



| | |
|--------------|---|
| Title | CdI2のポリタイプのラマン散乱：周期性とフォノンの分散曲線 |
| Author(s) | 片浜, 久; 中島, 信一 |
| Citation | 大阪大学低温センターだより. 1984, 47, p. 5-8 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/10057 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

CdI₂のポリタイプのラマン散乱

—周期性とフォノンの分散曲線—

工学部 片浜 久, 中島信一 (吹田 4668)

最近種々の異なる周期を持った金属や半導体結晶(超格子)を人工的に作りその性質を調べる事が試みられている。ところが自然に成長した結晶の中でも同一化学組成でしかも周期が異なるものがある。この代表的な例が沃化カドミウム CdI₂ や SiC、ZnS で、周期の異なる結晶は結晶多型(ポリタイプ)と呼ばれている。

CdI₂ のポリタイプは I-Cd-I の原子面から成る層の積み重なり方が異なるだけで各層の構造は全く同一であり、高次のポリタイプの c 軸方向の格子定数は最低次の 2H ポリタイプの格子定数 c の整数倍になっており、一種の超格子構造をなしている。しかしながら GaAs - AlAs 超格子などと違って CdI₂ は 2 次元的な物質であり層間の相互作用が弱いためポリタイプが異なっても原子間力はほとんど変わらず周期が違うだけなので、Empty lattice として取扱え、周期性とフォノンの分散曲線との関係を調べる上で理想的な物質と考えられる。これまで CdI₂ のポリタイプのラマン散乱スペクトルの測定から、この結晶のフォノンの分散曲線が求まり、原子間結合力の大きさや性質について詳しい情報が得られるようになってきた。¹⁾

ラマン散乱測定に用いた結晶は水溶液法で成長させたものである。ポリタイプの構造は X 線解析で決定するが、得られるポリタイプの大部分は 4H ポリタイプで、他の高次のポリタイプは数百個の試料から数個程度しか得られない。

次に高次ポリタイプにおけるフォノンの分散について考えてみる。n を自然数としたとき、2nH ポリタイプは単位胞に n 層含み、格子定数 c は 2H ポリタイプの n 倍に、ブリュアンゾーンの q_z 方向の大きさは $1/n$ になる。したがって、ポリタイプによる違いが単位胞の大きさだけで原子間力は変わらないと考えれば、高次ポリタイプの c 軸方向に伝播するフォノンの分散曲線は 2H ポリタイプのそれを $1/n$ の大きさのブリュアンゾーンに折り返した (zone folding) ものになると考えられる。

図 1(a) に 12H ポリタイプを例に [001] 方向の分散曲線の一部を模式的に示している。このポリタイプは単位胞に 6 層含んでおり、分散曲線は $1/6$ のブリュアンゾーンに折り返される。

1 次のラマン散乱に関与するフォノンは、フォトンとの運動量保存から考えて波数ベクトル $q \sim 0$ 、つまりブリュアンゾーン中心 (Γ 点) のフォノンである。したがって、高次ポリタイプにおいて分散曲線の折り返しによって新たに Γ 点フォノンとなったモード (folded mode) がラマン活性ならば、ラマンスペクトルに現われる。特に音響フォノンの折り返しモードは層と層とが剛体的に振動しているモードで Rigid Layer (RL) モードと呼ばれている。

2 H- Cd I_2 は Γ 点において各 2 つのラマン活性モード (A_{1g} , E_g)、赤外活性モード (A_{2u} , E_u)、音響モード、計 6 つの基準振動が存在している。[0 0 ξ] 方向のフォノンの分枝も、これに対応して 6 本存在する。今回実験を行なった Cd I_2 のポリタイプでは横音響 (TA) モードと E_g 光学モードの折り返しモードが観測された。図 1 (b) に 12 H ポリタイプの折り返しモードによるラマンスペクトルを示す。低波数側の RL モードの測定温度は室温である。室温で測定したのは、ボーズ因子が大きくラマン強度が強いためである。一方、 50 cm^{-1} 付近の E_g 光学モードは室温では半値幅が広く ($\sim 5 \text{ cm}^{-1}$) 各モードの分離が難しいので測定は液体ヘリウム温度で行なった。

図 1 から分かる様にラマンスペクトルに現われたモードは 2 H ポリタイプのブリュアンゾーン (基本ゾーン) の波数ベクトル ($0 0 \xi$) を持つフォノンと対応づける事ができる。3 本の RL モードは低波数側から基本ゾーンで $\vec{q} = (0 0 \frac{\pi}{3c})$ 、 $(0 0 \frac{2\pi}{3c})$ 、 $(0 0 \frac{\pi}{c})$ の波数ベクトルを持つ 2 H ポリタイプの TA モードに対応している。このように各モードに対して対応する波数ベクトル \vec{q} と振動数 ω が分かることで、 \vec{q} に対して ω をプロットすれば 2 H- Cd I_2 の [0 0 ξ] 方向の TA 及び E_g 光学フォノンの分散曲線を推定する事ができる。図 2 にラマン散乱実験から推定した 2 H- Cd I_2 の TA フォノンの分散曲線を示す。各点が滑らかにつながるという事から、高次ポリタイプの分散曲線が 2 H ポリタイプの折り返しになっているという考え方が妥当であると思われる。

フォノンの分散曲線を求める実験手段としては非弾性中性子散乱があるが、 Cd I_2 の場合実験的に難しいため測定は行なわれていない。したがって図 2 に示した結果が Cd I_2 のフォノンの分散の最初の測定である。しかもラマン散乱では分散曲線を $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ の高い精度で決定できる利点がある。

図 2 に示した TA フォノンの分散曲線は層状物質にしばしば適応される 1 次元モデルで

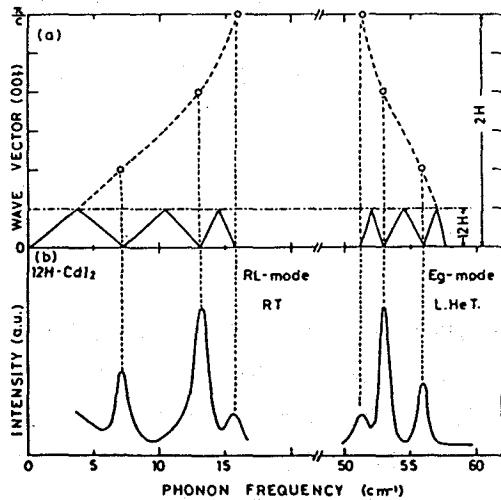


図 1. (a) 2 H 及び 12 H ポリタイプのブリュアンゾーンと [0 0 ξ] 方向の分散曲線の関係。
(b) 12 H- Cd I_2 のラマンスペクトル。

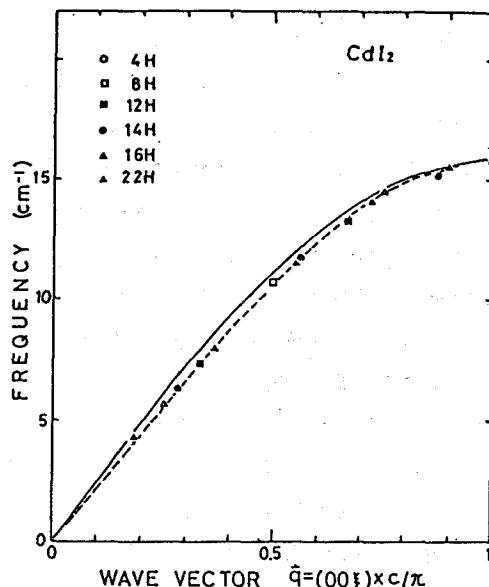


図 2. ラマンスペクトルから推定した 2 H- Cd I_2 の TA モードの分散曲線

説明される。⁽¹⁾ 図 2 の実線は層を 1 つの剛体と見なす近似を使って求めた分散で、正弦曲線で近似できるが実験点とは少しづれがある。破線は層内結合力の影響も考えたときの分散曲線で実験点とよく一致している。フォノンの分散曲線の解析から CdI_2 の原子間力について次の点が明らかとなった。

- (1) 層間結合力は層内結合力に比べ $1/10$ 以下の大きさしかない。
- (2) 層間結合力の大部分は最近接ヨウ素間の短距離力で、クーロン力などの長距離力は 5 %ほどしか寄与していない。

以上の様に長周期を持つ高次のポリタイプのラマンスペクトルから $2\text{H}-\text{CdI}_2$ のフォノンの分散曲線が推定でき、原子間力に関する情報を得る事ができる。 CdI_2 においてこのような解析ができた理由として次の点があげられる。

- (a) 高次のポリタイプでは c 軸方向の周期が整合的に変調されているため、分散曲線の折り返しが生じている。
- (b) ポリタイプの原子間力は厳密にはポリタイプごとで異なる。この原子間力の変調の度合は CdI_2 では弱く、高次のポリタイプの分散曲線が 2H ポリタイプの単純な折り返しによって表わされる。

ここでこの 2 つの条件の持つ意味について考えてみよう。(a)の条件を満たす様な長周期構造を持つ物質では、折り返しモードがラマン散乱で測定できると考えられる。例えば、 SiC ポリタイプ⁽²⁾ や $\text{GaAs}-\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ 超格子⁽³⁾ などは(a)の条件を満たしており、折り返しモードがラマン散乱で観測されている。ところが、 CdI_2 、 SiC 、 $\text{GaAs}-\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ 超格子になるにつれ、(b)の変調の度合が強くなり分散曲線も元来の変調がないときの分散曲線の折り返しではなくなる。例えば折り返しモードの分裂が観測される。したがって、折り返しモードと元来の分散曲線の振動数の違いから逆に長周期に關係した原子間力について詳細な情報を得る事ができる。

$\text{GaAs}-\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ 超格子では人工的に周期をコントロールする事ができるので、様々な周期の超格子のラマンスペクトルが測定できる。一方 CdI_2 では現在のところ、任意のポリタイプを成長させる方法は見つかっていないが、周期をコントロールしながら結晶成長させる事ができれば、さらに多くの波数に対応するモードが観測でき分散曲線がより正確に推定できる。また、どれほど長周期のポリタイプまで折り返しモードが観測できるかという疑問の答えも得られると考えられる。(本研究で折り返しモードが観測できた最高次のポリタイプは 2H ポリタイプで、その格子定数 c は約 7.0\AA に及んでいる。)

ラマン散乱から得られる折り返しモードの振動数から結晶周期が評価できる事を述べたが、折り返しモードのラマン強度から得られる情報について考えてみる。図 2 の 1H ポリタイプの E_g 光学フォノンのラマンスペクトルには 2H ポリタイプの Γ 点フォノンに対応するモードはラマン活性であるにもかかわらず現われていない。この例のように、高次のポリタイプでも予想される折り返しモードが観測されない場合がある。これは振動によって生じる分極率の変化、即ちラマンテンソルに対して各層からの寄与が打ち消し合っているためであると考えられる。この分極率微分が打ち消し合う度合はポリタイプの層の積み重なり方と関係しており、単位胞中の原子位置が分かれれば折り返しモードの相対ラマン強度が計算できる。現在この様な考え方でラマン強度を解析しており、実験結果を比較的よく説明できる事が分かった。ラマン強度と層の積み重なり方の関係が明らかになれば、今後 X 線解析と同様にラマン分光法によってポリタイプの構造解析が出来るものと期待している。

参考文献

- 1) H. Katahama, S. Nakashima, M. Hangyo, A. Mitsuishi and B. Palosz: Solid State Commun. **49**, 547 (1984).
- 2) D.W. Feldman, J.H. Parker Jr., W.J. Choyke and L. Patrick: Phys. Rev. **173**, 787 (1968).
- 3) C. Colvard, R. Merlin, M.V. Klein and A.C. Gossard: Phys. Rev. Lett. **45**, 298 (1980).

低温工学イブニングセミナー開催について

前号(No.46)に予告しました、低温工学イブニングセミナーの開催計画が次の通りに決まりました(一部開催済)。御関心のある方(学内者に限らせていただきます)の御参加をお待ちしております。開催時間等については、低温センター吹田分室、山本純也(内線:吹田4106)までお問い合わせ下さい。

| | | |
|-------|------------------|--------------------------------|
| 5月22日 | 川手剛雄(神戸製鋼所) | 低温材料の熱的特性とその測定技術 |
| 6月5日 | 荻野治(三菱電機) | 液化冷凍サイクルの解析 |
| 6月19日 | 岡崎治(大同酸素) | 低温液化ガスの貯蔵と輸送 |
| 7月3日 | 佐治吉郎(神戸商船大学) | 超電導電磁推進船 |
| 7月17日 | 尾形久直(日立製作所) | 液体ヘリウムの熱伝達 |
| 7月30日 | 四谷任(大阪府立工業技術研究所) | 超伝導薄膜の製作とその応用 |
| 9月3日 | 玉田紀治(電子技術総合研究所) | 極低温装置の自動制御 |
| 9月18日 | 花田卓爾(ティサン) | H_2 , He 液化機および関連機器の製作上の問題 |
| 10月頃 | 橋本巍洲(東京工業大学) | 磁気冷凍機開発の現状 |
| 10月頃 | 仁田旦三(京都大学) | 超電導応用電力機器 |