。その圧力下ラマン散乱は Richter²⁶⁾ により測定されている。彼は、図〔4.10〕に示されている A_1 モードのソフト化を見い出した。彼は、Nakayama, Odajima²⁷⁾



図〔4.8〕 trigonal Se

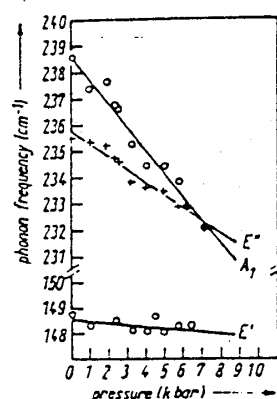


図〔4.9〕 trigonal Se の基準振動

らによる VFF (valence force field) による計算で議論した。彼らの計算は5つの弾性定数 K_r (bond stretching), K_θ (angular), $K_{rr'}$ (cross term of bond stretching with bond bending), $K_{r\theta}$ (cross term of bond stretching with bond bending), K_R (interchain-bond-stretching) でほぼ Γ 点のモードを再現し、その結果と、「Seに圧力をかけていくとその振動数がTeのものに近づく」ことからSe

とTeの K_m から K_m の圧力変化を推定し、ソフト

化が K_r の減少により生ずる可能性を示した。Martin²⁸⁾ は K_θ (angular between intrachain and interchain bonds), $K_{R\theta}$ (cross term of interchain bond stretching with bond bending), K_{rR} (cross term of interchain bond stretching with intrachain bond stretching) の3つを新たに加えて、ほぼ完全にフォノンの分散を実験に一致させることが出来た。 Γ 点における A_1 モードに対しては、表〔4.1〕の構造で決まる定数 A_m と原子の質量を使って、その振動数は



図〔4.10〕 Se のラマンピークの圧力変化(Richter)

表〔4.1〕

m	A_m	K_m (10^5dyn/cm)
r	1.55	1.18
rr'	3.10	0.13
$r\theta$	-9.23	0
θ	3.44	0.14
R	2.19	0.064
$R\theta$	3.42	-0.011
K_θ	2.73	0.0035
K_{rR}	-20.84	0.012

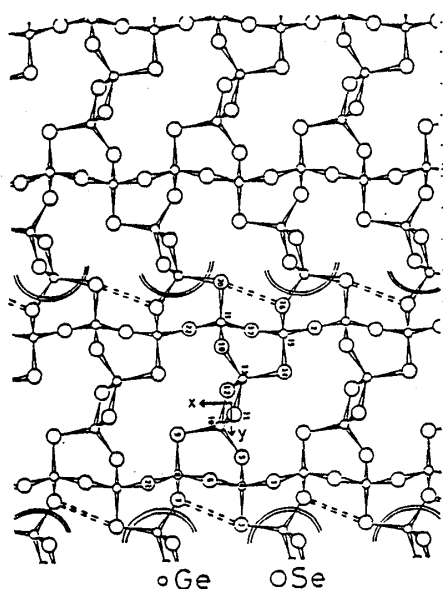
$$M\omega^2 = \sum A_m K_m$$

と K_m の一次結合で与えられる。表〔4.1〕に Martin の決めた K_m の値を示す。これによると K_{rR} の増加がソフト化を生じさせることがわかる。圧力により、最近接原子間距離が広くなり K_r が小さくなるということは考えにくく、チェーン間の距離がせまくなるために K_{rR} が大きくなる方が妥当であろう。又、Minomura²⁹⁾ らの実験によると Se の A_1 のソフト化は数 10 kbar のところで鈍くなることを示していて、Se と Te の K_m を比較して K_m の圧力変化を決定することにも問題がある。Joannopoulos³⁰⁾ らは、チェーン内の P state のボンド電荷がチェーン間距離の減少とともに、チェーン間ボンドに移っていくことを計算している。このことから、ソフト化には K_{rR} が大きな役割を果していると思われる。ソフト化には Se の π 軌道がとなりのチェーンの anti-bonding 方向を向いていて、チェーン間結合が生じやすい構造であることが重要とも考えられる。

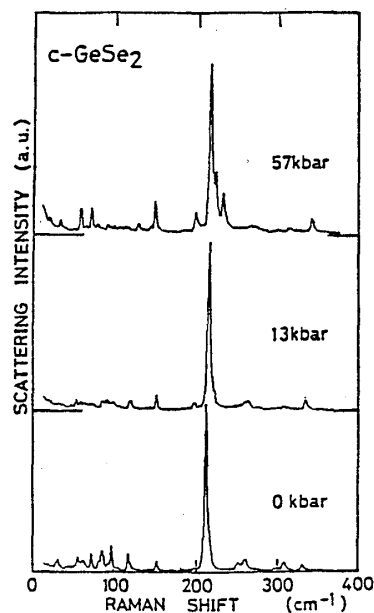
4-6 monoclinic -Ge Se₂, Ge S₂ の圧力下ラマン散乱³³⁾

図 12 に示すように、monoclinic -Ge Se₂, Ge S₂ は 2 次元の層状構造をした複雑な結晶である。この結晶の圧力下ラマン散乱は、我々の研究所で測定されている。圧力による c-Ge Se₂ のスペクトルの変化及びピーク位置の変化を図 13, 14 に示す。構造の複雑さを反映して、多くのピークが見られるが、g-Ge Se₂ で見られる Ge Se₄ A₁ に対応するピークは常圧で、210 cm⁻¹ のピークである。コンパニオン A₁ に対応するピークは存在しない。このことは、g-Ge Se₂ が結晶にない特有の構造を持っていることを暗示している。ピークは、20kbar 以

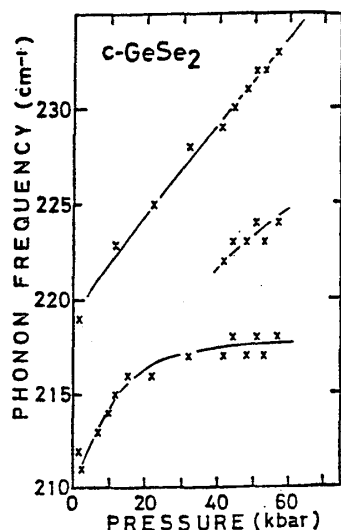
下では圧力とともに高エネルギー側にシフトするが、それ以上の圧力では、ほとんど変化しない。高圧になると、それまでこのピークに重なっていた、あまりはっきりしなかったピークが分離してくる。そのとき半値巾は変化していない。図 15, 16 は c-GeS₂ の圧力下ラマンスペクトルとピーク位置の変化を示す。g-GeS₂ の GeS₄ A₁ に対応するピークは、360 cm⁻¹ のピークである。c-GeSe₂ の 210 cm⁻¹ のピークに大変よく似た動きをする。(d ln ν/dP)₀ は両者とも 2 × 10⁻³ kbar⁻¹ である。rhombic S の所で述べた分子性結晶の説明は、層に垂直



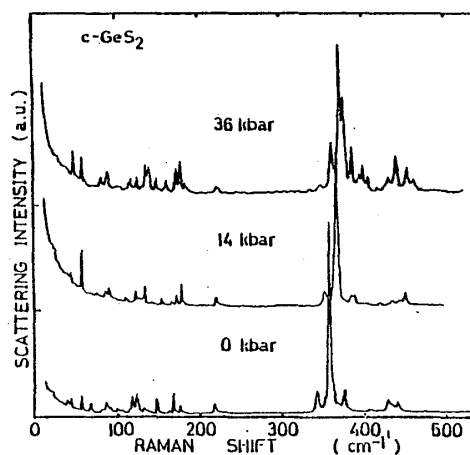
12 図 monoclinic GeSe₂ の結晶構造
(とアウトリガー・ラフト・クラスターの構造)



13 図 monoclinic GeSe₂ の圧力下
ラマンスペクトル

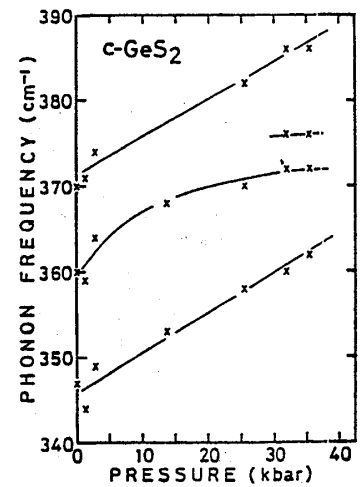


14 図 monoclinic GeSe₂ の
ピーク位置の圧力変化



15 図 monoclinic GeS₂ の圧力下
ラマンスペクトル

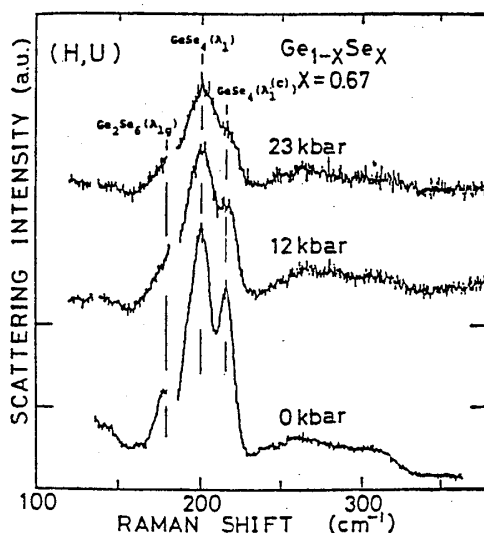
方向に対しては、層を分子と考えることで、成立し得る。2層が対になった層の振動は rigid layer mode と呼ばれ、やはり低エネルギー部に見られるが、層状構造を反映したものである。20 kbar でピークの動きがなくなるのは、このモデルでは説明できない。trigonal Se において見られるソフト化に似た機構が生じてきたためとも考えられる。 r_i の ν_i との相関は、やはり存在するが、 S_8 の $r_i \sim \nu_i^{-2}$ に対して $r_i \sim \nu_i^{-1}$ 程度の相関で、大きな差が見られる。これは Zallen らの $k_i \ll k_0$ なる仮定が成立しなくなったためであり、 S_8 などに比べれば、かなり大きな層間の相互作用が存在することを示す。



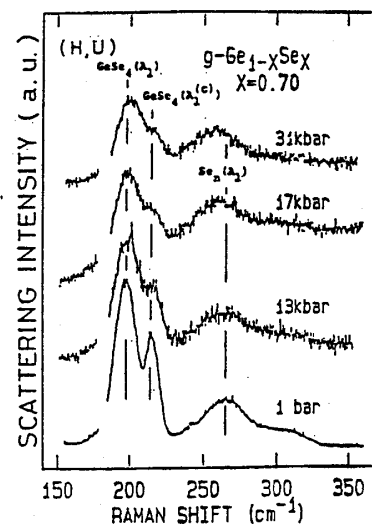
16 図 monoclinic GeS_2 のピーク位置の圧力変化

4-7 $g\text{-Ge}_{1-X}\text{Se}_X$, $g\text{-Ge}_{1-X}\text{S}_X$ の圧力下ラマン散乱

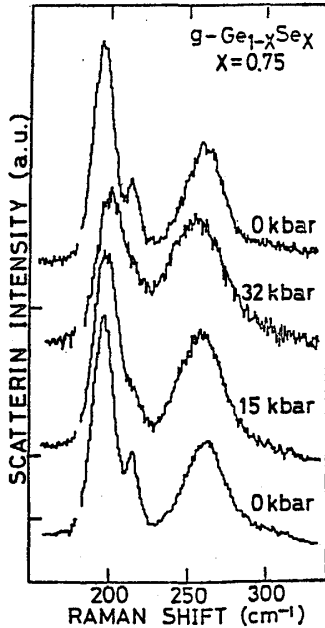
図 17 ~ 19 に、 $g\text{-Ge}_{1-X}\text{Se}_X$ のラマン散乱スペクトルの圧力変化の様子を示す。スペクトルは (2.10) 式のボーズ係数の部分だけ補正してあり、このスペクトルに $\omega/(\omega_0 + \Omega)^4$ の補正を行うことにより、 I_{red} となる。この補正を行うと、バックグラウンドの存在によりスペクトルが見にくくなってしまう。ピーク位置及び半値巾をはっきりさせるため、図 20 のように $\text{GeSe}_4 A_1$, $\text{GeSe}_4 A_1^c$, $\text{Ge}_2\text{Se}_6 A_{1g}$, 及び $\text{Se}^n A_1$ に対して、ガウス型関数を仮定し、 F_2 バンドに対しては、ほぼ台形型の四角形を使って、フィッティングを行なった。



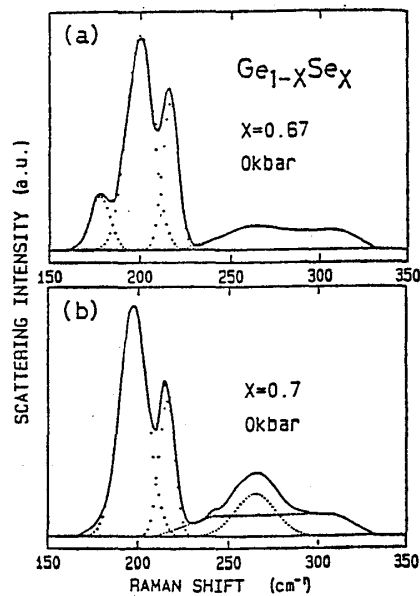
17 図 $g\text{-Ge}_{1-X}\text{Se}_X$ の圧力下ラマン散乱スペクトル ($X=2/3$)



18 図 $g\text{-Ge}_{1-X}\text{Se}_X$ の圧力下ラマン散乱スペクトル ($X=0.70$)



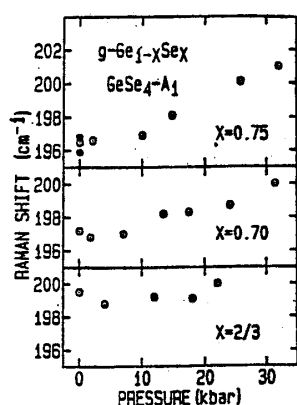
19 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ の圧力下ラマン
散乱スペクトル ($X=0.75$)



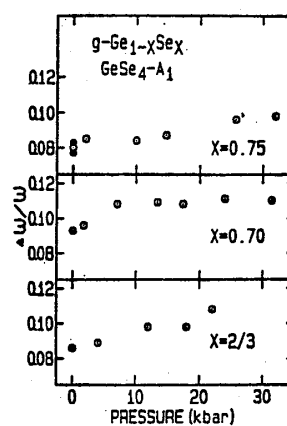
20 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ のピーク分解方法
(実線が実験, 点線が分解されたピーク)

フィッティングは、マイコンを使用し、各パラメーターを実験との誤差の2乗和が最少に近づくように動かすことにより行なった。その結果を図21～28に各ピークごとにまとめている。 $\Delta\omega/\omega$ は半値巾 (full width) をピーク位置のエネルギーで割ったものである。積分強度は、 GeSe_4A_1 の積分強度に対する各ピークの積分強度の比を%で示したものである。この値は I_{red} に対して求めている。 $\text{Ge}_2\text{Se}_6\text{A}_{1g}$ のピークはHeNeレーザーの発振ラインが重なってしまったため誤差がかなりあるので、ここでは省いた。 GeSe_4A_1 の常圧時のピーク位置はXが大きいものほど低エネルギー側にある。これは $X=\frac{2}{3}$ において、 GeSe_4 分子のまわりが歪んでいるためとも考えられる。圧力によるピーク位置の変化は $X=\frac{2}{3}$ ではほとんどない。Xが大きくなるにつれてピーク位置は圧力により高エネルギー側に動くようになる。30 kbarでは、 $X=\frac{2}{3}$, 0.70, 0.75 のピーク位置がほとんど同じになる。かたむきの小さなことは、低い次元の構造の存在を示している。アウトリガー・ラフト・クラスターの存在はこれを説明し得る。 $c\text{-GeSe}_2$ のこれに対応するピークの動きは大きく異なる。 $c\text{-GeSe}_2$ においては20 kbarまでは、圧力にほぼ比例して高エネルギー側に動き、それ以上ではほとんど変化しない。その傾きの鈍い部分が $g\text{-GeSe}_2$ の傾きの小さいことに対応するとすると、よく似た構造を仮定する限り、層間距離はガラスの方が小さくなってしまう。ガラスの方が密度は小さいと考えられるので、その分をどこか別の所、たとえばアウトリガー・ラフト・クラスターでは、そのアウトリガーの存在がおぎなっていることになる。層間が小さくなる理由として、カルコゲンによる上下層の結合が考えられる。 $\Delta\omega/\omega$ は圧力とともに増加する。ここで、 $\Delta\omega$ は、モード

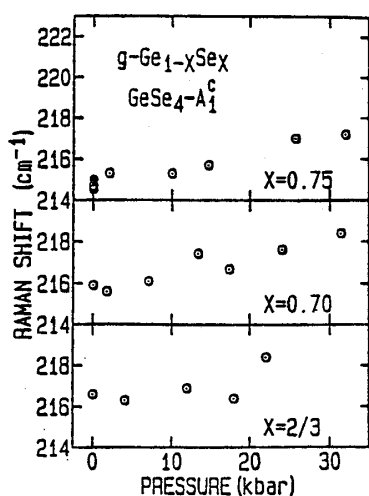
の分散を反映した量であることを考えると、 $\Delta\omega/\omega$ は、 S_8 のところで述べたモデルにおいては、 k_1/k_0 に対応する。(ここでは $k_1 \ll k_0$ は必要ない。) 圧力による $\Delta\omega/\omega$ の増加は、層間の結合力の増加に対応する。 A_1^c の動きは、 A_1 によく似ている。 $\Delta\omega/\omega$ は常圧で、 A_1^c の方が小さい。例えば、 A_1^c に対応する内部構造部分(局所的分子)が A_1 に対応するものより、そろっていれば、すなわち歪のすくない部分に存在して安定な形に近ければ、 $\Delta\omega/\omega$ は小さくなり得る。 $Se^n A_1$ の常圧におけるピーク位置は、 X が大きくなると低くなる。このピークは圧力により低エネルギー側に動く。(ソフト化) X が大きな方がソフト化は小さくな



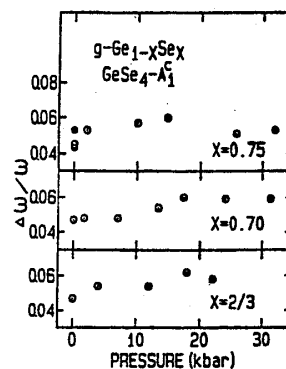
21 図 $g-Ge_{1-X}Se_X$ の $GeSe_4A_1$ ピークのエネルギーの圧力変化



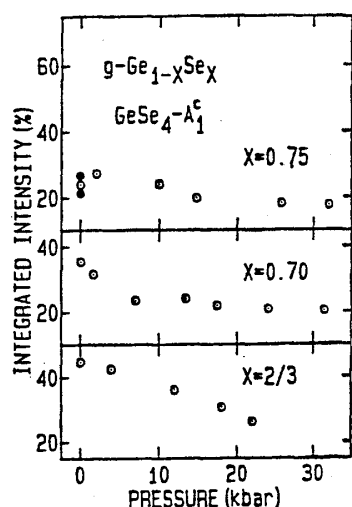
22 図 $g-Ge_{1-X}Se_X$ の $GeSe_4A_1$ ピークの $\Delta\omega/\omega$ の圧力変化



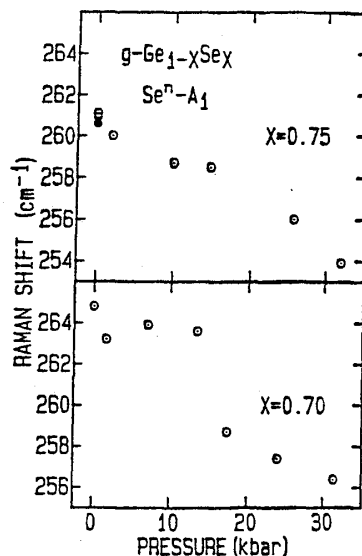
23 図 $g-Ge_{1-X}Se_X$ の $GeSe_4A_1^c$ ピークのエネルギー圧力変化



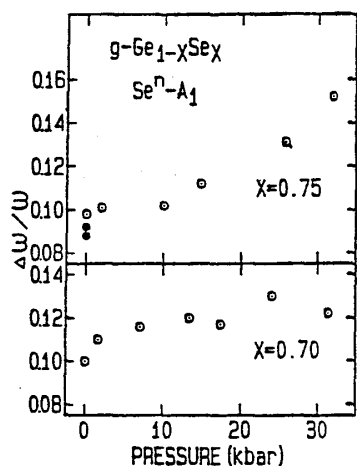
24 図 $g-Ge_{1-X}Se_X$ の $GeSe_4A_1^c$ ピークの $\Delta\omega/\omega$ 圧力変化



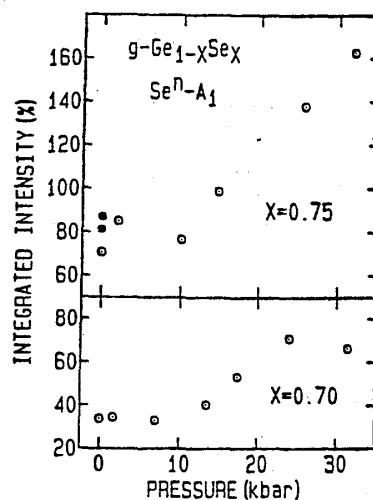
25 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ の $\text{GeSe}_4\text{A}_1^G$ ピークの積分強度圧力変化 (GeSe_4A_1 ピークに対する比)



26 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ の Se^nA_1 ピークのエネルギー圧力変化



27 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ の Se^nA_1 ピークの $\Delta\omega/\omega$ 圧力変化



28 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ の Se^nA_1 ピークの積分強度圧力変化 (GeSe_4A_1 ピークに対する比)

っていて、高压では両者の差は小さくなる。X が大きな方が Se チェイン間の距離が広く、あるいは、チェインがばらばらの方向を向いていることが多くなっていて、ソフト化が生じにくく、Se チェイン内の構造は、結晶に近いので、常圧のピーク位置は低くなっているとも考えられる。X が大きくなるにつれて、ソフト化の傾向が消える方向に進むのは、おもしろい。ただ $X = 0.7$ と 0.75 の比較だけでは誤差を考えると断定は出来ない。 $\Delta\omega/\omega$ は、常圧において

両者とも 0.1 程度で、かなり大きく、これが k_1/k_0 に対応するとすると、かなり層間の結合が強く、分子性が小さいといえる。 $\Delta\omega/\omega$ の圧力による増加は、ほぼ同じである。積分強度の変化は、 Se^nA_1 と A_1^c は逆の動きを示し、 Se^nA_1 の急激な増加は、おもしろい。これについての議論は、大変むずかしい。加圧後、常圧で測定したものを $X = 0.75$ で示しているが、ヒステリシスはそれほど大きくはない。測定中、色は圧力により黒くなるが、常圧にもどしても、もとの黄色よりは若干黒っぽくなってしまふ。表 [4.2] に、常圧におけるピークエネルギー ν_0 と $(d \ln \nu / dP)_0$ をまとめてある。結晶で、それらに対応するピークのものについてもまとめてある。

$\text{g-Ge}_{1-X}\text{S}_X$ における圧力下ラマン散乱についても同様に、図 29 ~ 44 にまとめてある。フッティングは Ge-Ge 系にくらべてむずかしく、特に F_2 バンドと A_1^c の入れ方はかなりの任意性をもつ (図 35, 36)。He-Ne レーザーで、10 mW で測定した。シグナルは圧力をかけると、増加する。 GeS_4A_1 の動きはすべての組成で 15 kbar まではほぼ一定の割合で増加しそれ以上では変化しない。これは、結晶 GeS_2 によく対応している。これは g-Ge-Ge 系との大きな差である。常圧におけるピーク位置は、ほとんど一定である。高圧側でのフィッティングは、かなりの誤差を持っていて、 A_1^c の大きさにかなり左右されるので確実ではないが、圧力による高エネルギー側へのシフトは X が大きくなるにつれて小さくなっているように見える。加圧後、圧力を常圧にもどして測定したものを図に黒丸で示しているが、これは組成によらず、ほぼ一定になっている。圧力下の測定中に緩和を受けたと思われる。 $\Delta\omega/\omega$ は常圧においては X が大きいと小さい値を示す。圧力による変化の様子にも特徴を持ち $X = \frac{2}{3}$ では 25 kbar, $X = 0.85$ では 15 kbar 付近で大きな増加を示し、常圧付近ではほとんど変化しない。ラマンシフトが変化しているときには $\Delta\omega/\omega$ は変化せず、逆にラマンシフトが変化しなくなると $\Delta\omega/\omega$ が変化をはじめめる。この対応は非常に興味深い。 $\Delta\omega/\omega$ は加圧後圧力をもどしても大きくなったまま、もとにはもどらない。簡単には、層間の結合が大きくなり、層内の結合が弱くなったように考えられる。以上を矛盾なく説明するのは、かなりむずかしいであろう。

もう 1 つ興味深い圧力効果は、 S_8 リングモードが圧力下で消えてしまうことである。図 36 に示されるように S^n チェインの A_1 モードのピークに対する S_8 モードの積分強度は、ほぼ圧力に比例して消える。一つの仮説として、 S_8 リングあるいは S_8 フラグメントが、圧力下では不安定で、光照射により S^n チェインに変わるということが考えられる。 S_8 リングでは、リング面に平行に π 軌道が存在するため、リングの外側にむかう反発力が、そのため存在していて、圧力下では、チェインの方が安定である。結晶のようにリングが重なっていると、チェインへの変化はむずかしい。圧力をもどすと、 S_8 リングモードは再び観測されるが、かなり

表 [4.2]

g-Ge_{1-X}Se_X 系

◦ Ge Se ₄ - A ₁	X	(d ln ν / d P) ₀	ν ₀
	2 / 3	0.1 [10 ⁻³ kbar ⁻¹]	199 [cm ⁻¹]
	0.70	0.5	197
	0.75	0.8	196

◦ Ge Se ₄ - A ₁ ^C	X	(d ln ν / d P) ₀	ν ₀
	2 / 3	0.2 [10 ⁻³ kbar ⁻¹]	216 [cm ⁻¹]
	0.70	0.4	216
	0.75	0.4	215

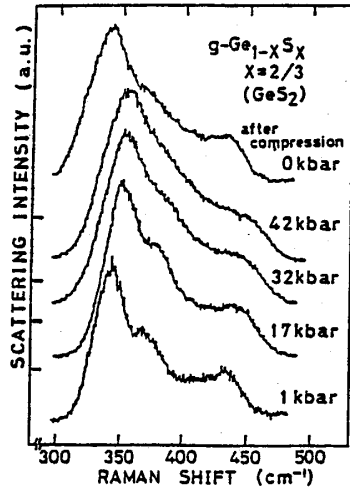
◦ Se ⁿ - A ₁	X	(d ln ν / d P) ₀	ν ₀
	0.70	- 1.1	265 [cm ⁻¹]
	0.75	- 0.8	261

monoclinic - Ge Se₂

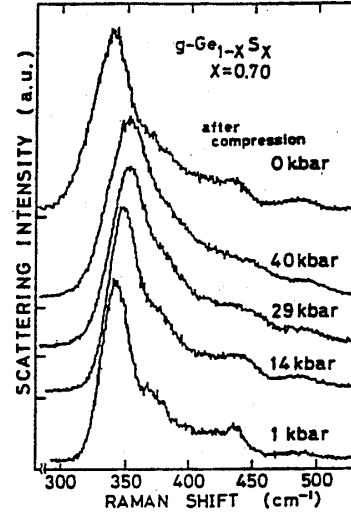
	(d ln ν / d P) ₀	ν ₀
	2.0 [10 ⁻³ kbar ⁻¹]	210 [cm ⁻¹]

trigonal-Se

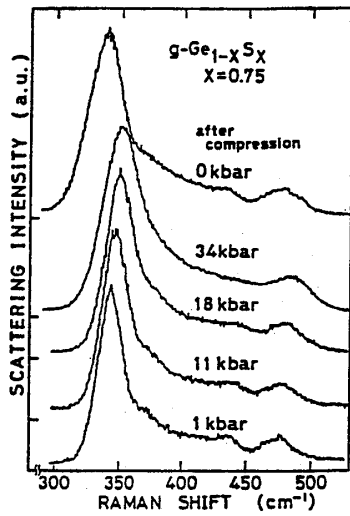
	(d ln ν / d P) ₀	ν ₀
(Richter)	- 3.7 [10 ⁻³ kbar]	239 [cm ⁻¹]
(Minomura)	- 4.4 [10 ⁻³ kbar]	234 [cm ⁻¹]



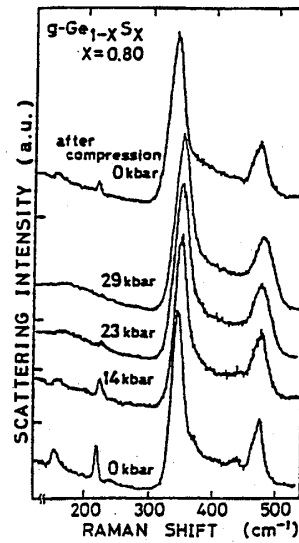
29 図 $g\text{-Ge}_{1-X}\text{S}_X$ の圧力下ラマンスペクトル
($X = 2/3$) (He-Ne レーザー 10mW)



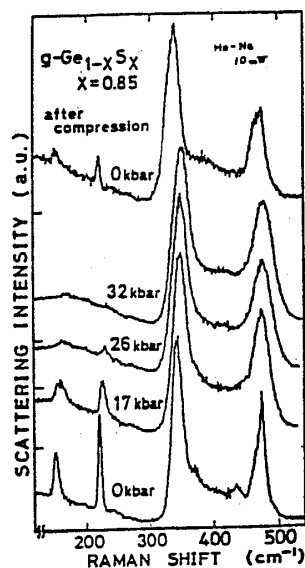
30 図 $g\text{-Ge}_{1-X}\text{S}_X$ の圧力下ラマンスペクトル
($X = 0.70$) (He-Ne レーザー 10 mW)



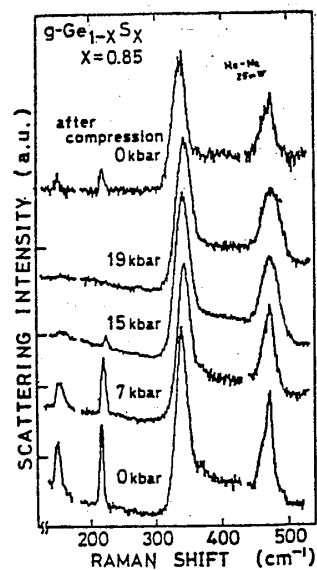
31 図 $g\text{-Ge}_{1-X}\text{S}_X$ の圧力下ラマンスペクトル
($X = 0.75$) (He-Ne レーザー 10 mW)



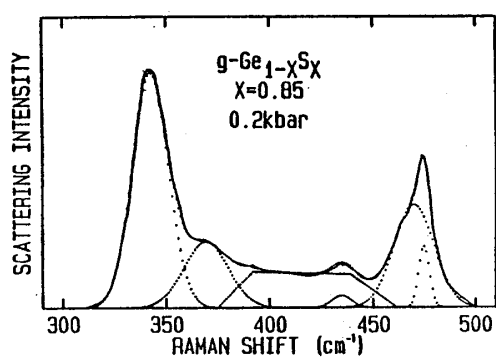
32 図 $g\text{-Ge}_{1-X}\text{S}_X$ の圧力下ラマンスペクトル
($X = 0.80$) (He-Ne レーザー 10 mW)



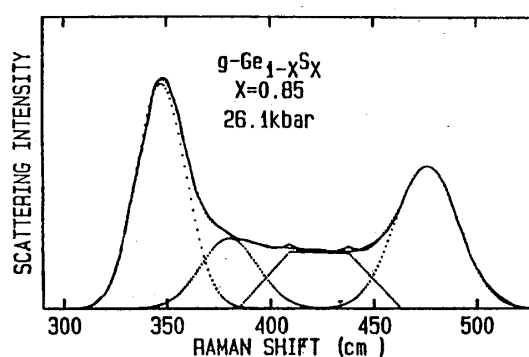
33 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{S}_x$ の圧力下ラマンスペクトル
($X=0.85$) (He-Ne レーザー 10 mW)



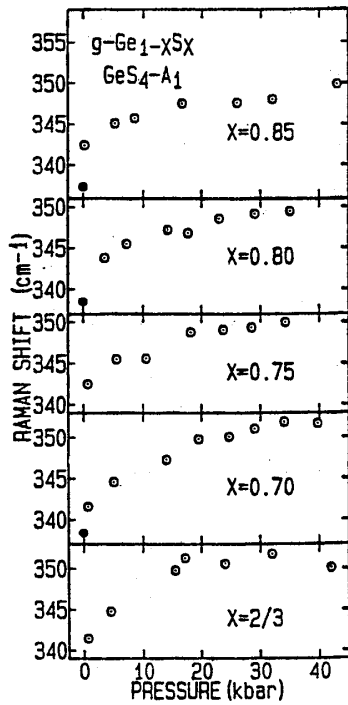
34 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{S}_x$ の圧力下ラマンスペクトル
($X=0.85$) (He-Ne レーザー 25 mW)



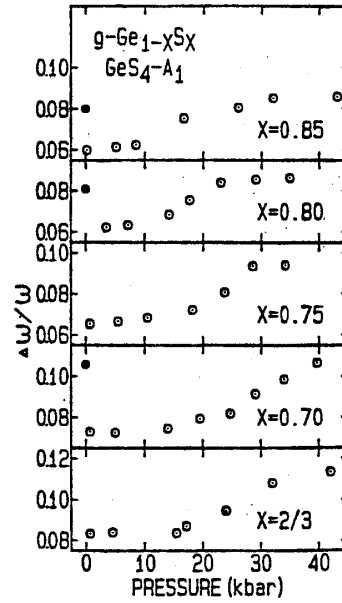
35 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{S}_x$ のピーク分解例
($X=0.85$ 0.2 kbar)



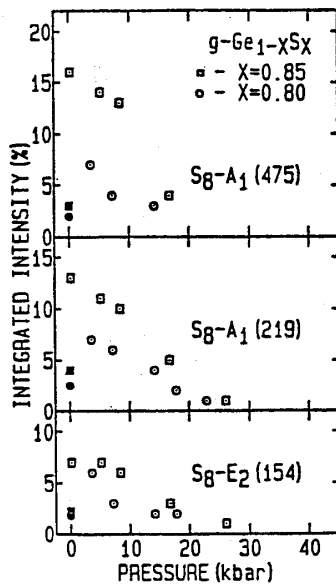
36 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{S}_x$ のピーク分解例
($X=0.85$ 26.1 kbar)



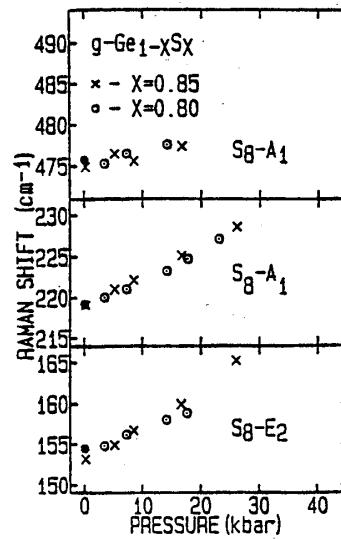
37 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{S}_x$ の GeS_4A_1 ピークのエネルギー圧力変化



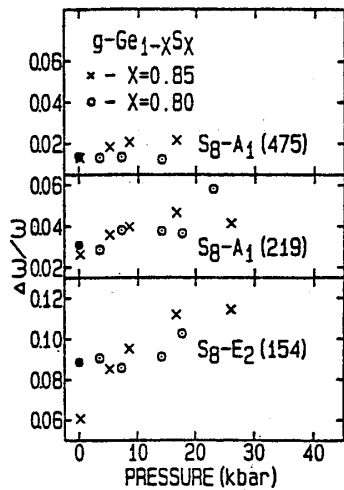
38 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{S}_x$ の GeS_4A_1 ピークの $\Delta\omega/\omega$ 圧力変化



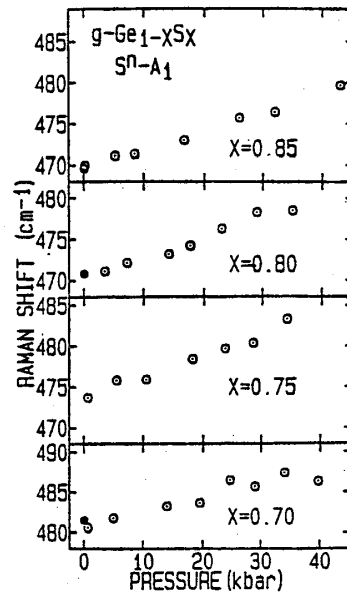
39 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{S}_x$ の S_8 モードのピーク積分強度圧力変化
($\text{S}^n\text{-A}_1$ ピークに対する比,
 $x = 0.85, x = 0.80$)



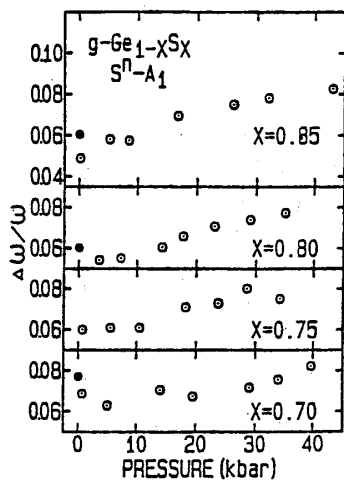
40 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{S}_x$ の S_8 モードのピークエネルギー圧力変化



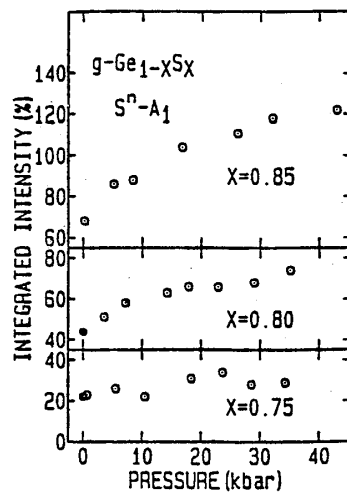
41 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{S}_x$ の S_g モードのピークの $\Delta\omega/\omega$ の圧力変化



42 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{S}_x$ の S^nA_1 モードのピークエネルギー圧力変化



43 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{S}_x$ の S^nA_1 モードのピークの $\Delta\omega/\omega$ 圧力変化



44 図 $g\text{-Ge}_{1-x}\text{S}_x$ の S^nA_1 モードの積分強度の圧力変化 (GeS_4A_1 に対する比)

小さくなっている。なお He-Ne 25 mW 及び Ar^+ レーザーの測定において、それぞれで消えてしまう圧力に若干差がある。たとえば He-Ne レーザー 25 mW では 20 kbar では完全に消えてしまうが (図 34), 10 mW では 25 kbar 以上でも存在する。(図 33) $x = 0.80$ の Ar^+ レーザーの測定では常圧でもかなり小さくしか見えず、圧力をかけるとすぐに消えてしま

う。このことから圧力による効果というよりも、光と圧力による効果であることがわかる。 S_8 リングモードの圧力による動きは、rhombic Sでみられるように、 $S_8 A_1$ (475) はほとんど変化しないのに対して、低エネルギーのモードは大きく動く。その動きはほぼ直線である。

$\Delta\omega/\omega$ は S_8-E_2 が他の2つにくらべてかなり大きく増加する。このことは結晶で、これに対応するピークが分裂することに対応しているのであろう。 $S^n A_1$ の動きは、 $Se^n A_1$ と大きく異なっている。 $S^n A_1$ では、ピークのソフト化はみられない。常圧におけるピーク位置は $X = 0.85$ と 0.80 はほぼ同じであるのに対し、 X が小さくなると、かなり大きくなることがわかる。圧力によるかたむきは、ほぼ同じである。 $Ge S_4 A_1$ に対する $S^n A_1$ の積分強度は、圧力

表 [4.3]

g- $Ge_{1-X} S_X$ 系° $Ge S_4-A_1$

X	$(d \ln \nu / d P)_0$	ν_0
2 / 3	$1.5 [10^{-3} \text{ kbar}^{-1}]$	342 $[\text{cm}^{-1}]$
0.70	1.2	342
0.75	1.0	342
0.80	0.9	342
0.85	0.9	343

° $Ge S_4-A_1^c$

X	$(d \ln \nu / d P)_0$	ν_0
2 / 3	$1.3 [10^{-3} \text{ kbar}^{-1}]$	373 $[\text{cm}^{-1}]$
0.70	0.9	372
0.75	1.1	370
0.80	1.4	369
0.85	1.4	369

° S^n-A_1

X	$(d \ln \nu / d P)_0$	ν_0
0.70	$0.4 [10^{-3} \text{ kbar}^{-1}]$	481 $[\text{cm}^{-1}]$
0.75	0.5	474
0.80	0.5	470
0.85	0.5	470

薬師寺一幸

$\circ S_8-A_1$	X	$(d \ln \nu / d P)_0$	ν_0
$(\nu_0 = 475 \text{ cm}^{-1})$	0.80	$0.4 [10^{-3} \text{ kbar}]$	$475 [\text{cm}^{-1}]$
	0.85	0.3	475

$\circ S_8-A_1$	X	$(d \ln \nu / d P)_0$	ν_0
$(\nu_0 = 219 \text{ cm}^{-1})$	0.80	$1.5 [10^{-3} \text{ kbar}^{-1}]$	$219 [\text{cm}^{-1}]$
	0.85	1.6	219

$\circ S_8-E_2$	X	$(d \ln \nu / d P)_0$	ν_0
$(\nu_0 = 154 \text{ cm}^{-1})$	0.80	$1.9 [10^{-3} \text{ kbar}^{-1}]$	$154 [\text{cm}^{-1}]$
	0.85	2.6	153

monoclinic - Ge S_2	$(d \ln \nu / d P)_0$	ν_0
$\text{Ge S}_4 \text{ A}_1$ に対応	$2.2 [10^{-3} \text{ kbar}^{-1}]$	$360 [\text{cm}^{-1}]$

rhombic-S	$(d \ln \nu / d P)_0$	ν_0
$S_8 E_2$ に対応	$4.3 [10^{-3} \text{ kbar}^{-1}]$	$152 [\text{cm}^{-1}]$
$S_8 A_1 (219)$	1.5	215
$S_8 A_1 (475)$	0.67	474

(Zallen による値)

によりかなり大きく増加する。表〔4.3〕に結晶とガラスの ν_0 及び $(d \ln \nu / d P)_0$ をまとめておく。 S_8 のモードは結晶とガラスでほとんど一致している。 $\text{Ge S}_4 \text{ A}_1$ の ν_0 は結晶の方が 20 cm^{-1} ほど大きくなっている。 $(d \ln \nu / d P)_0$ は結晶の方が大きい、それほど $X=2/3$ と比べる限り変らない。 $g\text{-Ge S}$ 系では、その結晶に似たクラスターや分子が比較的独立して存在しているようだ。

§ 5 三元系ガラス Ge Sn S , Ge Se S のラマン散乱

5-1 $\text{Ge}_{1-X}\text{Sn}_X\text{S}_3$ の圧力下ラマン散乱

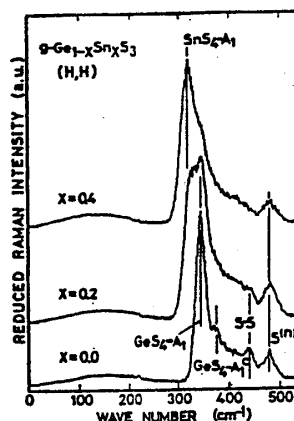
$g\text{-Ge S}$ 系や $g\text{-Ge Se}$ 系の構造をとらえるのに Sn などを入れてやって、そのガラス化組

成領域を調べたり、その振動スペクトルの変化等を調べるのは有力な方法である。g-GeS系においては、Snを入れて均一なガラスとなる組成は大変に限られている。今回測定したのは、最もガラス化しやすい領域である $\text{Ge}_{1-X}\text{Sn}_X\text{S}_3$ のガラスのラマン散乱である。X = 0.6 では相分離を起してしまい、均一なガラスにはならない。

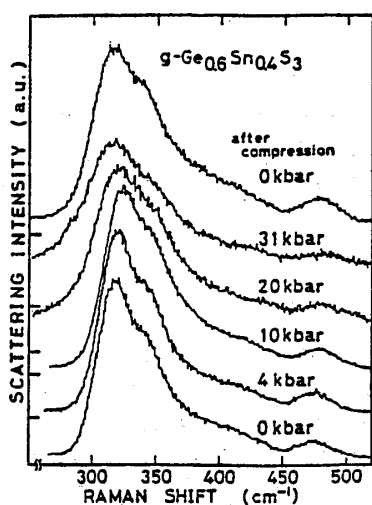
スペクトルは図45に示されている。Xが大きくなると、 GeS_4A_1 の低エネルギー側 315 cm^{-1} に新しいピークが生ずる。それにともない、 GeS_4A_1 は小さくなるが、又 GeS_4A_1^c とCSラインも小さくなる。新しく現われるピークは、 SnS_4A_1 に対応すると思われる。Geのrichな領域でガラス化が可能なのは、

Snはクラスターの中に存在するときだけ4配位を取り得て、Geに置き換る形でクラスターに入ることができるためである。このことから、クラスターの存在

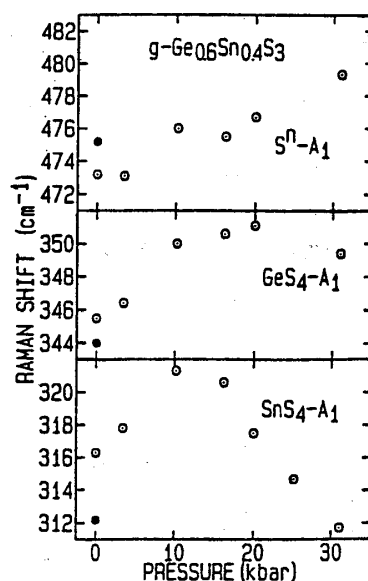
がガラスの安定性を作っていると言える。 SnS_4 と GeS_4 の A_1 モードが分離するのは、Sn-SとGe-Sの結合力の違いによる。CSラインの減少は、Snがクラスターのアウトリガー部に入るためらしく、振動状態密度の計算からも良い一致が得られることがわかっている。X = 0.4においては、 SnS_4A_1 のピークがはっきり分離できるため、これに圧力をかけてラマン散乱を測定することは有意義である。その結果は、図46～48に示す。大変おもしろいこと



45 図 g- $\text{Ge}_{1-X}\text{Sn}_X\text{S}_3$ のラマン
スペクトル (X = 0.0, 0.2, 0.4)

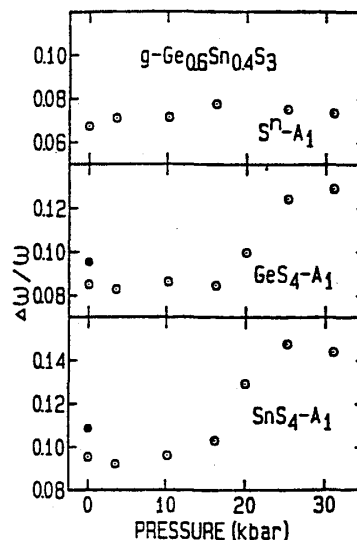


46 図 g- $\text{Ge}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_3$ の圧力下
ラマンスペクトル



47 図 g- $\text{Ge}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_3$ の各ピークの
エネルギーの圧力変化

に, $\text{Sn S}_4\text{-A}_1$ は 10 kbar までは大きく高エネルギー側にシフトするが, それ以上の圧力ではソフト化を起こす。明らかに Ge と Sn の違いを示している。Sn はクラスター外では, 3 配位や 6 配位を取り, 4 配位は取らない。Sn の 4 配位の不安定なことが関係している可能性がある。 $\Delta\omega/\omega$ は 20 kbar 付近で大きく増加を示す。これは, クラスターの層間にボンドが生じて来たため, 内部のボンドが弱くなってきたためとも考えられる。表 [5.1] に ν_0 と $(d \ln \nu / d P)_0$ をまとめておく。



48 図 $g\text{-Ge}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_3$ の各ピークの $\Delta\omega/\omega$ 圧力変化

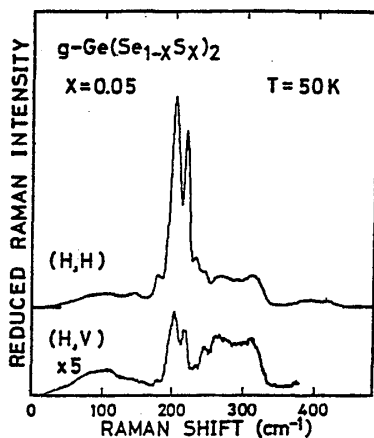
表 [5.1]

$g\text{-Ge}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_3$

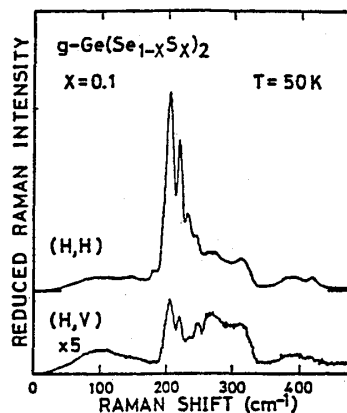
モード	$(d \ln \nu / d P)_0$	ν_0
$\text{Sn S}_4\text{-A}_1$	$1.6 (10^{-3} \text{ kbar}^{-1})$	$316 (\text{cm}^{-1})$
$\text{Ge S}_4\text{-A}_1$	$1.0 (10^{-3} \text{ kbar}^{-1})$	$346 (\text{cm}^{-1})$
$\text{S}^n\text{-A}_1$	$1.4 (10^{-3} \text{ kbar}^{-1})$	$473 (\text{cm}^{-1})$

5-2 $g\text{-Ge}(\text{Se}_{1-X}\text{S}_X)_2$ のラマン散乱

図 5, 49, 50, 51 は $X = 0, 0.05, 0.1, 0.95$ のラマン散乱スペクトルである。この三元系が



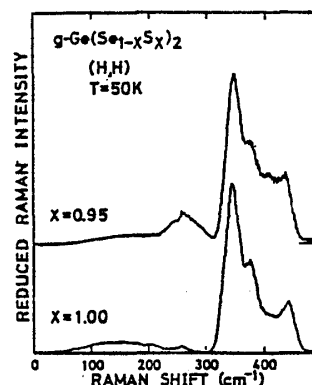
49 図 $g\text{-Ge}(\text{Se}_{1-X}\text{S}_X)_2$ のラマンスペクトル ($X = 0.05$)



50 図 $g\text{-Ge}(\text{Se}_{1-X}\text{S}_X)_2$ のラマンスペクトル ($X = 0.1$)

ラスの測定は、 $g\text{-GeSe}_2$ と $g\text{-GeS}_2$ の相異、あるいは類似点を明らかにすることを目的とする。

$X = 0.05$ 及び 0.10 では、約 235 cm^{-1} に新たなピークが出現する。又、 400 cm^{-1} 付近に巾の広いバンドが出現する。 $\text{Ge}_2\text{Se}_6\text{A}_{1g}$ のピークは X とともに急激に減少する。一方、 $X = 0.95$ では、 $X = 1.0$ の $g\text{-GeS}_2$ に比較して、CSラインと GeS_4A_1^c の間に盛り上がりが見られる。又、 $\text{Ge}_2\text{S}_6\text{A}_{1g}$ のピークにかさなるように巾の広いバンドが現われる。また、 X の全領域にわたって実験していないので、詳

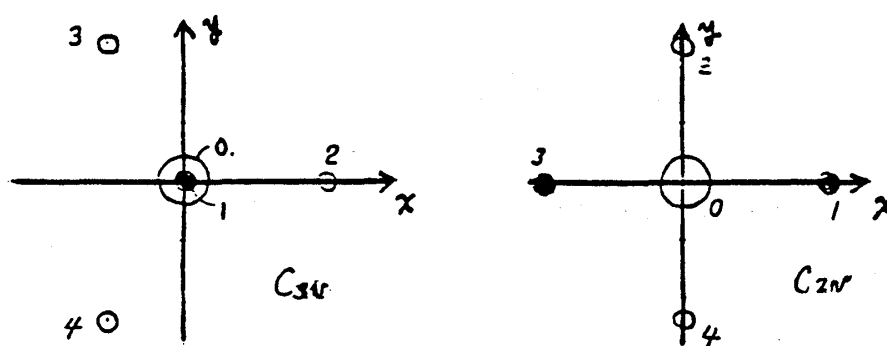


51 図 $g\text{-Ge}(\text{Se}_{1-X}\text{S}_X)_2$ のラマンスペクトル ($X = 0.95$)

しいことは議論できないが、理解の第1段階として、分子モデルにより取り扱ってみた。

GeSe_3S 四面体分子、 GeSeS_3 四面体分子は、 C_{3v} の対称性 ($4A_1 + A_2 + 5E$) を持つ。 GeSe_2S_2 四面体分子は、 C_{2v} の対称性 ($5A_1 + 2A_2 + 4B_1 + 4B_2$) を持つ。各々2回軸、3回軸を考慮して、図〔5.1〕のように座標軸を決めた。指標を求めることにより、基準振動は表〔5.2〕で与えられることがわかった。ポテンシャルはLucovskyの使用した型の次のものを使う。

$$u = (1/2) \sum K_r (\Delta r)^2 + (1/2) \sum K_\theta (r_0 \Delta \theta)^2 + \sum K_{rr'} (\Delta r)(\Delta r') \quad (5.1)$$



図〔5.1〕

- | | |
|--|---|
| 0) Ge ; (0, 0, 0) | 0) Ge ; (0, 0, 0) |
| 1) Se (S) ; (0, 0, r) | 1) Se (S) ; ($\frac{\sqrt{6}}{3}r$, 0, $\frac{\sqrt{3}}{3}r$) |
| 2) S (Se) ; ($\frac{\sqrt{8}}{3}r'$, 0, $-\frac{1}{3}r'$) | 2) Se (S) ; (0, $\frac{\sqrt{6}}{3}r'$, $-\frac{\sqrt{3}}{3}r'$) |
| 3) S (Se) ; ($-\frac{\sqrt{2}}{3}r'$, $\frac{\sqrt{6}}{3}r'$, $-\frac{1}{3}r'$) | 3) S (Se) ; ($-\frac{\sqrt{6}}{3}r$, 0, $\frac{\sqrt{3}}{3}r$) |
| 4) S (Se) ; ($-\frac{\sqrt{2}}{3}r'$, $-\frac{\sqrt{6}}{3}r'$, $-\frac{1}{3}r'$) | 4) S (Se) ; (0, $-\frac{\sqrt{6}}{3}r'$, $-\frac{\sqrt{3}}{3}r'$) |

表 [5.2]

a, b, c, d, e は係数, $(0x)$ は 0 原子の x 方向の変位

$C_{3v} A_1$

$$a(0z) + b(1z) + c[-2(2x) + (3x) - \sqrt{3}(3y) + (4x) + \sqrt{3}(4y)] \\ + d[(2z) + (3z) + (4z)]$$

$C_{3v} A_2$

$$-2(2y) + \sqrt{3}(3x) + (3y) - \sqrt{3}(4x) + (4y)$$

$C_{3v} E_u$

$$a(0x) + b(1x) + c[(2x) + (3x) + (4x)] + d[\sqrt{3}(2x) - (3y) + (4y)] \\ + e[-2(2z) + (3z) + (4z)]$$

$C_{3v} E_v$

$$a(0y) + b(1y) + c[(2y) + (3y) + (4y)] + d[-\sqrt{3}(2y) - 3(3x) + \\ 2\sqrt{3}(3y) + 3(4x) + 2\sqrt{3}(4y)] + e[-\sqrt{3}(3z) + \sqrt{3}(4z)]$$

$C_{2v} A_1$

$$a(0z) + b[(1x) - (3x)] + c[(1z) + (3z)] + d[(2y) - (4y)] + \\ e[(2z) + (4z)]$$

$C_{2v} A_2$

$$a[(1y) - (3y)] + b[(2x) - (4x)]$$

$C_{2v} B_1$

$$a(0x) + b[(1x) + (3x)] + c[(1z) - (3z)] + d[(2x) + (4x)]$$

$C_{2v} B_2$

$$a(0y) + b[(1y) + (3y)] + c[(2y) + (4y)] + d[(2z) - (4z)]$$

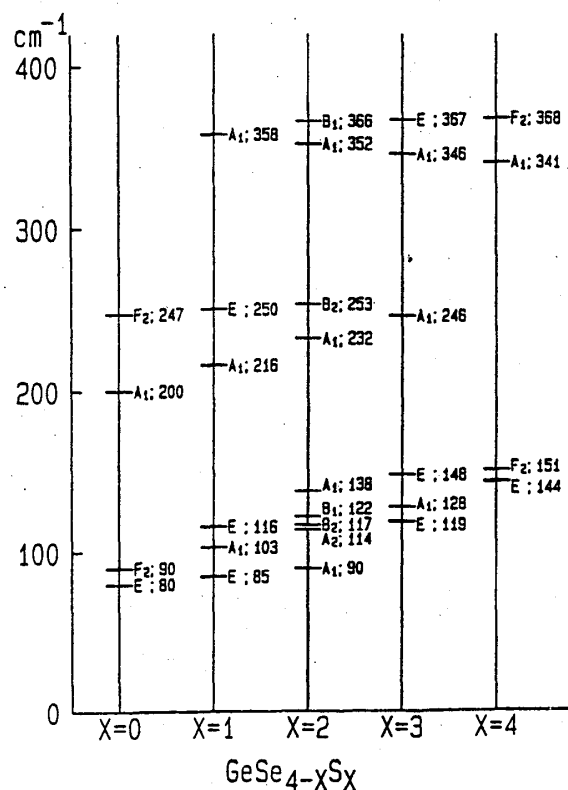
微小変化 (x_i, y_i, z_i) を i 番目原子に仮定すると, u をそれらの 2 次の項だけで表わすことができる。(3 次以上は無視する。)

これより、 $-\partial u / \partial x_i = m d^2 x_i / dt^2$ 等の運動方程式を解けば、固有振動が得られる。対称性を考慮しない場合、 15×15 行列の固有値及び固有ベクトルを求めることに対応する。今回は先ほど求めた基準振動より、あらかじめ基準振動ごとに分けて計算を行うことにより、計算後の既約表現への分離の手間をはぶくとともに、小さな

行列（最大で 5×5 ）の固有値を求めればよくなる。数値計算は計算機センターのプログラムライブラリーのプログラムで行なった。その結果を図52に示す。なお K_r , K_θ , K_{rr} は、Lucovskyの使用した値を使用し、SeとSの間の K_{rr} , K_θ は両者の平均を使った。（P 20

～21）各分子の各モードがどの程度ラマンに寄与するかを考えなくては、実験との比較はむずかしいが、一応、予想出来る範囲で対応づけを試みる。まず、Se rich な方をみる。Seが入ると $\text{Ge Se}_3\text{S}$ や $\text{Ge Se}_2\text{S}_2$ 分子からのモードが出てくるであろう。低エネルギー側のバンドについての変化は実験からは、はっきりしない。X= 0.05 及び X= 0.1 での $\text{Ge}_2\text{Se}_6\text{A}_{1g}$ の急激な減少は、アウトリガー・ラフト・クラスター中にSeが多く入り、Sが主に Ge_2S_6 分子を作る可能性を示しているにもかかわらず、

230 cm^{-1} 付近に大きなピークが現われてくるのは不思議であるが、これはエネルギー的には $\text{Ge Se}_2\text{S}_2$ 分子の A_1 に対応させれる。大きな偏光を示すことは一致する。 350 cm^{-1} 以上にブロードなバンドが出てくるが、これは $\text{Ge Se}_3\text{S}$ 分子で、 358 cm^{-1} に A_1 が出現することに対応するのかもしれない。逆に S rich な方では、 $\text{Ge}_2\text{S}_6\text{A}_{1g}$ はSeを入れても減少しないことから、やはりSeよりSがアウトリガーラフト・クラスターに入りにくいことを示す。 240 cm^{-1} 以上に出てくるバンドは、 Ge Se S_3 や $\text{Ge Se}_2\text{S}_2$ 分子モードによく対応づけができる。 400 cm^{-1} 付近が大きくなるのは、これからは説明できない。やはり、分子モデルでの説明には無理がある。ここで、 $\text{Ge Se}_4\text{A}_1^c$ は、Sがふえるにつれて小さくなっていくようにみえる。X= 0.05 で出てくる 230 cm^{-1} のピークは、アウトリガーにSが入ったS-Se ボンドと $\text{Ge Se}_4\text{A}_1$ とのカップリングモードとも考えられる。



52図 $\text{Ge Se}_{4-X}\text{S}_X$ (X= 0, 1, 2, 3, 4) 分子の振動数計算結果

§ 6 ま と め

$g\text{-Ge}_{1-X}\text{S}_X$ 及び $g\text{-Ge}_{1-X}\text{Se}_X$ の圧力下のラマンスペクトルを得た。 $g\text{-GeS}_2$ をのぞいて、これまで測定されていなかった。スペクトルをガウス型の関数で分離することにより、圧力によるピーク位置、半値巾、相対的強度の変化を得た。それらを解釈するのはむずかしく、十分に議論は出来なかったが、結晶のデータと比較して、その共通点より、クラスターの構造が結晶のものとよく似ていることがわかった。 $g\text{-GeSe}$ 系では、アウトリガー・ラフト・クラスターの外、Se チェインからなるクラスターが存在し、圧力により $\text{Se}^{\text{II}}\text{A}_1$ モードはソフト化を示す。 $g\text{-GeS}$ 系では、アウトリガー・ラフト・クラスターの外、S リング及び S チェインのモードが存在する。 S_8 リングからのモードは、圧力とともに消える。光の入射強度による依存性や加圧測定後の常圧での測定で、ヒステリシスがみられることなどから、リング状からチェイン状への構造変化が考えられる。S チェインモードは、ソフト化を示さない。チェインの不ぞろいのためとも考えられる。同じアウトリガー・ラフト・クラスターでも、GeSe 系と GeS 系では、その圧力依存性が違う。GeSe 系の方が層間の狭い構造をしていると考えられる。その外、ピークの動きと、 $\Delta\omega/\omega$ の相関などもみつかったが解釈はむずかしい。

Sn を加えた 3 元系のガラス $g\text{-Ge}_{1-X}\text{Sn}_X\text{S}_3$ のラマンスペクトルの測定において、Sn により CS ラインが消えることから、CS ラインは、アウトリガーの S-S ボンドに起因すると推定できた。

$\text{Ge}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_3$ の圧力下ラマンスペクトルは、 SnS_4A_1 が非常に興味深い動きを示す。このことは、Sn 入りのガラスの出来にくいことに対応しているのであろう。

又、 $\text{Ge}(\text{Se}_{1-X}\text{S}_X)_2$ の常圧でのラマンスペクトルを、かぎられた範囲についてだけはあるが得た。

実験に対する解釈は、まだ断片的にしか行なえておらず、今後、物性研で測定した圧力下での光学ギャップ等の実験をも加えて、議論を進めて行かなくてはならない。 $\text{Ge}(\text{Se}_{1-X}\text{S}_X)_2$ など、実験の余地もたくさん残っている。

謝 辞

本研究を行なうにあたり、いろいろと御指導をして下さった、邑瀬和生教授、水貝俊治助手、福永敏明氏に深く感謝します。共同研究者としてお世話になりました、田中洋一氏、吉見琢也氏、柚木勇氏、岩見明氏にも感謝します。その外の邑瀬研究室の人達にもお世話になりました。又、東京大学物性研の箕村研究室の箕村先生、辻先生にもいろいろ御指導していただきました。ありがとうございました。

参 考 文 献

- 1) 福永敏明：博士論文（1982）
- 2) 田中洋一：修士論文（1982）
- 3) 上田 徹：修士論文（1981）
- 4) アモルファス電子材料利用技術集成
- 5) 工藤恵栄：光物性の基礎
- 6) 三石, 中島：物理学会誌, **27**, No 10, 815 (1972)
- 7) H. Born, K. Huang: Clarendon Press (1954).
- 8) R. Loudon: Advance in Physics, **13**, 423 (1964).
- 9) R. Shuker, R. W. Gammon: Phys. Rev. Lett. **25**, 222 (1970).
- 10) F. L. Galeener, P. N. Sen: Phys. Rev. **B17**, 1928 (1978).
- 11) R. M. Martin, F. L. Galeener: Phys. Rev. **B23**, 3071 (1981).
- 12) P. Mazur, et al.: J. Wash Acad. Sci. **46**, 2 (1956).
- 13) P. M. Bridenbaugh et al.: Phys. Rev. **B20**, 4140 (1979).
- 14) 化学の領域 増刊54号, 538
- 15) G. Lucovsky, R. M. Martin: J. Non Cryst. Solids. **8-10**, 185 (1972).
- 16) G. Lucovsky et al.: 7th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semi Cond. Edinburgh (1977) 130.
- 17) D. W. Scott et al.: J. Mol. Spectroscopy **13**, 313 (1964).
- 18) G. Lucovsky et al.: Solid State Commun. **17**, 1567 (1975).
- 19) G. Lucovsky et al.: J. Non Cryst. Solids. **35-36**, 1209. (1980).
- 20) Y. Miyamoto: Jap. J. Applied Phys. **19**, No. 10, 1813 (1980).
- 21) O. Uemura et al.: J. Non-Cryst. Solid **30**, 155 (1978).
- 22) J. C. Phillips et al.: Phys. Rev. **B25**, 1272 (1982).
- 23) J. C. Phillips et al.: Solid State Commun. **40**, 1077 (1981).
- 24) A. Anderson, Y. T. Loh: Can. J. Chem. **47**, 879 (1969).
- 25) R. Zallen: Phys. Rev. **B9**, 4485 (1974).
- 26) W. Richter et al.: Phys. Stat. Sol. (b) **56**, 223 (1973).
- 27) T. Nakayama, A. Odajima: J. Phys. Soc. Japan **34**, 732 (1973).
- 28) R. M. Martin, G. Lucovsky: Phys. Rev. **B13**, 1383 (1976).
- 29) S. Minomura et al.: High-Pressure Science and Technology **1** (1979) 435.
- 30) J. D. Joannopoulos: Phys. Rev. **B11**, 2186 (1975).
- 31) B. A. Weinstein, R. Zallen, et al.: Phys. Rev. **B24**, 4652 (1981).

薬師寺一幸

- 32) R. Zallen, M. Slade: Phys. Rev. **B9**, 1627 (1973).
- 33) 吉見琢也：修士論文（1983）