

Title	ガラス半導体のトポロジー的秩序形態
Author(s)	邑瀬, 和生
Citation	大阪大学低温センターだより. 1983, 43, p. 1-4
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11743
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

ガラス半導体のトポロジー的秩序形態

理学部 邑 瀬 和 生 (豊中 4160)

ガラスは古代から人々が慣れ親んできたものだが、最近、シリカガラスで超高密度の情報を伝送する光ファイバーとして装いを新たにし、ガラス半導体やアモルファス半導体でも広い応用価値が認められている。19世紀に始って、多くの先人によってガラスの研究がなされているにもかかわらず、どちらかといえば、技術が先行しており、ガラスの科学はまだ大変若い時代にある。基本的な問題は未解決のまま、とりわけ、ガラスのミクロな構造やこれと結晶構造との関係は大きな課題である。近代科学の高度な知識をもってしても、ガラスを征するまでに至っていないのは、これが熱平衡にない上に、ガラスの原子配列が非周期的なためである。

1977年にモットとアンダーソンが「不規則系の電子構造の理論的研究」でノーベル物理学賞を受賞して以来、非周期系の物理は一段と活況を呈し、春秋に富む若人や知的探究心の旺盛な開拓者(=科学者)にはたいへん魅力ある分野として開かれている。¹⁾ここではガラス半導体のクラスター構造とガラス形成に関する最近のわれわれの研究の一端をガラス半導体の新しい動きとともに紹介する。¹⁻⁴⁾ガラス形成物質としてIV-VI族系(IV=Ge, Sn; VI=Se, S)を選んだのは分子レベルで定量的に取扱い易いことと、シリカ(SiO₂)と同じ程度に、結晶化合物と同じ組成の融液を比較的ゆっくり(~100 K/分)冷しても、良いガラスができるからである。結晶融点の近くで粘性は10⁶~10⁷ poiseにも達する(水の粘性は0.1 poise)。ガラス形成の過程で、緩和と組織化を妨げるある特定の構造的な機構が働いて、結晶化せずに熱平衡からはずれ、長距離秩序が発達しないものと考えられる。粘性の異常な増加と核形成や結晶化の困難、安定な過冷却液体(数100度に亘る)の原因として、古くから、トポロジー的に秩序性の高い「大きなクラスター」(パラクリスタル)が存在することが推測されていたが、IV-VI族系ガラスにおいて、最近、これを支持する多くの証拠が出そろっている。原子の作るネットワークは希薄合金のスピングラスのようにランダムではなく、ランダムさがぎりぎりまで小さく抑えられているものと思われる。この他にもスピン系との本質的な違いについて注意しておく必要がある。スピングラスでは周期性をもった結晶格子に付随したスピンのランダムに配向するのに対し、ガラスでは構成原子が一定の結合のルール(化学的秩序)のもとに非周期的に配置する。ガラスにおいて秩序の階層を区別する必要があり、1つは短距離構造(最近接原子あるいは第2近接原子とのつながり)で、次いで中距離構造(10~30 Å)に関するものである。注目のGe_{1-x}(SeまたはS)_xガラスでは最近接原子の数 m (配位数)は $8-N$ 則に従い、Geは4配位、Se、Sは2配位をとることがわかっている。Ge-GeやSe-Seのような同種原子間の結合よりも、Ge-Sのような異種原子間の結合の方がより安定である(化学的秩序)。原子の結合長は結晶のものと同様変わらない。イオン性が小さく、原子間のクーロン力が弱いので量子力学的、あるいは非古典的な原子間力は価電子力場(Valence Force Fields、以下、略してVFF)モデルで取扱える。最も近い原子同士を結ぶ方向性のある $s-p$ 混成軌

道のボンド伸縮（力学定数 α ）と、1つの原子から伸びたボンドの間の角度変化の相互作用（力学定数 β ）の2種類がとくに強いことがわかっている。Phillips は $A_x B_{1-x}$ ガラス内のクラスターの力学的安定性をトポロジ的に考察している。²⁾ 次にこのことにふれておく。配位数 m の原子の α と β による束縛は1原子当り、それぞれ $m/2$ と $m C_2 = m(m-1)/2$ で、合わせて全束縛数 N_t は $m^2/2$ である。⁵⁾ N_d 次元空間に N_c 個の原子を含むクラスターの自由度は $N_c N_d$ で、束縛数は $N_c N_t$ だから、束縛数が自由度をすべて使い果たしたとき、クラスターが力学的に安定となり、最適条件

$$N_t = N_d \quad (1)$$

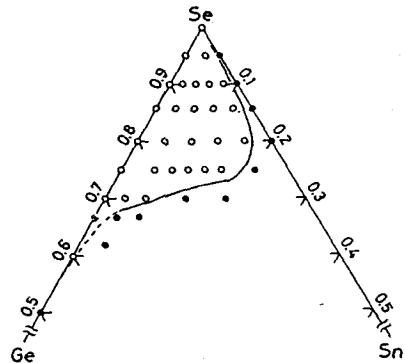
をうる。 $N_t > N_d$ では歪エネルギーが大きく、 $N_t < N_d$ では配位のエントロピーが増えるので、最適条件(1)のときにクラスターが成長しやすくガラス形成が容易になることが期待できる。3次元空間で“理想的なガラス”の原子の平均配位数 m_c は(1)より $m^2/2 = 3$ の関係から

$$m_c = 6^{1/2} = 2.45 \quad (2)$$

のように普遍定数で与えられる。Ge_{1-x}Se_x 系では力学的に最も安定な組成 x_c は化学的に安定な組成 $x = 1$ (Se) と $x = 2/3$ (GeSe₂) の間にある。平均配位数 $m_c = 2.33$ で理想ガラスの値に近い。この系では結晶化を逃れるに必要な冷却速度の最小値が各組成について測定されており、予測を裏づけているように見える。

Ge_{1-x}Se_x 系は $0.6 < x < 1$ で優れたガラスとなるが、われわれは Sn を加えても広い組成域で良好なガラスがえられることを見出した。ガラス相図は第1図に示してある。あとで述べるように Sn 入りガラスの研究はクラスターの構造を探るのに大変都合がよい。

Sn-Se 系においてはカルコゲンの極く近傍を除いてはガラス化しない。しかし、カルコゲン過剰域で、Ge が少量混ざってもこれに助けられてガラスを形成する。結晶 SnSe₂ が 6-3 配位の CdI₂ 構造をとり、SnSe₂ のイオン性が GeSe₂ に比べて2倍程度大きいことを考慮すれば Sn-Se 系でガラス化が難しいことが理解できる。余剰の Se が2配位をとるとして Sn_{1-y}Se_y 系のガラス形成最適組成を Phillips の関係から見積ると、 $y_c = 0.95$ となる。実際には Sn がもっと少量でないとうガラス化しない。 y_c が小さく見積られたのはイオン性による長距離力を無視したためである。



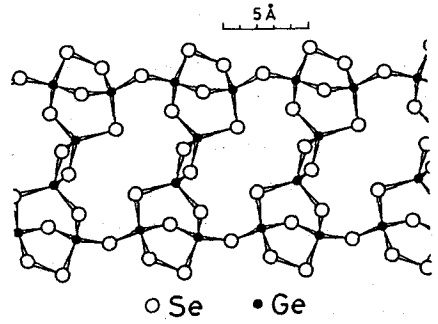
第1図 (Ge, Sn)-Se系のガラス形成域(白丸を含む領域)

われわれは赤外応答スペクトル $\omega \epsilon_2(\omega)$ やラマンスペクトルの組成依存性から (Ge, Sn)-(Se, or S) ガラス内のクラスターに関する多くの新しい知見を得た。既に推論されていたものも含めて次のことを確認した。⁴⁾

- 1) Ge (Se, or S)_{4/2} 分子がつながったクラスターがあり、これは後に述べるようにストイキオメトリ組成ガラス Ge (Se, or S)₂ の断片に似たものである。
- 2) Se 過剰のガラスでは Ge (Se, or S)_{4/2} 分子のクラスター間に Se の鎖が存在する。Se の鎖を結ぶ孤立した Ge (Se, or S)_{4/2} もある。
- 3) S がすこぶる過剰なガラスにおいては、S は鎖よりも S₈ リングとして存在する確率が高い。

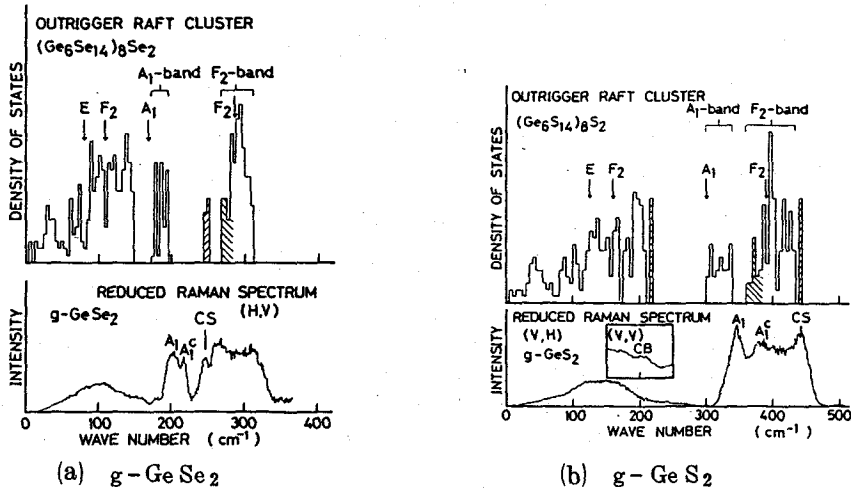
4) Snを含むガラスでは、Snは4配位をとり、 $\text{Ge}(\text{Se, or S})_{4/2}$ クラスタ内に取り込まれる。このように、 (Ge, Sn) カルコゲナイドガラスは一般に異種のクラスタから構成されヘテロジニアスである。それではこれらのクラスタ内の原子のつながりのトポロジー的秩序形態はどうなっているのでしょうか。クラスタの次元性は？ クラスタの端部の構造、クラスタ内の歪、各クラスタの空間的配置はどうか？ これらの間に対する答と議論を述べる事ができるのだが、ここでは各種クラスタの内、 $\text{Ge}(\text{Se, or S})_{4/2}$ クラスタが主役であるからこの構造を中心に話をすすめよう。

Phillips たちはストイキオメトリ・ガラス $\text{Ge}(\text{Se, or S})_2$ 内に層状結晶 $\beta\text{-GeSe}_2$ (または、 $\beta\text{-GeS}_2$) の断片から作られる層状のクラスタを提案した。³⁾ クラスタの一層は第2図のアウトリガー付き筏 (Outrigger Raft, 以下略して、OR) とよばれるものである。図のように端部にカルコゲン-カルコゲン結合を有しており、これを海洋民族の用いるアウトリガーの先につないだ補助ポートになぞらえている。端部に Ge-Ge ボンドをもつクラスタも同時に存在し、ガラス全体としてストイキオメトリを保持しているものとする。結晶では完全な化学的秩序は、ここでは局所的にゆらいている。第2図のクラスタは力学的に無理がなく、軟らかい構造である。



第2図 結晶の断片から作ったOR

われわれはいろいろなORクラスタを想定し、各々について振動状態密度 (VDOS) を計算して、実験で求めた赤外・ラマンの振動スペクトルと比較し、クラスタのトポロジー的秩序形態をつぶさに検討した。⁴⁾ その結果の一部を簡単に紹介する。第3図に $g\text{-GeSe}_2$ と $g\text{-GeS}_2$ の偏光解消ラマンスペクトルと計算スペクトルを例示してある。ガラスの基本構成要素は結晶と同様 $\text{Ge}(\text{Se, or S})_{4/2}$ 分子で、この四面体をつなぐ Se (or S) のボンド角は $100^\circ \pm 10^\circ$ と 90° に近い分子振動の固有性が相当



第3図 ORの振動エネルギー状態密度とラマンスペクトル

保たれる。局所的な4面体モードは A_1 、 E 、 F_2 、 F_2 で、この内ラマン散乱では対称伸縮モード A_1 が強く、鋭いピークを示す。赤外スペクトルでは $220 \sim 340 \text{ cm}^{-1}$ の高エネルギー F_2 バンドが支配的である。VDOSの計算はおおむね実験をよく再現している。細部に目を移してみると、CSバンドはアウトリガーのSe-Se伸縮モードと同定することができる。これらのバンド曲げモード(CB)もラマンスペクトルで同定できる。CSモードはとくに局所的で、アウトリガー以外からの影響をほとんど受けない。Snをプローブにして振動スペクトルの変化を見た例が第4図で、Snの増加に伴いCSモードが広がるのに対し、 $(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_{4/2}$ クラスターの外にあるS鎖のスペクトル $S^{(n)}$ は影響されない。このことはSnが前者にのみ取り込まれてアウトリガーモードの振動数を変更することを示している。赤外スペクトルとの比較から $g\text{-GeSe}_2$ のクラスターの横の拡がり大きいことも見出した。

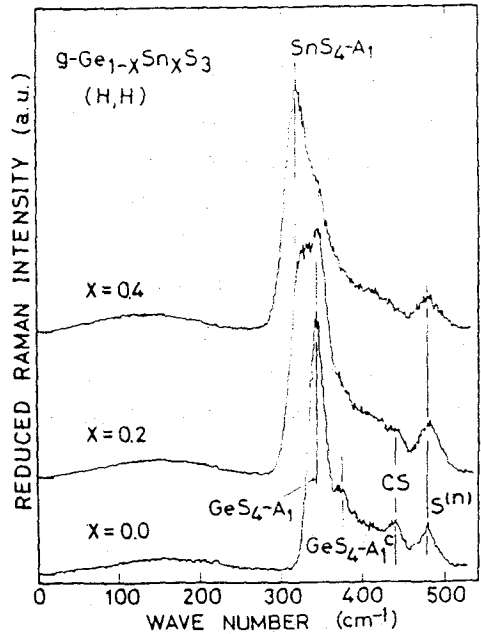
以上のように、典型的な良質ガラスの中距離構造のトポロジ的秩序形態と化学的秩序の一部の破れ、クラスターの歪に関する知識がおおむねととのったので、ガラス形成のミクロなメカニズムや、電子帯構造、三つの凝縮相の間の転移、光構造変化をはじめとする諸現象の解明を手がけている。光によるガラス・結晶転移は同種原子の結合を切ってボンドの組換えが起り、クラスター同士がドッキングする過程を経るものと考えている。

融液の温度が下がると積層したORクラスター

に似たものが形成され、互いに強く結合できずにガラス化に向かうと思われる。カルコゲン過剰ガラスでは余剰カルコゲンの鎖やリングの存在によって $\text{Ge}(\text{Se}, \text{or S})_{4/2}$ クラスターの歪が緩和すると同時に、クラスターの結合をささぎられガラス化が容易になるだろう。実際、われわれは $g\text{-GeSe}_2$ における大きな内部歪はカルコゲン過剰ガラスでは緩和していることを高圧ラマン散乱の実験から明らかにした。

(Ge, Sn) カルコゲン・ガラスはトポロジ的秩序性の高いポリマー状クラスターをもつ典型的な無機ガラス系であることがわかった。良好なガラスの B_2O_3 や As_2S_3 などはこれと対照的で“ランダム・ネットワーク”を有しているといわれる。しかしここにあげた研究方法は実験的にも理論的にも普遍的なもので、非晶質、微結晶系の物性、水素化シリコンの物性やデバイスに関係した諸現象の研究にも応用されることを期待している。

- 参考文献
1. 邑瀬和生：フィジクス **3** (1982) 508. シンポジウム、半導体物理学 I, II, IIIも参照のこと。
 2. J. C. Phillips : J. Non-Crystalline Solids **18** (1979) 153.
 3. J. C. Phillips : J. Non-Crystalline Solids **43** (1981) 37.
 4. K. Murase, T. Fukunaga, Y. Tanaka, K. Yakushiji and I. Yunoki : Physica **118B** (1983) 962.
 5. G. H. Döher, R. Dandoloff and H. Bilz : J. Non-Crystalline Solids **42** (1980) 87. ref. 2のPhillipsの議論は少し厳密性を欠いているので、この文献をあげた。



第4図 Snをプローブにしたラマン散乱