

高圧力下におけるカルコゲナイド系
非晶質半導体の光学的性質

1986

片 浦 弘 道

資料

寄
片浦弘道氏

D
知
P
E

高圧力下におけるカルコゲナイド系
非晶質半導体の光学的性質

1986年

片浦弘道

要旨

カルコゲナイド系非晶質半導体において短距離秩序が存在し長距離秩序が無いということは周知の事実であるが、これらの情報だけでは非晶質特有の様々な物性を説明するには不十分である。そのため最近ではさらに一步進んだ中距離構造に関する研究が盛んである。非晶質 As_2S_3 や GeS_2 ではX線回折のFSDPの解析から20Å程度の層状の構造相関があることが示唆されている。またラマン散乱や赤外吸収からは7Å程度の相関距離が得られている。一方、共有結合のネットワークに着目すれば2配位のカルコゲン原子の存在により、カルコゲナイド系非晶質半導体は基本的に低次元ネットワークを組むと考えられる。これらの構造を特徴づけているのは、分子内の強い共有結合と分子間の弱いファンデルワールス結合であり、静水圧に対する応答を見ることにより中距離構造に関する情報を得ることが期待される。

そこで我々はカルコゲナイド系非晶質半導体 As_2S_3 を基準として、それに2配位のSを加えた事による系の秩序変化、また4配位のGeを加えたことによる系の秩序変化を、高圧下における光学測定によって調べる事を目的とし、 $As_x-S(1-x)$ 系及び $GeS_{2x}-As_2S_3(1-x)$ 系の基礎吸収端及びラマン散乱スペクトルの静水圧依存性を、ダイヤモンドアンビルセルを用いて約50kbarまで測定した。

$As_x-S(1-x)$ 系の基礎吸収端の圧力依存性をPenn-Phillips型2振動子モデルで解析することにより、 As_2S_3 からSの組成比が増加すると共に系のネットワークの次元性が低くなってゆくことが解った。また $GeS_{2x}-As_2S_3(1-x)$ 系においては GeS_2 の組成比が増加すると共に系の次元性は高次元化することが解った。さらに $GeS_{2x}-As_2S_3(1-x)$ 系においては20kbar付近に E_0 の急激な変化が観測され、それにとまなうヒステリシスの振舞いなどから圧力によって誘起される構造変化が示唆された。具体的には GeS_2 の3次元結晶に存在する空隙構造に類似した構造が非晶質にも存在しそれが圧力によって潰れることによるものと推察される。

また $As_x-S(1-x)$ 系のラマン散乱の圧力依存性を特にボゾンピークと呼ばれる低波数域を中心として測定し、MBモデルで解析することにより、加圧により相関距離 2σ が減少することが解った。これは加圧により等方性が増すことにより、基本的に異方性を持つ中距離秩序が乱されたためと考えられる。しかし高圧下におけるX線回折による結果とは違い、相関が消失するようなことはない。これはX線回折により見られる相関は層間の相関であり、ラマン散乱等で見られる

相関は基本的に層内の相関であるという見方を支持する。また音速の加圧による増加はパルスエコー法による音速測定の結果と良い一致を示しMBモデルによる解析が正当性のあるものであることが示された。しかしながら $\text{GeS}_2\text{x}-\text{As}_2\text{S}_3(1-\text{x})$ 系において GeS_2 の組成比の大きな試料、特に GeS_2 に対しては音速はパルスエコー法による結果と良い一致を示さず、10 kbar 付近までにボゾンピークが低波数側へシフトするという異常な振舞いを示した。これはこの圧力域で生じると思われる構造変化と深く関わっていると考えられる。

目次

| | ページ |
|--|-----|
| § 1 序論 | 1 |
| § 2 実験 | |
| 2.1 試料作製 | 5 |
| 2.2 DACによる高圧発生 | 5 |
| 2.3 高圧下における基礎吸収端測定 | 7 |
| 2.4 高圧下におけるラマン散乱測定 | 7 |
| 2.5 高圧下における音速測定 | 8 |
| § 3 実験結果 | |
| 3.1 基礎吸収端の圧力依存性 | 9 |
| 3.2 ラマン散乱スペクトルの圧力依存性 | 11 |
| 3.3 音速の静水圧依存性 | 12 |
| § 4 解析及び考察 | |
| 4.1 基礎吸収端の圧力依存性と系のネットワークの次元性 | |
| 4.1.1 2振動子モデル | 16 |
| 4.1.2 $\text{GeS}_{2x}-\text{As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系における構造変化 | 21 |
| 4.1.3 アーバックテール | 24 |
| 4.2 加圧の空間的乱れに及ぼす効果と中距離秩序 | |
| 4.2.1 ラマン散乱におけるメインバンドの圧力依存性 | 26 |
| 4.2.2 ボゾンピークの圧力依存性 | 28 |
| § 5 結論 | 34 |

謝辭

36

參考文獻

37

§ 1 序論

非晶質半導体の基礎物性研究における最大の目的の一つは、その構造の解明にある。非晶質半導体においてはSR0（短距離秩序）はあるがLR0（長距離秩序）が無いということはX線回折、中性子回折、EXAFS等の研究により良く知られている。^{1), 2)}非晶質半導体においてSR0が存在するという事は配位数、結合角、結合距離等がほぼ結晶のものと等しいということであり、LR0が無いということは結晶に見られる様な完全周期性が無いということである。このLR0の欠如が数学的取り扱いを困難にし、非晶質物性の理論的研究の発展を妨げてきた。しかしながら固体の基本的な性質はむしろそのSR0に大きく依存していると思われ、結晶で半導体であるものは多くの場合非晶質になっても半導体である。このLR0の無い非晶質においても半導体が存在するという事実は、固体の物性を考えるうえで化学結合論的な考え方が非常に重要であることを示唆しており、固体の電子的性質の本質がその完全周期性によるものではないという真実の理解を我々にもたらしたということも忘れてはならない。非晶質の基礎物性研究は非晶質にとどまらず全ての固体の物性の理解を深めるためにも非常に重要な意味がある。

さて非晶質半導体はその作製法により2種類に大別される。液相凍結のガラス状半導体と、気相凍結のいわゆるアモルファス半導体である。我々は前者のガラス状半導体、特にその中でも応用面においても注目を集めているカルコゲナイド系非晶質半導体に着目する。非晶質半導体はその作製法から明らかに熱力学的に非平衡な系であり、個々の原子は局所的に準安定な配置を取るのみで系全体としてはエネルギーは最小値ではない。しかし熱平衡状態である過冷却液体からガラス点 T_g を経て凍結されるカルコゲナイド系非晶質半導体は比較的安定な非晶質相を形成することが期待される。また非晶質半導体におけるSR0の存在、LR0の完全な欠落はトポロジカルな乱れとして特徴づけられるが、2配位カルコゲン原子(S, Se, Te)の存在により構造柔軟性に富むカルコゲナイド系非晶質半導体は、そのモデルケースとしてもほぼ理想的である。我々の興味を中心はこのカルコゲナイド系非晶質半導体のMR0（中間距離秩序）に関する正確な描像を得ることにある。

固体の基本的な性質がSR0によってほぼ決定されることは上述の通りだが、カルコゲナイド系非晶質半導体の物性を研究して行くうえで我々はSR0やLR0に関する情報だけでは理解し得ない「非晶質特有の」と名のつく様々な現象に出会うことになる。例えば光構造変化³⁾や低温比熱の異常、低温熱伝導度の異常

4)、低波数ラマン散乱⁵⁾⁻¹⁰⁾、またそれらの熱的履歴依存性等である。これら非晶質半導体特有の現象の多くは熱力学的非平衡性とも深く関係していると考えられ、これらの現象を理解するための情報はSROを越えるより長距離の構造に反映されてくるものと考えられる。そのため非晶質半導体の物性を調べて行く上で我々の関心は必然的にMROに導かれるのである。非晶質As₂S₃やGeS₂等のX線や中性子回折に見られる第一ピーク(FSDP)は結晶における層構造に起因する回折に対応しており、その温度依存性は他のピークとは全く異なった振舞いを示すことから、非晶質においても層状構造が有る程度保存されていることが示唆されている。¹¹⁾しかし、一方LROの完全な欠落により非晶質半導体は巨視的には一般に完全立方体近似が良く成り立つ。この微視的な異方性と巨視的な等方性をつなぎあわせる構造的な描像としてMROを考えるのもまた重要である。

その一つのアプローチとして、J. C. Phillips¹²⁾の提唱するラフトモデルがある。彼は非晶質GeS₂、GeSe₂のラマン散乱に見られるA1コンパニオンモードを説明する具体的な構造模型として、その層状結晶の構造を殆ど保存するようリボン状の構造が非晶質状態においても存在することを主張した。巨視的な等方性はそのリボンが複雑に絡み合うことにより達成される。その後A1コンパニオンモードを説明するのに必ずしもラフトモデルを仮定する必要が無いことが示されたが¹³⁾、このような具体的構造モデルの真偽は別として微視的2次元構造と巨視的3次元構造をつなぐ1つの描像として大変興味深い。

MROに関する情報は光散乱を通して得ることができる。カルコゲナイド系非晶質半導体のラマン散乱スペクトルは10~30cm⁻¹に非晶質特有のボゾンピークと呼ばれるブロードなピークを持つことにおいて相似性があることが知られているが、そこには何等かの形でMROに関する情報が含まれていると考えられる。Shuker、Gammmon¹⁴⁾は非晶質における光散乱はそのフォノンの寿命が非常に短いことから振動状態密度を直接反映する形で現れることを示唆したが、Martin、Brenig¹⁵⁾はそれをさらに発展させ弾性光学定数のゆらぎの空間相関を仮定することにより、相関距離よりも長波長の音響フォノンに対しては結合定数が ω^2 に比例する事を示した。(MBモデル)Nemanich^{15), 16)}はカルコゲナイド系非晶質半導体のボゾンピークをMBモデルで解析することにより弾性光学定数のゆらぎに対し7~8Åの相関があることを示した。これは非晶質As₂S₃においてはAsS₃ピラミッドユニット3~4個分の相関があることを示している。一方低波数赤外吸収を電荷ゆらぎモデルで解析することによって得られる相関距離はやはり7Å程度であることが知られている。

非晶質As₂S₃等のX線回折のFSDPの半値幅に対して、Scherrer equationを適用することにより得られる15~20Åという相関距離は

3層～4層に及ぶ層状の相関があることを示唆しているが、上述のように非晶質における乱れを巨視的な物理量のゆらぎとして扱った場合に得られる7Å程度の相関距離も、非晶質におけるリング構造とも関係するMROとして大変興味深い。我々は非晶質においてある原子に着目した時に、そこからある特性距離内においては「ゆらぎ」がある範囲内で治まっているという意味において、MROを相関距離というパラメータで表現することの重要性を主張する。

さて、カルコゲナイド系非晶質半導体の構造を議論するうえで、この系が基本的に低次元な共有結合ネットワークを構成するという特徴が重要な意味を持ってくる。^{16), 17)}つまりネットワーク内の強い共有結合に対して、ネットワーク間を結びつける弱いファンデルワールス力というボンドの非等価性、およびファンデルワールス力に与えるカルコゲン孤立電子対の軌道の重なりの影響はカルコゲナイド系非晶質半導体の構造を決定するうえで重要なファクターとなると考えられる。そのためMROを議論する上で、高静水圧下における系の応答を見る事は我々に大変有益な情報を与えてくれるものと考えられる。T s u t s u等¹⁸⁾は非晶質As₂S₃のX線回折に見られるFSDPが約50kbar程度の高圧下において消失する事を示し、高圧下においては層状相関が消失しよりランダムな構造になることを示唆した。これは50kbarという高圧下ではもはやファンデルワールス結合も共有結合もその力定数において殆ど差が無くなり、構造はより等方的になることを示している。一方ラマン散乱におけるボゾンピークや低波数赤外吸収の高圧下における振舞いについてはまだ報告が成されていない。これらのいわば電氣的な乱れに対する相関はその起源が共有ボンドに有ると考えられることから、むしろ層内の相関を表していると思われるが、もしそうであればFSDPとは違った圧力依存性を示す筈である。したがってボゾンピークの圧力依存性を測定する事によりMROに対する非常に有益な情報を得る事が期待される。

またカルコゲナイド系非晶質半導体のネットワークの次元性はその電子的な性質にも反映されて来る筈である。Weinstein等^{19), 20)}は種々の試料の屈折率の圧力依存性を調べ、電子感受率 χ に対するグリュナイゼン定数 χ' が系のネットワークの次元性の良いパラメータになっていることを示した。つまり半導体を圧縮した場合、結合-反結合軌道間の相互作用の増大に起因するバンドギャップの増大が優先されるか、軌道の重なりが増大によりバンドの幅が広がることによるバンドギャップの減少が優先されるかが、ネットワークの次元性に大きく依存しているという主張である。カルコゲナイド系固体の場合価電子帯の頂上はカルコゲンの孤立電子対によって支配されているため²¹⁾⁻²³⁾、この様な単純な考え方は特に有効であり、カルコゲナイド系非晶質半導体の基礎吸収端の圧力依存性を測定する事によりそのネットワークの次元性の情報を得ることが期待される。

そこで我々はカルコゲナイド系非晶質半導体 $As_x-S(1-x)$ 系及び、 $GeS_2x-A s_2S_3(1-x)$ 系の基礎吸収端及び、ラマン散乱スペクトルの圧力依存性をダイヤモンドアンビルセルを用いて約50kbarまで測定し、基礎吸収端に対してはPenn-Phillips型2振動子モデル、低波数ラマン散乱に対してはMBモデルを用いて解析する事によりそのネットワークの次元性及びMR0に関する知見を得る事を試みた。

結晶状態でSは王冠型の S_8 リングを構成単位とするいわば0次元ネットワークを組み、 As_2S_3 は AsS_3 ピラミッドを構成単位とする2次元ネットワークによる層状結晶となる。また GeS_2 は GeS_4 テトラヘドロンを構成単位とすることは共通だが、そのつながりかたにより2次元ネットワーク結晶(高温相)と3次元ネットワーク結晶(低温相)の2種類の結晶構造を取る¹¹⁾。我々は非晶質においても基本的に2次元ネットワークをとると考えられる非晶質 As_2S_3 を基準とし、それに対して2配位のSの添加による系の秩序変化および4配位のGeの添加による系の秩序変化を、中間組成の圧力応答を見ることにより議論する。

また同系列に対しパルスエコー法を用いて高圧下における音速の測定を行い、その弾性的性質について議論すると共にその音速の情報を基にMBモデルによる解析の正当性についても検討を加える。

§ 2 実験

§ § 2. 1 試料作製

高純度の単体試料、As (6N), Ge (6N), S (6N) を求める組成比になるように化学天秤により計量し混合した物を直径 8mm の高純度石英管に入れ、真空度 1×10^{-5} Torr 程度に排気した後そのまま封じ切る。このアンプルを図-2. 1 に示すようなロッキング炉に入れまず各試料の融点以上まで温度を上げ十分に反応させる。その後数時間から 1 日程度ロッキングし混合状態を均一にした後、ロッキングを停止しその温度より $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 低い温度に下げ数時間放置し安定させる。この状態からアンプルを空気中に取り出し急冷して求める試料を作製する。作製した試料の組成比 x は、 $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ 系では $x = 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.37, 0.40, 0.43$ 、 $\text{GeS}_{2x}\text{As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系では $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90, 1.00$ である。アニーリングは行わなかった。

なお基礎吸収端の測定に用いた試料は、上記の様にして作製したバルク試料をワイヤーソーで切り出し、最終的に粒径 $1 \mu\text{m}$ のアルミナ研磨剤により $10 \mu\text{m}$ 程度の厚みに両面平行鏡面研磨して用いた。

§ § 2. 2 ダイヤモンドアンビルセル (DAC) による高圧発生

ダイヤモンドは赤外域から紫外域まで広範囲に渡って透明であり光学用窓材として非常に優秀であり古くから広く使用されてきたが、1970 年ごろからダイヤモンドアンビルセル (DAC) の開発が進み比較的容易に超高圧下の光学測定が出来るようになってきた。²⁴⁾ DAC は向かい合ったダイヤモンドアンビルでガスケットをはさみつける事により、ガスケットと両ダイヤモンドアンビルにより構成される圧力室内に高圧を発生させる (図-2. 2)。圧力室内に圧力媒体、試料及び圧力スケールを封入することにより超高静水圧下での光学測定が可能になる。今回使用した DAC は物性研で開発されたものである。(東芝タンガロイ社製: 図-2. 3)

DACによる高圧発生の限界はダイヤモンドの塑性変形によって決定され、約2 Mbarである。しかしながらこの限界圧力を達成するのは容易な事ではない。まず第一に良いガスケット材の選定が重要である。できるだけ堅くしかも変形によって割れることの無いように粘り強いものが望ましく、ステンレス系の合金がよく使われている。次に高圧下におけるダイヤモンドアンビル間の平行度の精度が重要である。ダイヤモンドアンビル間の平行度が僅かでも狂えばガスケットはより隙間の大きな方へ簡単に逃げてしまう。一般に光学的な精度で平行度が保たなければならない。従ってピストンとシリンダーとのガタはなるべく少なくし、またピストンの長さも出来るだけ長い物が望ましい(通常20 cm程度)。またダイヤモンドアンビルの移動は完全に平行移動でなければならない。

今回使用したDACはピストン長が短いため(1.5 cm)ダイヤモンドアンビル間の平行度が狂い易く、またネジで直接ダイヤモンドアンビルを押し付けるためにどうしても回転力が伝わり、ダイヤモンドアンビルの割れや圧力室の逃げを引き起こす原因となるので100 kbar以上の高圧発生にはあまり向いていない。しかし比較的コンパクトであり、操作性が良く光学系への組み込みが容易であるのが特徴である。なお使用したダイヤモンドアンビルは1/8カラット、キュロット径0.8 mm、タイプI(並木宝石店製)である。ガスケットは厚さ300 μ mの冷間圧延ステンレス鋼に、放電加工機により直径300 μ mの穴を開けたものを使用した。

高圧まで静水圧を発生させるには、圧力媒体が重要なファクターとなる。高圧を発生させる温度にもよるが室温で使用するには、メタノール：エタノール=4：1の混合液が最適であり今回はこの混合液を使用した。この混合液のガラス転移圧力は100 kbarを越えており、100 kbar以下なら完全な静水圧を発生する事が可能である。

圧力スケールとしてはルビースケールを用いた。ルビーのルミネッセンスのR1ライン(6942 Å)は100 kbar程度まで圧力に対してほぼ直線的に低エネルギー側へシフトする事が知られている。またその発光強度は非常に強く、粒径数十 μ mのルビー小片を圧力室内に封入することにより、He-Neレーザー(6328 Å：4 mW)による励起で充分観測可能である。ルビーのルミネッセンス測定は透過測定やラマン散乱測定の前と後の2度行い圧力の安定性を確認した。また室温の変化による測定誤差を除くためシフト量に対する温度補正を行った。図-2.4にルビーのルミネッセンスR1ラインの温度依存性を示す。なおルビースケールによる測定圧力の誤差は ± 1 kbar以内である。圧力はシフト量 $\Delta\lambda_{R1}$ (Å)から次式で求められる。測定温度が変化しても、シフトの圧力係数は変化しない事が知られている。

$$P(\text{kbar}) = 2.735 \times \Delta \lambda_{R1} \quad (2.1)$$

§ 2.3 高圧下における基礎吸収端測定

透過測定のプロックダイヤグラムを図-2.5に示す。光源を出た光はまずチョッパーで断続光にされ分光器に入射される。分光器から出た単色光はDAC内の圧力室に絞りこまれDACの後に配置されたレンズによりスクリーン上に圧力室内の拡大像を結ぶ。スクリーンには直径1mm程度の穴が開けられており、その穴に試料の像を結ぶことにより試料を通過した光のみを選択することになる。スクリーンを通過した光はディテクターに入射され電気信号に変換されロックインアンプにより増幅されペンレコーダによって記録される。こうして得られたスペクトルを光源自身のスペクトルで割り算することにより、試料の透過スペクトルを得る。なお試料の光によるダメージを極力避けるため微弱光を使用した。

使用した分光器は回折格子型25cmの分光器（日本分光：CT25-C）、光源は可視域及び赤外域にはハロゲンランプ、紫外域にはXeランプを用いた。また微弱光による測定を可能にするため、ディテクターとして可視域、紫外域にはフォトマル（浜松フォトニクス：R374）、赤外域にはPbS（浜松フォトニクス：P394A）を用いた。

§ 2.4 高圧下におけるラマン散乱測定

ラマン散乱測定のプロックダイヤグラムを図-2.6に示す。レーザを出た光はレンズにより集光され小型ミラーを介してDACに入射される。試料からの散乱光はレンズを通して分光器に入射され分光される。光はフォトマルによって検出されてマルチチャンネルアナライザに入力されラマンスペクトルを得る。得られたスペクトルは、X-Yレコーダもしくはコンピュータに出力され解析される。

レーザは、試料のダメージを極力避けるためHe-Neレーザ（6328Å：4mW）を主に使用した。しかしAs₂S₃においては試料の黒化により測定不能となる圧力が比較的低いため（～10kbar）、この試料についてのみはKr⁺レーザ（7525Å：50mW）を使用した。分光器は1mのダブルモノクロメータ（JOBIN YVON：U1000）、フォトマルはRCA社のC31034A、マルチチャンネルアナライザはCANBERRA社のシリーズ40を使

用した。

§ 2.5 高圧下における音速測定

高圧力下の物性の解析においてはその固体の弾性的性質に関する情報が不可欠である。弾性的性質はその音速を測定する事によって決定できる。また今回高圧力下におけるラマン散乱測定において、低波数域に観測されるボゾンピークをMBモデルを用いて解析を行ったが、MBモデルは音響波による散乱を考えているため高圧力下の音速のデータが必要となる。そこで音速の圧力依存性の測定を縦波及び横波について約2 kbarまで行った。図-2.7に音速測定のブロックダイヤグラムを示す。3 kbarまでの油圧を発生する加圧装置に音速測定用のセルを高圧パイプでつなぎ、通常のパルスエコー法により高圧下の音速を測定する。トランスデューサはSiO₂結晶で、周波数は10MHzである。トランスデューサの試料への張り付けに使用した接着剤は、縦波に対してはシリコーングリス、横波に対しては速乾性銀ペーストである。パルスエコー法の測定には、比較的大きな試料が必要となるが(理想的には直径~1cm、長さ数cm)、今回作製した試料には大きなサイズのものをとるのが非常に困難な試料もあるため、いくつかの試料では音速測定を断念した。

§ 3 実験結果

§ § 3. 1 基礎吸収端の圧力依存性

$A s_x - S(1-x)$ 系における高圧下の透過スペクトルを図-3. 1 (a), (b) に示す。また $G e S_2x - A s_2 S_3(1-x)$ 系の高圧下の透過スペクトルを図-3. 2 に示す。透明域に現れる干渉縞は消してある。なお点線で示してあるのは減圧後のスペクトルである。今回の測定はダイヤモンドアンビルを使ったシングルビーム測定のため、透過率の絶対値はどうしても信頼性の薄いものとなる。そこでスペクトル上充分透明であると認められる領域を透過率100%として規格化してある。これは透過率をTとしたとき、

$$T = \exp(-\alpha l) \quad (3.1)$$

とすることである。ここで α は吸収係数、 l は試料の厚みである。一般に透過率Tは

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha l)}{1-R^2 \exp(-2\alpha l)} \quad (3.2)$$

と表されるが、反射率Rは今回我々が測定した波長域 ($\alpha \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) では30%程度で大きく変化しない事が知られており、定数としても良い。従って(3.1)式で近似するのは妥当性がある。

基礎吸収端 E_0 は一般には価電子帯及び伝導帯の状態密度を放物線近似することにより、

$$\alpha(\omega) = B \frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega} \quad (3.3)$$

によって定義される。ここでBは定数である。しかし(3.3)式が成り立つのは $\alpha \sim 10^4 (\text{ cm}^{-1})$ 以上の領域であり、この領域を精度良く測定するには試料の厚さは $1 \mu\text{ m}$ 程度である必要がある。この厚みの試料をバルク試料から研磨によって作製するのは困難であり、また研磨により試料が受けるダメージの効果が

大きくなることを考慮しなければならない。そこで今回は試料の厚さを10~20 μm程度とし、吸収係数 $\alpha \sim 10^3$ (cm⁻¹)の領域を測定した。この領域はアークテールと呼ばれる裾吸収域であり、吸収係数 α は光子エネルギーの増加に対して指数関数的に増加し、次式で与えられる。

$$\alpha(\omega) \propto \exp\left[\frac{\hbar\omega - E_0}{\Gamma}\right] \quad (3.4)$$

α を光子エネルギーに対して対数プロットしたとき、その傾き $1/\Gamma$ は系の乱れに関する情報を含んでいる事が知られている。²⁵⁾今回我々は(3.4)式の成り立つ領域内である $\alpha(E_0) = 5 \times 10^2$ (cm⁻¹)を基礎吸収端として定義した。この定義によって得られる基礎吸収端のエネルギー値は、より一般的な定義である(3.3)式から求められる基礎吸収端の値とそれほど大きな違いは無く、また我々の注目するところは基礎吸収端の絶対値というよりは、その加圧による変化の様子であるところから、この基礎吸収端の定義は妥当であると考えられる。このような定義のもとに決定されたAs_xS₃(1-x)系における基礎吸収端E₀の圧力依存性を図-3.3(a), (b)に示す。またGeS_{2x}As₂S₃(1-x)系における基礎吸収端E₀の圧力依存性を図-3.4(a), (b)に示す。なおGeS_{2x}As₂S₃(1-x)系における図で点線で示してあるのは減圧後の再加圧による測定である。

今回測定した全ての試料において基礎吸収端E₀は加圧と共に大きく低エネルギー側へシフト(Red Shift)するという結果を得た。これはSiやGeにおいて報告されている、加圧による吸収端の高エネルギー側へのシフト(Blue shift)とは全く逆の傾向である。またGeS_{2x}As₂S₃(1-x)系においては組成比 $x > 0.5$ の試料に対して20 kbar付近に吸収端の急激な減少が見られ、さらに減圧後その急激なE₀の減少の度合と対応した大きなヒステリシスが観測された。(図-3.4参照)このヒステリシスは大気圧に長時間放置しても(40日間)ほとんど元に戻らずに、さらにこの状態から再加圧を実行するとE₀のシフトに異常は見られず、減圧後は1度目の減圧後とほぼ同じエネルギー値に戻る。しかし試料に熱アニーリング(400°C:2時間)を施すことによってE₀はほとんど加圧前の状態に戻ることが確かめられた。以上の一連の現象は、これらの試料が加圧により高圧相に構造変化することを示唆している。

透明域においては干渉縞が観測され、この干渉縞から透明域の光路長 $n\ell$ が求められる。干渉縞のm番目のピーク波長を λ_m 、m+1番目のピーク波長を λ_{m+1} とすると光路長 $n\ell$ は次式を用いて計算できる。

$$n \ell = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\lambda_{m+1}} - \frac{1}{\lambda_m} \right]^{-1} \quad (3.5)$$

(3.5)式を用いて算出した $As_x-S(1-x)$ 系における光路長 $n \ell$ の圧力依存性を図-3.5に示す。また $GeS_{2x}-As_2S_3(1-x)$ 系における光路長 $n \ell$ の圧力依存性を図-3.6に示す。加圧により試料の厚さ ℓ は減少することより光路長 $n \ell$ の加圧による増加は屈折率 n の増加を示している。これもSi, Ge等において報告されている加圧による屈折率の減少と全く逆の傾向である。我々はこの結果をPenn-Phillips型2振動子モデルで解析した。

§ 3.2 ラマン散乱スペクトルの圧力依存性

非晶質 As_2S_3 および、 GeS_2 のRaman散乱スペクトルにおいては 340 cm^{-1} 付近にピークを持つバンドが観測され、このバンドは基本的には AsS_3 ピラミッドまたは GeS_4 テトラドロンの分子振動的なモードと考えられている。^{26), 27)}また化学量論的組成よりSの過剰な試料において観測される $430 \text{ cm}^{-1} \sim 490 \text{ cm}^{-1}$ 付近の散乱線はS-Sボンドの伸縮モードと考えられている。²⁸⁾我々はこれら 280 cm^{-1} 以上のバンドをまとめてメインバンドと呼ぶことにする。メインバンドは圧力に対する反応が敏感でないと考えられる。

カルコゲナイド系非晶質半導体のラマン散乱スペクトルはこれらのメインバンドと $20 \sim 30 \text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなピークを持つボゾンピークと呼ばれる低波数域とに大別される。ボゾンピークはその波数からみれば結晶における外部振動モードに対応するが(rigid layer mode等)、その立ち上がりの ω 依存性や非常に強い強度から、むしろ音響波による散乱であるとの見方が有力である。⁵⁾我々の興味を中心はむしろこのボゾンピークにある。

$As_x-S(1-x)$ 系におけるラマン散乱スペクトルの圧力依存性を図-3.7(a), (b), (c), (d)に示す。また $GeS_{2x}-As_2S_3(1-x)$ 系におけるラマン散乱スペクトルの圧力依存性を図-3.8(a), (b), (c)に示す。ただしすべてのスペクトルは 280 cm^{-1} から 550 cm^{-1} までのレデュースしたメインバンドの面積強度で規格化してある。加圧によりSROに大きな変化が無いと考えれば、上述したようにこのような規格化は妥当であると考えられる。

A s x - S (1-x)系においてはメインバンドは、加圧によりあまり大きくは変化せず、ピークが僅かに高波数側へシフトし半値幅が増加するのみであった。また、A s x - S (1-x)系においてSの組成比の大きな試料 (x=0.2, 0.25) では、シャープなピークとしてS8リングの変角及び伸縮のモードが観測されるが、それらが20 k b a r程度までに完全に消失するという結果が得られた。これらのモードは圧力を取り去ることにより再び現れる。

またG e S₂x - A s₂S₃(1-x)系においては、G eの組成比が大きい試料ほどそのメインバンドが圧力の増加に対して敏感に反応し高波数側へシフトする事が認められた。これはG e添加によるネットワークの高次元化を示唆している。

全ての試料において20 c m⁻¹付近のボゾンピークと呼ばれるブロードなピークは、メインバンドに比べて特にその強度が加圧により著しく減少することが認められる。そこで50 c m⁻¹以下の波数域に対してさらに詳しく測定することによりボゾンピークの加圧による振舞いをより正確に観測した。今回我々の使用した分光系およびそのセッティングにおいては、低波数ラマン散乱の測定可能低波数限界は約3 c m⁻¹までであるが、窓材として使用しているダイヤモンドの縦波の音速は1.8 × 10⁶ (c m / s)程度であり、今回使用したH e - N eレーザーによる励起で約4 c m⁻¹付近に Brillouin ピークを持つ。そのため高圧下の低波数ラマン散乱の測定は5 c m⁻¹程度までが限界となった。

§ 3.3 音速の静水圧依存性

固体におけるフックの法則はテンソル表示で次の様に書き下すことができる。

$$t_{ij} = C_{ijkl} s_{kl} \quad (3.6)$$

ここで t_{ij} は応力テンソル、 s_{kl} は歪みテンソルであり、 C_{ijkl} は弾性定数テンソルである。弾性定数は4階のテンソルであるが、独立な値は最大で21個であるため、弾性定数の添え字に対して次の様な簡単化を行って行列表示するのが普通である。

$$\begin{aligned} 11 \rightarrow 1, \quad 22 \rightarrow 2, \quad 33 \rightarrow 3 \\ 23, 32 \rightarrow 4, \quad 13, 31 \rightarrow 5, \quad 12, 21 \rightarrow 6 \end{aligned} \quad (3.7)$$

(3.7)式を使って(3.6)式を行列表示すると、

$$\begin{pmatrix} t_{11} \\ t_{22} \\ t_{33} \\ t_{23} \\ t_{31} \\ t_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{33} \\ S_{23} \\ S_{31} \\ S_{12} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

となる。ただし $C_{ij} = C_{ji}$ である。

非晶質固体はそのランダム性より、巨視的には等方弾性体近似が成り立つと考えられる。等方弾性体においてはその高対称性により(3.8)式は更に簡略化され、次のようになる。

$$\begin{pmatrix} t_{11} \\ t_{22} \\ t_{33} \\ t_{23} \\ t_{31} \\ t_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{33} \\ S_{23} \\ S_{31} \\ S_{12} \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

ただし

$$\begin{aligned} C_{11} &= C_{22} = C_{33} = \lambda + 2\mu \\ C_{44} &= C_{55} = C_{66} = \mu \\ C_{12} &= C_{21} = C_{13} = C_{31} = C_{23} = C_{32} = \lambda \end{aligned} \quad (3.10)$$

であり、等方弾性体における独立な弾性定数は2つのみとなる。ここで λ 、 μ は良く知られているラメの定数である。さらに弾性波に対する波動方程式を解くことにより次式を得る。

$$\begin{aligned} C_{11} &= \lambda + 2\mu = \rho v_l^2 \\ C_{44} &= \mu = \rho v_t^2 \end{aligned} \quad (3.11)$$

ただし ρ は密度、 v_l は縦波の音速、 v_t は横波の音速である。したがって横波と縦波の2つの音速を知ることにより、我々は全ての弾性定数を知ることができる。

体積弾性率 B_0 は等方弾性体に対して、

$$B_0 = C_{12} + \frac{2C_{44}}{3} = C_{11} - \frac{4C_{44}}{3}$$

$$= \rho (v_l^2 - 4v_t^2 / 3) \quad (3.12)$$

で与えられ、圧縮率 K_0 は体積弾性率 B_0 の逆数で与えられる。

さて高圧力下におけるパルスエコー法による音速測定で実際に得られるのは、第1エコーから第2エコーまでの時間 t の圧力依存性である。第1エコーから第2エコーまでの間に、弾性波は試料を1往復するから試料の長さを l とすると音速 v は

$$v_{l,t} = 2l / t_{l,t} = l v_{l,t} \quad (3.13)$$

で与えられる。ただし $v_{l,t} = 2 / t_{l,t}$ である。さて正確な音速の圧力依存性を得るためには l の圧力による変化を考慮しなければならない。圧縮率 K_0 の定義より

$$K_0 = - \frac{d \ln V}{dP} = -3 \frac{d \ln l}{dP} \quad (3.14)$$

ただし V は体積である ($V = l^3$)。 (3.14) 式を使って音速の圧力係数を求めると、

$$\frac{d \ln v_{l,t}}{dP} = \frac{d \ln v_{l,t}}{dP} - \frac{K_0}{3} \quad (3.15)$$

となる。また弾性定数の圧力係数 $B_0' = (\partial B / \partial P)_{\rho=0}$ は密度変化を考慮すると、

$$B_0' = 2\rho v_l^2 \frac{d \ln v_l}{dP} - \frac{8}{3} \rho v_t^2 \frac{d \ln v_t}{dP} + \frac{1}{3}$$

$$(3.16)$$

となる。(3.11) から (3.16) までを使って計算した、音速 v_l 、 v_t 、

弾性定数 C_{11} 、 C_{44} 、体積弾性率 B_0 、また音速 $v_{l,t}$ の圧力係数、及び B_0' を表
- 3. 1 に示す。

低圧力域の B_0 及び B_0' が解ると我々は Murnaghan の方程式²⁹⁾ を使っ
て高圧力域までの体積変化を求めることが出来る。体積弾性率 B を

$$B(P) = B_0 + B_0' P \quad (3. 17)$$

と近似することにより、定義式を使って積分を実行すると体積変化は

$$\frac{V}{V_0} = \left[1 + \frac{B_0'}{B_0} P \right]^{-1/B_0'} \quad (3. 18)$$

で与えられる。カルコゲナイド系非晶質半導体においては、約 50 kbar まで
(3. 18) 式で体積変化をうまく表せることが知られている。³⁰⁾

さて音速測定で得られるのは断熱弾性率であるが、正確には (3. 18) 式で
用いる体積弾性率は等温弾性率でなければならない。断熱弾性率を B_s 、等温弾性
率を B_t とすると両者の間には、

$$B_s = B_t (1 + \alpha \gamma T) \quad (3. 19)$$

の関係がある。ここで α は体積熱膨張係数、 γ は $\alpha B_s V / C_p$ で定義されるグリ
ユナイゼン定数であり、 C_p は等圧比熱である。しかし (3. 19) によって見積
った補正值は 3% 程度であることが知られており、我々はこの補正を無視して計
算を行った。

§ 4 解析及び考察

§ § 4. 1 基礎吸収端の圧力依存性と系のネットワークの次元性

§ § § 4. 1. 1 2振動子モデル

全ての試料において、吸収端 E_0 は加圧と共に大きく低エネルギー側にシフトし、透明域の干渉縞から得られた屈折率 n_0 は増加するという傾向がみられた。このような傾向はSiやGe等について報告されている結果とは逆の傾向である。この結果をPenn-Phillips型2振動子モデルで解析した。¹⁹⁾

まず、一般的な1振動子モデルから考える。1振動子モデルでは、透明域の屈折率から平均ギャップ E_g を定義する。平均ギャップとは伝導帯の中心と価電子帯の中心とのギャップであり、結合軌道と反結合軌道とのエネルギー差に相当する。この平均ギャップ E_g に相当する古典的な振動子を仮定し、その振動子による光の共鳴吸収を考える。その様な吸収は複素誘電率 ϵ の虚数部 $\epsilon_2(\omega)$ に対してローレンツ型のスペクトルを与える。誘電率の実数部 $\epsilon_1(\omega)$ に対する $\epsilon_2(\omega)$ の寄与はKramers-Kronigの関係式より計算する事ができる。 $\epsilon_1(0) = \epsilon_0$ と置くと、 $\omega = 0$ に対してKramers-Kronigの関係式は

$$\epsilon_0 = 1 + \pi^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4.1)$$

で与えられる。(4.1)式を用いて ϵ_0 を計算することにより、電子感受率 χ に対して次式を得る。すなわち

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} \\ &= \frac{\hbar^2 e^2}{m} \cdot \frac{NF}{VE_g^2} \end{aligned} \quad (4.2)$$

である。ここで F は振動子強度、 N は振動子に関与する1分子当りの価電子数、 V は分子体積、 m は電子の質量、 e は電子の電荷である。もし半導体中の全ての

バンドが等価で、十分に等方的であるとすれば、この様な1振動子モデルは良い近似を与える。さて、感受率 χ に対するグリユナイゼンパラメータ χ' を次式で定義する。

$$\begin{aligned}\chi' &= - \frac{d \ln \chi}{d \ln V} \\ &= 1 - \frac{d \ln F}{d \ln V} + \frac{2}{E_g} \frac{d E_g}{d \ln V} \quad (4.3)\end{aligned}$$

一般にSi, Geの様な固体に圧力を加えると、圧力は直接最近接原子間距離を縮めるように働く。これはSi, Geの3次元等方的な共有結合構造が構造的な柔軟性に欠けるため、共有バンドを縮める以外に体積を減少させるすべを持たないからである。我々はこの様な3次元構造を持つ固体を、その共有結合のネットワークに着目し3Dネットワーク固体と呼ぶ。圧力により共有結合が縮められれば当然、結合軌道と反結合軌道との間の相互作用が増大して両軌道間のエネルギー差(バンドギャップ)は大きくなる。これは振動子モデルにおいては加圧による平均ギャップ E_g の増加に対応する。基礎吸収端 E_0 は最小のエネルギーギャップであるから、バンドの幅の変化が小さいとすれば平均ギャップと同様の傾向すなわち高エネルギー側へのシフトを示すことになる。加圧により E_g が大きくなれば(4.3)式の右辺第3項は負の値を取る。つまり第2項の寄与が小さいとすれば $\chi' < 1$ となる。実際に報告されているSi, Geに対する実験結果は、加圧により屈折率は減少しているから $\chi' < 0$ であり定性的に一致する。¹⁹⁾

しかし、カルコゲナイド系固体のような低次元ネットワークを組む物質においては、加圧は直接最近接原子間距離を縮めるようには働かず、まず弱いファンデルワールス力につながっている分子間を縮めるように働くと考えられる。この様な場合加圧による影響は、結合軌道と反結合軌道との相互作用の増加よりも、むしろバンドの幅の増加が主体的であると考えられる。従ってカルコゲナイド系固体では加圧により E_g はほとんど増加せず、そのかわりバンドの幅が増したことによりギャップの最小値である E_0 が減少する。基礎吸収端のred-shiftに対してこのような解釈は妥当であると考えられるが、(4.3)式で表される1振動子モデルではこのような描像は扱えない。というのは(4.3)式はあからさまにはバンドの幅の変化を扱っていないからである。そこで、2振動子モデルを導入する。

カルコゲン原子がp軌道に孤立電子対を持つために、カルコゲナイド系固体で

は価電子帯の頂上は非結合状態となる。そのため、 χ に影響をおよぼす平均ギャップとして、非結合状態から反結合状態への遷移に対応するギャップ E_1 と、結合状態から反結合状態への遷移に対応するギャップ E_2 の2つのギャップを考える。図-4.1 にその2つのギャップに対応する模式図を示す。実際、真空紫外域までの反射率測定から得られる吸収スペクトルはこれらの遷移に対応する2つのブロードなピークを持つ。すなわち、電子感受率 χ に対して

$$\chi = \chi_1 + \chi_2$$

$$= \frac{\hbar^2 e^2}{m} \cdot \frac{n_1 f_1}{V E_1^2} + \frac{\hbar^2 e^2}{m} \cdot \frac{n_2 f_2}{V E_2^2} \quad (4.4)$$

である。(4.4)式で考えれば E_2 が変化しなくても E_1 が減少すれば屈折率が増加することがわかる。ここで χ に対するグリュナイゼンパラメータとして χ' を次式で定義する。体積微分を実行し、

$$\begin{aligned} \chi' = 1 - \frac{\chi_1}{\chi} \cdot \frac{d \ln f}{d \ln V} - \frac{\chi_2}{\chi} \cdot \frac{d \ln f}{d \ln V} \\ + \frac{2}{E_g} \left[\frac{E_g \chi_1}{E_1 \chi} \right] \cdot \frac{d E_1}{d \ln V} + \frac{2}{E_g} \left[\frac{E_g \chi_2}{E_2 \chi} \right] \cdot \frac{d E_2}{d \ln V} \end{aligned} \quad (4.5)$$

結合軌道-反結合軌道間の遷移に対応する高エネルギー側のギャップ E_2 は加圧に対して変化しないとすれば(4.5)式最後の項は省略できる。したがって、 χ' は次式のようになる。

$$\chi' = 1 - \left[\frac{d \ln f}{d \ln V} \right]^* + \frac{2 \eta}{E_g} \cdot \frac{d E_1}{d \ln V} \quad (4.6)$$

ただし

$$\eta = \frac{E_g}{E_1} \cdot \frac{E_2^2 - E_g^2}{E_2^2 - E_1^2}$$

また振動子強度に対する寄与をまとめて $(d \ln f / d \ln V) \cdot *$ とおいた。このようにおくと $E_2 = E_1 = E_g$ とすることにより $\eta = 1$ となり、(4.6)式は(4.

3) 式と等しくなって1振動子モデルの場合にも(4.6)式を適用できる。

さて(4.6)式を用いてカルコゲナイド系半導体の加圧による基礎吸収端の red-shift 及び屈折率の増加を考える。カルコゲンの孤立電子対の軌道は2つの結合軌道から最も影響を受けない方向に存在する。したがって分子間ファンデルワールス結合しているところには、それぞれの分子中のカルコゲンの持つ孤立電子対が並ぶことになる。このような状況下で等方的な圧力を加えると、分子間の距離が縮み孤立電子対の軌道の重なりが増加するためバンドの幅が広がる。その結果 $\epsilon_2(\omega)$ は低エネルギーまでテールを引くようになる。(4.1)の Kramer s-Kronig の関係式によれば、 ϵ_0 に対する ϵ_2 の寄与は低エネルギー側が強調される。したがって我々はそれを平均ギャップ E_1 の低エネルギー側へのソフトと見なすことができる。加圧により E_1 が red-shift すれば(4.6)式の第3項は正の値となる。一方、f-sum rule より振動子強度に対する ϵ_2 の寄与は高エネルギー側が強調されるため第2項の寄与は小さいと考えられるから、結果として $\chi' > 1$ となる。これは加圧による屈折率の増加を示している。

このように考えると(4.6)式によって与えられる χ' はネットワークの次元性の良いパラメータになっている事が解る。 E_g が増加する3Dネットワーク固体では $\chi' < 1$ (実際には $\chi' < 0$)、 E_1 が減少する低次元ネットワーク固体では $\chi' > 1$ となる。我々はこのモデルに基づきカルコゲナイド系非晶質半導体のネットワークの次元性の組成比による変化をより詳細に検討する。

χ' は実験的には光路長の測定から次式を用いて直接算出できる。

$$\chi' = \frac{n^2}{n^2 - 1} \cdot \frac{2}{K} \left[\frac{d \ln(nl)}{dP} + \frac{K}{3} \right] \quad (4.7)$$

ここで K は圧縮率であり、音速測定の結果から得ることができる。(4.7)式を使って求めた χ' の値を $As_x - S(1-x)$ 系及び $GeS_{2x} - As_2S_3(1-x)$ 系に対してそれぞれ、図-4.2、4.3に示す。また(4.6)式の第3項に相当する $dE_0/d \ln V$ の値も一緒に示してある。ただし $GeS_{2x} - As_2S_3(1-x)$ 系の $dE_0/d \ln V$ の値は E_0 が急激に変化する 20 kbar 以前の傾きを採用した。計算に使用した大気圧の屈折率等は付録表-1に示す。

さて我々は(4.6)式による表現がどの程度正しいのかを確かめたいという衝動に駆られる。そこで第0近似として、(4.6)式における E_1 の変化と吸収端 E_0 の変化を等しいとし、第2項の寄与を無視して χ' を算出した。図-4.2及び図-4.3にその結果を示す。白丸で示してあるのが計算値である。なお、

中間組成の η は報告されている¹⁹⁾ GeS_2 、 As_2S_3 、 c-S_8 のそれぞれの値から組成比の変化に対して直線的に変化するものとして算出した。全ての試料に対して、 $0.6 < \eta < 1.0$ であり η はそれほど大きな変化は無い。主に効いているのは $dE_0/d \ln V$ と平均ギャップ E_g である。その結果、組成比の変化に対する実験値、計算値の両 χ' の変化の傾向が良い一致を示し、2振動子モデルが基本的には矛盾のないモデルであることを確かめられた。これはカルコゲナイド系非晶質半導体の吸収端が加圧により *red-shift* するのは、孤立電子対軌道間の重なりが加圧により増加するためであるということを実証する結果である。また、その重なりを増加させているのはカルコゲナイド系非晶質半導体のネットワークの低次元性であり、加圧による *red-shift* の度合を見ることにより、そのネットワークの次元性を議論することができる。特に今回測定した $\text{As}_x\text{-S}(1-x)$ 系や $\text{GeS}_{2x}\text{-As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系では、 As-S ボンドと Ge-S ボンドの結合エネルギーがほぼ等しい^{23), 33)} ことから、加圧による系の振舞いの違いをそのネットワーク構造の違いとしてとらえる事は妥当であろう。

実験的に求められた χ' 及び $dE_0/d \ln V$ は、 $\text{As}_x\text{-S}(1-x)$ 系においては組成比 x の増加と共に増加し、また $\text{GeS}_{2x}\text{-As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系においては組成比 x の増加と共に χ' は減少している。つまり As_2S_3 の χ' を最大とし、それに対して S を添加しても GeS_2 を添加しても χ' は減少している。これは一見矛盾しているように感じるがそうではなく、ネットワークの次元性を的確に表現している。まず As_2S_3 に GeS_2 を添加した場合、4配位の Ge の増加によりネットワークの次元性は高次元化すると考えられる。もし As_2S_3 を完全な2次元系とするなら、 GeS_2 の添加された系は2次元から3次元の間の次元性を持つ事になる。したがって他の3Dネットワーク固体と同様に結合-反結合軌道間相互作用の増加が無視できなくなってくるため E_1 ギャップの *red-shift* が抑えられると考えられよう。つまり GeS_2 の添加による χ' の減少はネットワークの高次元化を示している。次に As_2S_3 に2配位の S を添加した場合は、ネットワークの次元性は低次元化し2次元以下になると考えられる。2次元以下においては基本的な議論は2次元系と変わらない。しかし同じ体積の減少が生じた場合の孤立電子対軌道の重なりが増加の度合は、次元性が低い程小さくなるのは自明である。したがって S の添加による χ' の減少はネットワークの低次元化を示している。

系のネットワークの次元性の変化は弾性的性質にも反映されると考えられる。系の自由度のパラメータとしてポアソン比を見てみる。 $\text{As}_{0.2}\text{S}_{0.8}$ のポアソン比は0.34であり、 As_2S_3 は0.30である。これは As_2S_3 に S を添加することによって系の自由度が増した事を示していると考えられる。一方 GeS_2 の

ポアソン比は0.27であり、 As_2S_3 に GeS_2 を添加することにより系の自由度が減少して行くことを示している。 $As_x-S(1-x)$ 系では x が減少するに従って密度も音速も弾性定数も減少し、それにともない音速の圧力係数は増加する。これはネットワーク構造に大きな変化が無いとすれば妥当な結果である。しかし、 $GeS_{2x}-As_2S_3(1-x)$ 系では x が増加するにしたがって密度と弾性定数は減少するが、音速はむしろ増加し、音速の圧力係数は減少する。これらの傾向は As_2S_3 に S を添加することによってネットワークが低次元化し、 GeS_2 を添加することによりネットワークが高次元化してゆくと考えれば統一的に理解しうる。

§§§ 4. 1. 2 $GeS_{2x}-As_2S_3(1-x)$ 系における構造変化

さて $GeS_{2x}-As_2S_3(1-x)$ 系において組成比 $x > 0.5$ の試料に対して見られる20~30 kbarにおける吸収端 E_0 の急激な減少、及び減圧後に残るその急激な E_0 の減少の度合と対応した大きなヒステリシスについて議論する。(図-3.4参照)これらの振舞いは通常では考え難い異常性を持っている。以下 GeS_2 に関して結晶とからめて議論する。

まず20 kbar付近の E_0 の急激な減少から考える。結晶においてはこのような変化は光学遷移が直接遷移から間接遷移に変化する様なバンドの交差が加圧によって生じた場合に起こる。層状結晶の2D- GeS_2 においてもこのようなバンドの交差が20 kbar付近で観測されている。²⁰⁾しかし非晶質においては結晶運動量 k がもはや良い量子数ではないことからこのようなバンドの交差は考えられず、またバンドの交差が原因とすれば、大きなヒステリシスが説明できない。またさらに高压側で E_0 があまり変化しなくなる事も説明できない。次に考えられるのが構造変化である。3次元構造を取る3D- GeS_2 は110 kbarの高压下においてダークニングを起こし、その後圧力を開放しても元には戻らないという不可逆な相転移が報告されている。²⁰⁾3D- GeS_2 は SiO_2 結晶とよく似た構造をしており、ユニットセル内に大きな空隙構造を含んでいる。(付録図-1参照)その空隙構造が加圧により潰れる事がこの不可逆相転移の原因と考えられている。非晶質 GeS_2 においても3次元結晶に見られるような空隙構造が含まれているとすれば、高压下においてそれが潰れることによる構造変化が生じる可能性がある。非晶質においてはその様な空隙構造は大きく歪んでいると考えられるから、より低压において潰れることも十分に有り得ることと思われる。また、一般

にカルコゲナイド系非晶質半導体は加圧により吸収端が red-shift すると共にその電気抵抗が減少し、さらには金属相に転移することが知られている³⁵⁾。しかし、GeS₂の電気抵抗は10 kbar 程度までは逆に増加し、それ以上の圧力を加えることにより初めて電気抵抗が減少することが報告されている¹²⁾。これは我々の測定した吸収端の異常な振舞いと相関があると思われる。

このような構造変化に関連した興味深い例として、SiO₂ガラスの高圧下における弾性的性質に関する報告がある^{31), 32)}。SiO₂ガラスはその結晶と同様な空隙構造を含む3次元構造を取ると考えられている。このSiO₂ガラスに高圧を加えると25 kbar 付近まで音速が減少するが、それよりも高圧では逆に音速は増加するという異常な振舞いを示す。室温における加圧ではこの振舞いは可逆である。しかしある程度の高圧下(600°C)で加圧するとそれは減圧しても元に戻らず高密度状態のガラスに変化する。また一軸性の加圧に対してはこれらの振舞いはより顕著であり、空隙構造が加圧により潰れる事がその原因と考えられている。

今回我々が行った音速測定ではGeS₂の音速は、高圧下においても減少は示さなかった。しかしGeS₂の縦波の音速の圧力係数はAs₂S₃とほぼ等しいのに対し、横波の圧力係数はAs₂S₃の1/3程度と非常に小さな値を取る。これはポアソン比の圧力変化に大きく影響する。As_{0.2}S_{0.8}及びAs₂S₃のポアソン比の圧力係数はそれぞれ 5.41×10^{-3} 、 4.85×10^{-3} (kbar⁻¹) とほとんど変わらないのに対し、GeS₂の圧力係数は 7.66×10^{-3} (kbar⁻¹) と大きな値を取る。したがって20 kbar の高圧下ではAs₂S₃のポアソン比よりもGeS₂のポアソン比の方が大きくなってしまふ。これはGeS₂における系の自由度の大きな変化を示していると考えられる。

上記のSiO₂ガラスにおける高圧下の弾性的異常性は我々にある推論をもたらす。GeS₂の結晶において2次元結晶と3次元結晶の大きな違いは、2次元結晶はエッジを共有するGeS₄テトラヘドロン対を持つのに対して3次元結晶はそれを持たないことである。一方非晶質GeS₂のラマン散乱のメインバンドに観測されるA1コンパニオンモードはエッジを共有したGeS₄テトラヘドロン対の存在を示唆しており、X線回折のFSDPも基本的に層状である事を示している。しかし3次元の結晶状態を持たないGeS₂ガラスに比べて、GeS₂のA1コンパニオンモードははっきりとしたピークを持たない事も事実である。これらの事実は非晶質GeS₂に対し、基本的には2次元的な構造が主体的だが、その中に無視できない程度の3次元的な構造が含まれているというような構造を考えることに大きな矛盾が無いことを支持する。そのような系に対して等方的な加圧を行えば、その中に含まれる3次元構造から見れば加圧はかなり異方性を持った応力として

感じられるであろう。それは SiO_2 ガラスに対して一軸性の加圧を行った場合に生じる状況に相当すると思われる。また、 SiO_2 と GeS_2 のガラス点の違いを考慮すれば、 SiO_2 において見られるような圧力に対して不可逆な構造変化が生じる可能性があると思われる。

以上のことから、非晶質 GeS_2 は基本的には2次元的なネットワークを組むものの、それと同時にその3次元結晶に見られる空隙構造と類似した空隙構造を含み、それが加圧によりつぶされる事による構造変化が E_0 の急激な変化の原因であると考えられる。

次にヒステリシスについて考える。カルコゲナイド系非晶質半導体に高圧力をかけた後に減圧すると、結晶には見られないヒステリシスを示す。今回測定した殆ど全ての試料の吸収端 E_0 においてもヒステリシスを観測している。ヒステリシスは非晶質半導体の熱力学的準安定性と関わっている。非晶質半導体、特にガラス状半導体は過冷却液体から系全体が熱平衡に達するよりも速く急冷することにより作製するため、系全体ではエネルギー最小値にはなっておらず、局所的なエネルギー極小値を取っているのみである。したがって高圧をかけることによって発生した歪みを緩和するため、原子は高圧下においてより安定な構造になるように極小値間を遷移すると考えられる。このような見方をすれば測定した全ての試料は構造変化を生じているといえる。しかしヒステリシスの振舞いは、この極小値間の障壁の高さや分布に大きく依存していると考えられる。極小値の分布や障壁の高さは、その試料の中距離的な構造を反映していると思われる。

$\text{As}_x\text{-S}(1-x)$ 系において観測されたヒステリシスは、組成比 x が大きいほど大きい。また $\text{GeS}_{2x}\text{-As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系においても組成比 x が大きいほどヒステリシスは大きい。これは明らかにガラス点 T_g との相関を示している。つまり T_g が高いほど準安定状態間のポテンシャルが高くなる事を示唆している。先にも述べたように、 As-S ボンドと Ge-S ボンドは結合エネルギーがほぼ等しい。それにもかかわらず、 GeS_2 の T_g は As_2S_3 よりも 300°C 程度高い値を取る。(付録表-1 参照) これは構造的な違いを反映しているものと考えられ、 Ge が4配位である事が系の空間的自由度を拘束している為であろう。また $\text{As}_x\text{-S}(1-x)$ 系において S が増えるほど T_g が下がるのも、2配位の S が自由度を増すことと関係があると思われる。しかしながら、 $\text{As}_x\text{-S}(1-x)$ 系において GeS_2 の様な加圧による E_0 の急激な変化が見られないのは、むしろポテンシャルの形に依存していると思われる。 3D-GeS_2 と 2D-GeS_2 の融点には大きな差は無く、密度にも大きな差は無い。そのため非晶質状態においても、この2つの状態に対応するような典型的な2準位系を考えることは自然であろう。いっぽう As_2S_3 は結晶としては2次元結晶しかない。(付録図-2 参照) しかも人工的

に結晶を作製するのが非常に困難であり、未だに誰も成功していない。これはかなり安定な非晶質相を形成する事を示唆しており、具体的な構造を想定した2準位系を考えられない。つまり As_2S_3 では大きなポテンシャルの中に小さな障壁を持った多くの準安定状態が分布しているのに対し、 GeS_2 では比較的大きな障壁を持った典型的な2つの準安定状態があると思われる。これは室温において観測される *excess* 散乱が、 As_2S_3 よりも GeS_2 の方が小さいことや、 GeS_2 や SiO_2 において数十Kという比較的高温で音速の異常が現れる事と矛盾しない。この違いがあからさまな構造変化を見せるか見せないかの違いであろう。

§ § § 4. 1. 3 アーバックテール

我々の測定している吸収係数の領域は、一般にアーバックテールと呼ばれる裾吸収域で、吸収係数 α は光子エネルギーの増加とともに (3. 4) 式で示したように指数関数的に増加する。

$$\alpha(\omega) \propto \exp\left[\frac{\hbar\omega - E_0}{\Gamma}\right] \quad (4. 8)$$

この様な指数関数的な裾吸収は結晶でも観測されており、傾き Γ が温度に大きく依存することから電子格子相互作用によるものであると考えられている。しかし、カルコゲナイド系非晶質半導体においては傾き Γ は、 T_g 以下の温度において、

$$\Gamma = \Gamma_s + \Gamma(T) \quad (4. 9)$$

と表せ、温度に依存しない Γ_s があることが知られている。また Abe、Toyozawa 等²⁵⁾ は簡単な強結合ハミルトニアンにガウス型のランダムポテンシャルを仮定することにより指数関数的な裾吸収が再現できることを示し、カルコゲナイド系非晶質半導体における Γ_s はガラス点以上の温度における熱的な乱れが凍結されたために生じるのではないかと指摘した。そこで高圧下における吸収係数スペクトルを求め \log プロットすることにより、指数関数的な裾吸収の傾き $1/\Gamma$ の圧力依存性を調べた。 $As_x - S(1-x)$ 系及び、 $GeS_2x - As_2S_3(1-x)$ 系における吸収係数スペクトルを図-4. 4 (a)、(b) 及び図-4. 5 (a)、

(b) に、また傾き $1/\Gamma$ の圧力依存性を図-4.6、4.7にそれぞれ示す。

$As_x-S(1-x)$ 系においては加圧により傾き $1/\Gamma$ は減少する傾向を示し、その度合は組成比 x が大きい程大きくなる。しかし $1/\Gamma$ の圧力依存性はほぼ直線的である。いっぽう $GeS_{2x}-As_2S_3(1-x)$ 系においては $x=1.0$ 、 0.75 において $20\sim30\text{ kbar}$ に傾きの急激な減少がみられ、減圧後もその傾きは変わらない。さらに再加圧過程では傾きの変化は殆ど見られないことが解る。我々は高圧下における Γ の温度変化を測定していないため、この傾きの変化を即 Γ_s の変化とすることはできない。しかし GeS_2 にみられる高圧下の $1/\Gamma$ の振舞いは明らかに吸収端 E_0 の急激な変化と相関があると考えられ、構造変化に伴う系の乱れの増加を暗示しているものと思われる。

§ § 4. 2 加圧の空間的乱れに及ぼす効果と中距離秩序

§ § § 4. 2. 1 ラマン散乱におけるメインバンドの圧力依存性

$As_x-S(1-x)$ 系及び $GeS_{2x}-As_2S_3(1-x)$ 系のラマン散乱のメインバンドは基本的には、それぞれ周囲との相互作用が弱い AsS_3 ピラミッド及び GeS_4 テトラヘドロン分子ユニットの振動として解析されている。^{13), 26)}それぞれの分子模型を図-4. 8に示す。

ラマン散乱の偏向特性、赤外吸収等から As_2S_3 の 340 cm^{-1} のピークは AsS_3 ピラミッドの全対称の A_1 モード、 310 cm^{-1} のショルダーは E モードであるとされている。また 380 cm^{-1} 付近のショルダーは結晶 (crystal) では存在するが分子ユニットからは説明できないモードであり、2個以上のピラミッドを含むユニットを考える必要が有ることが主張されている。しかし $As_x-S(1-x)$ 系の x の小さい試料に対しては、 340 cm^{-1} 付近のモードでさえ偏向特性も殆ど無くなり、もはや簡単な分子振動では解析出来なくなる。また余剰の S が増えてくると $430\sim 490\text{ cm}^{-1}$ に $S-S$ ボンによる散乱が見られるがこれらは殆ど S_8 リングの伸縮モードで説明できる²⁸⁾。ただし 490 cm^{-1} のモードは S_8 リングのモードでは説明できず、むしろ短距離的な $S-S$ ボンにより生じるものと思われる。また $x \leq 0.25$ では 150 cm^{-1} および 210 cm^{-1} 付近にシャープな S_8 リングの変角モードが観測され、孤立した S_8 リングの存在が示唆されている。

一方 GeS_2 では 340 cm^{-1} のピークは A_1 モード、 440 cm^{-1} 付近のブロードなピークは F_2 モードによるものとされている。 370 cm^{-1} のショルダーは A_1 コンパニオンモードと呼ばれており、エッジを共有した2つの GeS_4 テトラヘドロンのブレッシングモードと考えられている。 $GeS_{2x}-As_2S_3(1-x)$ 系の間組成のメインバンドは大まかには GeS_2 と As_2S_3 のメインバンドの重ね合わせで説明出来るが、 440 cm^{-1} 付近のモードは GeS_2 に As_2S_3 を僅かに添加するだけで急速に減少する。

我々はこのような同定の基に As_2S_3 及び GeS_2 のメインバンドのガウシアンフィッティングを行った。フィッティングは散乱因子でレデュースした各圧力におけるスペクトルを 280 cm^{-1} から 550 cm^{-1} までの面積強度で規格化したスペクトルに対して行った。先ず大気圧においてベストフィットすることにより

各ガウシアン強度を決定し、その後高圧下のスペクトルに対してもそれぞれのガウシアン強度を変更する事なくフィッティングを行った。これは各モードの加圧による消失や新たなモードの発生が無い事を確かめるためである。いくつかの圧力のもとでのスペクトルのフィッティングの様子をそれぞれ図-4.9、4.10に示す。さらにフィッティングに用いたパラメータの圧力依存性を図-4.11、4.12に示す。

まず $As_x - S(1-x)$ 系について議論する。 As_2S_3 においては圧力の増加に対して 340 cm^{-1} 付近の各ピークは殆どシフトせず主に半値幅が増加するのみである。これは基本となる AsS_3 ピラミッドもしくはそれが幾つかつながった振動ユニットにおいては加圧によりそのボンド長が変化する事がないことを示しており、吸収端の圧力依存性の解析において加圧により最近接原子間距離はほとんど縮まないとした仮定と矛盾しない。半値幅が増加するのは加圧による振動ユニットの歪みの増加を示していると思われる。 340 cm^{-1} 付近のモードが圧力に対して殆どシフトしない事は $As_{0.2}S_{0.8}$ をはじめとし他の組成比でも同様である。しかし $As_{0.2}S_{0.8}$ の 490 cm^{-1} の短距離的な $S-S$ ボンドに起因するモードを初めとし S_8 リングの伸縮モードとして同定できるピークもその振動数、半値幅とも加圧により変化することから圧力は主にネットワーク中の $S-S$ ボンドに影響を与えるものと思われる。

また $x \leq 0.25$ の組成比の試料に観測されるシャープな S_8 リングの変角モードは 20 kbar 程度までに完全に消失するという結果が得られた。消失した変角モードは減圧直後に再び現れ、暗室中に室温にて放置することにより少しずつ加圧前の強度に向かって快復して行くことが確かめられた。一方、伸縮モード中に観測されるシャープなピークの強度は他の伸縮モードと重なるためその振舞いは正確には解らないが、同様な圧力下ではもはやシャープなピークを示さない。 S_8 リングから成る結晶においては当然加圧による変角モードの消失は報告されておらず、単純な確率計算によれば $As_{0.2}S_{0.8}$ において完全に孤立した S_8 リングができる確率は非常に小さい。したがって、変角モードの消失は孤立した S_8 リングというよりはむしろ、連続的なネットワーク中に存在する S_8 リングに準ずる構造が加圧により歪んだためと考えられる。

次に $GeS_{2x} - As_2S_3(1-x)$ 系について議論する。 GeS_2 においては $20 \sim 30\text{ kbar}$ までの圧力域ではメインバンドの各ピークはその半値幅を殆ど変化させずに高波数側にシフトするが、 30 kbar 以上の圧力域ではピークは殆どシフトしなくなり逆に半値幅のみが増加する。この様な傾向は中間組成においても GeS_2 の組成比の多い試料に対しては定性的に同様である。まず 20 kbar 付近までのピークシフトは GeS_4 テトラヘドロンの $Ge-S$ ボンド長が加圧によ

り縮められたためと考えられる。これはとりもなおさず3次元的なネットワーク構造を示唆している。ところが30 kbar以上ではその振舞いはAs₂S₃と同様でありこれは2次元的なネットワーク構造を示唆している。この結果は吸収端の圧力依存性で20 kbar付近のE₀の急激な変化を構造変化によるものとした推論を裏付けるものである。つまりGeS₂は2次元的なネットワーク中に3次元的な構造を含んでおり、低圧側ではその3次元的な構造が系の振舞いに大きな影響を与えるが、30 kbar以上では空隙構造が潰れるために系の振舞いはむしろ2次元的になってくるものと考えられる。メインバンドの幅と電子的なバンドの幅、メインバンドのピーク位置とエネルギーギャップが圧力に対して同様な傾向をもって変化しているのが解る。

§ § § 4 . 2 . 2 ポゾンピークの圧力依存性

メインバンドは加圧に対してその応答はあまり敏感ではないが、ポゾンピークは加圧により高波数側へシフトし、そのメインバンドに対する強度は著しく減少するという結果を得た。⁷⁾強度の減少はピークシフトによる散乱因子の効果だけでなく、そのレデューススペクトルから実際に50 cm⁻¹以下の強度が減少していることが解る。(図-4.13参照)この様な強度変化は通常の光学モードによる散乱では考え難い。またポゾンピークは低温においてそのレデューススペクトルが振動数 ω に対して ω^4 で立ち上がっていることから、音響フォノンによる運動量保存の壊れた散乱であると考えるのが妥当である。そこでこのポゾンピークの変化をMartinとBrenigによるモデル(MBモデル)¹⁶⁾で解析した。

光散乱強度Iは一般に誘電感受率のゆらぎ $\delta\chi$ の時間、空間相関に依存し、次のように書ける。

$$I_{B\alpha T\delta} \propto \langle \int dt dt' \int dx dx' E_{k\beta}^*(x', t') \delta\chi_{B\alpha}(x', t') \\ \times E_{k'\alpha}(x', t') E_{k'\gamma}(x, t) \delta\chi_{T\delta}(x, t) E_{k\delta}(x, t) \rangle \quad (4.10)$$

ここで電場Eは

$$E_{k\delta}(x, t) = \epsilon_{k\delta} \exp i(k \cdot x - \omega t)$$

である。kは媒質中での入射光の波動ベクトル、k'は散乱光の波動ベクトルであり、ブラケットは熱的平均および系全体に対する平均を示している。誘電感受率のゆらぎ $\delta\chi$ は弾性光学定数Cと歪みSによって表現できる。非晶質においては、そのランダム性より完全立方体近似が成り立つため弾性光学定数の独立な量

はC1とCtの2つのみとなる。したがって $\delta\chi$ は次式で与えられる。

$$\delta\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, t) = C1(\mathbf{x}) \Delta(\mathbf{x}, t) + Ct(\mathbf{x}) \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, t) \quad (4.11)$$

ただし、

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{x}, t) &= \sum_{\alpha} S_{\alpha\alpha}(\mathbf{x}, t) \\ \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, t) &= S_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, t) - (1/3) \cdot \Delta(\mathbf{x}, t) \delta_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

である。ここで歪みSは平衡点からの変位Rによって与えられる。

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, t) = 1/2 \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x_{\beta}} R_{\alpha}(\mathbf{x}, t) + \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} R_{\beta}(\mathbf{x}, t) \right] \quad (4.12)$$

MBモデルでは弾性光学定数Cを \mathbf{x} の関数とすることにより非晶質における電氣的な乱れを取り込んでいる。しかし非晶質では構造的な乱れも取り込まなければならぬ。そこでフォノンとして空間的に歪んだ平面波を考えることにより非晶質の構造的な乱れを取り込む。変位Rは空間に依存した歪みを表すベクトルA(\mathbf{x})で特徴づけられ次式のように表される。

$$\begin{aligned} R_{\alpha}(\mathbf{x}, t) &= \sum_{\mathbf{k}\mu} e_{\mathbf{k}\mu} \frac{1}{(2\rho\omega_{\mathbf{k}\mu})^{1/2}} \\ &\times [a_{\mathbf{k}\mu} \cdot \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{A}(\mathbf{x})) - i\omega_{\mathbf{k}\mu}t\} + c. c.] \end{aligned} \quad (4.13)$$

ここで $e_{\mathbf{k}\mu}$ は偏向ベクトル、 $a_{\mathbf{k}\mu}$ はフォノンの消滅演算子、 ρ は平均密度である。

弾性光学定数Cが \mathbf{x} に依存しない一般の結晶では感受率はフォノンによってのみ空間変調を受けるが、Cが \mathbf{x} に依存する非晶質ではCの空間的な変動によっても変調を受ける事になる。これこそが運動量を保存しないフォノンによって光散乱が生じる原因でありMBモデルの本質である。ここで弾性光学定数C(\mathbf{x})を平均値とそれからのゆらぎによって表現する。

$$C_p(x) = C_p + \delta C_p(x) \quad (4.14)$$

ここで p は l または t である。(4.14) 式の右辺第1項から通常のブリルアン散乱が導かれ、第2項から非晶質特有の光散乱が導かれる。さてゆらぎのランダム性を考慮して弾性光学定数のゆらぎの相関関数をガウシアンを使い、

$$\langle C_p(x'), C_p(x) \rangle = C_p^2 + \delta C_p^2 \exp \left[- \frac{|x-x'|^2}{4\sigma^2} \right] \quad (4.15)$$

と仮定する。ここで 2σ は相関距離である。(4.11) ~ (4.15) 式を使って(4.10) 式を計算し散乱強度 I を求めることが出来る。フーリエ変換を実行し非晶質特有のパートを抜き出すと、結果としてボゾンピークの散乱強度 I に対しデバイフォノンの状態密度と、弾性光学定数の相関関数に依存する形として次式が導かれる。散乱強度 I はストークス散乱に対して、

$$I \propto \frac{V}{\rho} \cdot \frac{\omega^4 \sigma^3}{v^5} \cdot \frac{[n(\omega) + 1]}{\omega} \exp \left[- \frac{\omega^2 \sigma^2}{v^2} \right] \quad (4.16)$$

となる。ここで v は音速であり、 $\omega = vk$ を用いた。また V は体積、 $n(\omega)$ はボゾンの占有数である。(4.16) 式は加圧により明らかに影響を受けると思われるパラメータを選び出して示してあり、密度と音速と相関距離に依存する。(4.16) 式でガウシアン of 頭に掛かっている ω^4 の項は、 ω^2 に比例する状態密度を持った音響フォノンが ω^2 に比例するカップリング定数により散乱することを示している。カップリング定数が ω^2 に比例するのは(4.12) 式により歪みを計算する場合に(4.13) 式を x で微分した時に運動量 k が出てくるためである。

さて(4.16) 式は ω^2 で立ち上がりガウシアンで立ち下がるスペクトルを与えるが、これを模式的に表すと図-4.14 の様になる。(a) フォノンの波長 λ が相関距離 2σ より大きい場合、 δC によって誘起される感受率のゆらぎはフォノンの波動を反映せず、むしろ弾性光学定数のランダムな空間的なゆらぎ δC 自身によって変調を受けると考えられる。したがって光散乱はフォノンの振動状態密度を反映した形で生じることになる。しかし(c) の様に $\lambda < 2\sigma$ になると δC に誘起される感受率のゆらぎはフォノンの波動を反映するようになる。した

がって運動量保存が成立するようになり散乱は生じなくなる。

これが(4.16)式で表されるMBモデルの概要であるが、これをカルコゲナイド系非晶質半導体のボゾンピークに適用するには注意を要する。この理論は連続弾性体近似のもとに成り立っており、考えているフォノンは基本的にコヒーレントである。したがってこのモデルは非晶質において運動量 k の定義できる長波長音響フォノンに対してのみ正当性を持つ。しかも弾性光学定数に乱れを与えているのは当然その構造的な乱れであり、図-4.14(c)の様な状況ではむしろフォノン自体がそのコヒーレンスを失っていると考えるべきである。したがって $\omega=0$ からピーク付近までが(4.16)式の成立する範囲と考えるのが妥当である。ボゾンピークのピーク波数は、低温におけるレデューススペクトルの強度が ω^4 に比例する領域から ω^2 に比例する領域に変わる波数に対応しており、それが散乱因子によって強調されてピークになっている。強度が ω^2 に比例する領域ではむしろShuker、Gammón¹⁴⁾の考え方が重要であり、フォノンは何等かの形で局在化³⁴⁾の傾向を示していると考えられる。MBモデルは、ボゾンピークの強度が ω^4 に比例してたちあがる事を示し、その関係が成り立たなくなる波数が非晶質における中距離構造相関と関係が有る事を示唆している点にその本質がある。

このような視点のもとに今回測定した高圧下におけるボゾンピークのスペクトルに対し(4.16)式によるフィッティングを行った。ピークの立ち上がりには寄与する音響フォノンは横波であると考えられるから、音速として横波の音速を使用した。さて(4.16)式を見ると、このスペクトルの形を決定しているのは相関距離と音速の比 σ/v のみであり他のパラメータはその強度に影響を及ぼすだけであることが解る。従って、ボゾンピークを(4.16)式でフィッティングする場合、形を σ/v で決定した後その強度変化を体積変化を考慮に入れて考察することにより、我々は相関距離 2σ 及び音速 v の変化を独立に知ることができる。体積変化はパルスエコー法による音速測定の結果より(3.18)を使って計算した。

図-4.15, 4.16にフィッティングの一例を挙げる。カルコゲナイド系非晶質半導体においてはexcess散乱と呼ばれる 0 cm^{-1} を中心とした緩和型の散乱が観測され、AsxS(1-x)系では組成比 x が小さいほどexcess散乱の強度が強い。¹⁰⁾ excess散乱は 20 cm^{-1} 付近まで裾を引くため、その強度の強い試料では大気圧におけるMBモデルによるフィッティングは困難である。しかし図-4.15を見れば解るように、高圧側ではボゾンピークは高波数側へシフトしexcess散乱の効果が薄れてフィッティングはむしろ良く一致するようになる。フィッティングパラメータ σ/v 及びそれを分離した 2σ 、 v

を図-4.17, 4.18に示す。音速 v のグラフの中、点線で示してあるのはパルスエコー法によって 2 kbar まで測定した音速変化を高圧側まで延長した線である。

まず $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ 系の結果について議論する。図-4.17を見ると解るように、フィッティングによって得られた $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ 系の音速 v の変化は、全ての組成比についてパルスエコー法によって得られた音速の変化と良い一致を示している。これはMBモデルによる解析が基本的には間違っていない事を示しており、ボゾンピークを音響波による散乱と考えることの正当性を示唆している。音速 v の加圧による増加は一般的に見られる非調和効果によって説明される。したがって我々は相関距離を議論する権利を手にいれたことになる。図-4.17を見ると相関距離 2σ は圧力の増加と共に単調に減少する傾向が見られる。吸収端の圧力依存性で得られた結果によれば、この系は基本的に2次元以下の共有結合ネットワークを組んでいると考えられる。このような低次元ネットワークはネットワーク間のファンデルワールス結合がネットワーク内の共有結合に比べて結合力が非常に弱いことによって成り立っている。このような系に等方的な高圧力を加えれば結合力の弱い所から縮み、ファンデルワールス結合と共有結合の結合力の差は次第に小さくなっていくと考えられる。これはネットワークの実質的な等方化を導く。これは結晶 As_2S_3 の *rigid layer mode* の2つのずりモードが 80 kbar 以上の高圧下で同じ振動数を持つことで確かめられる。¹⁷⁾ 非晶質においては層は大きく歪んでいると思われ、また層間も平行ではないだろう。したがって加圧により等方化する過程で層の歪みはさらに大きくなると考えられる。MBモデルによる解析で得られた相関距離が層内の構造相関を反映していると考えれば、加圧により相関距離が減少することを説明できる。弾性光学定数は歪みが加えられた時に誘起される双極子モーメントの大きさを与えるものであるから、共有結合によって支配されていると考えるのが妥当である。したがって我々の得た相関距離 2σ が層内の構造相関を反映しているという考え方は基本的に正しいと思われる。一方層間の構造相関を示すと思われるX線回折のFSDPが加圧により高角側へシフトし強度が減少するという実験結果¹⁸⁾も上述の加圧による系の等方化でうまく説明できる。我々は非晶質においても基本的に層状である構造が、加圧により等方的になって行く過程を異なった視点で見ていることになる。系の等方化は秩序性の観点からはランダム性の増加と見ることもできる。

次に $\text{GeS}_{2x}-\text{As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系について議論する。図-4.18をみると $\text{GeS}_{2x}-\text{As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系においては GeS_2 の組成比が大きな試料での音速の変化はパルスエコー法による値と良い一致を示さないことがわかる。特に GeS_2 においては 10 kbar 付近までに σ/v が増加するという異常な振舞いがみられる。

σ/v が増加するという事はボゾンピークの立上りが低波数側へシフトすることで、通常では考えにくいことである。 σ/v の増加は σ の増加もしくは v の減少を示しており、(4.16)式によれば強度の増加を伴うはずであるが、実験から得られた強度は減少している。それが今回の解析では 2σ 及び v が異常に大きくなるという結果をもたらしている原因である。この結果はパルスエコー法による音速測定の結果と全く一致しない。しかし強度の減少を無視して、パルスエコー法による結果を高圧側まで延長して採用して、 σ/v から直接 2σ を計算しても10kbar付近まで 2σ が増加するという結果は変わらない。 2σ を増加させないためには、音速 v を減少させるしかない。 σ/v が大気圧の値よりも小さくなるのは20kbar以上であり、それ以降の圧力域では他の試料における振舞いと同様となる。したがって、この異常な振舞いは、吸収端の圧力依存性で述べたようにこの圧力域で生じていると思われる構造変化と深い関係が有ると考えられる。

興味深い例として、再び SiO_2 ガラスにおける構造変化を考える。 SiO_2 ガラスは25kbar程度の高圧下において生じる構造変化に伴い音速が減少する事は吸収端の圧力依存性のところで触れたとおりだが、それとともに超音波の減衰が著しく増加することが確認されている。またこの減衰は10kbar以上からがさらに顕著である。³¹⁾

我々のパルスエコー法による GeS_2 の音速測定は2kbarまでであり、 SiO_2 のような顕著な超音波減衰の増加は確認されなかった。しかしより高圧側で GeS_2 においても、局所的には SiO_2 と同様の構造変化に伴う音速の減少や超音波減衰の増加が生じている可能性がある。理想的な長波長音響フォノンである超音波が著しく減衰するとすれば、数十Åの音響フォノンに対してそのコヒーレンシーを仮定しているMBモデルでは系の振舞いを正しく表現できないだろう。逆に言えば、加圧によるボゾンピークの強度の減少がMBモデルで説明できないという事は、構造変化に伴う音響フォノンの異常な振舞いを示唆している。

§ 結論

$As_x-S(1-x)$ 系の基礎吸収端の圧力依存性を測定し、Penn-Phillips型2振動子モデルで解析することにより、 As_2S_3 にSを添加していくと共に系のネットワークの次元性が低くなってゆくことが解った。同様に $GeS_{2x}-As_2S_3(1-x)$ 系においては As_2S_3 に GeS_2 を添加することにより系は高次元化していくことが解った。また $GeS_{2x}-As_2S_3(1-x)$ 系においては20 kbar付近に E_o の急激な減少が観測され、それにともない大きなヒステリシスを示した。減圧後の再加圧過程ではそのような振舞いがみられず、熱アニーリングによって加圧前の状態に戻ることから圧力によって誘起される構造変化が示唆された。構造の高次元化は、頂点を共有した GeS_4 テトラヘドロン対の増加によって特徴づけられる事から、 SiO_2 ガラスにおける構造変化との類似性を指摘した。具体的には GeS_2 の3次元結晶に存在する空隙構造に類似した構造が非晶質にも存在しそれが圧力によって潰れることによるものと推察される。さらにアーバックテールの傾き Γ の圧力依存性を見てみると E_o が急激に減少する圧力において、 Γ が増加していることがわかった。 Γ には系の乱れに関する情報が含まれていることが指摘されており、これは構造変化と関係があると考えられる。

ラマン散乱のメインバンドの圧力依存性からもネットワークの次元性に関する情報が得られた。メインバンドをガウシアンフィッティングすることにより、 As_2S_3 の各モードは加圧により殆どシフトしないことが解り、これは加圧により最近接原子間距離が縮まないという低次元ネットワークの特徴を示している。それに対し GeS_2 においては各モードは20 kbar程度までは大きくシフトし、ネットワークの高次元化を示している。しかしそれ以上の圧力においてはシフトが抑えられることから、高圧下においてはむしろ2次元的である事が示唆された。またどの試料においても顕著な加圧によるブロードニングは、系の乱れの増加を示していると考えられる。

また $As_x-S(1-x)$ 系のラマン散乱の圧力依存性を特にボゾンピークと呼ばれる低波数域を中心として測定し、MBモデルで解析することにより、加圧により相関距離 2σ が僅かに減少することが解った。これは加圧により等方性が増すことにより、基本的に異方性を持つ中距離秩序が乱されたためと考えられる。しかし高圧下におけるX線回折のFSDPの解析から得られる結果とは違い、相関そのものが消失するようなことはない。これはX線回折により見られる相関は層間

の相関であり、ラマン散乱等で見られる相関は基本的に層内の相関であるという見方を支持しており、我々は同じ加圧による等方化という現象を違った視点から見ていることになる。また音速の加圧による増加はパルスエコー法による音速測定の結果と良い一致を示しMBモデルによる解析が正当性のあるものであることが示された。

しかしながら $GeS_2x - As_2S_3(1-x)$ 系において GeS_2 の組成比の大きな試料に対しては、MBモデルにより得られた音速はパルスエコー法から得られた音速と良い一致を示さなかった。これは加圧によるボゾンピークの強度の変化がMBモデルから期待される強度の変化と一致せず減少しているためであり、この圧力域で生じると思われる構造変化と深く関わっていると考えられる。 SiO_2 ガラスとの類似性を主張することが許されるなら、これは高圧下において構造変化に伴い音響フォノンの寿命が非常に短くなることを示唆している。

謝辞

本研究を進めるにあたり、実験方法や解析など親身になって御指導下さった、新井敏弘教授ならびに大成誠之助助教授、小川力講師に心から感謝致します。また光散乱に関しては、安岡宏氏との日頃からの熱い議論が非常に有益でありました。安岡氏に深く感謝いたします。さらに実験を手伝っていただいた大竹良幸氏、猪熊孝夫氏、石川悦子氏をはじめとする新井研究室の皆様に感謝致します。

最後になりましたが、音速測定に必要な測定機器を快く提供して下さいました鈴木哲郎教授をはじめとする鈴木研究室の方々に心から感謝いたします。

参考文献

- (1) Tatsuo Mori, Hiroshi Yasuoka, Hiroaki Saegusa, Katsumi Okawa, Michio Kato, Toshihiro Arai, Toshiharu Fukunaga and Noboru Watanabe :Jpn. J. Appl. Phys. 22,1784 (1983)
- (2) Tatsuo Mori and Toshihiro Arai: J. Non-Crystalline Solids 59&60,867 (1983)
- (3) Keiji Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. 25,779 (1986)
- (4) R.C.Zeller and R.O.Pohl: Phys. Rev. B 4,2029 (1971)
- (5) R.J.Nemanich: Phys. Rev. B 16,1655 (1977)
- (6) R.J.Nemanich: J. Non-Crystalline Solids 59&60,851 (1983)
- (7) Toshihiro Arai, Hiromichi Kataura, Hiroshi Yasuoka and Seinosuke Onari:J. Non-Crystalline Solids 77&78,1149 (1985)
- (8) G.Winterling and T.Arai: The Physics of Non-Crystalline Solids 580 (1977)
- (9) H.Kavamura, T.Takasuka, T.Minato, T.Hyodo and T.Okumura: J. Non -Crystalline Solids 59&60,863 (1983)
- (10) Hiroshi Yasuoka, Seinosuke Onari and Toshihiro Arai: J.Non -Crystalline Solids 88,35 (1986)
- (11) A.J.Leadbetter and A.J.Apling: J. Non-Crystalline Solids 15,250 (1974)
- (12) J.C.Phillips: J. Non-Crystalline Solids 43,37 (1981)
- (13) S.Sugai: Phys. Rev. Lett. 57,456 (1986)
- (14) R.Shuker and R.W.Gammon: Phys. Rev. Lett. 25,222 (1970)
- (15) A.J.Martin and W.Brenig: Phys. Stat. Sol. (b)64,163 (1974)
- (16) J.M.Besson, J.Cernogora and R.Zallen: Phys. Rev. B 22,3866 (1980)
- (17) Richard Zallen: Phys. Rev. B 9,4485 (1974)
- (18) H.Tsutsu, K.Tamura and H.Endo: Solid State Commun. 52,877 (1984)
- (19) B.A.Weinstein, R.Zallen, M.L.Slade and A.deLozanne: Phys. Rev. B 24,4652(1981)
- (20) B.A.Weinstein, R.zallen, M.L.Slade and J.C.Mikkelsen Jr:Phys. Rev. B 25,781 (1982)

- (21) Toshihiro Arai, Tatsuo Mori, Tadashi Kitahara and Mitsukazu Onomichi: J. Non-Crystalline Solids 44,219 (1981)
- (22) David W.Bullett: Phys. Rev. B 14,1683 (1976)
- (23) Takashi Takahashi and Yoshiya Harada: J. Non-Crystalline Solids 35&36,1041 (1980)
- (24) A.Jayaraman : Rev. Mod. Phys. 55,65-108 (1983)
- (25) Shuji Abe and Yutaka Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn. 50,2185 (1981)
- (26) Michio Kato, Seinosuke Onari and Toshihiro Arai: Jpn. J. Appl. Phys. 22,1382 (1983)
- (27) Kazuo Murase, Kazuyuki Yakushiji and Toshiaki Fukunaga: J. Non-Crystalline Solids 59&60,855 (1983)
- (28) D.W.Scott, J.P.McCullough and F.H.Kruse: J. Mol. Spectry. 13,313 (1964)
- (29) Orson L.Anderson: J. Phys. Chem. Solids 27,547 (1966)
- (30) N.Soga, M.Kunugi and R.Ota: J. Phys. Chem. Solids 34,2143 (1973)
- (31) Ken-ichi Kondo, Satoshi Iio, and Akira Sawaoka: J. Appl. Phys. 52, 2826 (1981)
- (32) Yasushi Kozuki, Akira Yoneda, Akio Fujimura, Hiroshi Sawamoto and Mineo Kumazawa: Jpn. J. Appl. Phys. 25,1427 (1986)
- (33) Takashi Takahashi and Yoshiya Harada: J. Phys. Soc. Japan 49,1151 (1980)
- (34) E.Akkermans and R.Maynard: Phys. Rev. B 32,7850 (1985)
- (35) M.Mushiage, K.Tamura and H.Endo: J. Non-Crystalline Solids 50&60, 887 (1983)

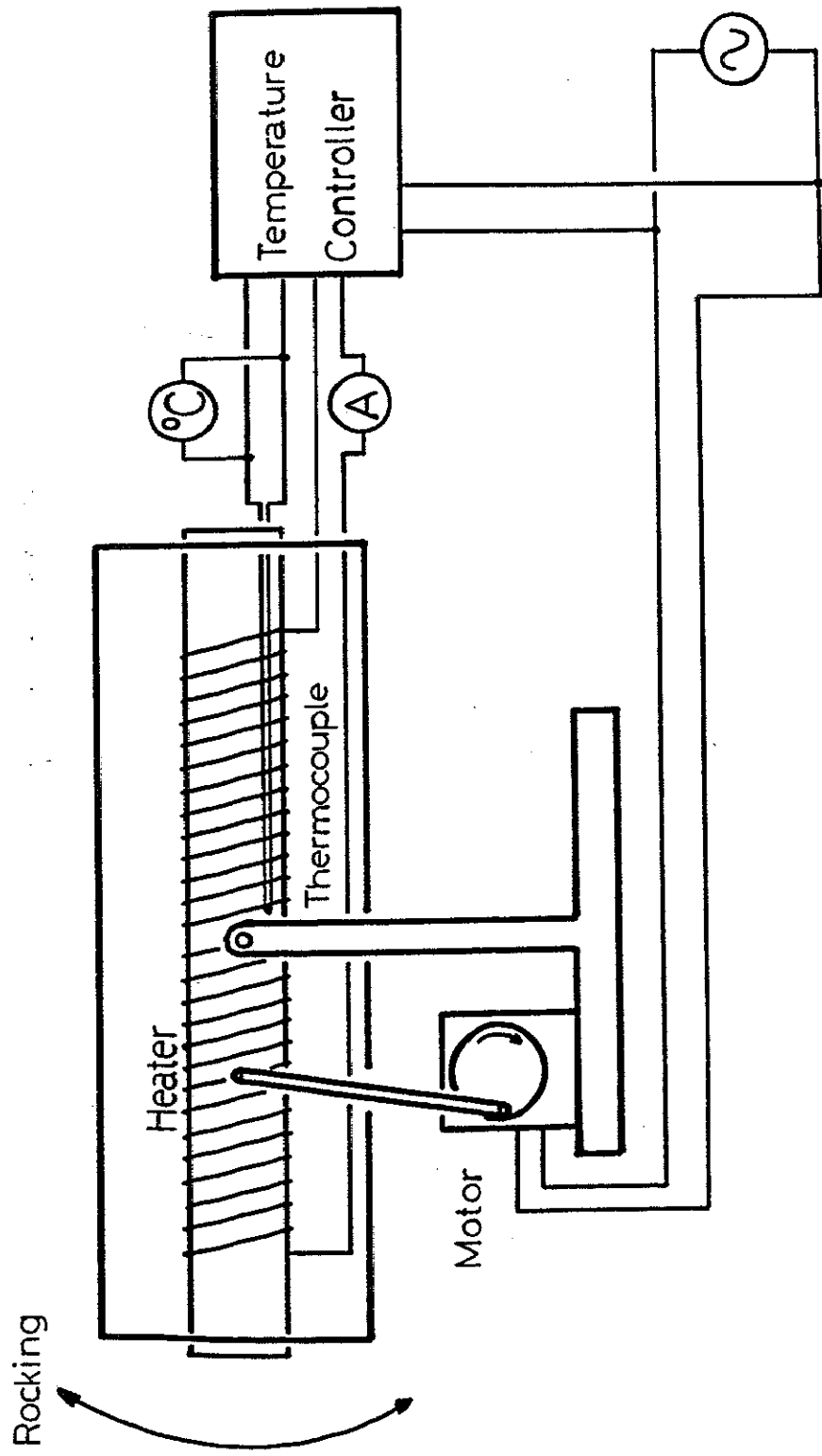


図-2.1: ロッキング炉の模式図

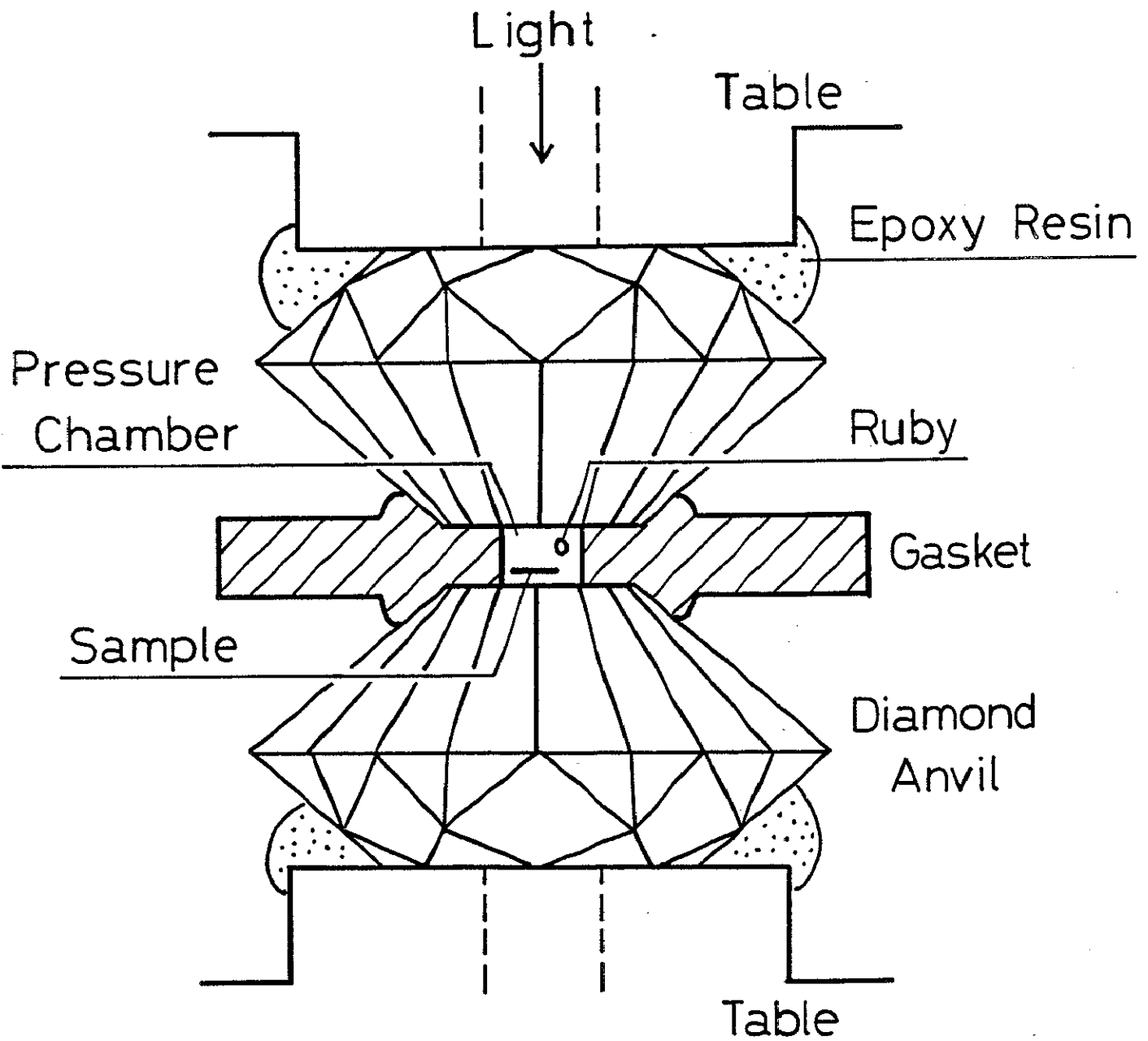


図-2.2 : ダイヤモンドアンビルの模式図

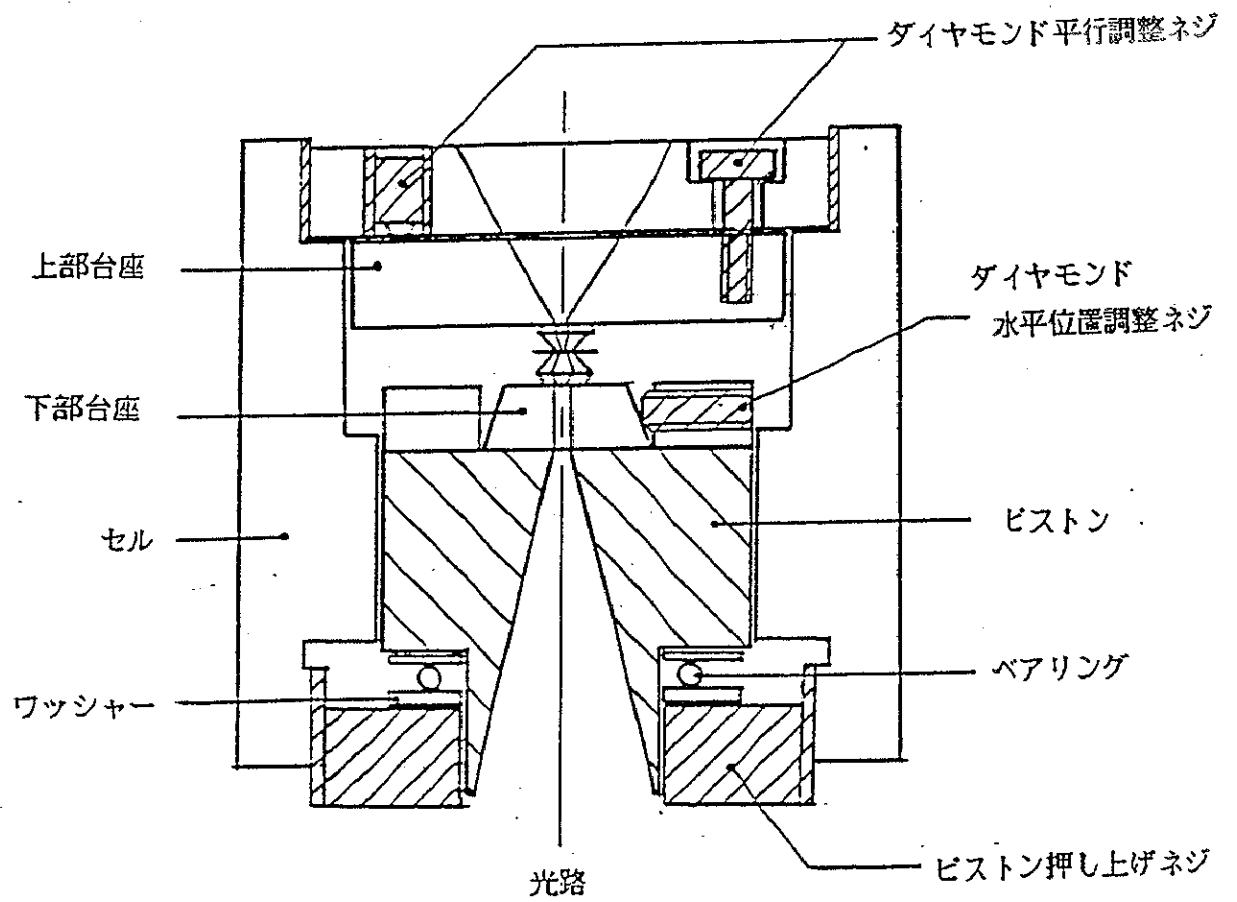


図-2.3: DACの構造

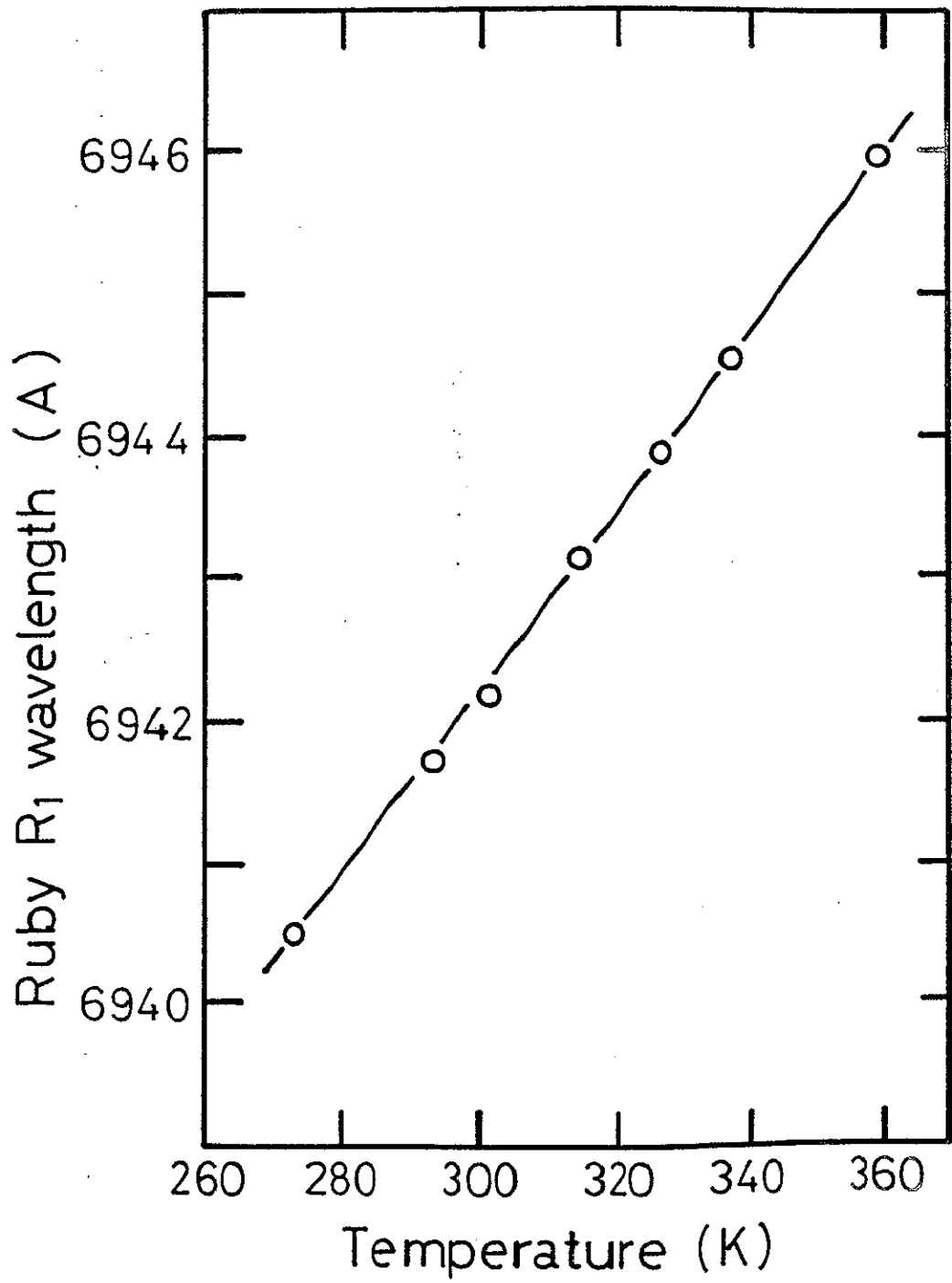


図-2.4: ルビーR1ラインの温度依存性

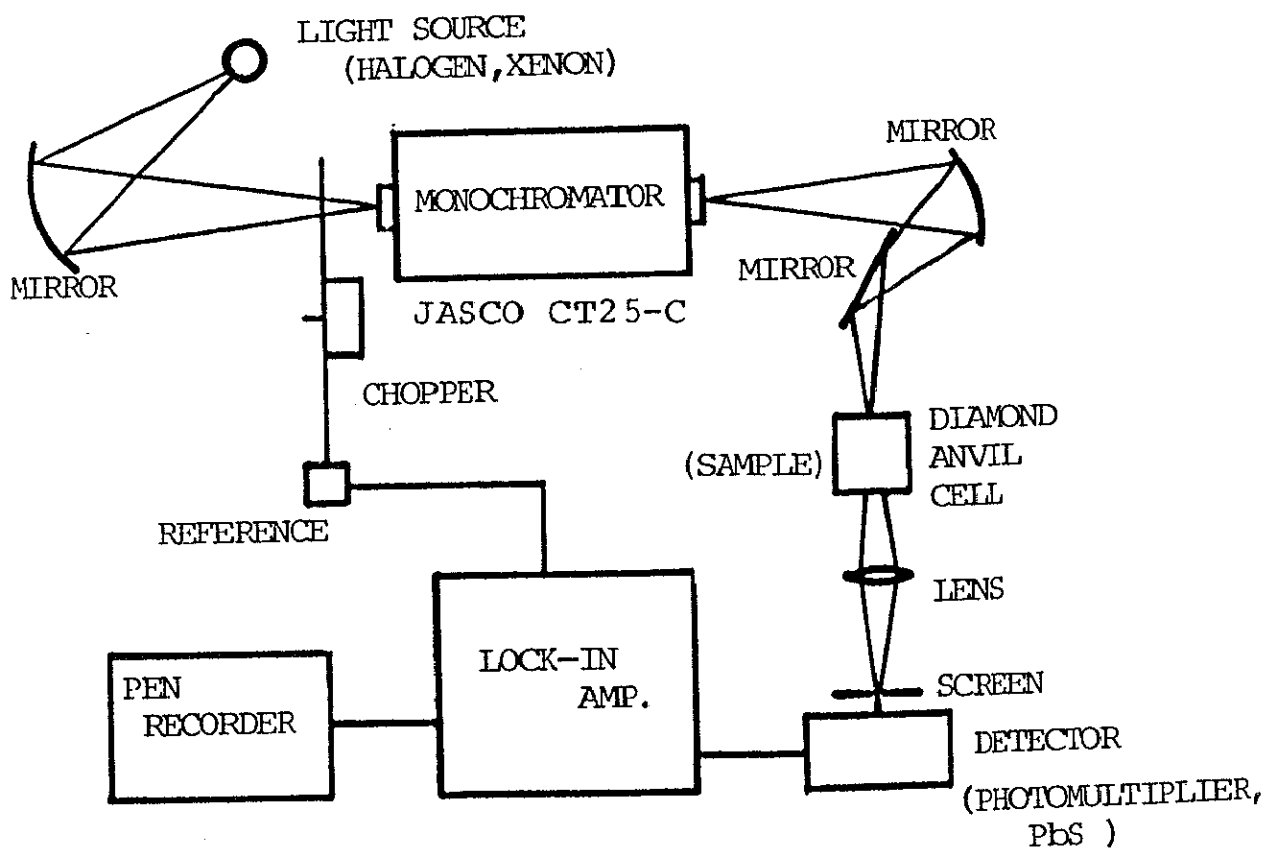


図-2.5: 透過測定のプロックダイヤグラム

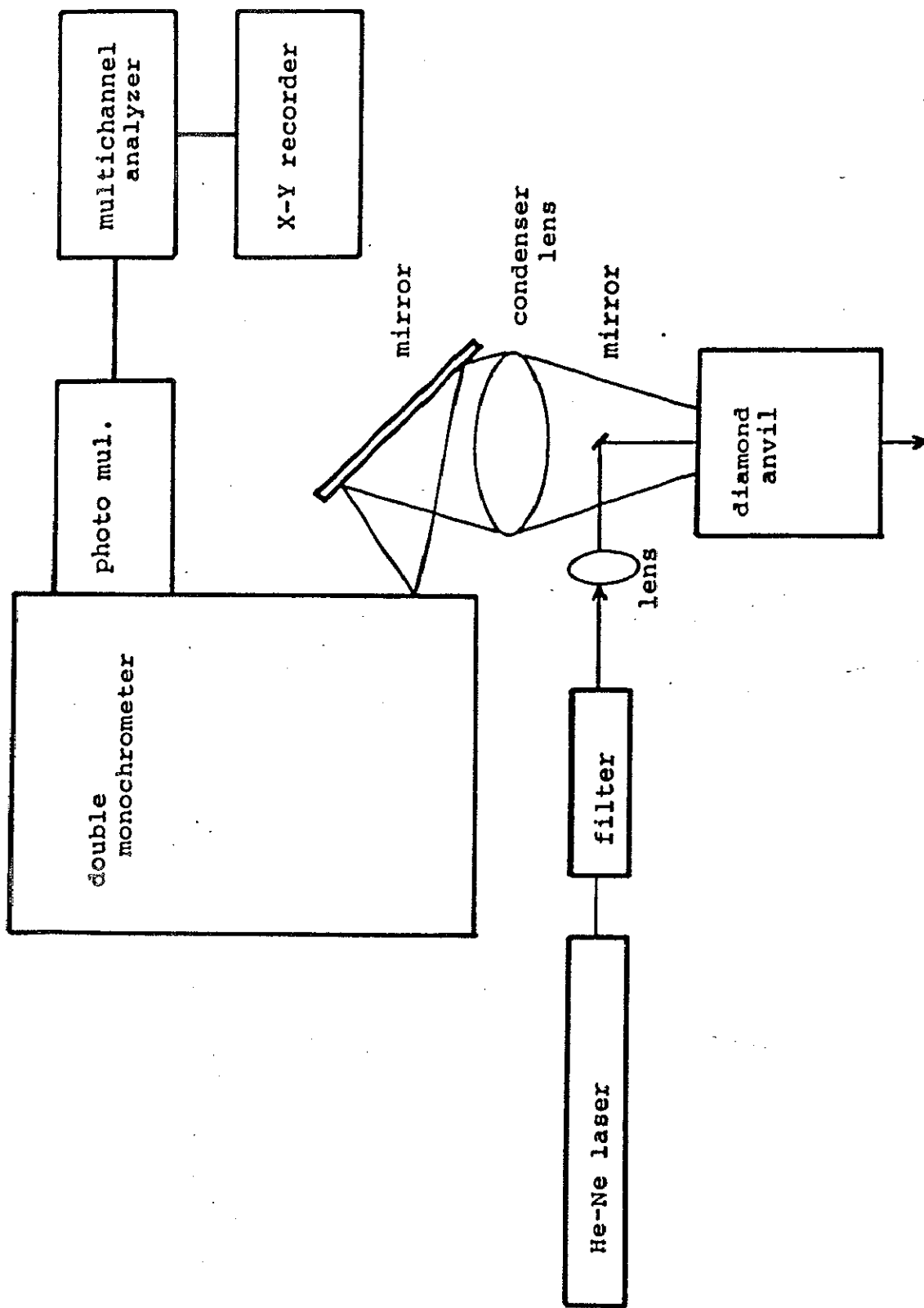


図-2.6: ラマン散乱測定のプロックダイヤグラム

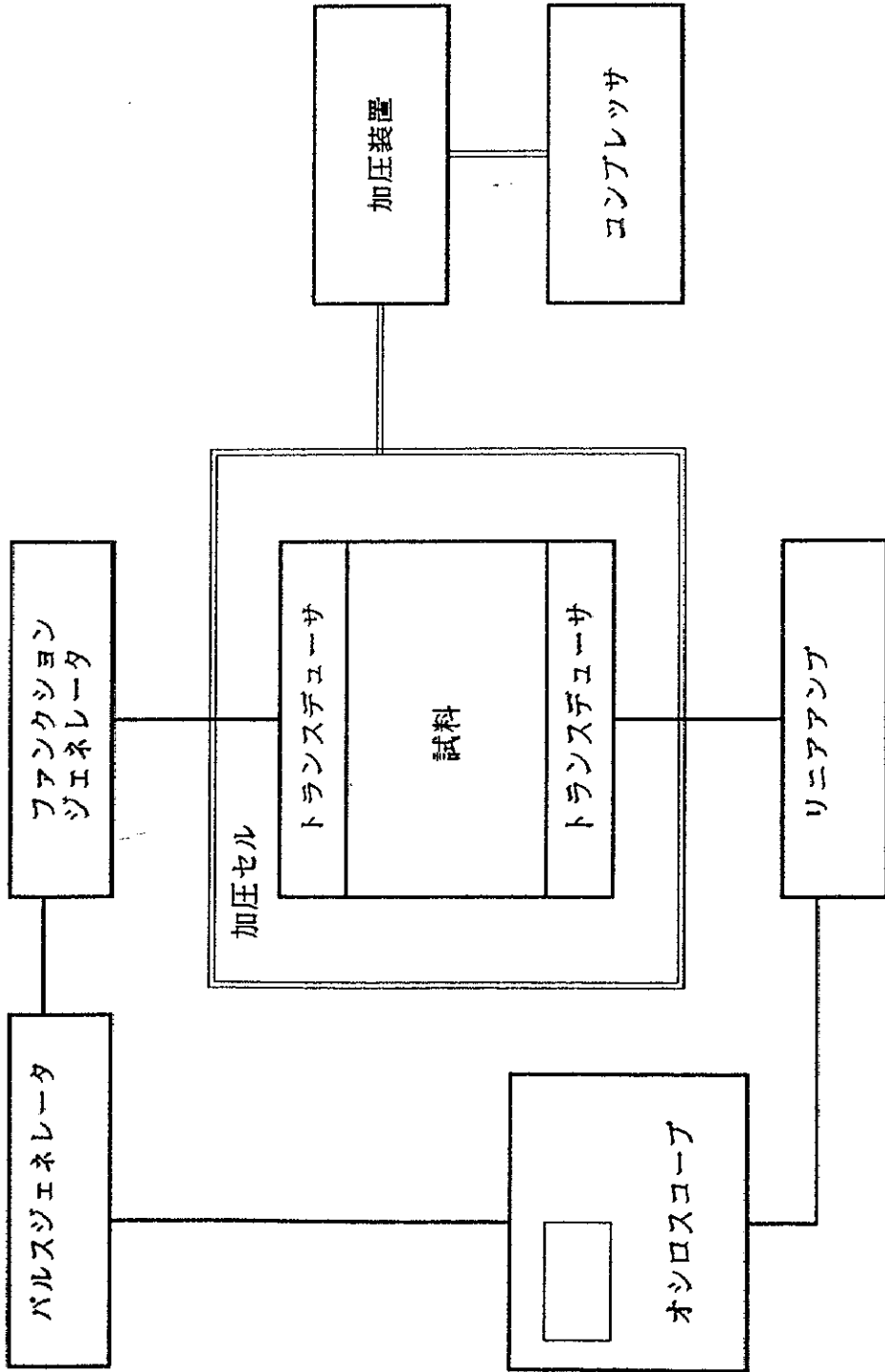


図-2.7: 音速測定のプロックダイヤグラム

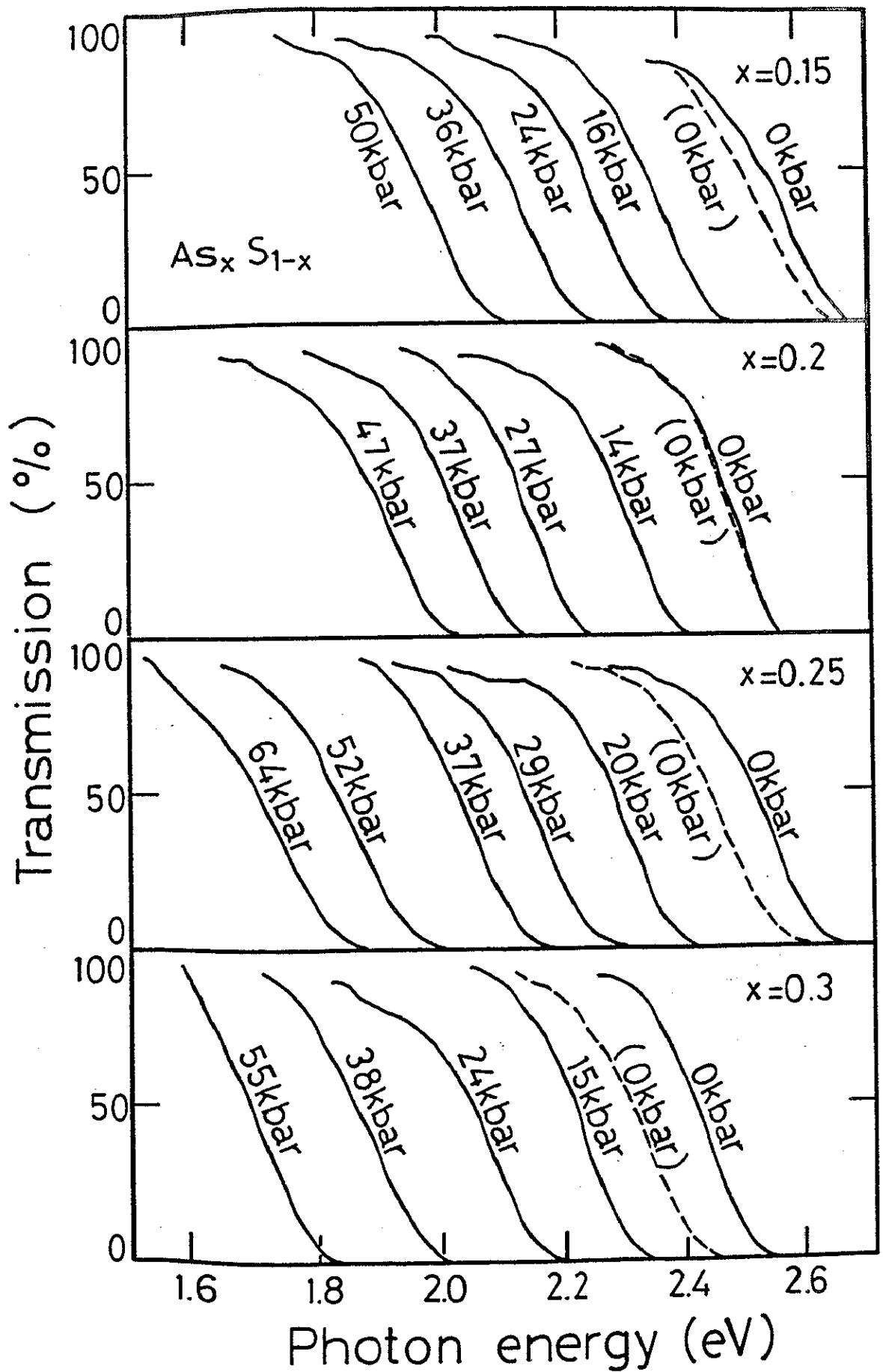


図-3. 1 (a) : $As_x-S(1-x)$ 系における高圧下の透過スペクトル

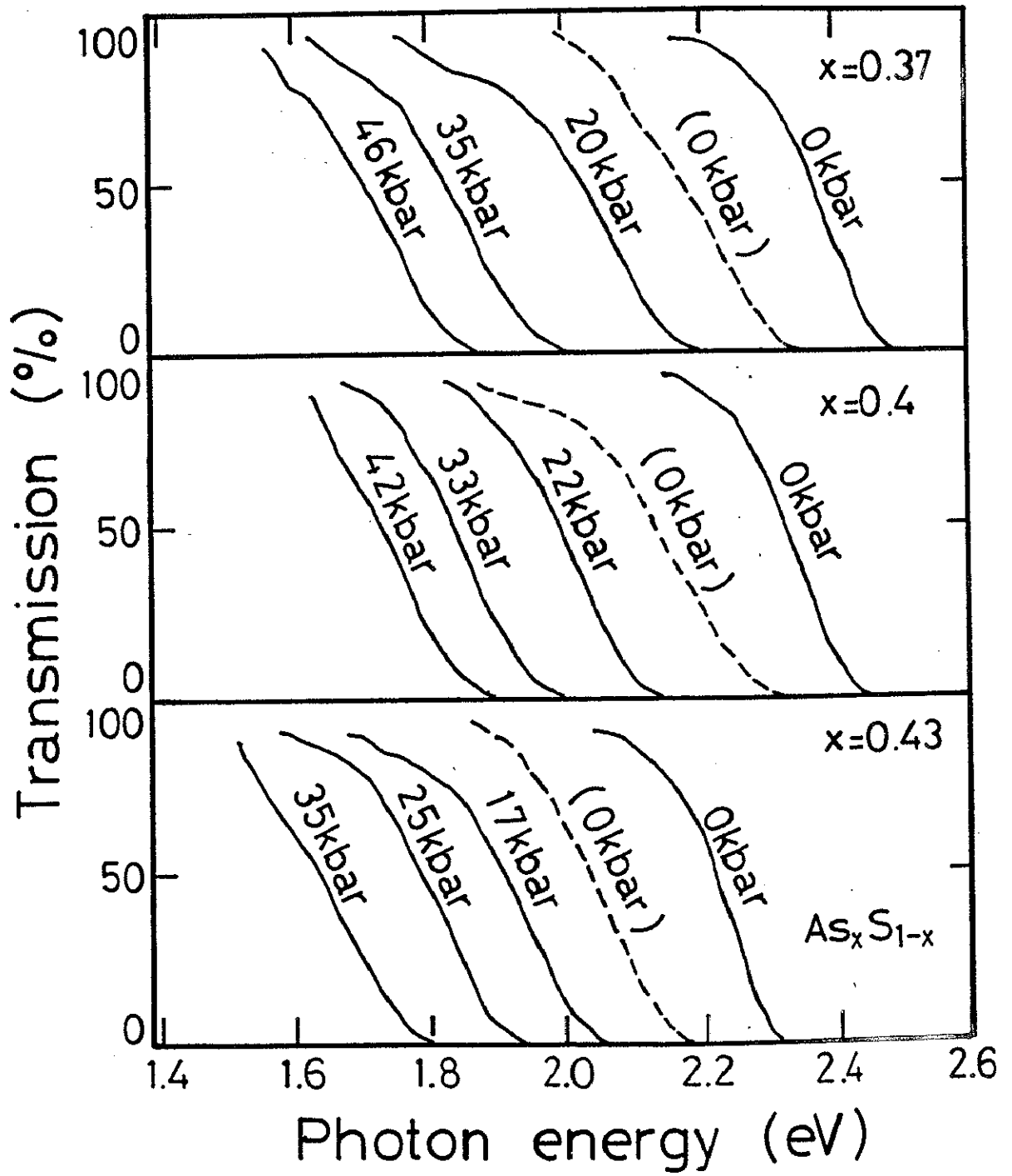


図-3. 1 (b) : As_xS_{1-x} 系における高圧下の透過スペクトル

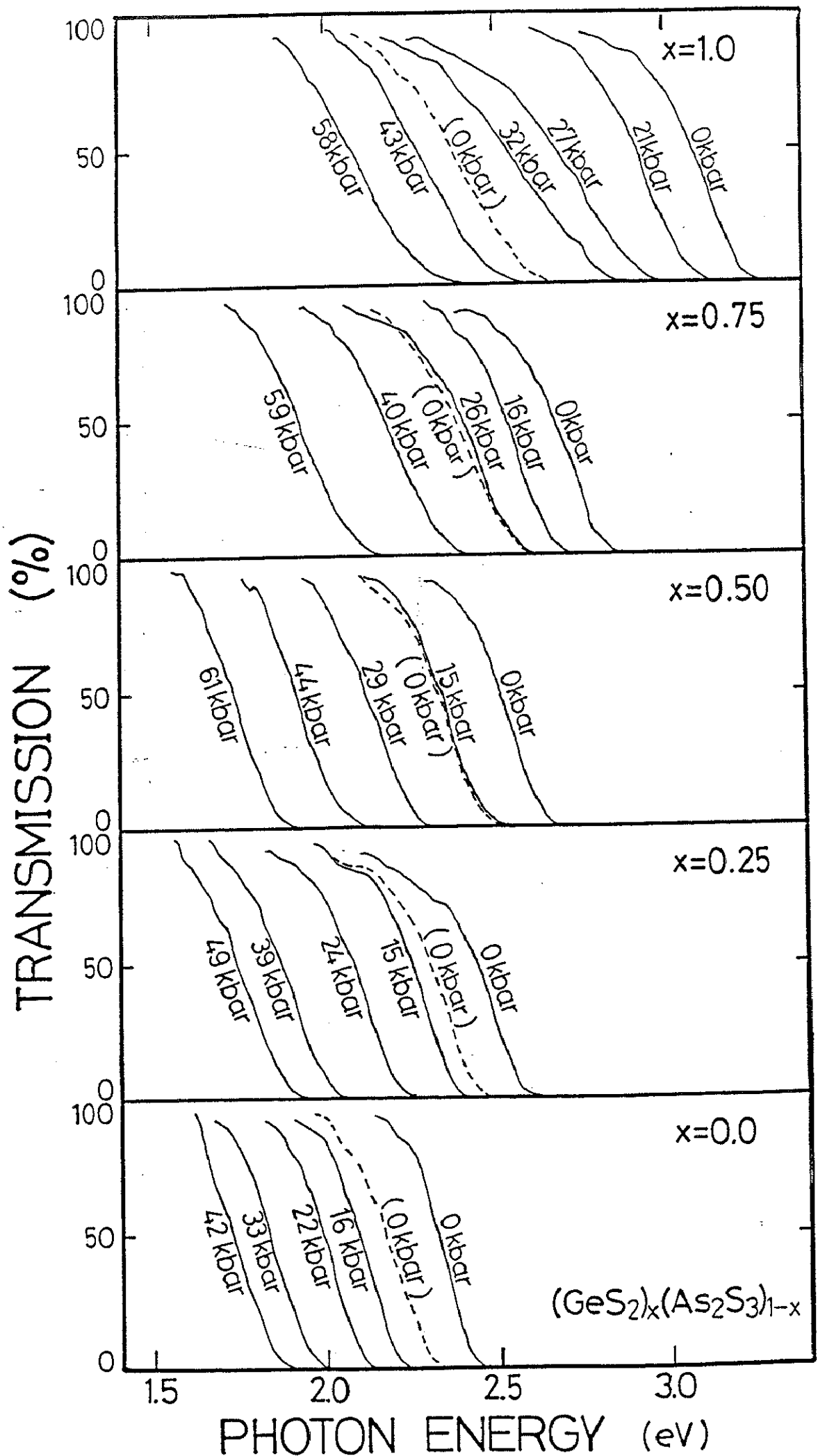


図-3.2: $\text{GeS}_2x-\text{As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系の高圧下の透過スペクトル

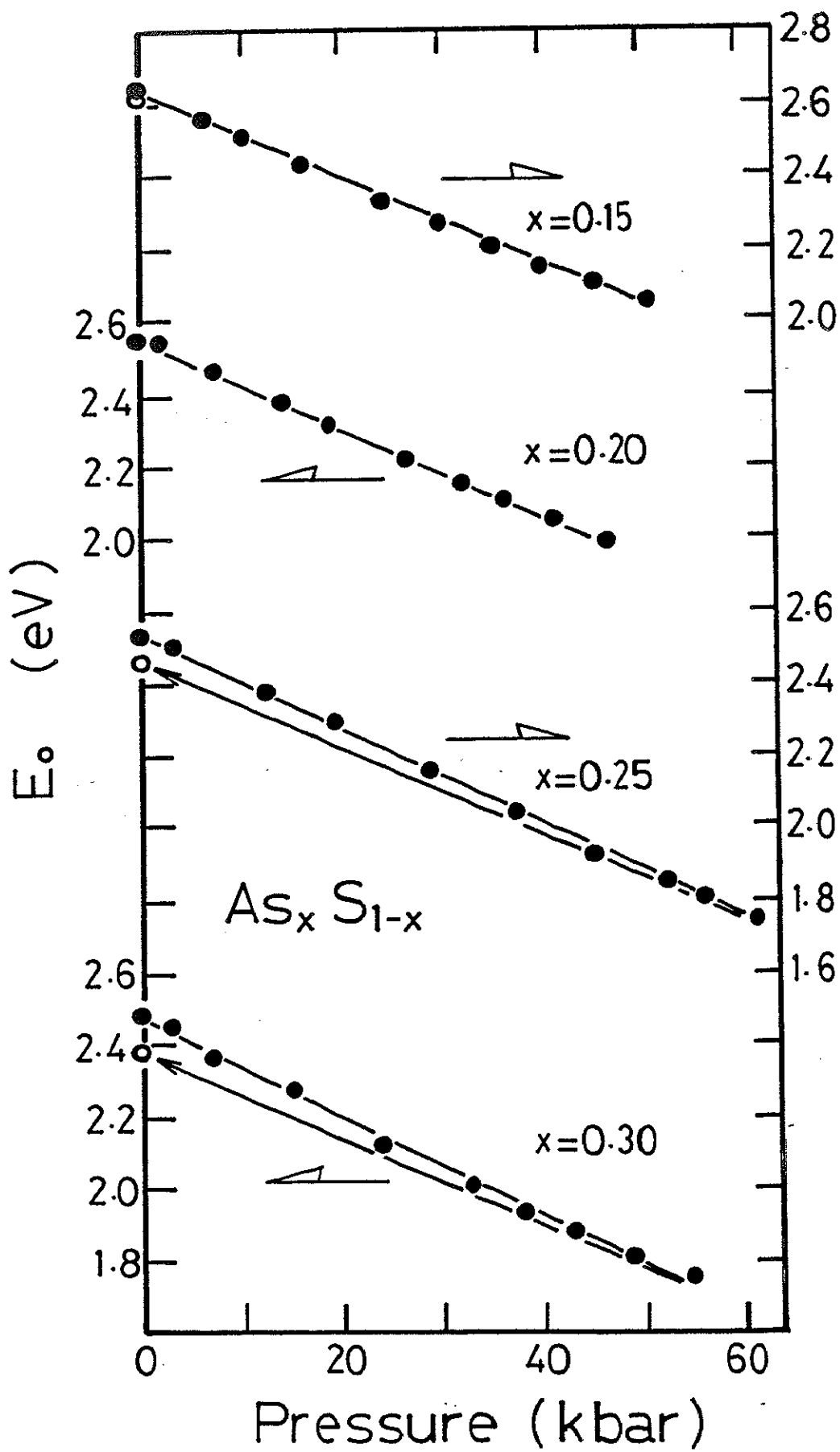


図-3.3(a) : $As_x S_{1-x}$ 系における基礎吸収端 E_0 の圧力依存性

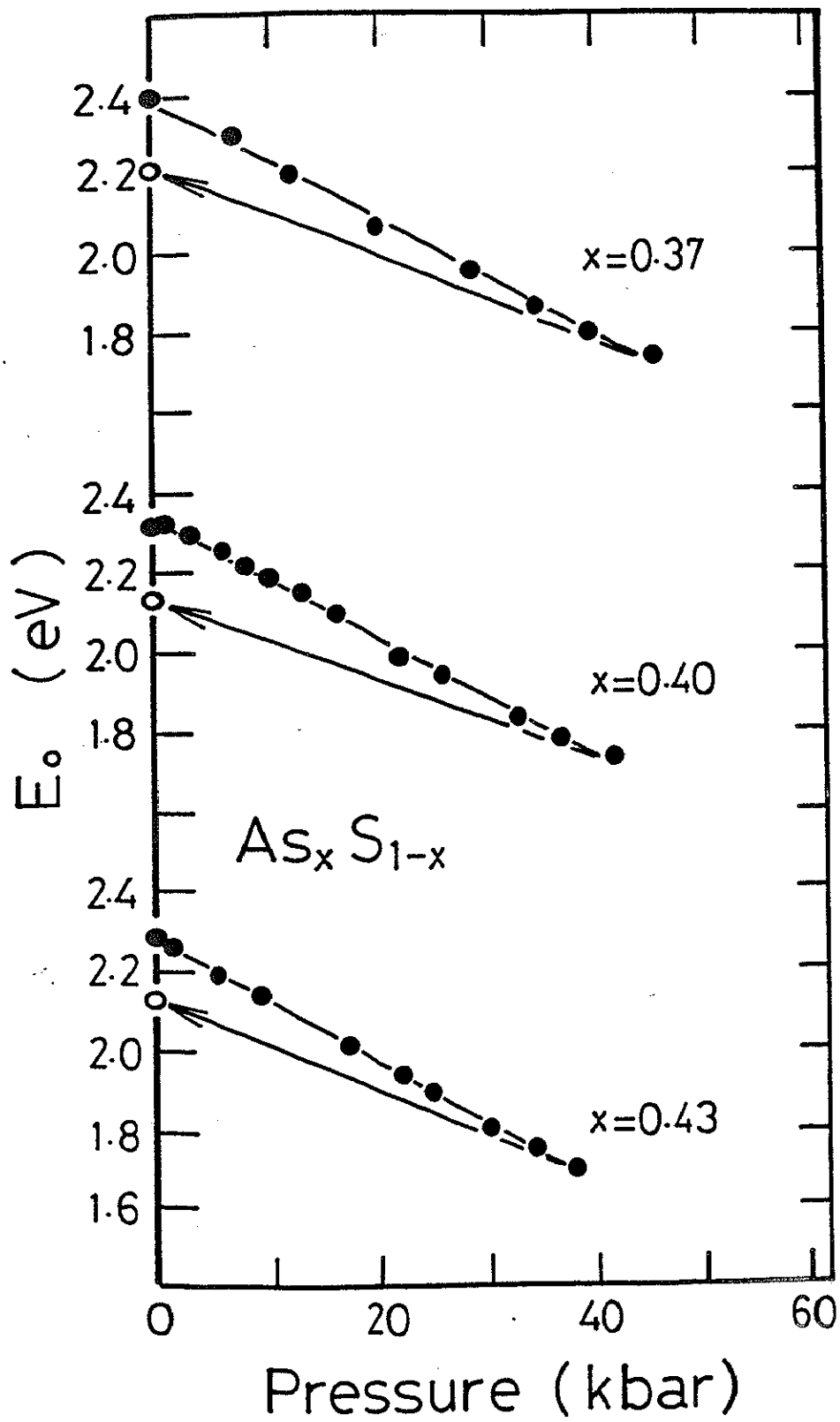


図-3.3 (b) : $As_x S_{1-x}$ 系における基礎吸収端 E_0 の圧力依存性

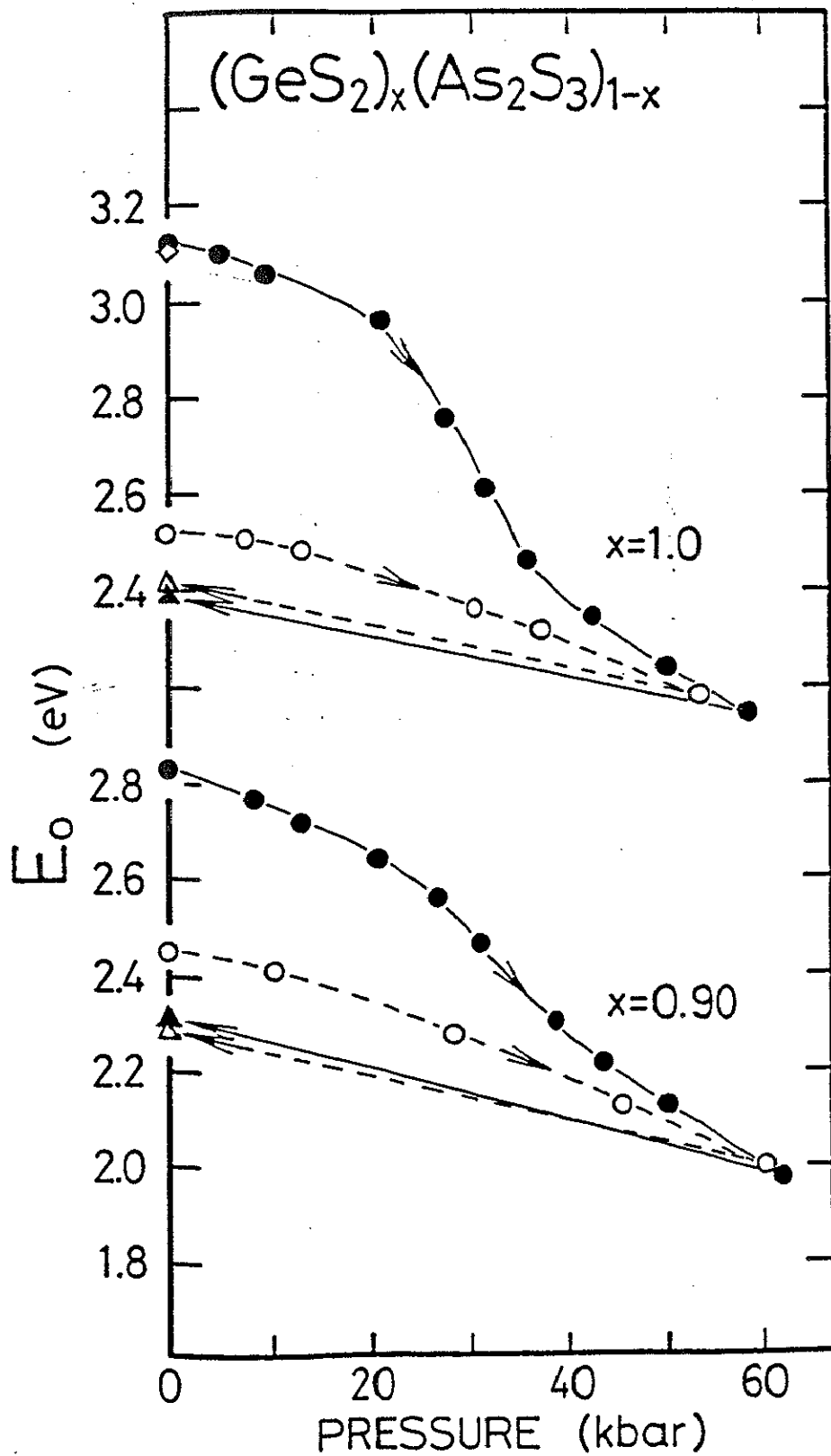


図-3.4(a) : $\text{GeS}_2x-\text{As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系における基礎吸収端 E_0 の圧力依存性

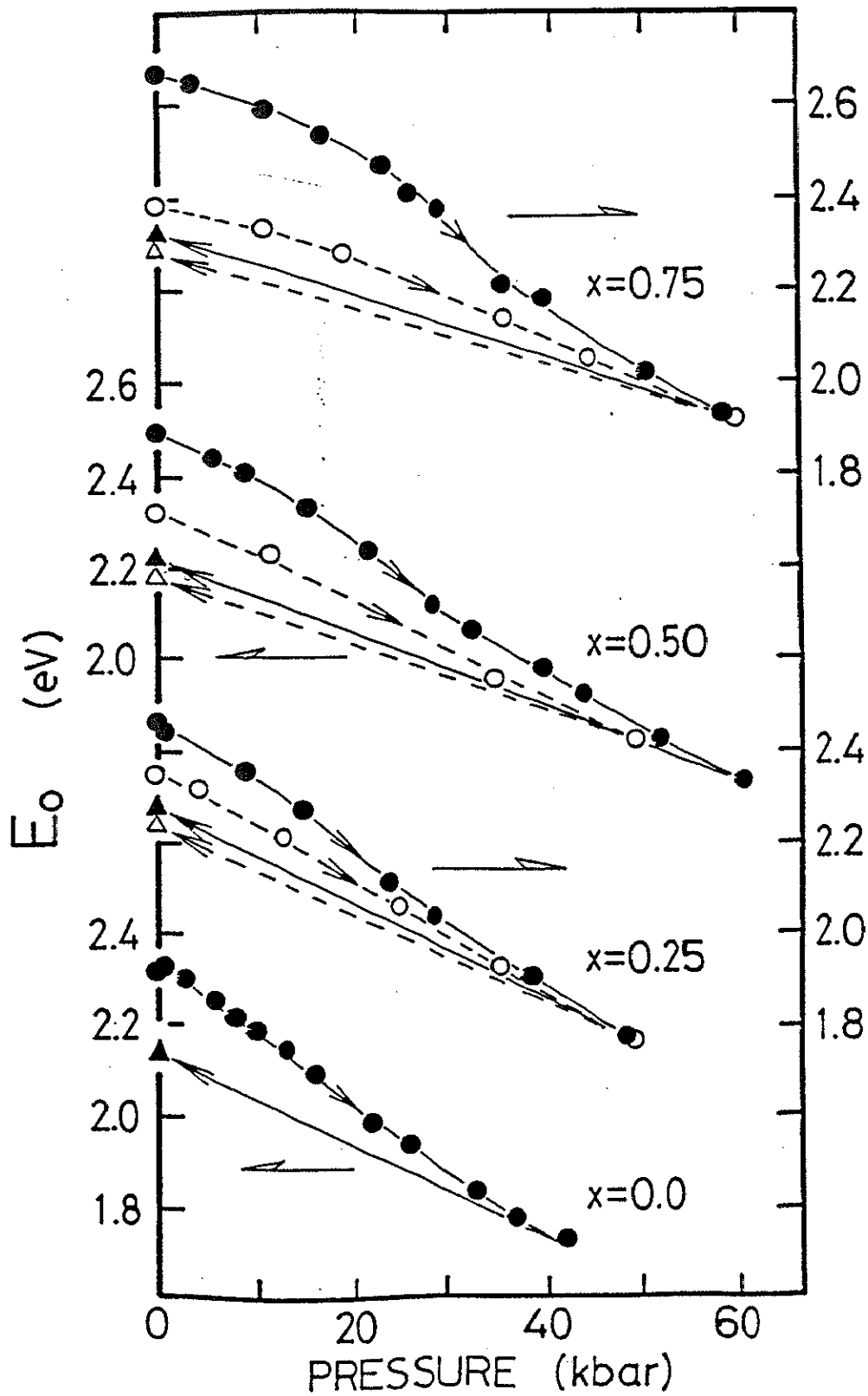


図-3.4(b) : $\text{GeS}_2x-\text{As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系における基礎吸収端 E_0 の圧力依存性

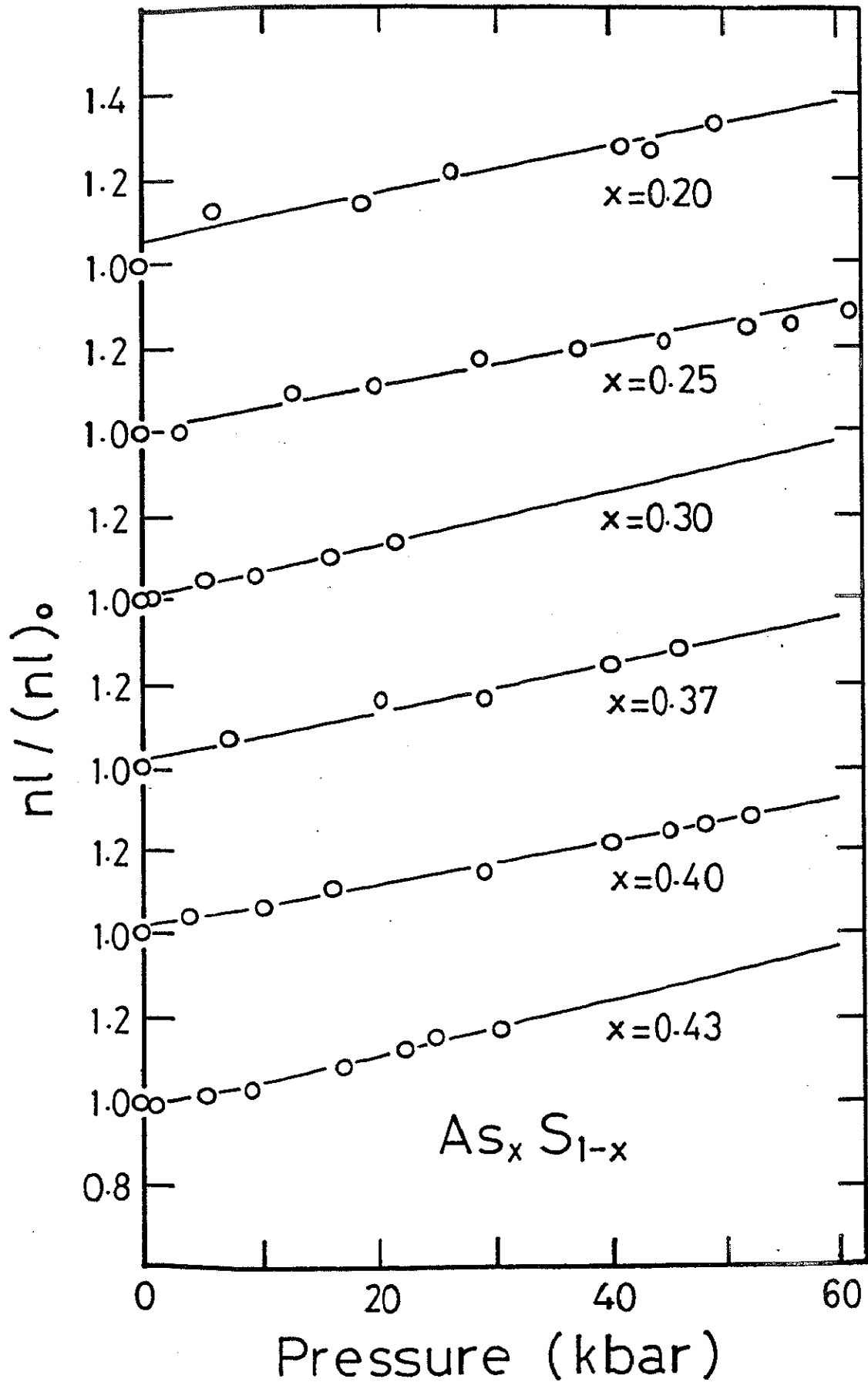


図-3.5: $As_x S_{1-x}$ 系における光路長 n_l の圧力依存性

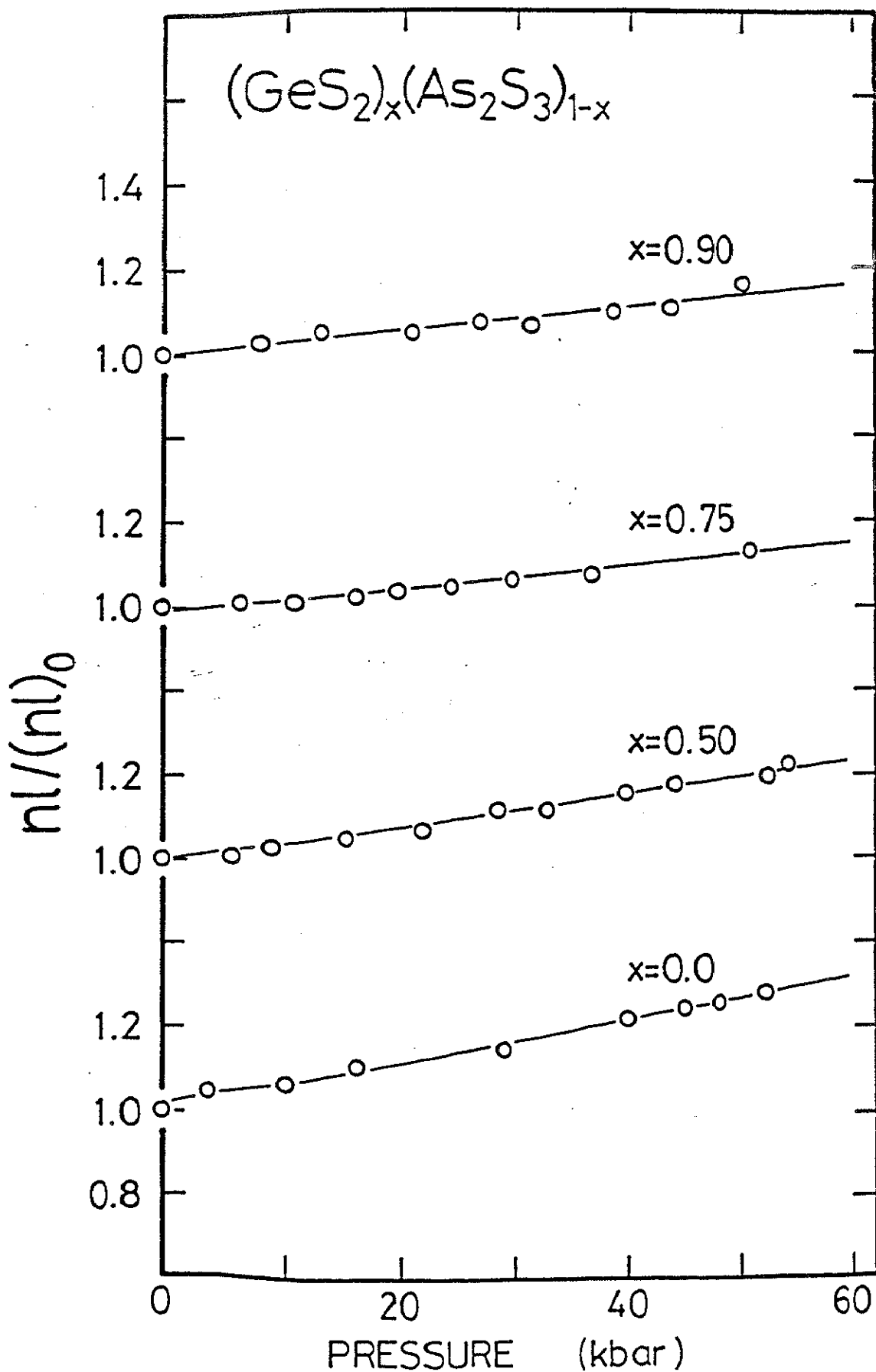


図-3.6: $\text{GeS}_2x-\text{As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系における光路長 n_l の圧力依存性

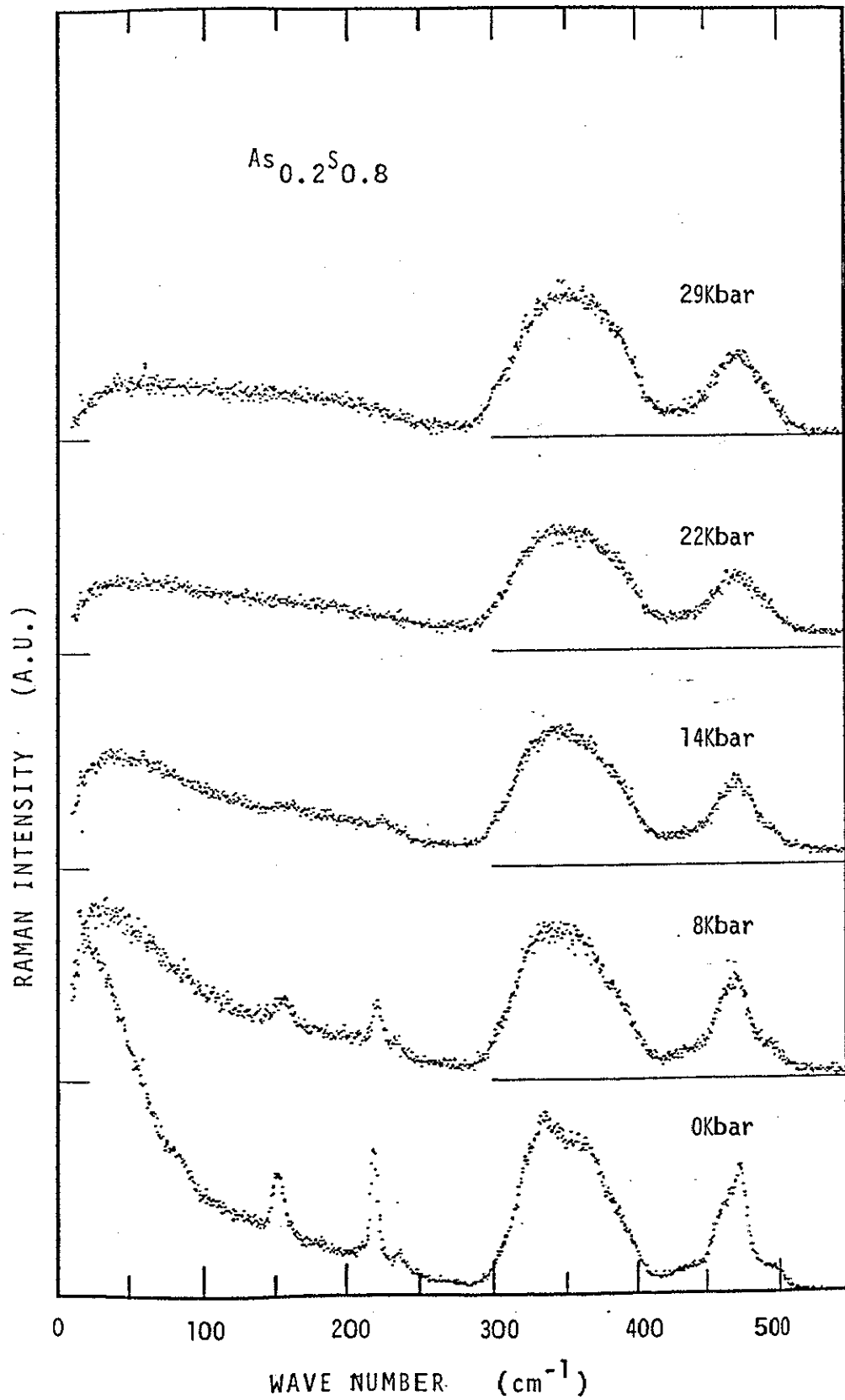


図-3.7 (a) : $As_{0.2}S_{0.8}$ のラマン散乱スペクトルの圧力依存性

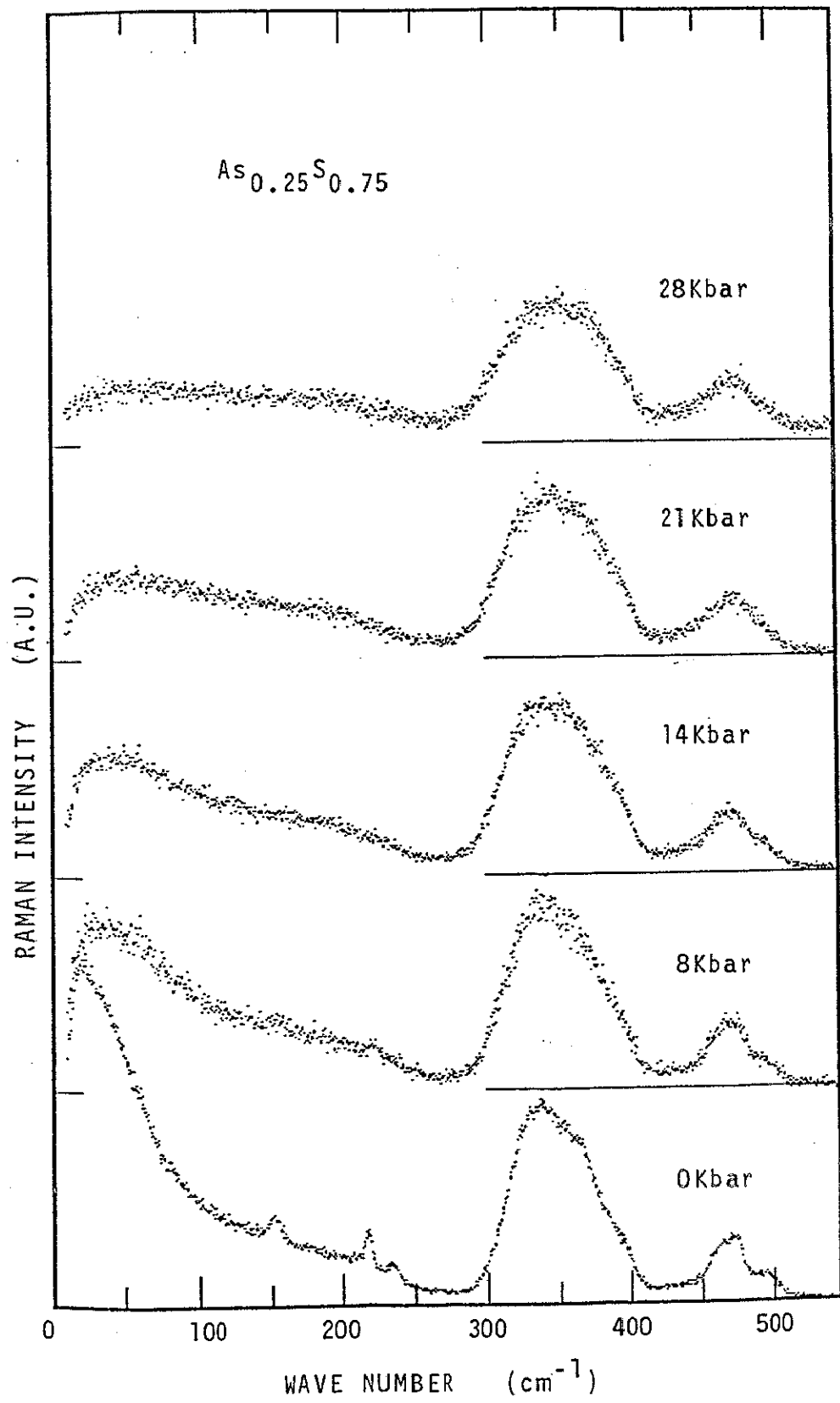


図-3.7 (b) : $As_{0.25}S_{0.75}$ のラマン散乱スペクトルの圧力依存性

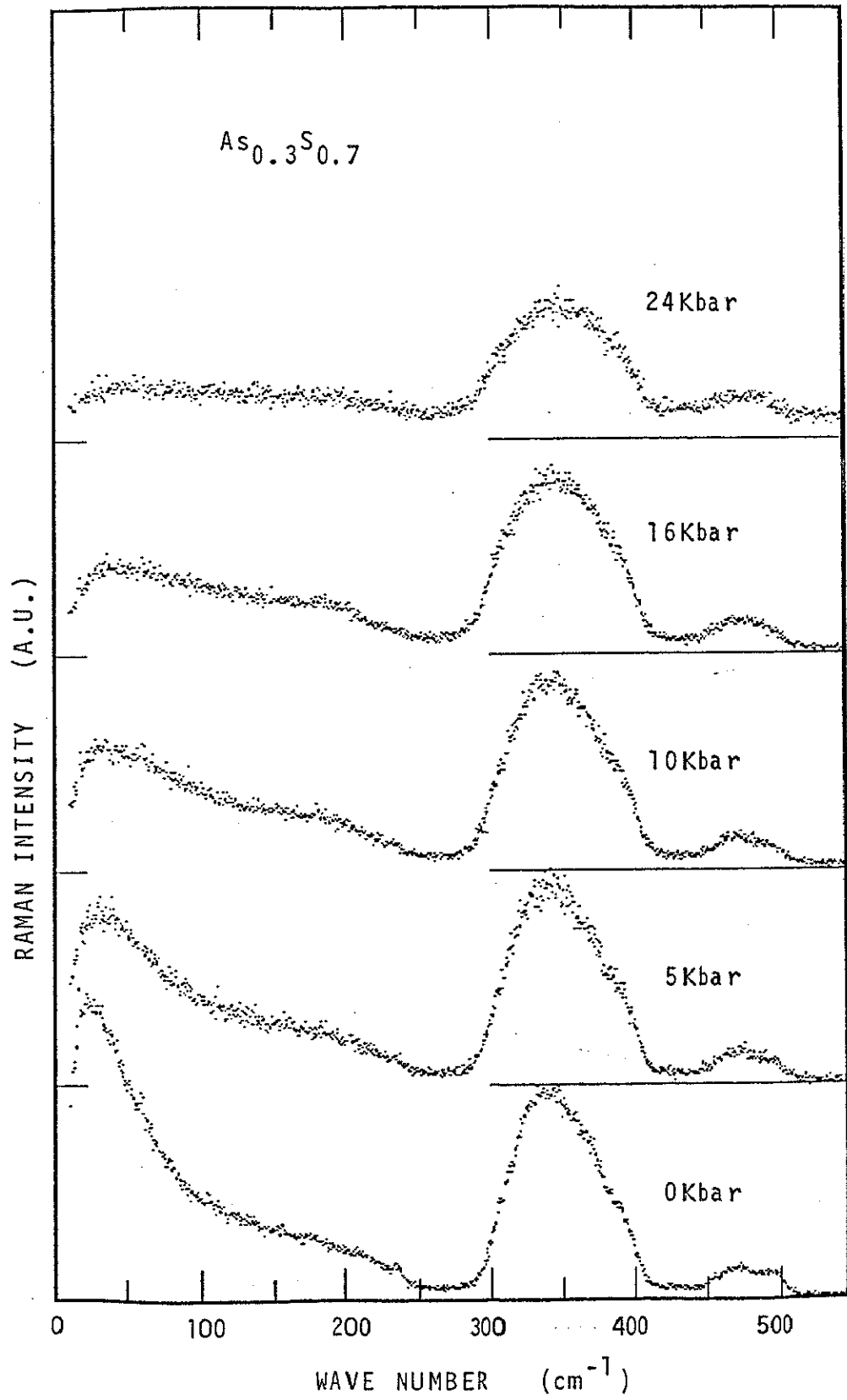


図-3.7(c) : $As_{0.3}S_{0.7}$ のラマン散乱スペクトルの圧力依存性

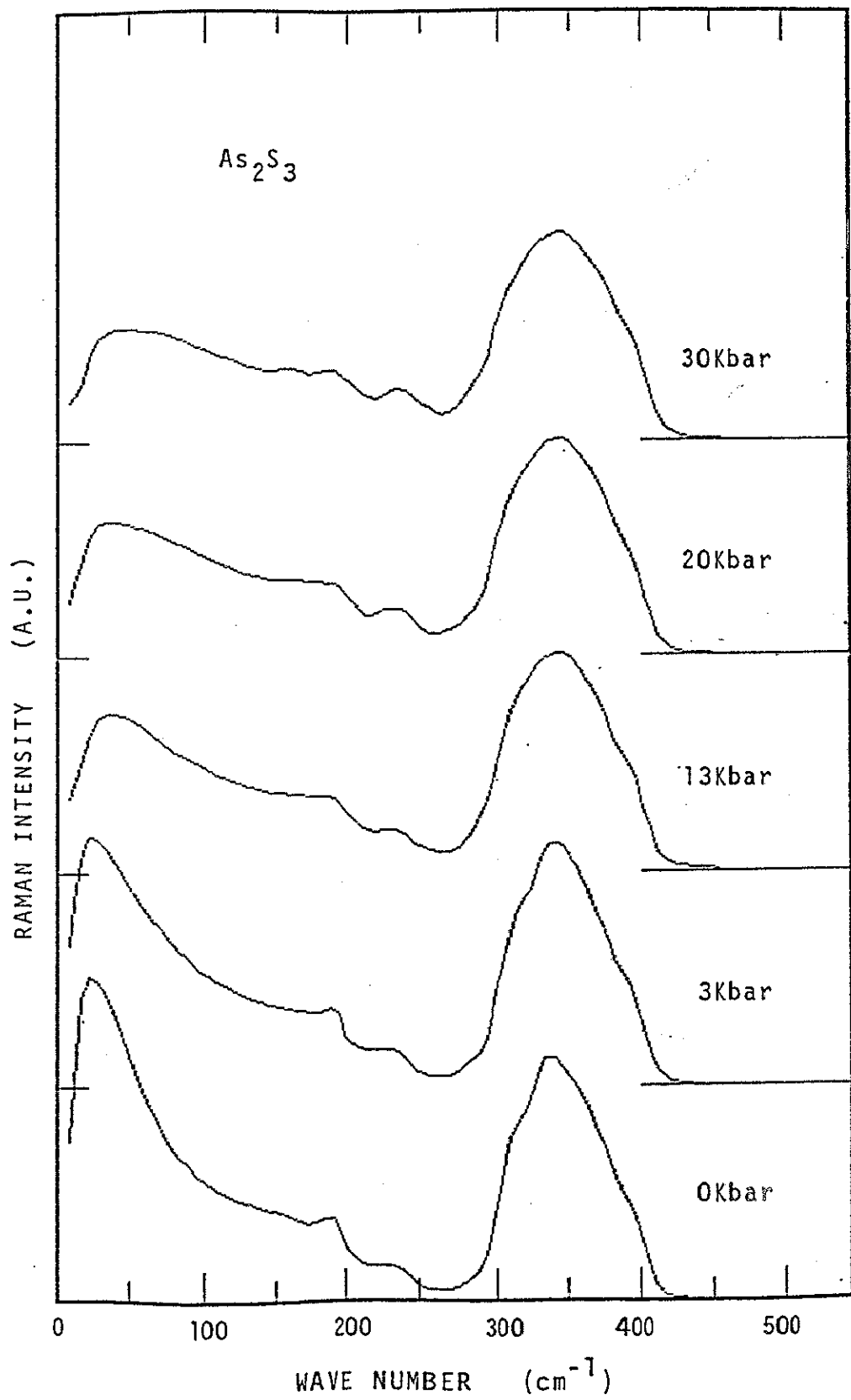


図-3.7(d) : As_2S_3 のラマン散乱スペクトルの圧力依存性

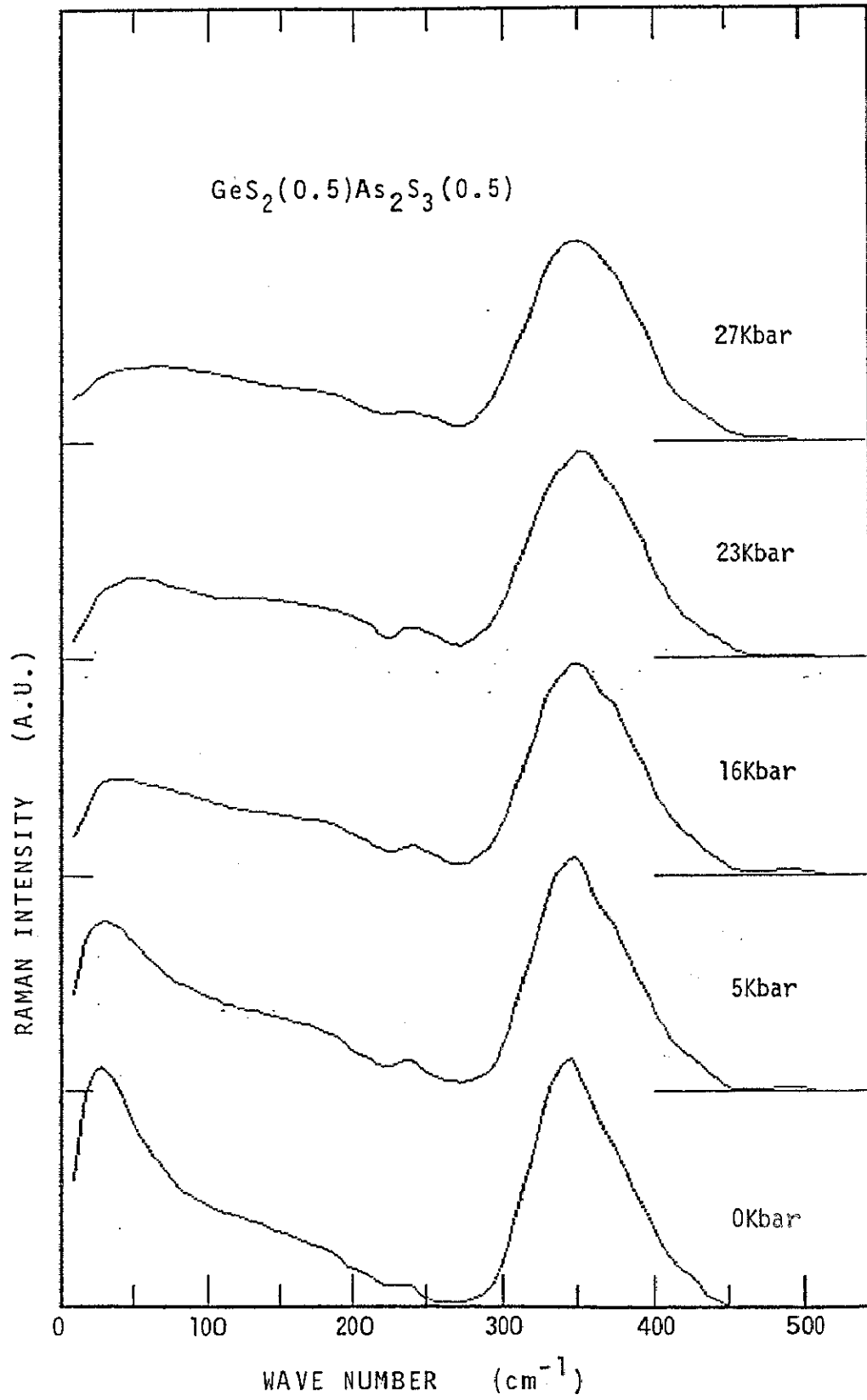


図-3.8(a) : (GeS₂)_{0.5}(As₂S₃)_{0.5}のラマン散乱スペクトルの圧力依存性

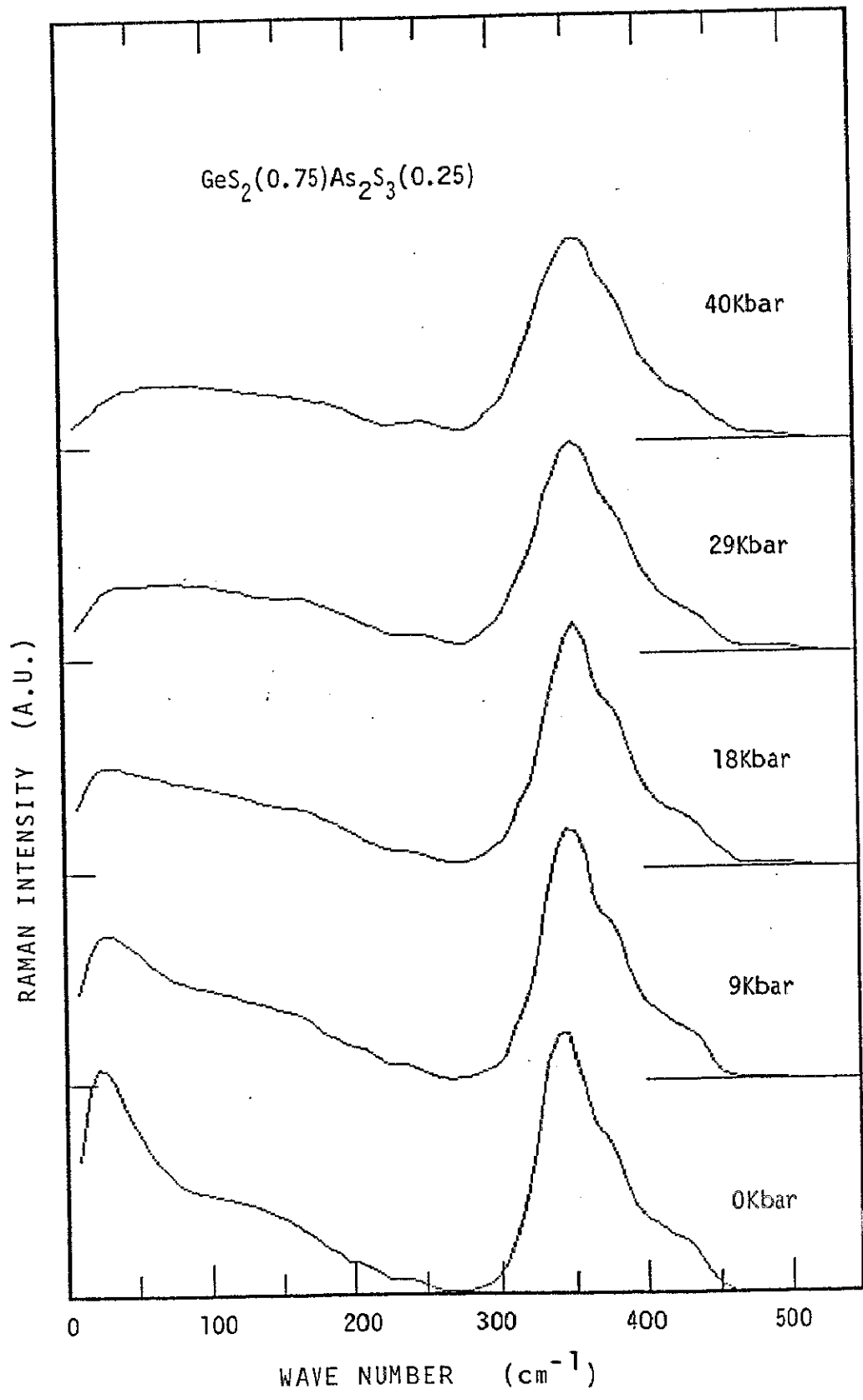


図-3.8(b) : $(\text{GeS}_2)_{0.75}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.25}$ のラマン散乱スペクトルの圧力依存性

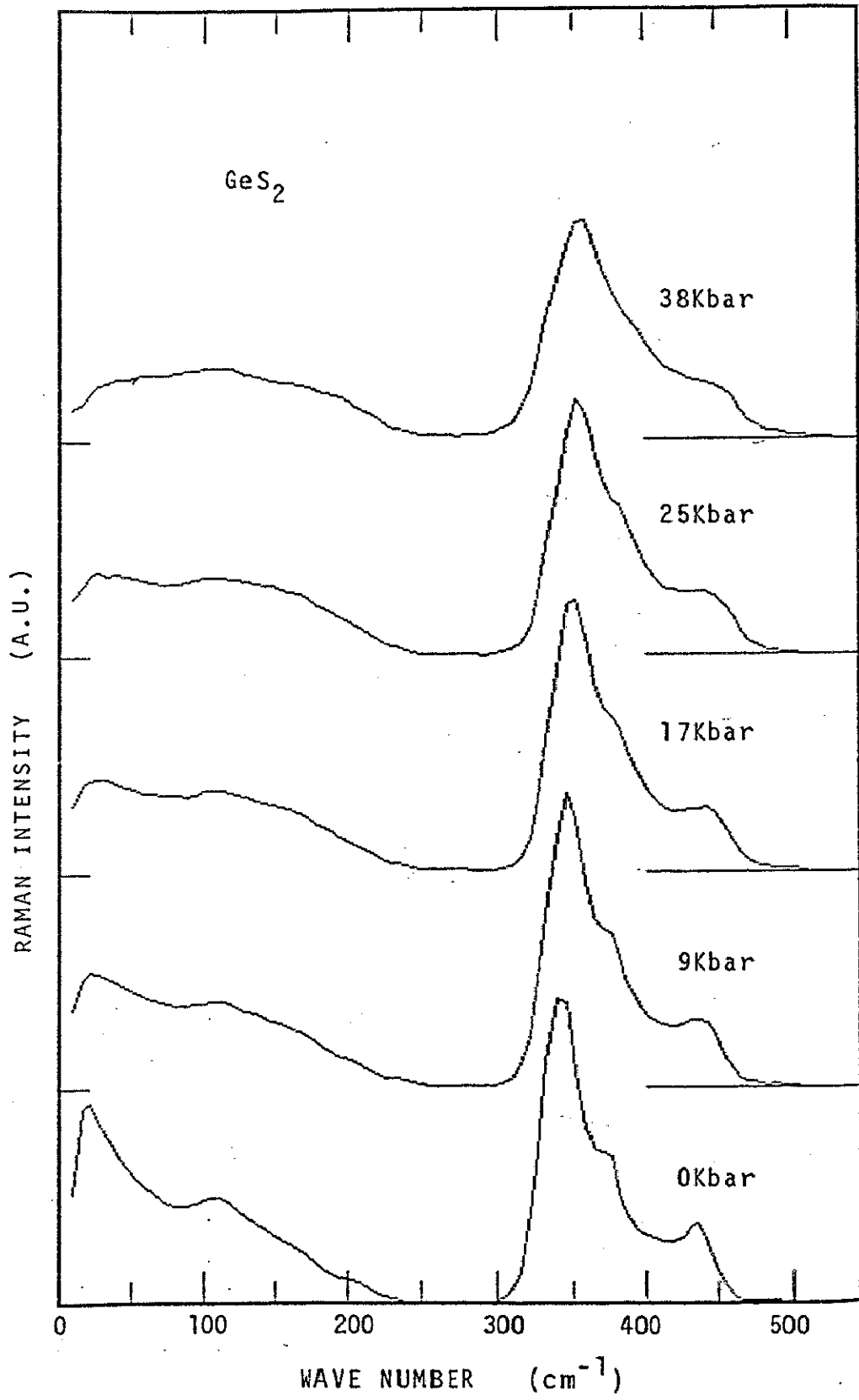


図-3.8(c) : GeS₂のラマン散乱スペクトルの圧力依存性

表-3. 1: $As_xS(1-x)$ 系及び $(GeS_2)_x(As_2S_3)_{1-x}$ 系の弾性定数とその圧力依存性

| $As_xS(1-x)$ | | $x=0.2$ | $x=0.25$ | $x=0.3$ | $x=0.4$ | $x=0.43$ |
|------------------------|--------------------------------|---------|----------|---------|---------|----------|
| Density | (g/cm ³) | 2.544 | 2.680 | 2.849 | 3.183 | 3.226 |
| v_l | (km/s) | 2.292 | 2.362 | 2.417 | 2.610 | 2.325 |
| v_t | (km/s) | 1.139 | 1.188 | 1.253 | 1.396 | 1.248 |
| C_{11} | (kbar) | 133.6 | 149.5 | 166.4 | 216.8 | 174.4 |
| C_{44} | (kbar) | 33.00 | 37.82 | 44.72 | 62.02 | 50.24 |
| Poisson ratio γ | | 0.336 | 0.331 | 0.316 | 0.300 | 0.298 |
| B_0 | (kbar) | 89.63 | 99.08 | 106.8 | 134.1 | 107.4 |
| $(dB/dP)_0$ | | 8.476 | 8.324 | 8.224 | 7.893 | 7.392 |
| $(d \ln v_l / dP)_0$ | (10^{-3}kbar^{-1}) | 35.61 | 31.41 | 28.03 | 20.38 | 24.95 |
| $(d \ln v_t / dP)_0$ | (10^{-3}kbar^{-1}) | 23.20 | 20.49 | 17.66 | 11.74 | 17.23 |
| $(d\gamma/dP)_0$ | (10^{-3}kbar^{-1}) | 5.405 | 4.946 | 5.213 | 4.847 | 4.388 |

| $(GeS_2)_x(As_2S_3)_{1-x}$ | | $x=0.0$ | $x=0.25$ | $x=0.5$ | $x=0.75$ | $x=1.0$ |
|----------------------------|--------------------------------|---------|----------|---------|----------|---------|
| Density | (g/cm ³) | 3.183 | 3.115 | 3.025 | 2.915 | 2.802 |
| v_l | (km/s) | 2.610 | 2.595 | 2.665 | 2.649 | 2.652 |
| v_t | (km/s) | 1.396 | 1.402 | 1.511 | 1.459 | 1.489 |
| C_{11} | (kbar) | 216.8 | 209.8 | 214.8 | 204.6 | 197.1 |
| C_{44} | (kbar) | 62.02 | 61.23 | 69.06 | 62.05 | 62.12 |
| Poisson ratio γ | | 0.300 | 0.294 | 0.263 | 0.282 | 0.270 |
| B_0 | (kbar) | 134.1 | 128.1 | 122.8 | 121.8 | 114.2 |
| $(dB/dP)_0$ | | 7.893 | - | 7.020 | 6.766 | 6.453 |
| $(d \ln v_l / dP)_0$ | (10^{-3}kbar^{-1}) | 20.38 | 21.12 | 18.55 | 17.52 | 15.61 |
| $(d \ln v_t / dP)_0$ | (10^{-3}kbar^{-1}) | 11.74 | - | 10.60 | 8.481 | 4.225 |
| $(d\gamma/dP)_0$ | (10^{-3}kbar^{-1}) | 4.847 | - | 5.554 | 5.652 | 7.656 |

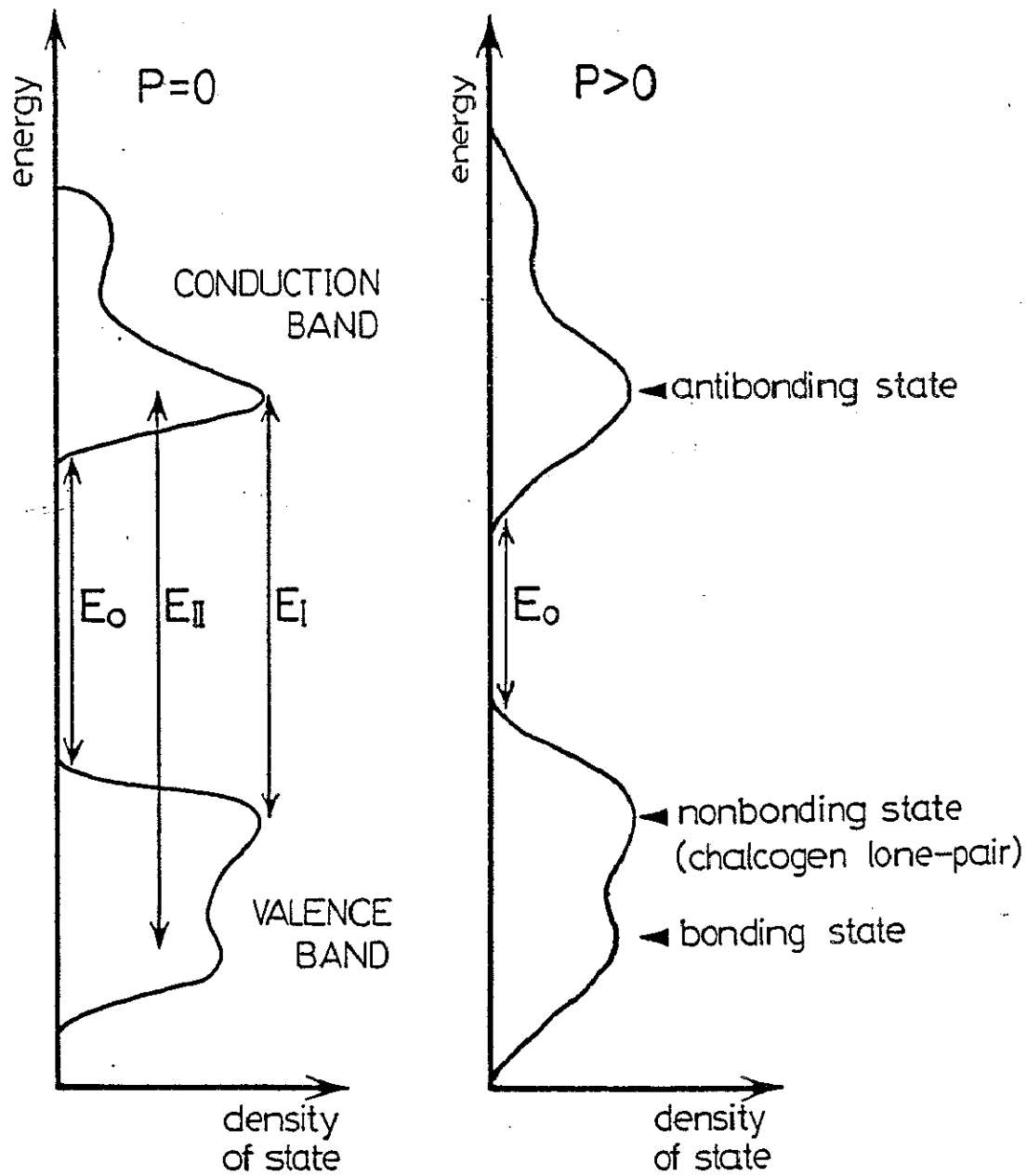


図-4.1: 2振動子モデルの模式図

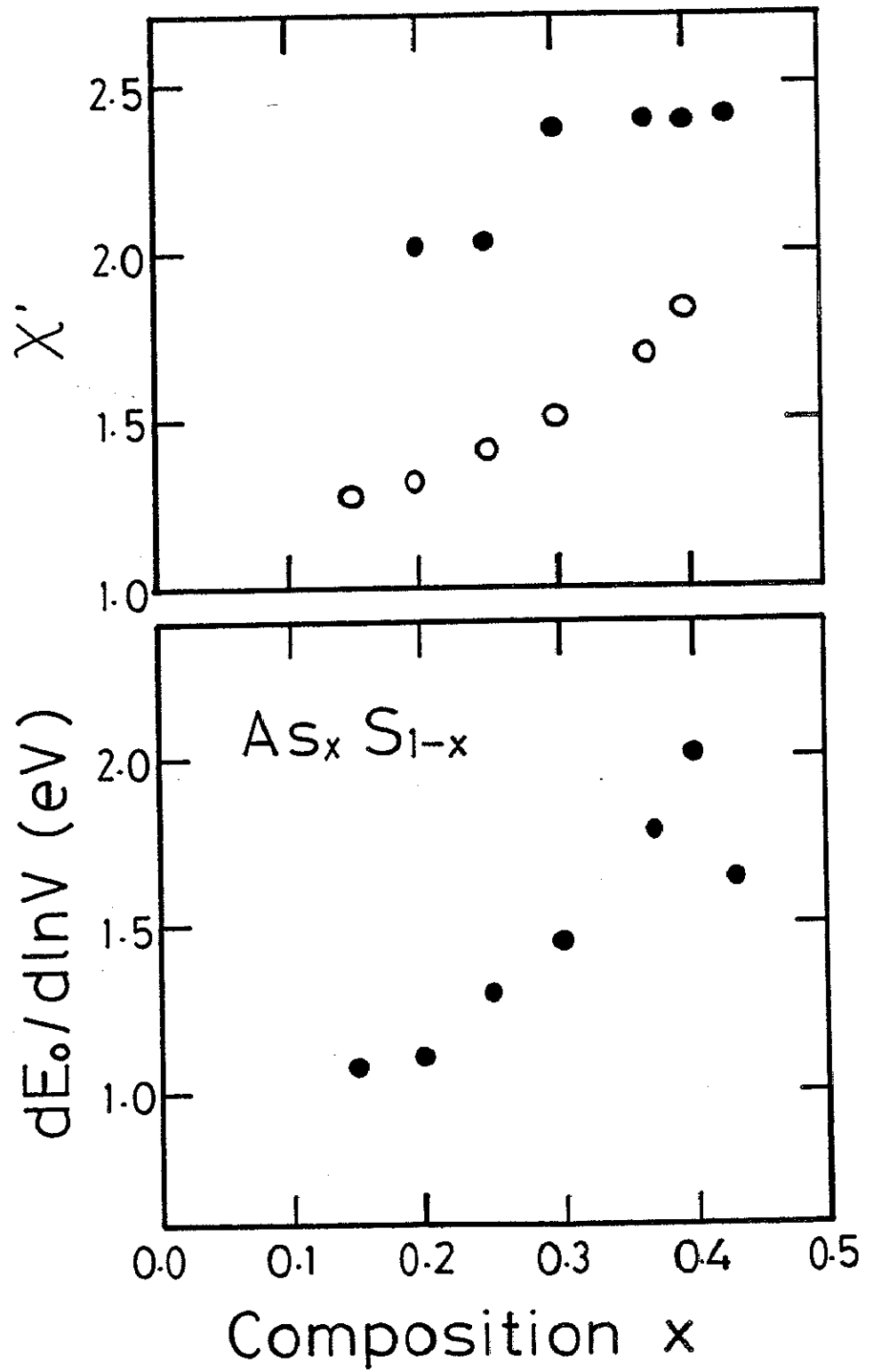


図-4. 2: $As_x-S(1-x)$ 系の χ' 及び $dE_0/d\ln V$

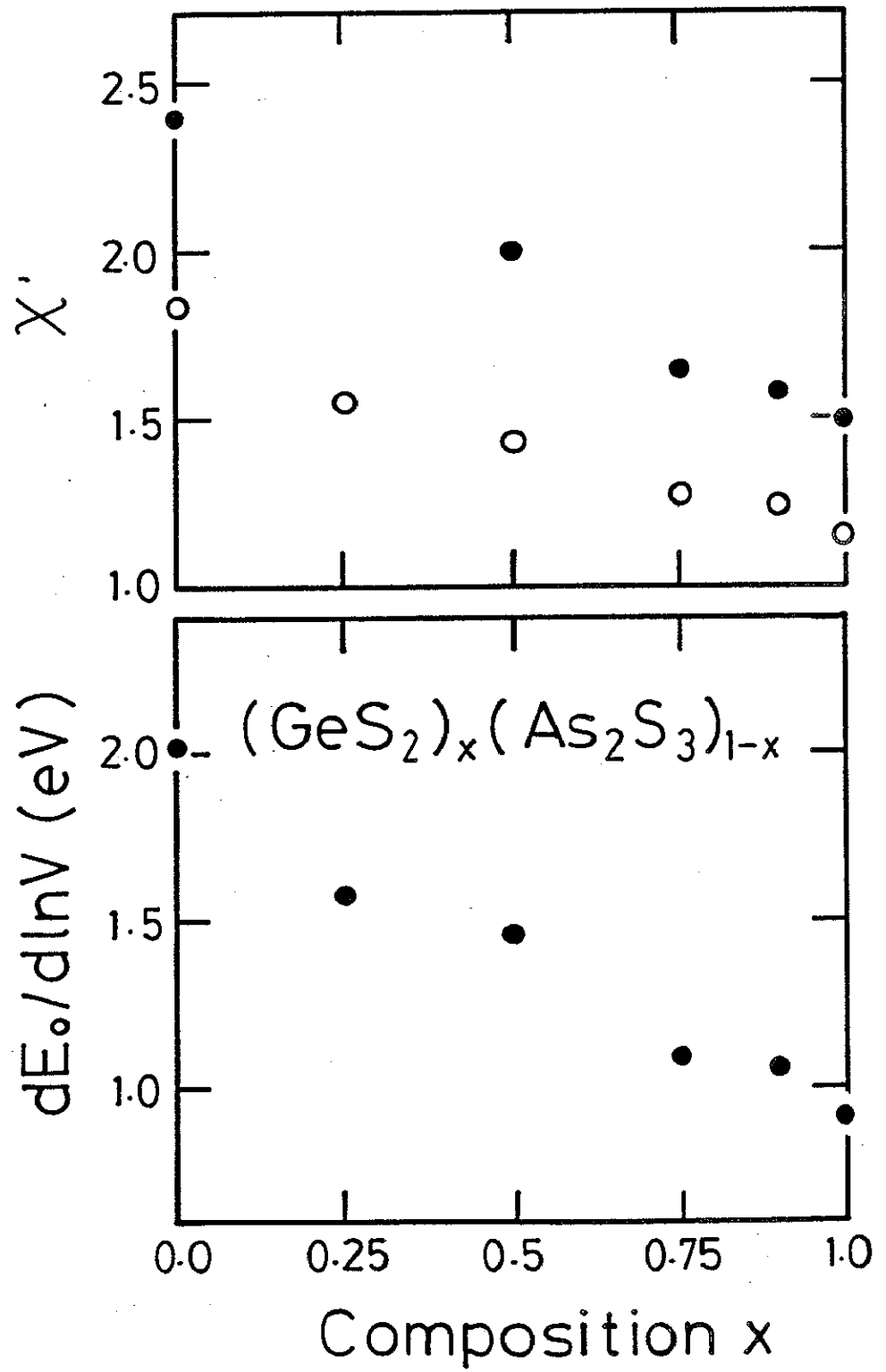


図-4.3: $\text{GeS}_2x-\text{As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系の χ' 及び $dE_0/d\ln V$

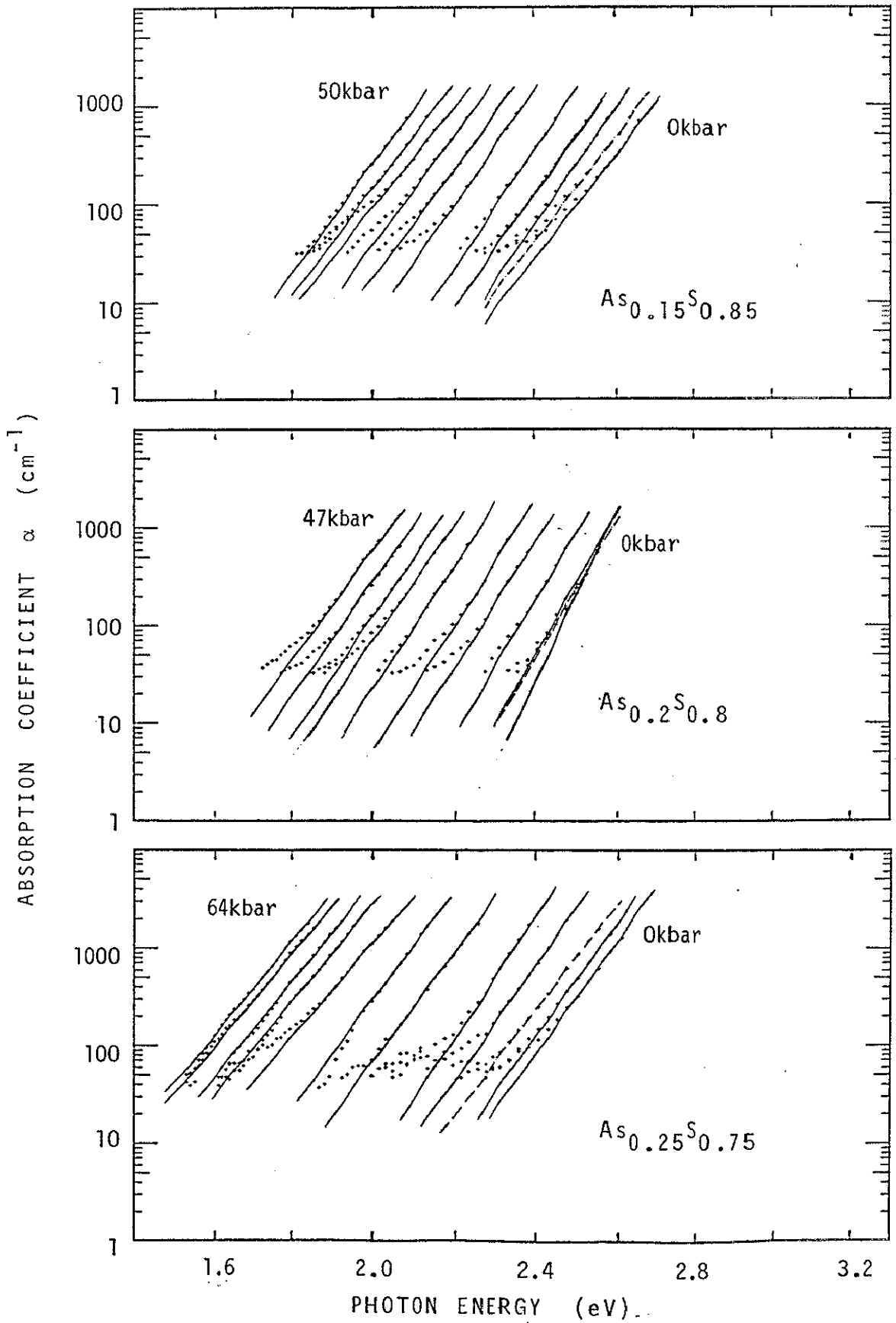


図-4.4(a) : $\text{As}_x\text{S}_{(1-x)}$ 系のアーバックテール

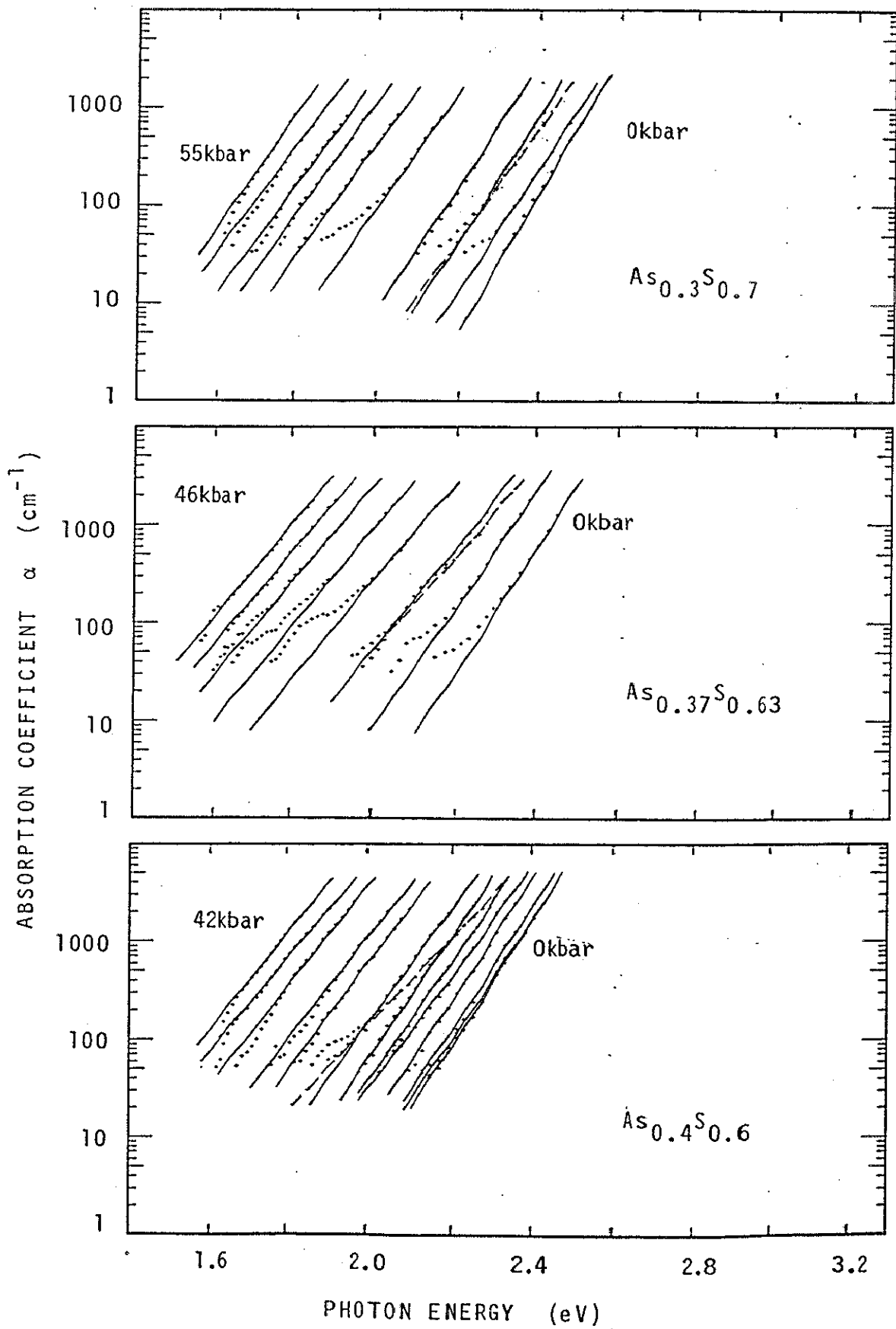


図-4.4(b) : $\text{As}_x\text{S}_{(1-x)}$ 系のアーバックテール

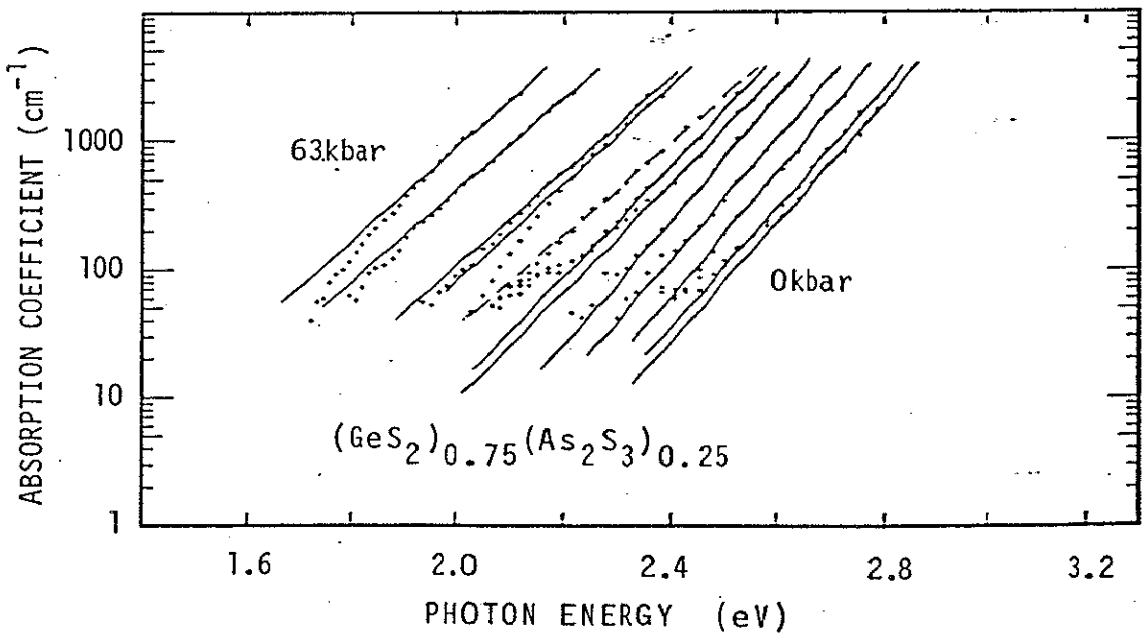
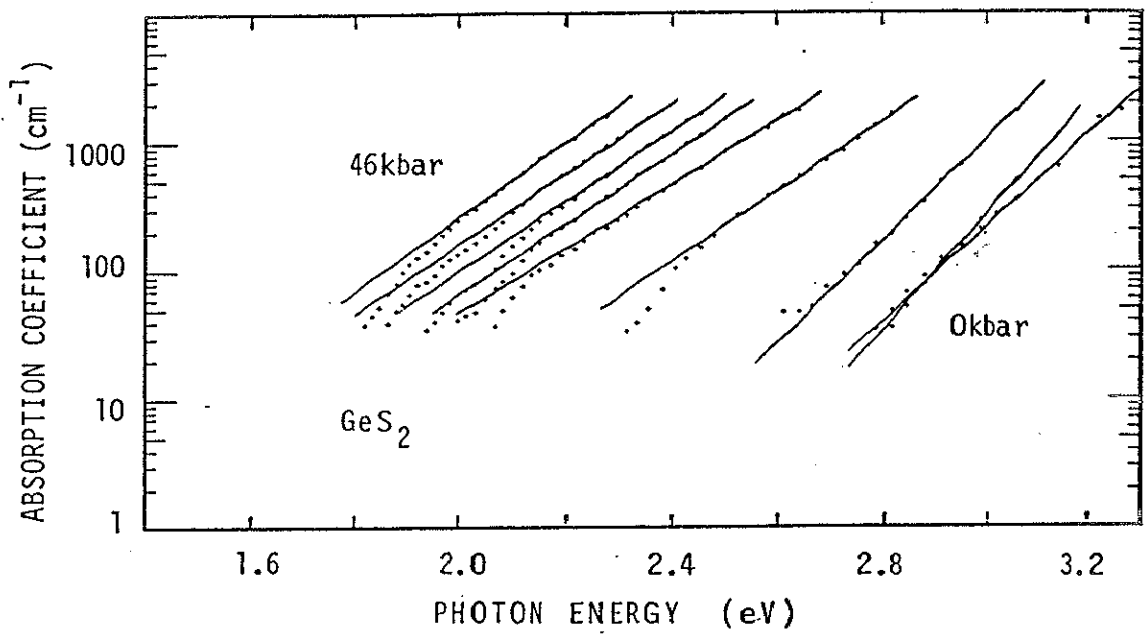


図-4.5 (a) : GeS₂x-As₂S₃(1-x)系のアーバックテール

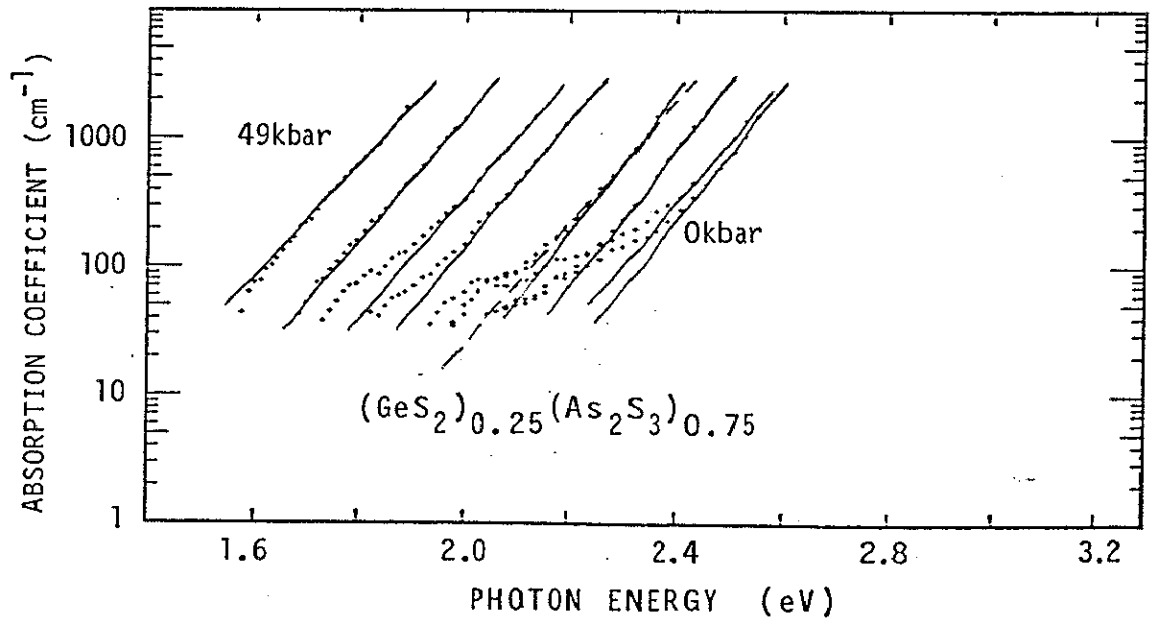
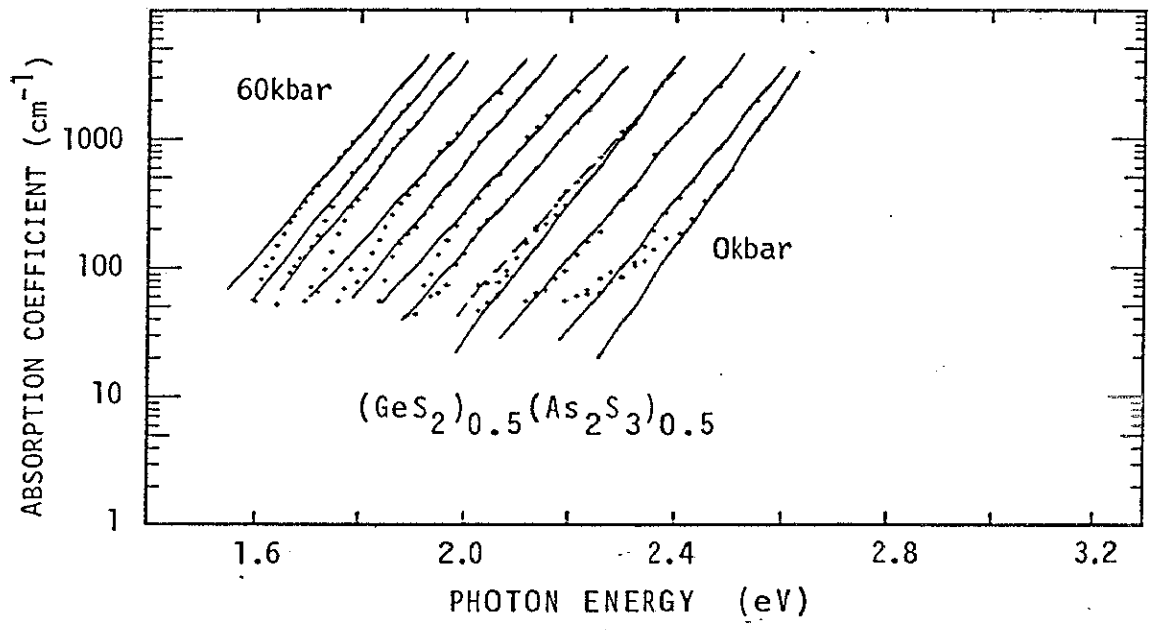


図-4.5(b) : $\text{GeS}_2x-\text{As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系のアーバックテール

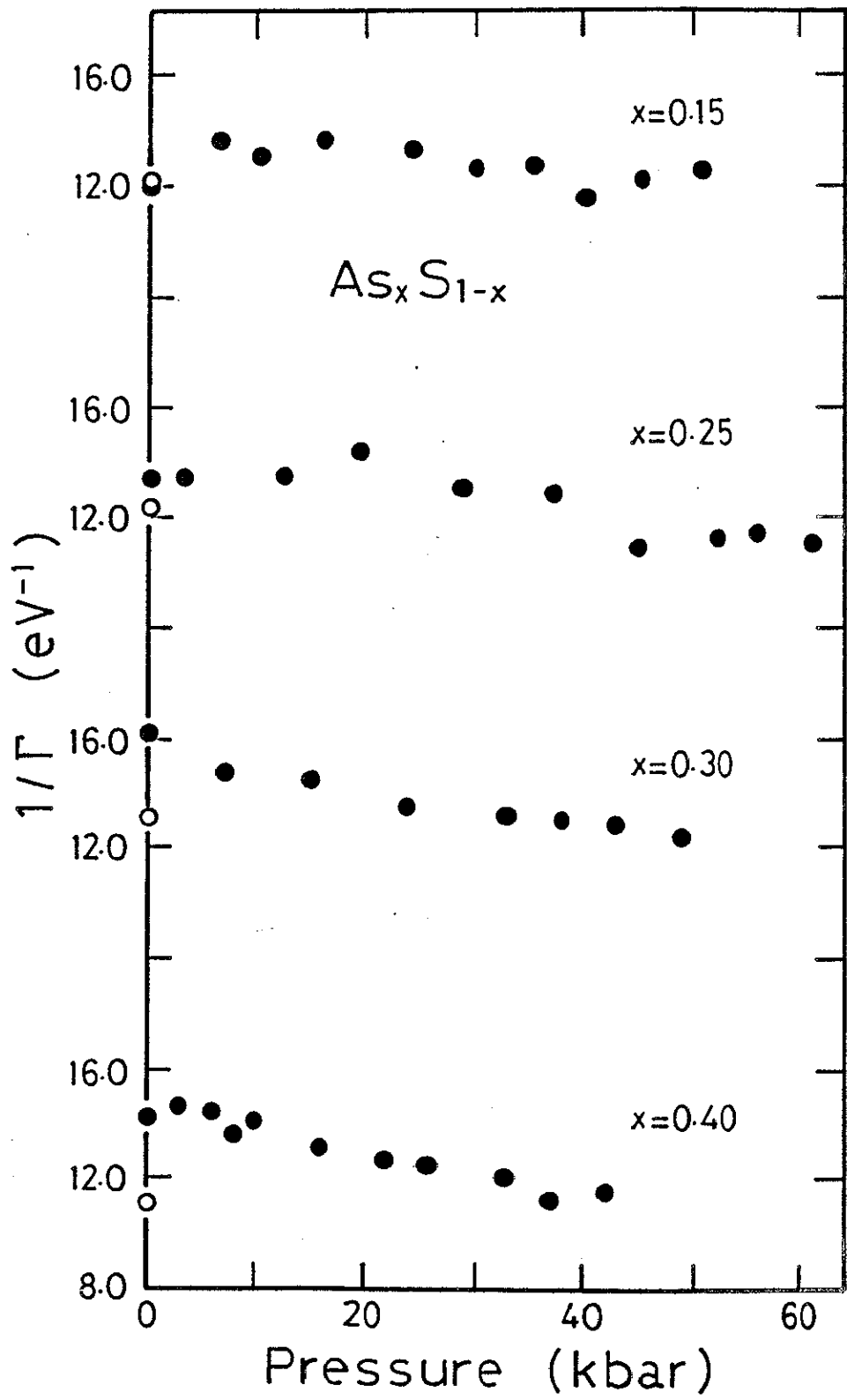


図-4.6: $As_x S_{1-x}$ 系の $1/\Gamma$ の圧力依存性

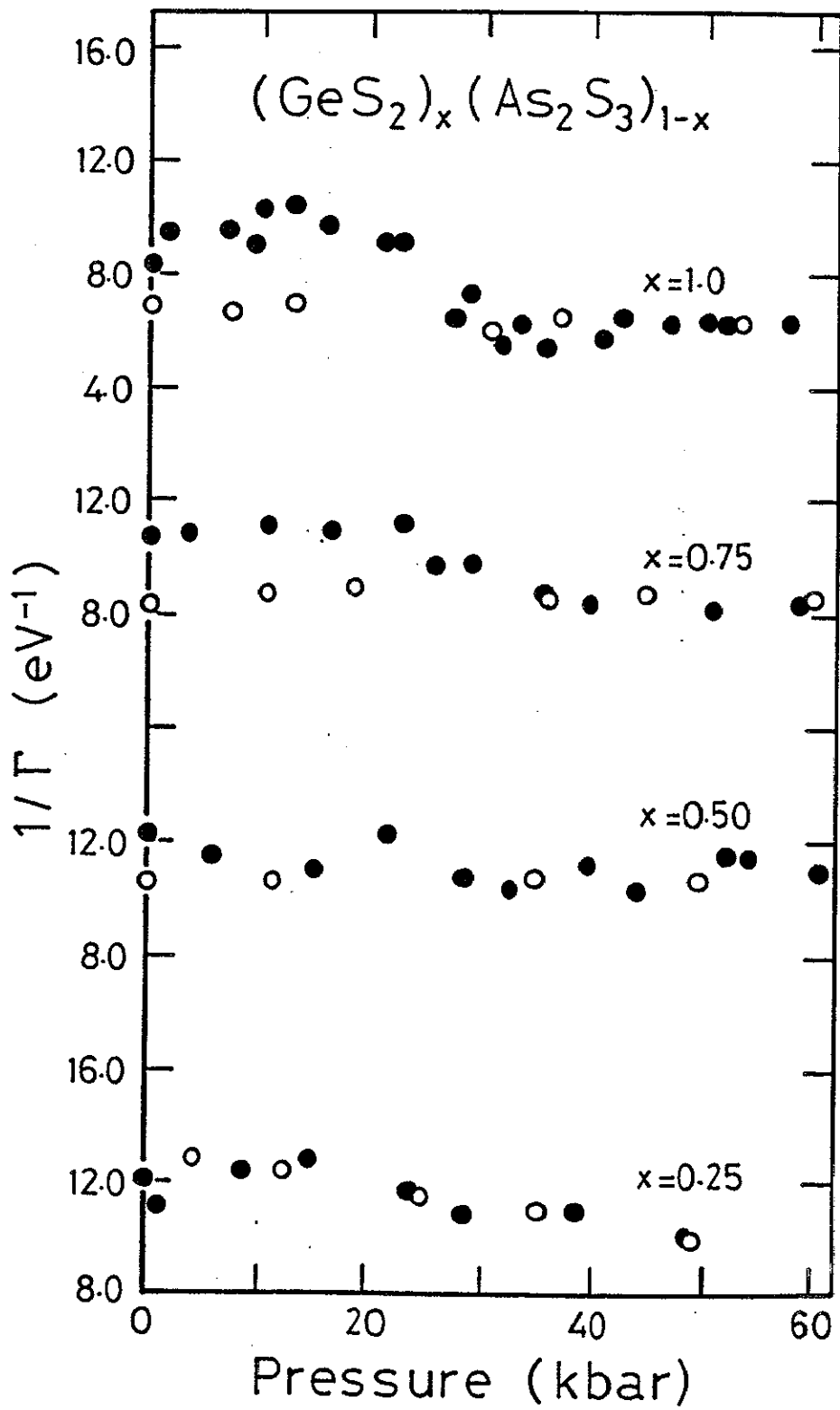
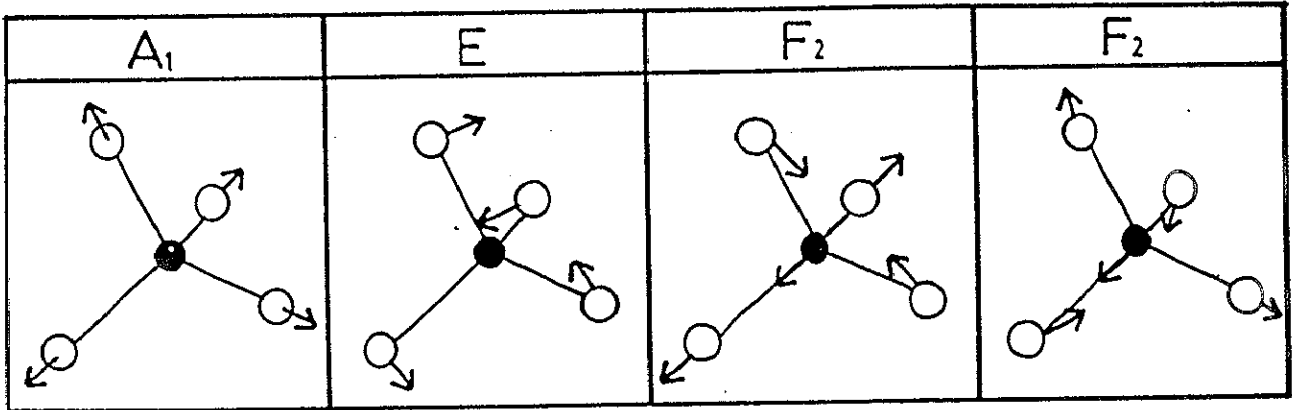
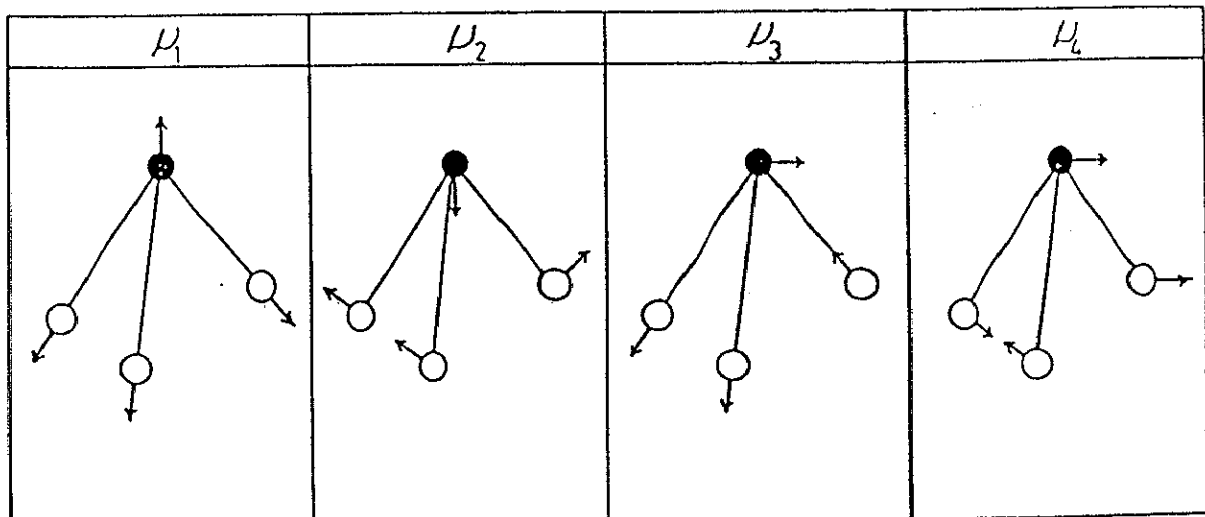


図-4.7: $\text{GeS}_2x-\text{As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系の $1/\Gamma$ の圧力依存性



GeS₄テトラヘドロンユニット



AsS₃ピラミッドユニット

図-4.8: AsS₃及びGeS₄分子ユニット

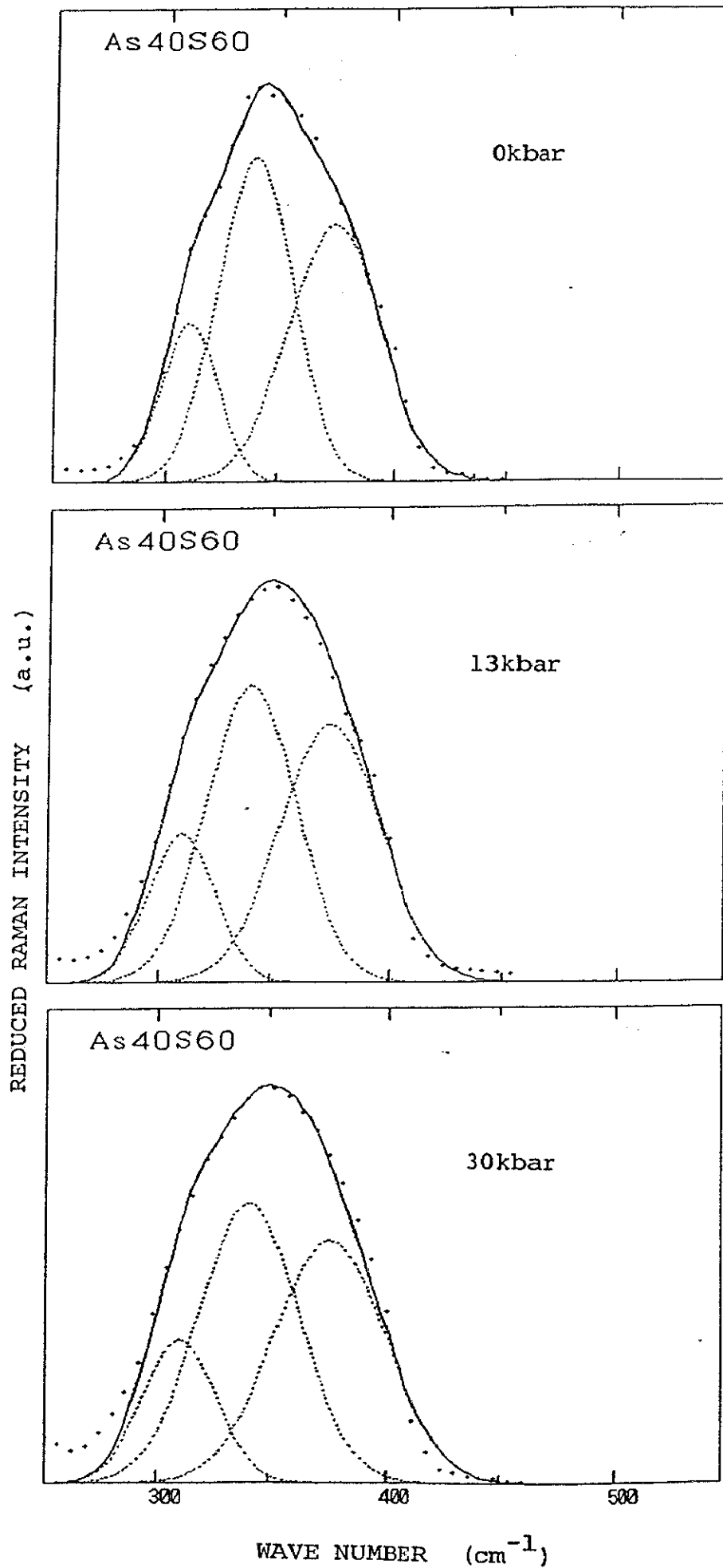


図-4.9: $\text{As}_{2}\text{S}_{3}$ のメインバンドガウシアンフィッティング

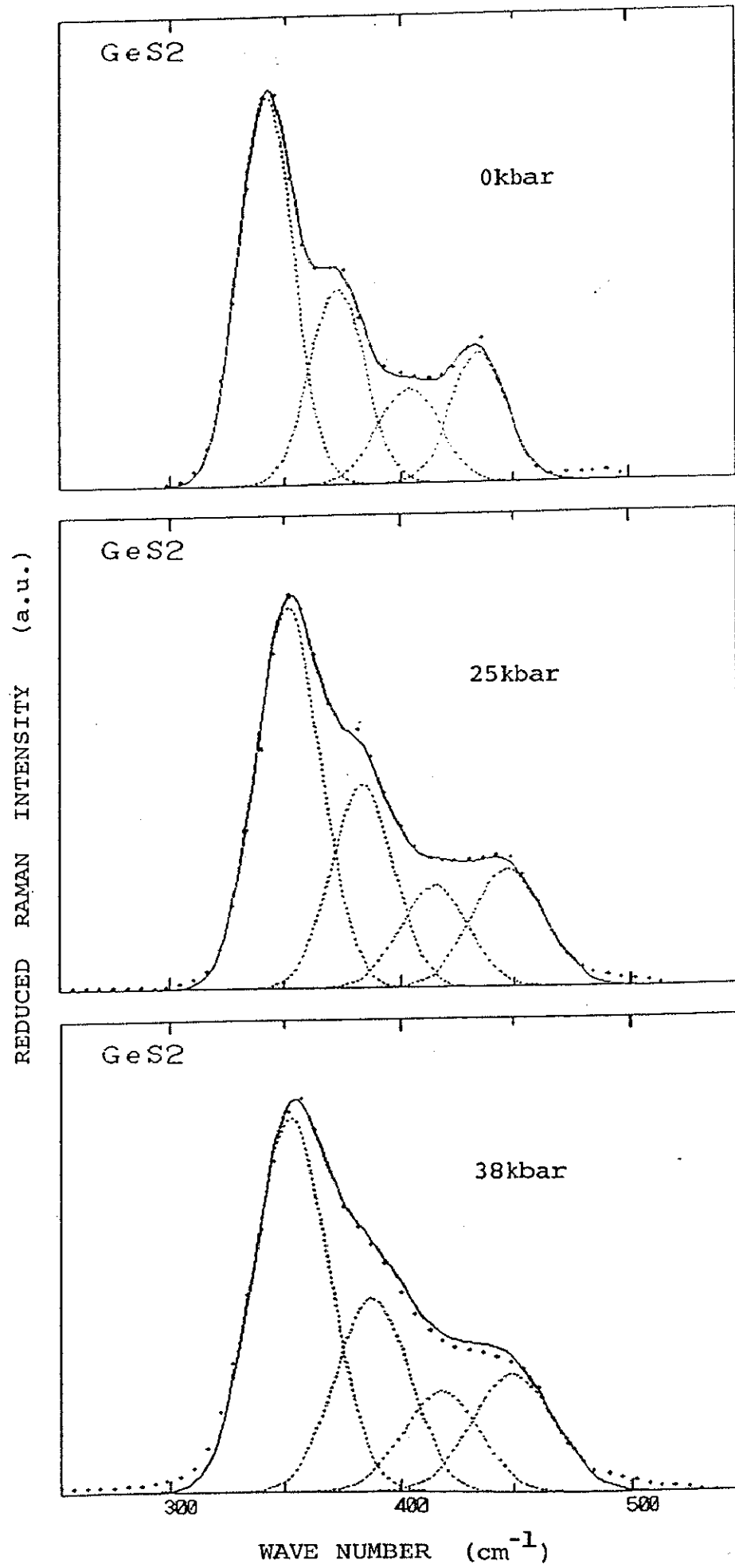


図-4.10: GeS₂のメインバンドガウシアンフィッティング

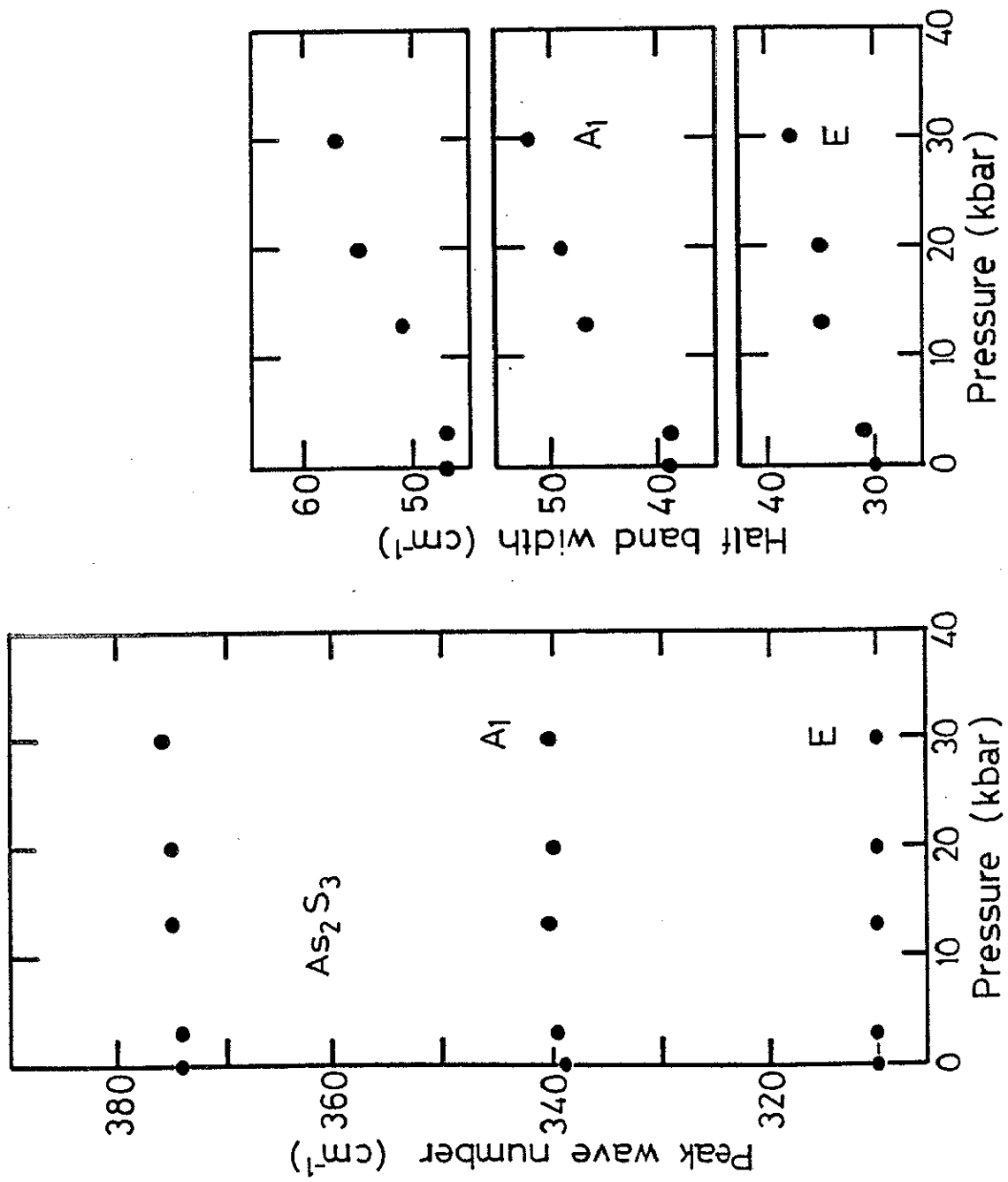


図-4.11: As_2S_3 のガウシアンフィッティングパラメータ

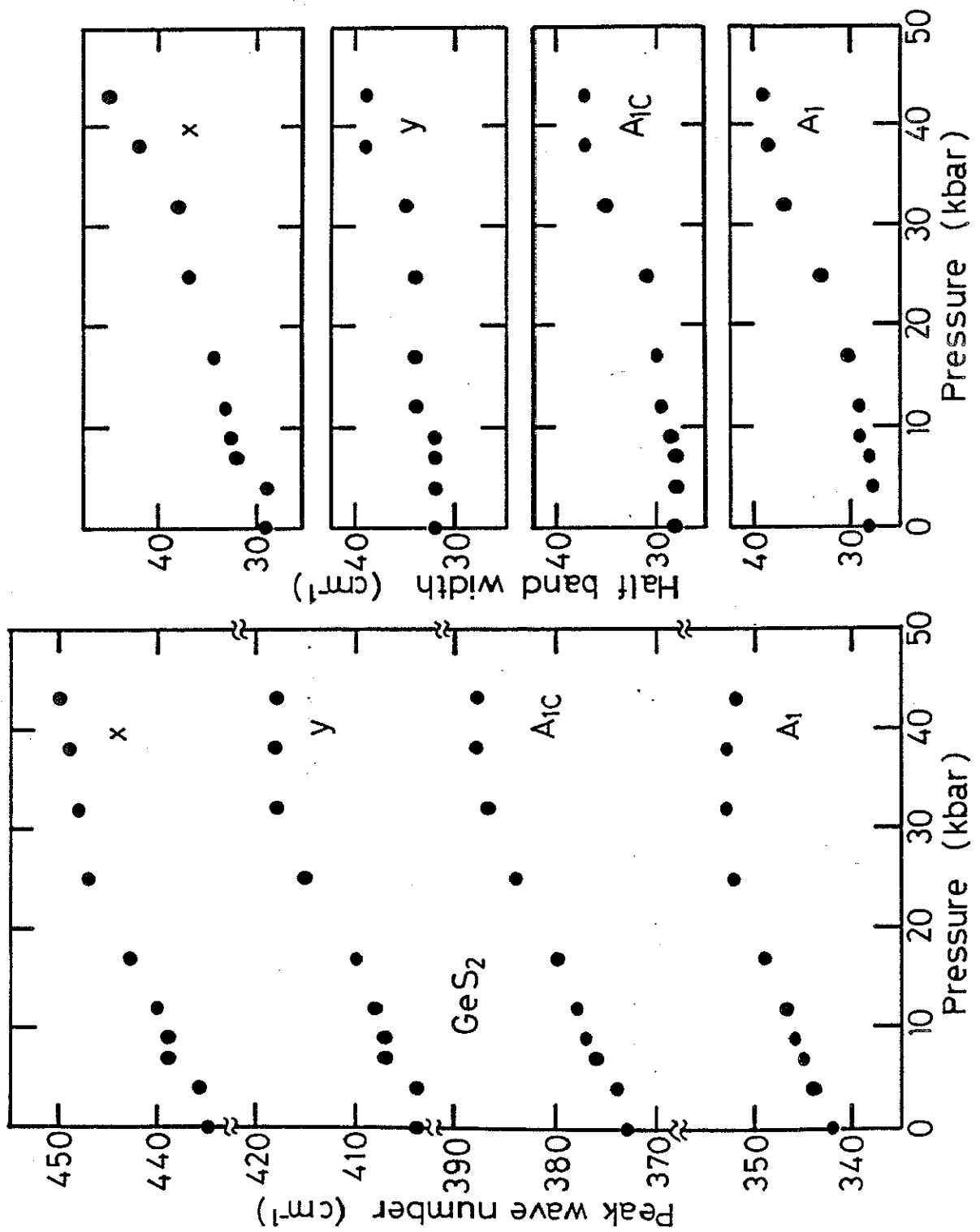


図-4. 12: GeS₂のガウシアンフィッティングパラメータ

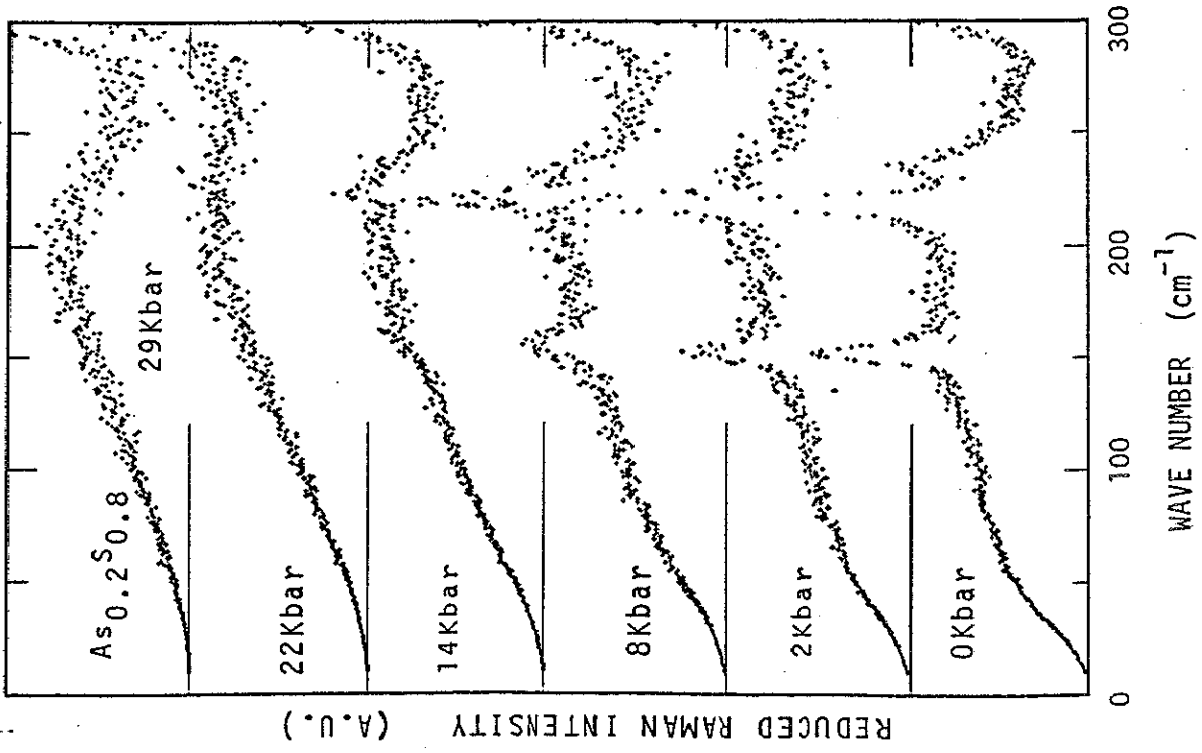
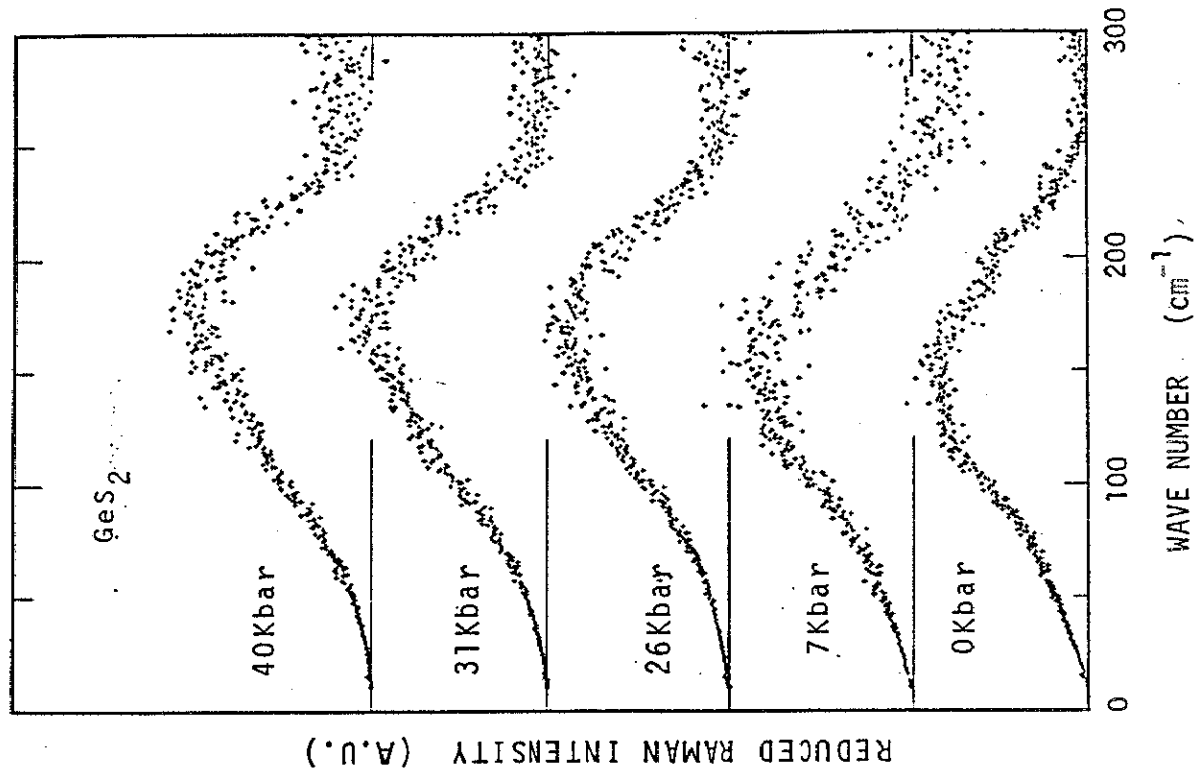


図-4.13: 散乱因子でレデュースした低波数ラマン散乱スペクトルの圧力依存性

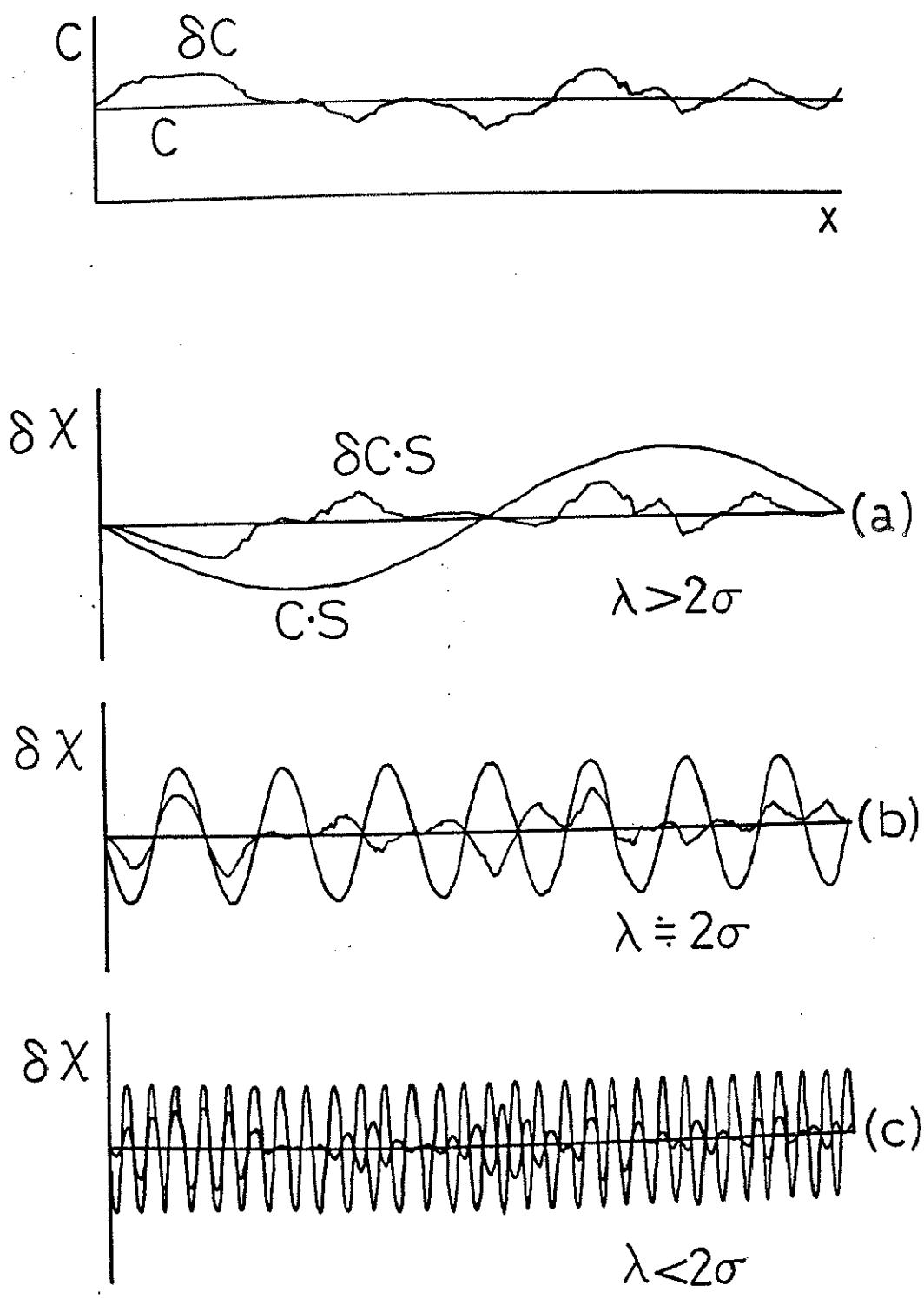


図-4.14: MBモデルの概念図

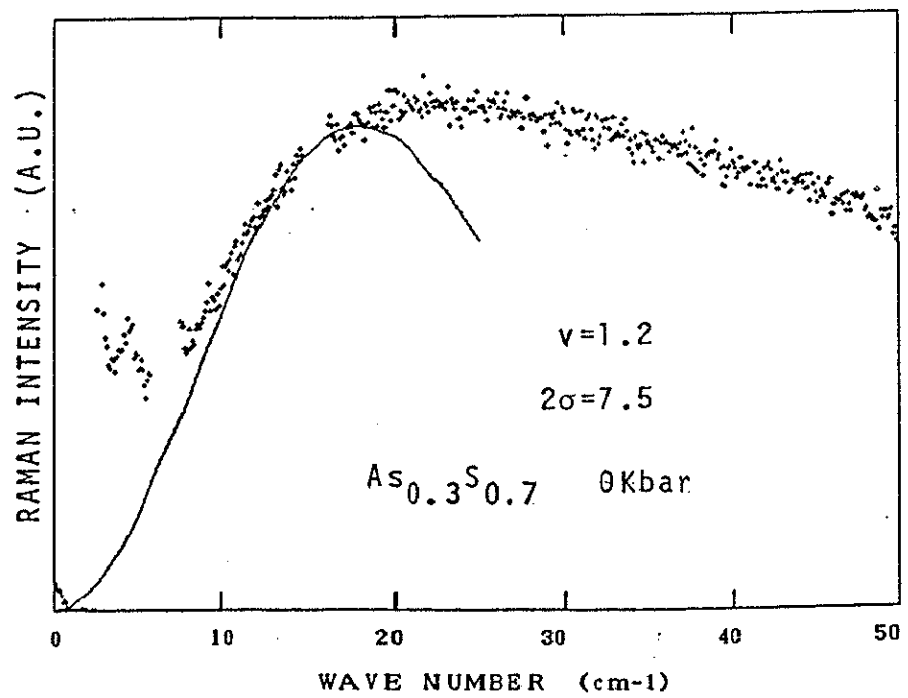
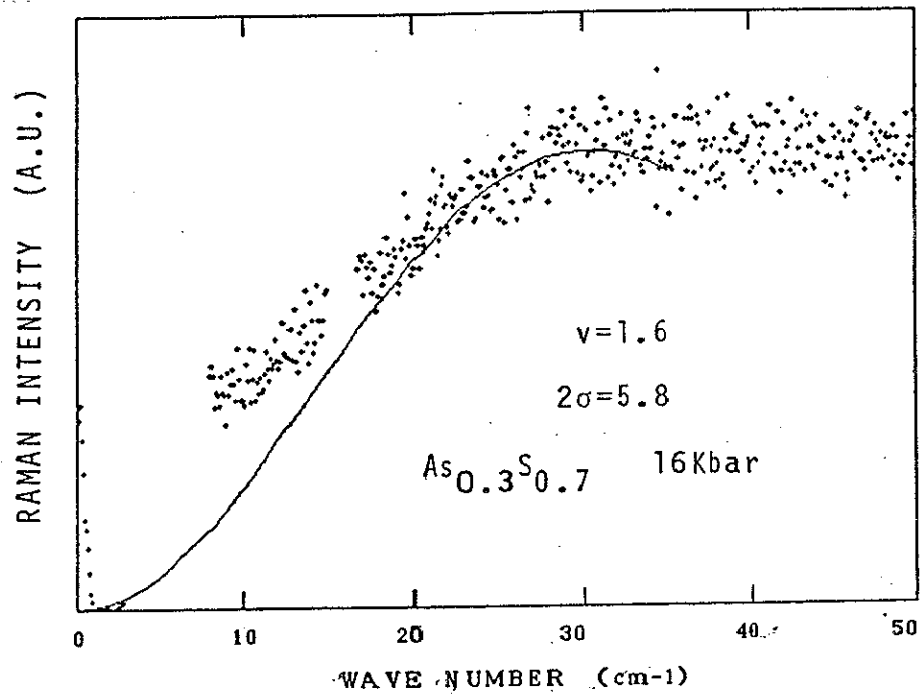


図-4.15: MBモデルフィットの例(1)

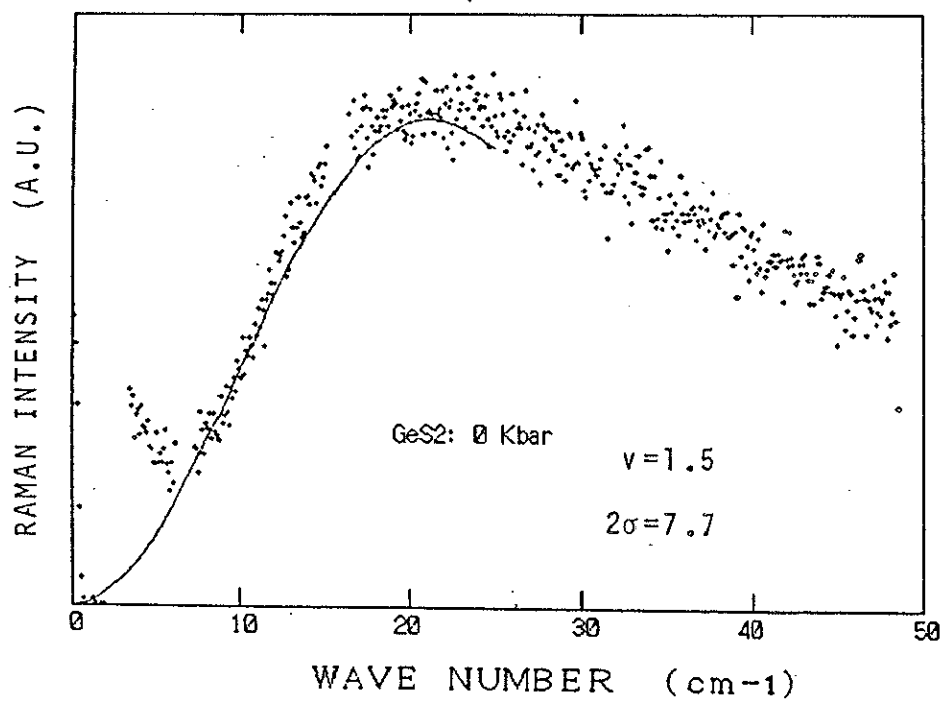
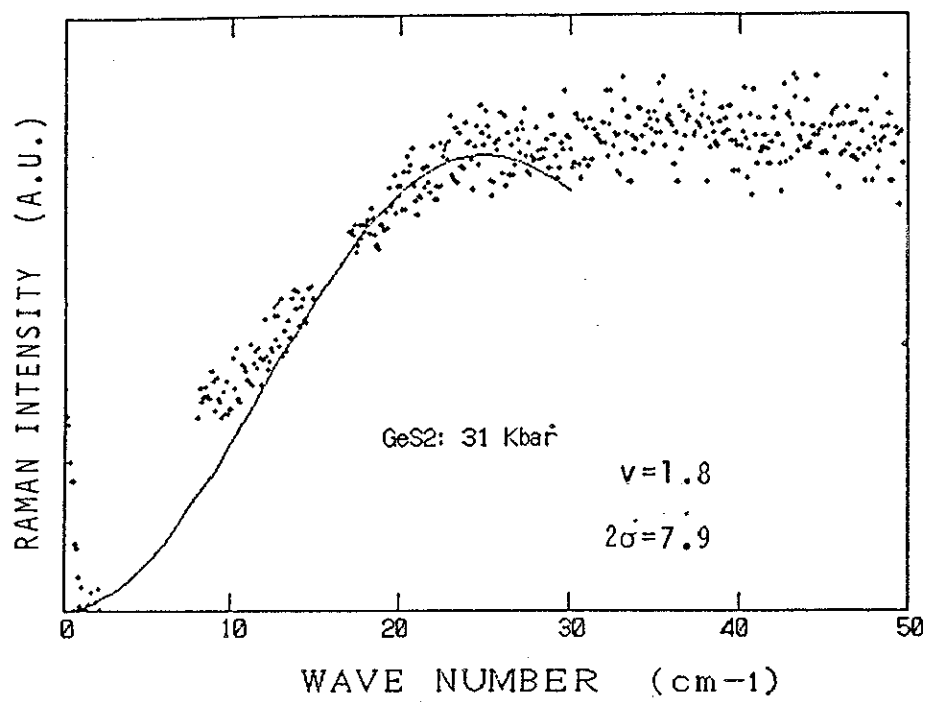


図-4.16: MBモデルフィットの例(2)

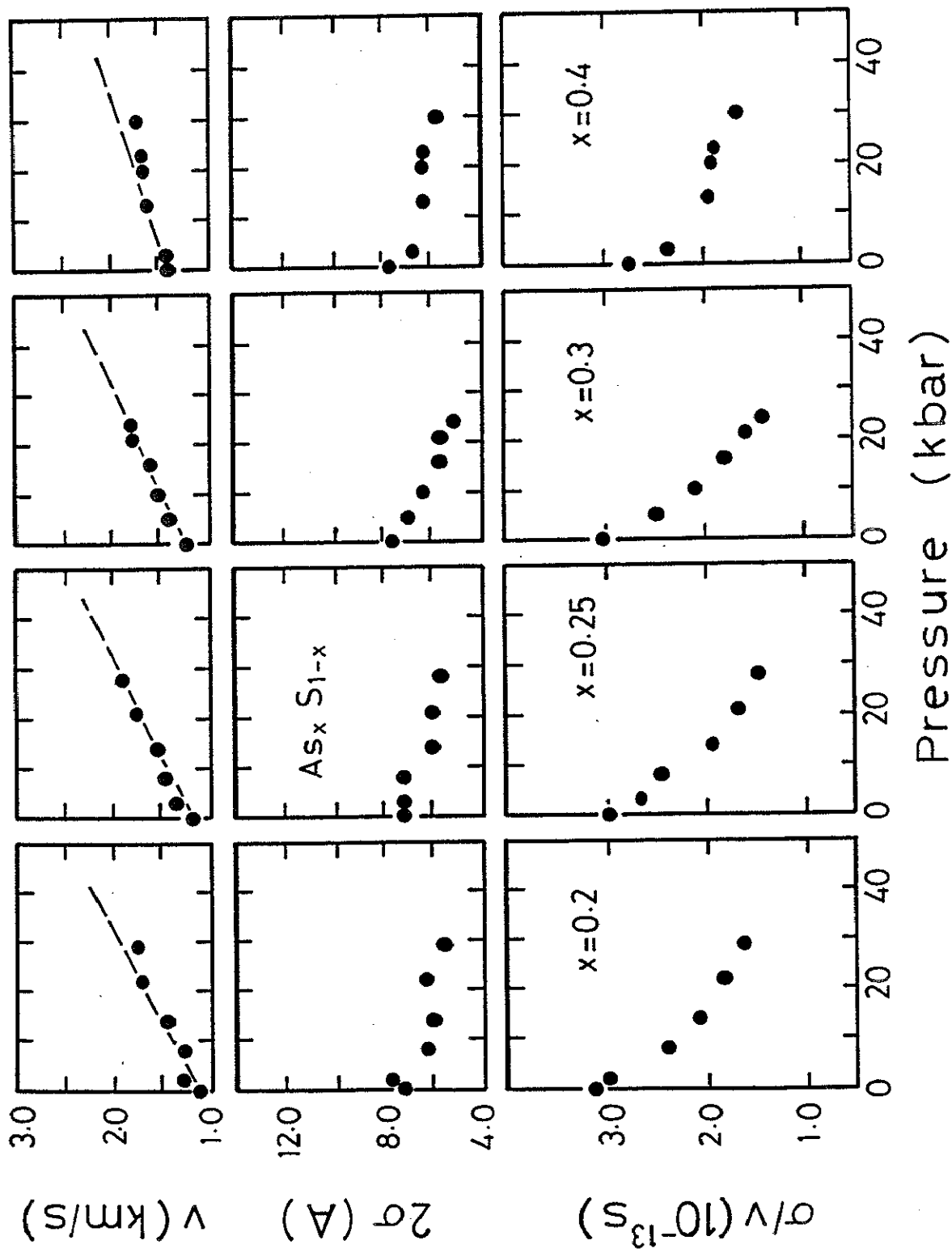


図-4.17: As_xS_{1-x} 系のMBモデルフィットパラメータ

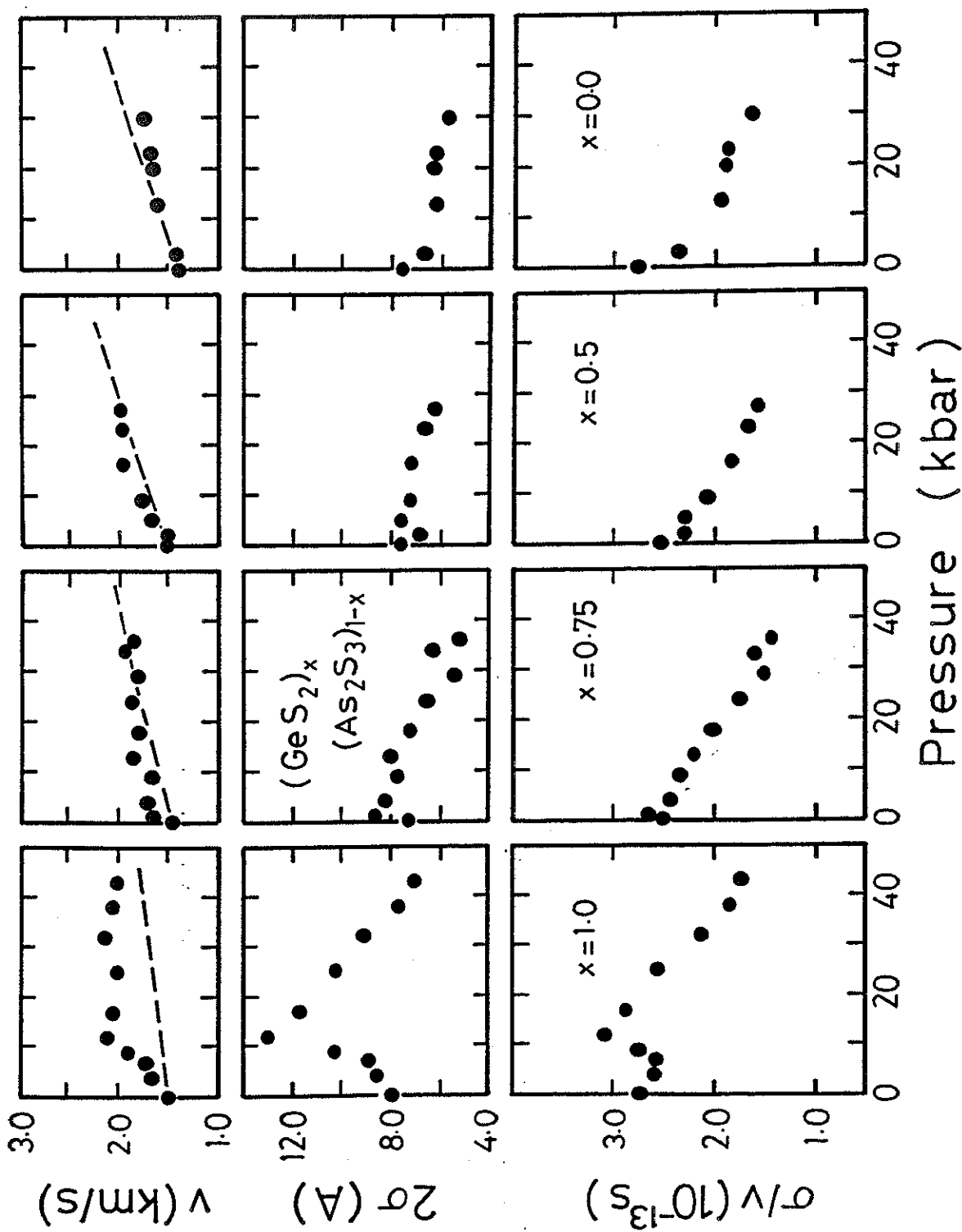
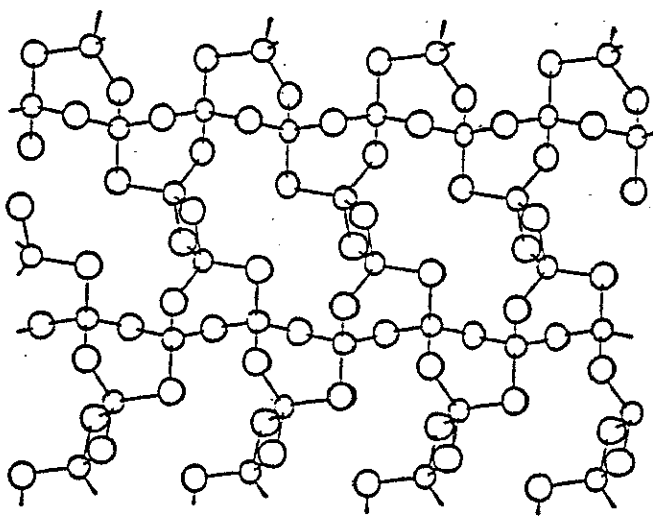


図-4.18: $\text{GeS}_2x-\text{As}_2\text{S}_3(1-x)$ 系のMBモデルフィットパラメータ

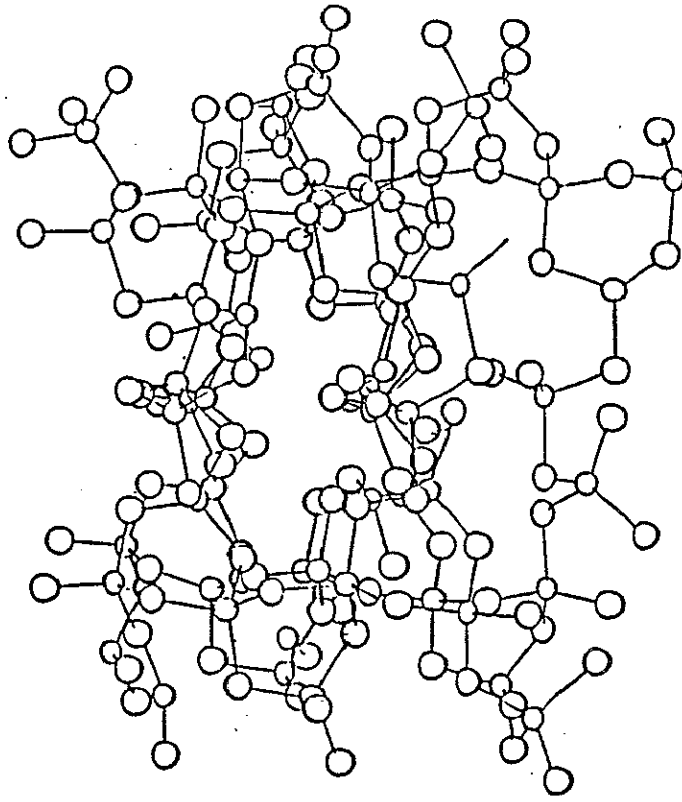
付録表-1: $As_xS_{(1-x)}$ 系及び $(GeS_2)_x(As_2S_3)_{1-x}$ 系のガラス点 T_g 、屈折率

| $As_xS_{(1-x)}$ | T_g (K) | Refractive index n |
|-----------------|-----------|----------------------|
| $x=0.15$ | 336 | 2.126 |
| 0.20 | 375 | 2.216 |
| 0.25 | 409 | 2.291 |
| 0.30 | 444 | 2.395 |
| 0.37 | 467 | 2.494 |
| 0.40 | 478 | 2.555 |
| 0.43 | 470 | 2.551 |

| $(GeS_2)_x(As_2S_3)_{1-x}$ | T_g (K) | Refractive index n |
|----------------------------|-----------|----------------------|
| $x=0.00$ | 478 | 2.555 |
| 0.25 | 454 | 2.434 |
| 0.50 | 517 | 2.355 |
| 0.75 | 589 | 2.254 |
| 0.90 | 656 | 2.270 |
| 1.00 | 766 | 2.112 |

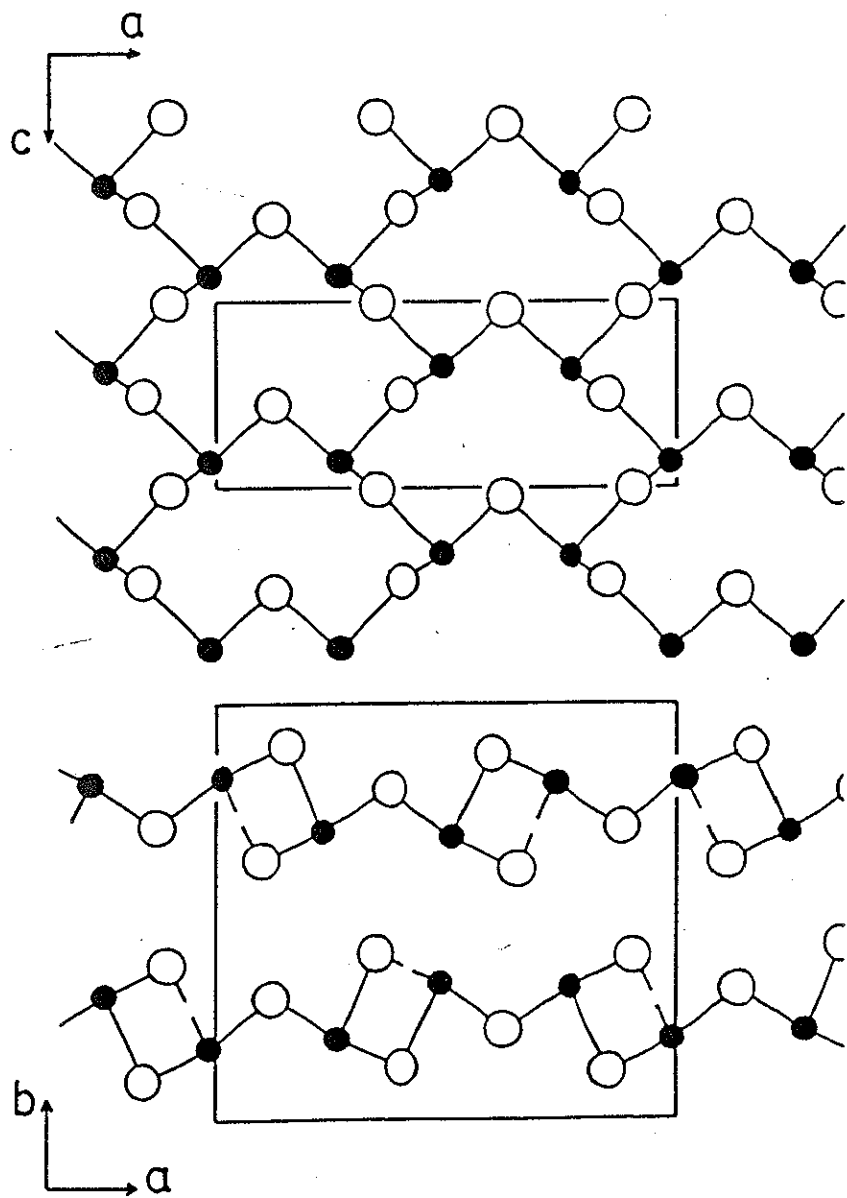


2D-GeS₂



3D-GeS₂

付録図-1: 3D-GeS₂、2D-GeS₂の結晶構造



付録図-2: As_2S_3 の結晶構造