

PbOのフォノンによる光散乱と赤外吸収スペクトル

大阪大学工学部応用物理学科
中島信一, 片浜久, 三石明善

§1 はじめに

層状物質—酸化鉛には高温($T > 762\text{K}$)で安定な yellow PbO (斜方晶) と低温側で安定な red PbO (正方晶) の2つの相が存在する。PbO に Bi の様な不純物をドーピングすると転移がピンニングされ、室温でも安定な yellow PbO (O-PbO) が得られる。O-PbO の層は酸素で作られる原子面が鉛の原子面でサンドウィッチされた構造としており、層間結合力は鉛の非共有電子対の間に働く van der Waals 力であると考えられている。層内では a 軸方向に延びた $\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}-\text{O}$ の chain が b 軸方向に重ねられた様な構造としており、ab 面内で誘電率、膨張係数等に比較的大きな異方性が見られる。

これまで PbO の格子振動の解析から一次元的な特性を持つ chain 構造の存在を認める報告がなされている^{1,2)}。しかしながらこれまでのフォノンの測定は単結晶で行われておらず、ラマンバンドの帰属も不正確であるため PbO の結合力についての議論は信頼性に欠ける点がある。我々は yellow PbO の単結晶を作製し赤外吸収、偏光ラマン散乱の測定からラマンモードの帰属を行ない、さらにブリュアン散乱の測定結果と合わせて O-PbO の層内、層間結合力の性質を調べた。

§2 O-PbO の結晶構造と群論解析

O-PbO は空間群 D_{2h}^n (Pbma) に属し primitive unit cell に8個の原子と1つの層を含む。このため rigid layer mode は観測されず、層間結合力に関する情報はブリュアン散乱測定から得る必要がある。群論解析から期待される光学モードは結晶の a, b, c 軸を各々 x, y, z 軸にとったとき

$$\Gamma = 4A_g + 2B_g + 4B_{2g} + 2B_{3g} + 2A_u + 3B_{1u} + B_{2u} + 3B_{3u}$$

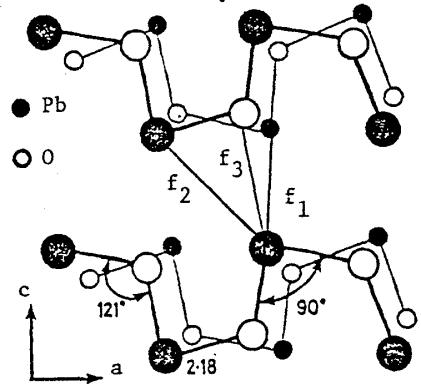
と表わされる。

今 a 軸方向に延びた chain を考え chain 間の相互作用が非常に弱いとする孤立鎖モデルを考える。この場合孤立鎖の対称性は C_{2v} で既約表現への分解は $\Gamma = 4A_1 + 2A_2 + 4B_1 + 2B_2$

となり factor group の既約表現との correlation は次の様になる。

$$\begin{array}{l} A_1 (R, IR) < \begin{array}{l} A_g \\ B_{3u} (T_x) \\ B_{1g} \\ A_u \end{array} \\ A_2 < \begin{array}{l} B_{2g} \\ B_{3g} \end{array} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} B_1 (R, IR) < \begin{array}{l} B_{2g} \\ B_{1u} (T_z) \\ B_{1g} \end{array} \\ B_2 (R, IR) < \begin{array}{l} B_{2u} (T_y) \end{array} \end{array}$$



第1図 yellow PbO の結晶構造

この correlation から分かる様に A_g と B_{3u} , B_{1g} と B_{2u} モードはペアを作り, chain 間の結合が充分弱い場合には, $E \perp C$ の条件で B_{3u} , B_{2u} モードが赤外吸収スペクトルで各々 A_g と B_{1g} モードの近傍で観測されるはずである。

§ 実験結果と議論

ラマンスペクトルを γ 光で測定し, 議論で予想される 12 個のモードの内 11 個のモードを観測した。偏光を用いた後方散乱の配置 $Z(XY)Z$, $X(ZY)X$, $Y(ZX)Y$ での測定からラマン線の帰属を第 1 表に示す様に決定した。又薄膜での赤外測定 ($E \perp C$) から得られた吸収バンドの波数を示す。 $E \perp C$ では 4 個の一次の赤外活性モードが観測されるはずである。観測された吸収バンドの数はこれより多く, 二音子過程による吸収バンドが含まれていると思われる。どのバンドが 1 音子過程によるのか正確には分からないが, 吸収バンドと A_g , B_{1g} モードとの間で 1 対 1 の対応はあまりつかない。

ブリュアンスペクトルとフリースペクトル領域 1.1 cm^{-1} の

$\parallel <001>$	LA	TA ₁	TA ₂
u	$<001>$	$b<010>$	$a<100>$
弾性定数	C_{33}	C_{44}	C_{55}
	2.74×10^{11}	1.07×10^{10}	$1.4 \times 10^{10} (\text{dyn/cm}^2)$
復元力 f	1.2×10^4	3.6×10^3	$6.2 \times 10^2 (\text{dyn/cm})$

Raman band 77 K		Infrared (cm^{-1}) 300 K
52.5	B_{3g}	
73.0	B_{2g}	60 (s)
86.4	B_{1g}	
89.0	A_g	
104.0	B_{2g}	120 (m)
145.5	A_g	165 (w)
220.8	B_{3g}	220 (w)
294.7	A_g	280 (s)
353.6	B_{1g}	350 (m)
391.6	A_g	395 (w)
429.5	B_{2g}	

第 1 表 観測されたラマン線と赤外吸収バンドの波数

← 第 2 表

トリプルパス型マブリー-ペロー干渉計を用いて測定し弾性定数 C_{33} , C_{44} , C_{55} と層間結合力の大きさを求めた結果を第 2 表に示す。

第 1 表から分かる様に A_g , B_{1g} ラマンバンドと赤外吸収バンドの間に 1 対 1 の対応が見られず赤外活性モードは intra chain モードと考えられるため inter chain と intra chain モードの区別がつけられない。従って O-PbD では面内での異方性は強いが孤立した chain 構造の存在は認められないと考えられる。

ブリュアン散乱から求めた TA フォノンの復元力 (層間結合力にほぼ等しい) の大きさは第 2 表に見られる様に $10^2 \sim 10^3 \text{ dyn/cm}$ で他の層状物質の大きさと同程度であるが, TA₁ と TA₂ フォノンに対する復元力の異方性はかなり大きく一桁程度異なっていて, a 軸方向の変位に対する復元力の方が小さい。層間相互作用の内, 隣りの層の近接する Pb-Pb 間力として垂直上の chain 内にある Pb ペアに対する結合力 f_2 , 1 つ隣りの chain 上にある Pb とのペアに対する結合力 f_1 , 隣接層の最近接酸素との結合力 f_3 を考える。central force model で C_{33} , C_{44} , C_{55} の実験値に f をかける様に力定数を定めると $f_1 = 2.47 \times 10^3$, $f_2 = 0.25 \times 10^3$, $f_3 = 1.3 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ を得る。

層間結合力の異方性は Pb 原子間の力定数 f_1 の値が f_2 に比べ大きく, f_1 の y 成分が大きい事に起因していると考えられる。

文献 1) J.D. Donaldson, M.T. Donoghue, and S.D. Ross, Spectrochim acta 30A, 1967 (1975).

2) D.M. Adams and D.C. Stevens, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1096 (1977).