

Title	不純物誘起格子振動モードの赤外ラマンスペクトル
Author(s)	三石, 明善
Citation	大阪大学低温センターだより. 1975, 9, p. 3-5
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/12821
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

不純物誘起格子振動モードの 赤外ラマンスペクトル

工学部 三石明善 (吹田4667)

結晶格子に不純物が導入されると、結晶の周期性が損われ、振動モードとして一般に、(i)母体格子では許されない振動数領域に新しいモードが現われる(局在モード、ギャップモード)、(ii)結晶の周期性が損われることにより母体格子の振動モードが多少とも光学活性になる(バンドモード及びある条件のもとで共鳴モード)。これらのスペクトルは不規則格子の格子振動という立場からの興味のほかには不純物の振舞を知る上でも興味ある問題である。

不純物モードの理論的研究はLifshitzら(1942~3年)、Montrollら(1955年以降)によって行なわれていたが、1960年SchaeferがU中心の局在モードを赤外吸収で測定し、ついでSieversが極低温の赤外測定でアルカリハライド中のギャップモード、共鳴モードを見出してから、実験的にも理論的にも大きな展開がみられた。現在ではこの分野の研究は若い魅力あふれたものとはいい難いが、まだいろいろの問題が残っており、筆者らも研究テーマの一つとしてII-VI族及び銀ハライドの不純物モードの問題を取り上げてきているので、簡単にこれまでの測定を中心に触れてみたい。

不純物誘起振動モードの実験的研究には赤外スペクトルが大きな役割を果たしてきたが、最近ではラマン分光も重要な役を演じている。また極低温の測定も、母体格子の二音子吸収などの影響をできるだけ抑えて不純物による効果を浮き上らすために不可欠である。

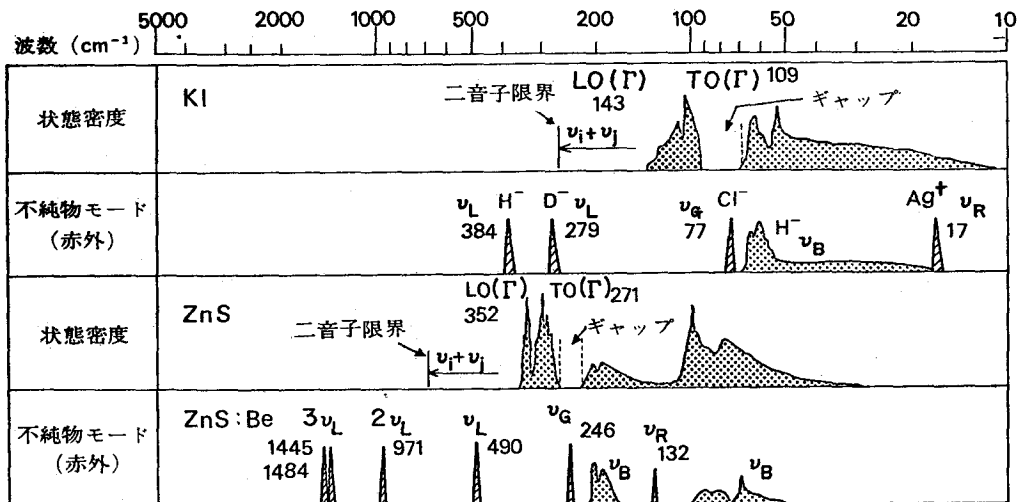
第1図はアルカリハライドの代表のKI中の種々の不純物による赤外スペクトルと、筆者らの測定したBeをドーブしたZnSのスペクトルとを模式的に示したものである。アルカリハライドでは局在モードの見出されているのは H^- 、 D^- だけであるが、II-VI族中ではBeのほか数種類の軽い不純物が局在モードを示す。ZnS:Beでは局在モードの3次までの高調波が見出されているが、U中心でも最近ラマン散乱で2次の高調波が測定され、不純物の振動の非調和性について有用な知見が得られている。図に示していないが、このほかに局在モードとバンドモードの結合によって生じる局在モード側帯があり、U中心及びII-VI族中のBeの局在モードに対して測定されている。

これらのスペクトルの理論的解明には、母体格子のフォノンスペクトル(基準振動数、状態密度)についての正確な知識が要る。例えば、ZnS:Beでは局在モード、その側帯、ギャップモード、バンドモード及び共鳴モードが見出されている。Be不純物について適当なモデル(殊に結合力の

変化)をたて、ZnSの信頼できるフォノンスペクトルを用いてこれらのスペクトルが首尾一貫して理論的に説明できればそのモデルは妥当であると考えられる。U中心の場合には、シェルモデルやその変形したモデルでかなり信頼できる母体格子のフォノンスペクトルが求められ、非常に精密な議論が行なわれている。これに対しII-VI族の場合はまだ信頼に値する格子力学モデルがないようで、この方面の地道な研究も今後には俟たねばならない。

原子価が、置換される母体格子イオンのと等しい不純物の場合は、話は比較的簡単であるが、II-VI族中のAlの場合のように原子価が異なる場合はなんらかの形で電価補償が行なわれるわけで、各種の複合欠陥が生じてスペクトルは非常に複雑になる。事実Znカルコゲナイド中のAlの局在モードによる赤外吸収はAl濃度に著しく依存して強度とバンドの数が変化する。同様にAgやCuもバンドモード領域に非常に複雑な多数のバンドを示す。これらの研究は目下中断しているが、なにかうまい手を考えて系統的に解明してみたいと思っている。

母体格子の重い方のイオンをそれより重いイオンで置換した場合は局在モード(ギャップモード)は出ないことになっているが、非常に重い不純物を入れると光学分枝の下にギャップモードが出るという計算がある。このようなモードは赤外吸収では難かしいかもしれないが、ランマ散乱を用いればその可否を確かめることができよう。またバンドモード、共鳴モードは赤外吸収の測定では音響分枝に限られているが(第1図)、光学分枝によるバンドモードや共鳴モードの研究にもランマ散乱は有用であろう。既にBaF₂:H⁻系で光学分枝中の共鳴モードの測定例が報告されている。



第1図 KI中の種々の不純物モードとZnS:Beの不純物モードによる赤外スペクトルの模式図

AgBrではLiとNaによる局在モードが見出された。さらにこれらの局在モードの側帯も見出された。側帯はポテンシャルの非調和項及び電気双極子能率の2次以上の項に起因する。簡単な理論的計算との比較から、Liではポテンシャルの非調和項からの寄与が主であり、Naではこれと2次の双極子能率からの寄与が同程度であることが分った。Liはアルカリハライド中で局在モードを与えず、殊にKBrでは非常に低波数に共鳴モードを示すことはよく知られている。どの不純物がどんな母体格子でどのような不純物モードを与えるかという問題は、不純物と、置換される母体イオンの質量差やイオン半径の差などを一応の目安として想定できるが、測ってみなければ分からない場合が多いのが実情であろう。

第 16 回 低 温 研 究 会

秋晴れの10月25日(金)工学部電気系会議室で、第16回低温研究会を開催した。講師は西ドイツのDr. O. Meyer (Institut für Angewandte Kernphysik, Karlsruhe)で基礎工学部客員教授として来日中の方をお願いした。

講演は、イオン注入による超伝導薄膜の研究に関する話で、高い遷移温度を持つ物質を得る努力が語られた。

工学部、基礎工学部、学外から合計31名の熱心な聴衆により活発な討論が行われた。