

GaSeの高圧ソフトフォノン

東北大学金属材料研究所

黒田 規敬, 仁科 雄一郎

§1 はじめに

Ⅲ-VI, IV-VI, そしてV族等の層状半導体の多くが高圧下で層状→非層状構造相転移を示すことが、最近相次いで報告されている^{1,2)}。本研究では、Ⅲ-VI族化合物について、その格子不安定性の原因についての実験的知見を得るために、 $2H(\epsilon)$ -GaSeにおけるラマン散乱スペクトルの圧力依存性を測定し、原子間結合力についての解析を行なった。

§2 ϵ -GaSeのフォノン

Ⅲ-VI族層状化合物の構造は、基本的に四配位結合より成っているとみなすことができ、層の積み重ね方向(c軸)が丁度Diamond又はZincblende型物質の(111)方向に対応している。今、陽イオンをM、陰イオンをXとすると、Zincblendeでは(111)方向に $-M-X-M-X-$ の共有結合が形成されているのに対し、Ⅲ-VI族層状物質では $-M-X-X-M-M-X-X-$ というように、M、X原子が一周期毎に入れ替っている。従ってフォノン構造は一層周期のポリタイプではWurtziteと同様に二重に折り返され、例えば ϵ -ポリタイプのように二層周期を持つ場合には四重に折り返される。面内振動モードについて、この様子を概略的に示したのがFig. 1である。Ⅲ-VI族層状物質は強さの異なる三種類の結合を有しているのがWurtziteとの重要な相違点である。原子間結合の単一性が失われ、 $X-X$ 層間結合が常圧下ではM-XおよびM-M層内結合よりかはるかに弱いため、各モードは折り返し点(Z点)で大きな分裂を生じ、その結果c軸方向への分散は著しく減少する。

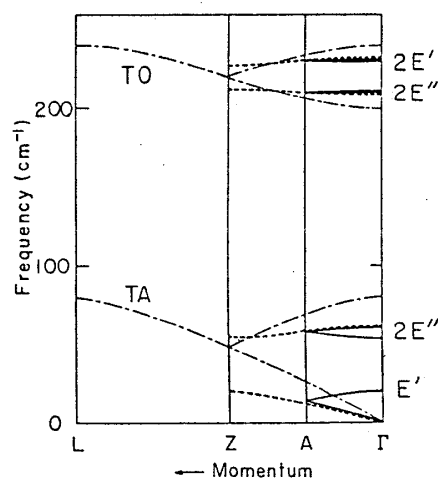


Fig. 1 ϵ -GaSeの面内モードの分散(実験)

§3 実験方法と結果

メタル:エチル4:1混合液を圧力媒体として、ダイヤモンドアンビルにより加圧した。圧力値はルビーの R_1, R_2 発光線の波長シフトにより求めた。ラマンスペクトルはクリプトンレーザーの6464 Å線を光源として、後方散乱法により室温において測定した。得られた結果

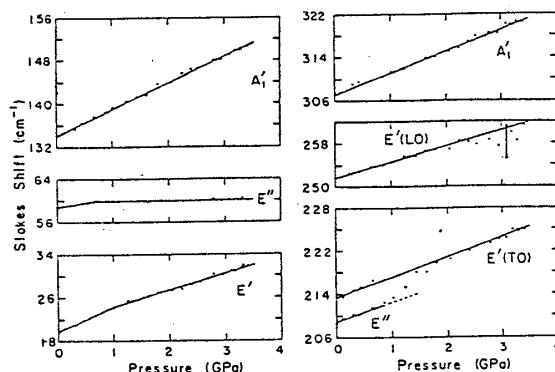


Fig. 2 ラマン線の圧力依存性

を Fig. 2 に示す。E', E'' は共に群論的にはラマン活性であるが、 58 cm^{-1} E'' の Davydov 共役モードはラマンテンソル要素が小さいために観測できない。また、 208 cm^{-1} E'' および 214 cm^{-1} E' のそれぞれの分裂幅は分解能以下である。観測されたラマン線のうち、他の全てのラマン線が強い圧力依存性を示すのに対して、 58 cm^{-1} E'' のみが高圧下でほとんどシフトしないのは興味深い。よく知られた、Coupled-Oscillator 近似、 $\omega^2 + \omega_1^2 = \omega_2^2$ 、によりその Davydov 共役モードの波数 ω を求めると、Fig. 3 に示すように夏の圧力係数を持つていることがわかる。ここで ω_1, ω_2 はそれぞれ 19 cm^{-1} E' および 58 cm^{-1} E'' モードの波数である。三次元物質との比較のために、面内圧縮率 $K^{\perp}$ を用いてこのソフトモードの Grüneisen 係数 γ を求めると、 $\gamma = d\omega / 3K^{\perp} \omega dP = -1.8$ が得られる。

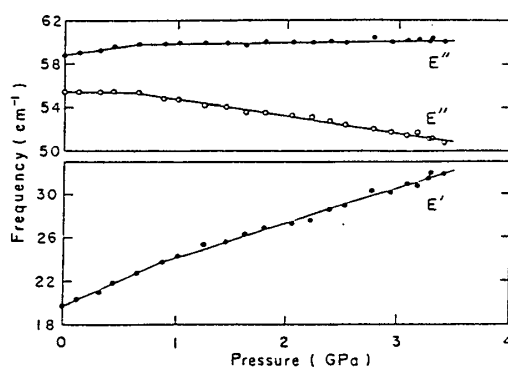


Fig. 3 Davydov 共役モードの圧力依存性 (○ E'')

§4 考察

Fig. 1 よりわかるように、このソフトモードは Z 点での TA フォノンに対応しており、 γ の値も三次元四配位物質での L 点近傍の TA フォノンの γ と同程度である。これらの事実は、III-VI 族層状化合物の格子不安定性が三次元物質の場合と類似した電子-格子相互作用に起因することを強く示唆している。Fig. 4 (a), (b) に示す変位ベクトルと、非層状相の構造とを比較しても、このモードのソフト化が非層状相への転移の引きがねになっていることは疑いなく思われる。原子間結合の圧力依存性を明らかにするために、その力定数を

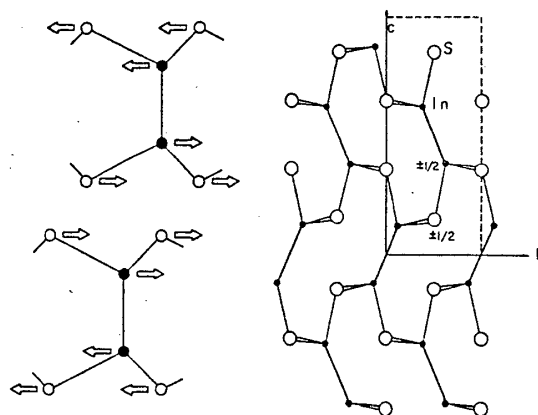
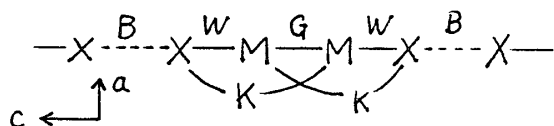


Fig. 4 (a) 55 cm^{-1} E'' モードの変位ベクトル

Fig. 4 (b) 1nS 型非層状構造



のように表わしてそれぞれの値を求めたのが Fig. 5 である。この解析により得られた最も重要な結論は、層内の第二近接 M-X 結合 ($6K^{\perp}$) が格子安定性を規定しており、 55 cm^{-1} E'' モードのソフト化はこの結合の軟化によりひき起こされている、ということである。三次元四配位物質では最近接結合 ($G^{\perp}$ に対応する) の軟化が主原因となっているのに対し、このように第二近接原子間結合が主要な役割を果たしていることが見出されたのはこれが初めての例であろう。

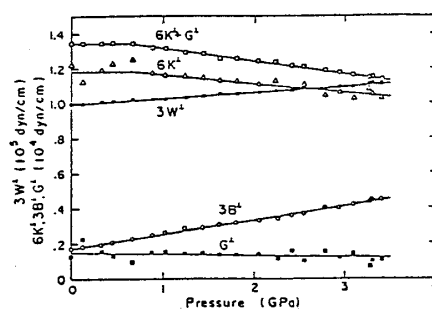


Fig. 5 力定数の圧力依存性

1) N. Kuroda, Y. Nishina, H. Iwasaki and Y. Watanabe: Solid State Commun. **38** (1981) 139.

2) Y. Fujii, K. Kitamura, A. Onodera and Y. Yamada: Solid State Commun. (in press).