

層状重金属ハロゲン化物の構造と光散乱スペクトル

阪市大、理

海部要三、小松晃雄、唐天力

層状重金属ハロゲン化物の中で、3次化物である SbI_3 、 BiI_3 結晶に関する光散乱の研究はあるが、⁽¹⁾ CdI_2 、 PbI_2 等2次化物に較べてごく初歩的な結果しか得られていない。Phonon mode assign を Raman 線強度の偏光依存性から行くと、 SbI_3 と BiI_3 結晶では対応する mode 間に強度やエネルギーの相違があることが判る。これらの結晶は同じ C_{2v}^2 空間群に属することから、この Raman スペクトルに見られる差異は、metal - ハロゲン間の結合様式の違いを反映した結果と思われる。又 SbI_3 結晶では“乱れた固体”や相転移近傍等で観測されるいわゆる“低周波 Raman スペクトル”が観測される。構造解析からは、これらの結晶の間には、unit cell 内の metal の占める位置にわずかな相違があることが示されている。⁽²⁾ ここではこれら3次化物での光散乱スペクトルの比較、及びスペクトルの温度依存性の詳細と、この構造のわずかな差異との関連を調べる。

SbI_3 、 BiI_3 結晶の構造を Fig. 1 に示した。層状構造や、metal - ハロゲン間の結合の様子を見るには hexagonal cell がわかりやすい。それを C 軸を Z、b 軸を Y 座標に選んだ時の XZ 面への射影で示してある。破線は rhombohedral cell (primitive) の投影線を示す。斜線を施した原子は primitive cell 内に含まれる2分子を示し、分子間を結ぶ線上の中央に反転対称中心(*)がある。 BiI_3 結晶の metal の占める位置は6つのハロゲン原子の close packing が作る octahedron の丁度中央であるのに対し、 SbI_3 では片方の3つのハロゲンに偏った位置を占めている。⁽²⁾

これらの結晶のΓ点での格子振動は Factor group 解析で $\Gamma_{\text{vib}} = 4E_u + 4A_u + 4E_g + 4A_g$ の既約表現に分解され

、このうち $4E_g + 4A_g$ が Raman 活性であり、最大8本の Raman 線が観測される。 SbI_3 、 BiI_3 結晶の 4.2K での Raman スペクトルを Fig. 2 に示す。偏光解析より決めた mode を低 Raman shift 側からそれぞれ $E_{g1} \sim E_{g4}$

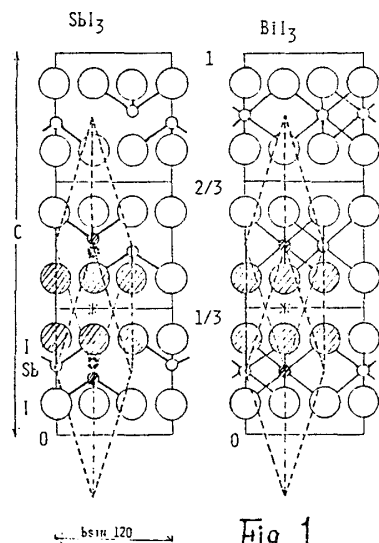


Fig. 1

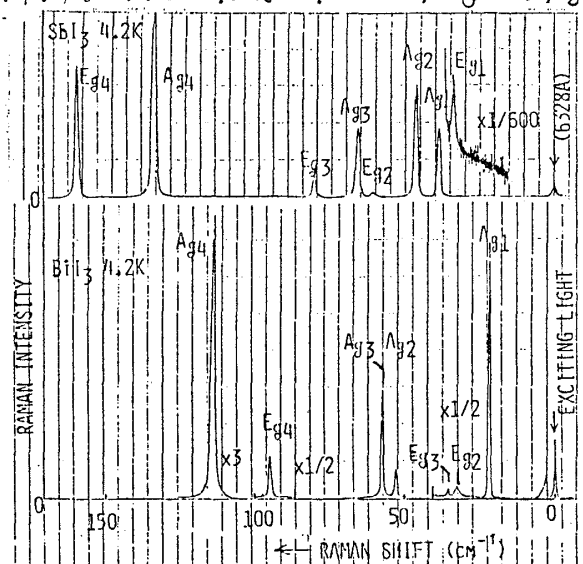


Fig. 2

、 $A_{g1} \sim A_{g4}$ で示してある。スペクトルの特徴は BiI_3 では E_g -mode の散乱強度が総て弱いが、 SbI_3 では BiI_3 と較べて強く、特に E_{g4} 線は強い。更に E_g -mode のエネルギーは BiI_3 と較べて総て高い。 A_{g4} -mode の散乱強度は両結晶でいずれも一番強く、これらの結晶での主たる散乱線であり、metal-ハ素 bond の伸縮振動 mode によると考えられる。実際この mode の振動数の二乗の比は換算質量 ($M_R = M_{metal} + M_{I_3}$) の逆数の比でよく表わせる。赤外吸収スペクトル⁽³⁾ からは E_{u4} , A_{u4} -mode の振動数の値が得られ、これらの値を用いて、単純な線型鎖モデルで層内の metal-ハ素の結合力 F_c (compressional), F_s (shear) がほぼ得られる。 A_{g1} , E_{g1} -mode はいわゆる rigid layer mode であり、これより層間結合力 f_c , f_s が見積られる。従ってこれらの結晶の結合の特徴を示す。層内力に対する層間力の比, (f_c/F_c , f_s/F_c) の値は BiI_3 ; (0.054, 0.017), SbI_3 ; (0.14, 0.11) と得られた。 PbI_2 の値⁽⁴⁾ (0.14, 0.031) と比較すると、 f_c/F_c の値はこれらの物質でほぼ同じであるが、グラファイトの値, 0.01 よりは1桁程度大きい。これはこれらの物質でのイオン性を反映した結果として理解できる。また SbI_3 の f_s/F_c が異常に大きい点が注目される。これは Sb の位置が偏在しており、その結果、dipole を持った SbI_3 分子の形で層間に相対位しており、これらの間の力が shear 変位にきくためと解釈される。

Fig. 3 は SbI_3 結晶の室温での Raman 散乱スペクトルである。Raman 活性の 8 本の line 以外に、低周波領域にやや broad な Stokes, Anti-Stokes line (図の矢印) が見られる。この line は Fig. 2(上) から判る様に 4.2 K では現われないが、温度の上昇と共に急激に強度が単調増大する。一方 SbI_3 の A_{g4} -mode 等の Raman 線幅は温度上昇に伴って急激に増大をし、この結晶では 4 次の unharmonicity の寄与がかなりあると考えられる。 SbI_3 の持つこの様な特徴は何によるかは明かではないが、前述の様に Sb metal の占める位置には等価な 2 点 (Fig. 1 SbI_3 構造図の破線の小丸) が存在し、 Sb metal の変位が温度上昇につれて大きくなると、これら等価点の間の往復運動が起ると考えられる。低周波 Raman はこの様な運動が一つの要因になっているとも考えられる。この観点から現在、低温、高温での 4 軸回転での X 線散乱強度の測定と解析を行っている。

(1) W. Kiefer Z. Naturforsch., 25a (1970) 1107., V.V. Artamonov, et al. Sov. Phys. Solid State, 17 (1975) 2355., M.A. Hoojer and D.W. James Spectrochim. Acta, 25A (1969) 569.

(2) J. Trotter and P. Zobel. Z. Krist., 123 (1966) 67.

(3) P.R. Manly and D.A. Williams, Spectrochim. Acta, 21 (1965) 1773.

(4) W.M. Sears, M.L. Klein and J.A. Morrison. Phys. Rev., B19 (1979) 2305.

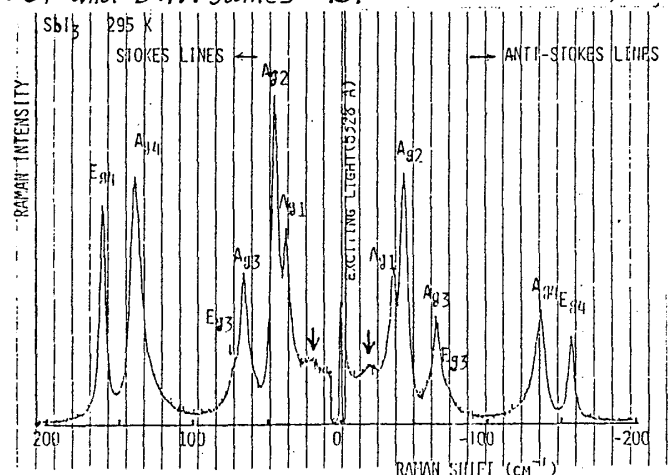


Fig. 3