

## 新博士紹介

1. 氏名 川北至信 (現：九州大学理学部)
2. 論文提出大学 京都大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1997年3月
5. 題目 液体アルカリ-テルル混合系の電子状態と静的・動的構造

### 6. アブストラクト

融点近傍における液体 Se は、結晶と同様共有結合で結ばれた鎖状構造を有し、半導体的性質を示すことが知られている。一方、同族の Te は融解に際し半導体から金属へと転移する。最近、中性子回折や EXAFS 測定の解析結果から、液体 Te は長・短2種類のボンドで構成された数原子程度の短い2配位共有結合鎖を形成している<sup>1)</sup>ことを見出した。このような共有結合で結ばれた Te が何故金属的振る舞いを示すのか、ミクロな立場からはまだ十分な理解がなされていない。我々は液体 Te の金属化の機構を以下のように考えている。結合力の弱い長い鎖のサイトは熱的に切断されやすい。共有結合が切れると鎖端の p-軌道に1電子空いた状態ができ、鎖内の LP 軌道の電子の移動を促す。LP 軌道に生じた hole の出現は鎖を束状に集合させ、その結果鎖間の荷電移動が頻繁になり、液体 Te は金属的性質を示す。アルカリ金属は Te に電子を供給しやすいので、アルカリの添加が Te 鎖にどのような影響を及ぼすかを調べることは、Te の金属性の起源を考察する上で重要な情報を与える。本研究では K, Rb を含む系を中心にして液体アルカリ-テルル混合系の電導度、密度、EXAFS、中性子回折、中性子非弾性散乱、中性子準弾性散乱の各測定を行い<sup>2)</sup>、電子状態と静的及び動的構造を調べた。

図1は450°Cにおける種々のアルカリを含む液体 Te 混合系の電導度  $\sigma$  を組成に対して示している。 $\sigma$  の値はアルカリ添加濃度が増すに従い急速に減少し、半導体へと転移する。また、その組成

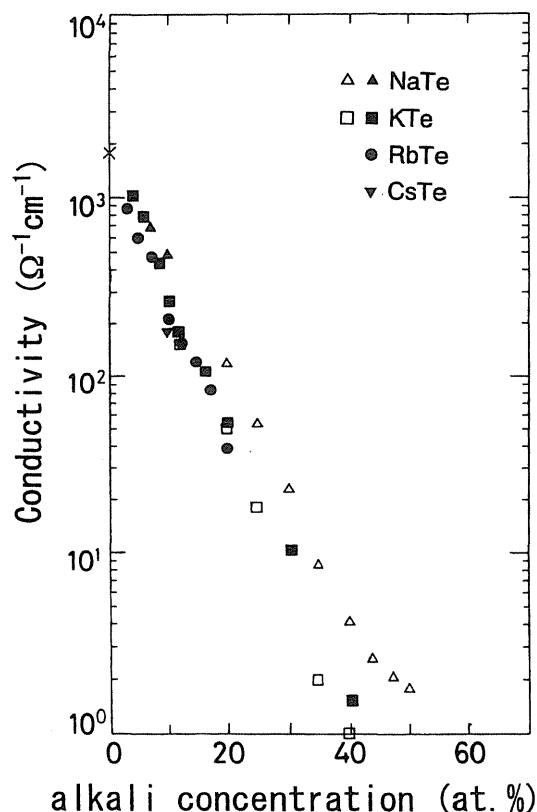


Figure 1. Electrical conductivity at 450°C as a function of alkali concentration for liquid Na-Te mixtures (▲), K-Te mixtures (■), Rb-Te mixtures (●) and Cs-Te mixtures (▼) together with liquid Na-Te<sup>3)</sup> (△) and K-Te<sup>4)</sup> (□) data by other authors.

依存性がアルカリの種類に依存しないという興味ある特徴を示す。

中性子回折によって求めた液体 Rb-Te の二体分布関数  $g(r)$  を図2に示す。液体 Te の  $g(r)$  の最近接配位殻は結晶 Te の共有結合長に近い約 2.8 Å に位置しており、第2ピークは 4.3 Å に見られる。最近接と第2近接の分離が明瞭でないのは、両者の間に隣接鎖間相関を含む分布が存在するため<sup>1)</sup>である。液体 Te に Rb を加えたとき、 $g(r)$  の第1ピークの位置は液体 Te とほとんど変化しないが、第2近接からの分離が明瞭になる。また、3.8 Å 付近に Rb-Te 間の相関を表す新たなピークが成長する。このことは Rb K 吸収端における EXAFS の解析結果とも良く一致している。

Te K 吸収端における EXAFS 測定より、Te-

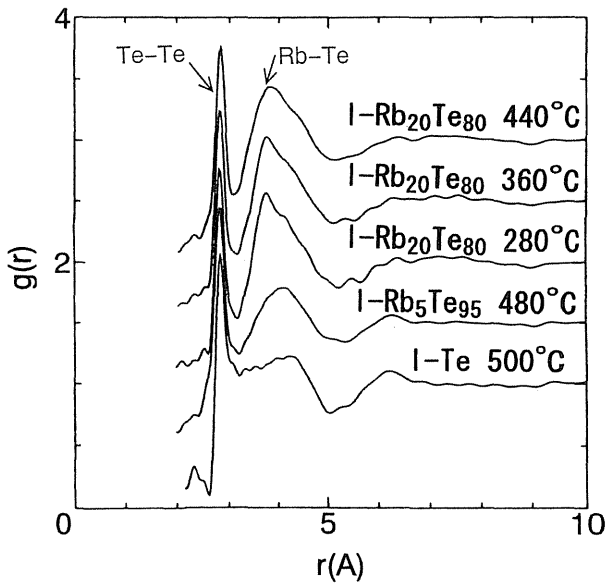


Figure 2. Pair distribution function  $g(r)$  for liquid Te at 500°C, liquid  $\text{Rb}_5\text{Te}_{95}$  at 480°C and liquid  $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$  at 440, 360 and 280°C. Each spectrum is shifted upward by 0.5.

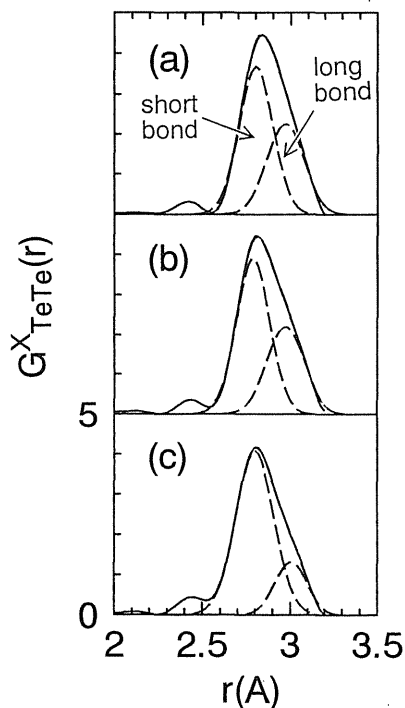


Figure 3. Te-Te partial radial distribution functions  $G^X_{\text{TeTe}}(r)$  deduced from EXAFS analysis for liquid K-Te mixtures. (a) liquid Te 410°C, (b) liquid  $\text{K}_{10}\text{Te}_{90}$  440°C, (c) liquid  $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$  440°C. The dotted curves show two Gaussian functions fitted to  $G^X_{\text{TeTe}}(r)$ .

Te 相関を表す部分動径分布関数  $G^X_{\text{TeTe}}(r)$  を導出した。図 3 は液体 K-Te 系の結果である。ピ

ークはどの組成でも  $r$  の大きい側に裾を引く非対称な形状をしている。2つのガウス関数でフィットした結果、K 添加にともない長いボンドの割合が減少することが分かった。このことは中性子非弾性散乱の測定結果より導出した振動状態密度にも反映されており、アルカリ添加により Te-Te ボンドの伸縮振動モードが高エネルギー側へシフトする。すなわち、Te の鎖構造はアルカリ添加に際しても保持されているが、金属-半導体転移に伴って Te 鎖中の長いボンドの数が減少するとともに、鎖内相互作用が強くなること、鎖間相関が液体 Te に比べて弱くなることが明らかになった。

以上の結果から、アルカリは完全にイオン化し Te 鎖に電子を供給するとともに、負の電荷をもつ鎖端の Te 原子数個に取り囲まれて弱く束縛されていると考えられる。このため、Te 鎖の隣接鎖間の荷電移動は減少し、アルカリの添加により液体 Te は金属から半導体へ転移する。

中性子準弾性散乱より求めた中間散乱関数  $F(Q, t)$  から、液体 Te には 1.2 psec 程度で緩和する密度揺らぎが観測された。液体  $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$  ではこの液体 Te と同程度の緩和時間をもつモードの他に、4.0 psec 程度のより長い緩和が見出された。速い緩和モードは長い Te-Te ボンドの切断・再結合に関係し、遅い緩和モードはアルカリイオンの拡散により引き起こされる Te 鎖端の再配置によると考えられる。

## 文献

- 1) T. Tsuzuki, A. Sano, Y. Kawakita, Y. Ohmasa, M. Yao, H. Endo, M. Inui and M. Misawa: J. Non-Cryst. Solids, **156-158**, 695 (1993).
- 2) Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn, **66**, 1339 (1997).
- 3) C. A. Kraus and S. W. Glaso: J. Chem. Phys., **33**, 984 (1929).
- 4) J. Fortner, M.-L. Saboungi and J. E. Enderby: Phil. Mag. Lett., **68**, 85 (1993).

(受付番号 97031)