OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | Medium Range Structure and Structural Changes of Glass and Liquid Ge$\chi$Se1-$\chi$ Investigated by Raman Spectra |
| Author(s) | 王, 勇 |
| Citation | 大阪大学, 1997, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.11501/3128835 |
| rights | |
| Note | |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

| | |
|---|---|
| 氏名 | 王（わん）　勇（いおん） |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士（理学） |
| 学位記番号 | 第 12935 号 |
| 学位授与年月日 | 平成9年3月25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当<br>理学研究科物理学専攻 |
| 学位論文名 | Medium Range Structure and Structural Changes of Glass and Liquid $Ge_xSe_{1-x}$ Investigated by Raman Spectra<br>（ラマン分光によるガラス，液体 $Ge_xSe_{1-x}$ の中距離構造および構造変化の研究） |
| 論文審査委員 | （主査）<br>教授 邑瀬 和生<br>（副査）<br>教授 櫛田 孝司　教授 大山 忠司　教授 阿久津泰弘<br>教授 松尾 隆祐　助教授 井上 恒一 |

## 論文内容の要旨

典型的なネットワークガラス形成物質 $Ge_xSe_{1-x}$（$x=0$～0.33）を対象に，20～850℃の温度範囲で温度をゆっくり上昇させながら，ガラス・過冷却液体・結晶・液体の構造とその変化をラマン分光で研究した。

第一に，$(Se)_n$ 鎖構造が支配的である Ge 組成 $x \leq 0.07$ でのガラス，液体の振動バンドの温度依存性から，中距離構造のモデルを提案し，ガラス転移における構造変化を説明した。ガラス Se の構造モデルとして，隣り合う $(Se)_n$ 鎖間が比較的平行になっている領域と，それが全くランダムな位置関係になっている領域との二つを考える。ガラス転移を経ると平行 $(Se)_n$ 鎖領域において，温度上昇とともに構造のゆらぎが増加し，その構造に関連する振動バンドの幅も増加する。$GeSe_{4/2}$ 4面体構造が支配的である Ge 組成 $0.10 \leq x \leq 0.20$ では，過冷却液体における $GeSe_{4/2}$ 4面体と $(Se)_n$ 鎖に関連する強度比 $I_{GeSe_{4/2}}/I_{\infty}$ は，ガラスおよび融点以上の液体中の強度比より，際だって大きくなることから，ガラス転移，融解における中距離構造変化についての知見を得た。

次に，化学量論比組成 $GeSe_{4/2}$（$x=0.33$）のガラス転移における中距離構造の変化を初めて，振動バンドの温度依存性から，明らかにした。$GeSe_2$ ガラスおよび液体中には中距離構造として層状結晶のフラグメント様の構造が多量に含まれているが，稜共有 $GeSe_{4/2}$ 4面体に準局在した伸縮振動 $A_1^2$ バンドと頂点共有 $GeSe_{4/2}$ 4面体の伸縮振動 $A_1$ バンドとの強度比が，過冷却液体において温度上昇とともに急激に増加することが観測された。ガラス状態においては，$A_1^2$ モードの強度はフラグメント内の Se 孤立電子対間の層間相互作用によってかなり抑制されているが，ガラス転移を経てフラグメント間の配置が乱雑になると相互作用が弱くなり，$A_1^2$ モードが強くなることがわかった。

Ge 組成域 $0.04 < x < 0.18$ においては，少なくとも十数時間内には結晶化現象が見られなかった。Ge 組成 $x$ が0.04に近い場合，$(Se)_n$ 鎖が長距離秩序を形成し，結晶に至る緩和時間が急激に非常に長くなることは，$(Se)_n$ 鎖終端する形で存在する $GeSe_{4/2}$ 4面体の増加によって，$(Se)_n$ 鎖の移動が抑制されるためだと考えられる。一方，$GeSe_2$ の結晶形成の緩和時間が $x=0.18$（平均配位数 $\langle r \rangle = 2.36$）以上で急激に短くなる現象が観測された。これは Phillips-Thorpe の拘束理論による「硬さのパーコレーション」の閾値 $x=0.20$（$\langle r \rangle = 2.4$）と非常に近いことに注目すべきである。

また，異なる冷却速度で液体急冷で得た $GeSe_2$ ガラス薄膜に対し，光誘起結晶化の時間分解ラマン測定を用いて，結晶化の温度閾値の試料依存性を調べた。平均的な内部エネルギーはほぼ同じ試料でも，光誘起結晶化過程において，遅い冷却速度で作製した試料のほうが，結晶化の温度閾値は低いことがわかった。

更に，ガラス，結晶 $GeSe_2$ のフォトルミネッセンス測定を行い，スペクトルの温度依存性（10～250K）および励起エネルギー依存性（1.93～2.81eV）を調べ，配位座標モデルを用いて，強い電子格子相互作用による光励起電子の緩和過程を定性的に説明した。

## 論文審査の結果の要旨

王勇君は典型的なネットワークガラス形成物質 $Ge_xSe_{1-x}$（$x = 0 \sim 0.33$）系で，ガラス転移，融解における中距離構造変化，構造ゆらぎ，再結晶化過程をラマン分光で研究した。また，光誘起結晶化過程の閾値に作成法によるガラスの個性が現れることを見出した。さらに，ガラス・結晶 $GeSe_2$ の多様な光励起緩和過程を定性的に説明している。以上のように，本研究はガラス，過冷却液体，結晶の構造変化に関する重要な新しい知見をえており，博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。