

液体半導体の XAFS

乾 雅祝

九州大学 教養部

XAFS Studies of Liquid Semiconductors

Masanori INUI

College of General Education, Kyushu University

XAFS is a useful probe of studying the local structure of disordered systems. We have developed new sample cells and carried out XAFS measurements for liquid semiconductors such as chalcogens and chalcogenides, whose electronic properties often show metallic behaviour at high temperatures and high pressures. Our studies have found that XAFS gives useful information on the local structure around a central atom as long as the atoms are covalently bonded. In this article, the experimental technique of XAFS measurement at high temperature and pressure, and the results of liquid Se and Te are presented.

1. はじめに

XAFS分光法は、液体のような不規則な構造を有する系の短範囲秩序を把握するために非常に適した測定法であると言われてきた。それにも関わらず XAFS を高温の液体の構造解析に応用した報告は少なかった¹⁻¹⁰⁾。これは薄膜状の液体試料を高温で試料容器に安定に保つことが困難であったためと考えられる。液体半導体の構造解析に XAFS を応用した例としては、Crozier 達¹⁾の先駆的な実験を挙げることができる。彼らは、図 1 に

示すような試料容器を用いて、融点近傍の液体 As_2Se_3 の XAFS を測定した。この容器では薄膜状の液体試料が BN 製の板ではされまれている。試料が漏れるのを防ぐために雲母製のガスケットが用いられた。彼らは融点近傍の液体については良好な XAFS スペクトルを得ることに成功したが、 As_2Se_3 のような反応性と蒸気圧の高い液体試料を、より高温で試料容器に安定に保つという問題は残されたままであった。我々は次章で示すような多結晶サファイア製や熔融石英製の試料容器を

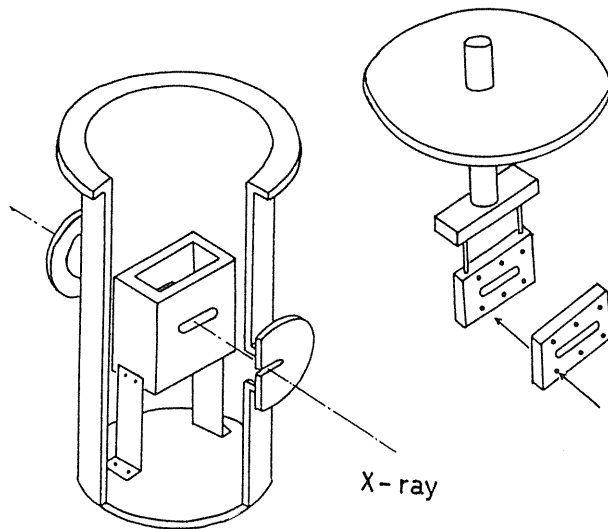


Fig.1 The high temperature sample cell and furnace used by Crozier et al¹⁾.

用い、高温・高圧下での液体半導体や高温気体中のカルコゲン分子などの良好な XAFS スペクトルを得ることに成功している⁵⁻⁹⁾。

しかしながら、原子配列の乱れや熱擾乱による乱れのため、液体試料の XAFS スペクトルは結晶試料と比べると大きく減衰するという問題は避けられない。特に、伝統的な回折実験に比べて XAFS 分光法からは低波数領域の相関関数が得られないため、乱れの大きい系や非調和項の寄与が大きい系に対しては、その分布関数を精度良く求めることが困難となる。この問題に対処するために、cumulant 展開を用いた解析法などが工夫されてきた^{10, 11)}。これに対して液体半導体を対象とした我々の測定結果は、共有結合で結ばれた隣接原子により光電子が後方散乱される時には、高温でも十分大きな XAFS 振動が観測されることを示している。

この報告では、まず我々の開発した試料容器と高温・高圧下での XAFS 測定法について述べる。次にその応用として XAFS 測定から明らかにされた液体カルコゲンの局所構造を解説する。結晶 Se 及び Te は 2 配位鎖状構造を有する共有結合性の半導体である。液体状態でも Se は 2 配位鎖状構造を

有し半導体的性質を示す。XAFS 測定により、Se が融解すると鎖内結合距離が短くなることが初めて明らかにされた^{5, 6)}。一方 Te は、液体状態では 3 配位構造を有し金属的性質を示す。金属-非金属転位の観点から、融点よりはるかに低い温度の過冷却液体状態にある Te がどのような構造と性質を示すのか興味ある問題である。より低温の過冷却液体状態を達成するため、NaCl 結晶マトリックス中に直径 200Å 程度の液滴状の Te を製作した。この系についての研究はまだ進行中であるが、Te 液滴の過冷却過程における局所構造の温度変化について現時点までに明らかにされた事柄を基に、高温の金属状態の構造について考察する^{12, 28)}。

2. 高温・高圧下における XAFS 実験

まず試料容器について述べる。図 2(a) は多結晶サファイア製の試料容器を示したものである。サファイアを用いることにより 1600°C までの高温の測定が可能である。容器は中央の液体試料薄膜をつくる試料スペース部と右端の試料溜りからなる。試料スペースは内径 4mm の片端封じのパイプ 2 本を内径 6mm のパイプの中で向い合わせにした隙間に構成される。試料厚さは、液体の数十 μm から気体の数 mm まで適当な厚さに調整する。透過 X 線強度を増すため X 線窓を兼ねるパイプの底は厚さ 250 μm まで研磨されている。試料溜りと試料スペースは内側と外側のパイプの間につけられた細い溝によってつながっている。ヒーターには Mo 線を使い、高温では白金-ロジウム熱電対を用いて試料部の温度を測定する。

試料容器は X 線窓を有する内熱型の真空容器や高圧容器の中にセットされる。容器内は高温状態が達成されるため、容器の外側には水冷が施されている。図 3 は、150 気圧までの圧力に耐える高圧容器である⁹⁾。X 線窓として Be 金属製の窓が用いられている。余分なガスの流入や対流を抑えるため、空隙部分には高純度アルミナ粉末を充填する。しかる後、この容器をビームラインの光軸上

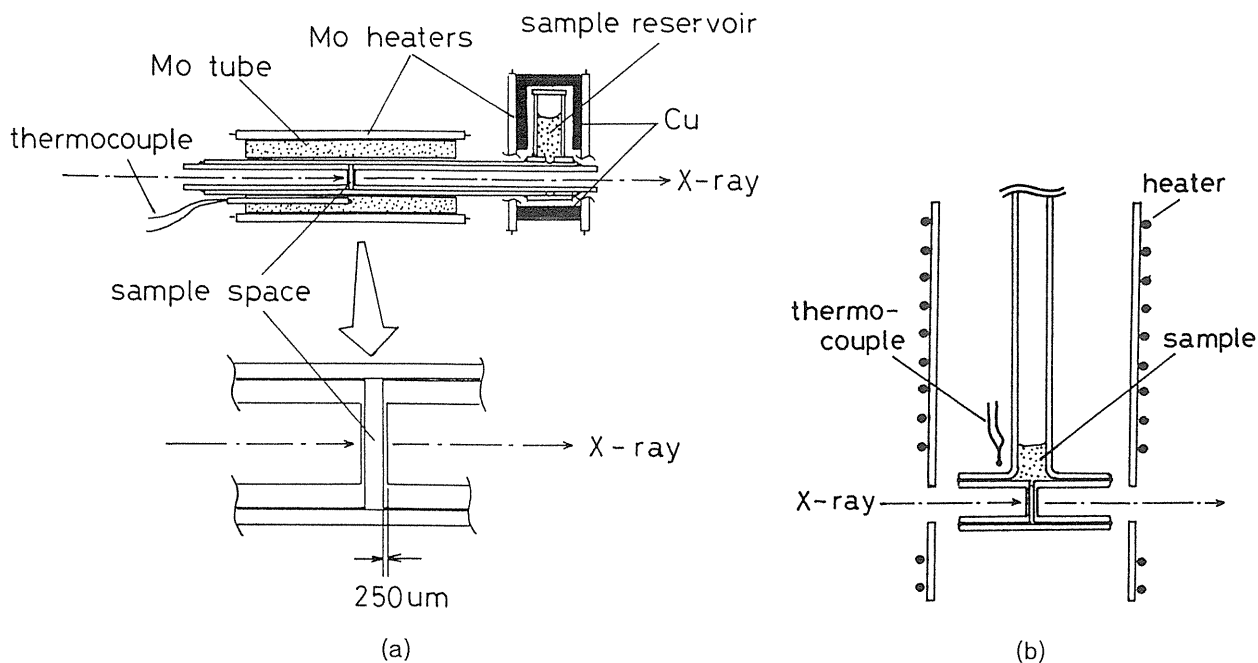


Fig.2 (a) The construction of polycrystalline sapphire cell and the enlargement showing the sample space.
(b) The construction of fused quartz cell and furnace.

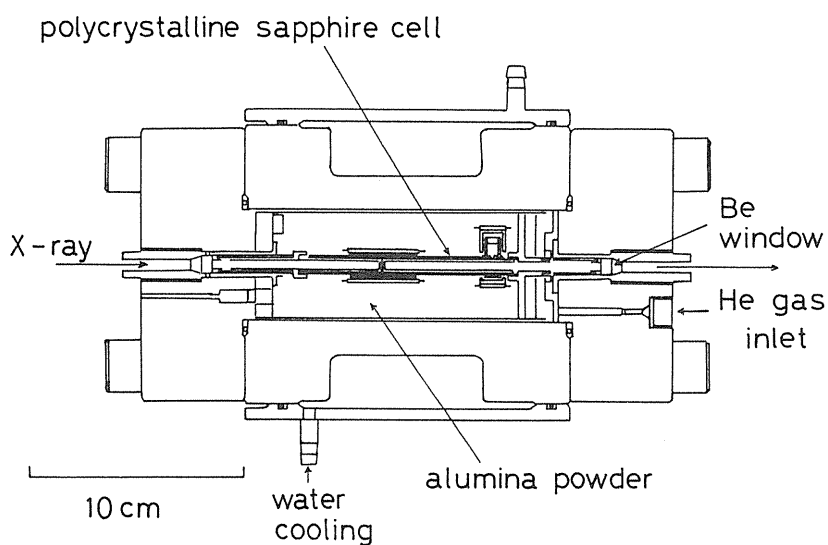


Fig.3 Side view of the internally heated high- pressure vessel.

に設置する。

熔融試料は次のような手順で試料溜から試料スペースへ導かれる。まず容器の真空排気を行ない、試料溜及び試料スペース部の空気を除去する。次に試料スペース部を試料の融点上約200℃の温度まで加熱する。次に試料溜の温度を融点上

約100℃に加熱する。試料が溶けたら圧媒体であるHeガスを導入することにより試料溜の熔融試料を溝を通して試料スペースに押し込む。

1000℃以下で1気圧の測定には図2(b)に示すような熔融石英製試料容器及びX線窓を有する電気炉を用いることができる。この場合は容器の上

端より真空排気及び希ガスの導入を行う。希ガスの導入は試料の気化、気泡の形成を抑え安定な液体試料薄膜をつくるため不可欠のようである。

3. 結果

3.1 Se, Teの構造と性質

後の議論のためにSe, Teについてこれまで知られていることを簡単にまとめておく。

Se, Teの結晶 trigonal相は図4に示すように共有結合で結ばれた2配位鎖状構造を有する。その共有結合距離, 鎖間距離, 結合角, 2面角(隣合う2つの結合の作る面間の角)の値を表1に示す。その最外殻の電子配置は $4s^2 4p^4$ (Se), $5s^2 5p^4$ (Te)である。s軌道にある電子はエネルギーが十分に低く共有結合に関与しない。p軌道の4つの電子の内2つは σ 結合軌道に入り共有結合を形成する。残り2つは非結合性の lone pair(LP)軌道に入る。このLP軌道が価電子帯の最上部を形成し、反結合

σ^* 軌道のつくる伝導帯との間にギャップを生じ、Se, Teの結晶は半導体となる。

このLP電子の存在がSe, Teの示す興味深い物性と大きく関わり合っている。まず鎖内で隣合うLP電子間の斥力を抑えるため、結合角, 2面角が 90° に近い値をとる鎖状構造が安定化される。またLP軌道は隣接する原子鎖の反結合 σ^* 軌道と向かい合っており、LP電子は σ^* 軌道へ励起され易く隣接鎖間には比較的強い相互作用が働く。加圧により鎖間距離を縮めるとき鎖間の荷電移動が大きくなり金属化が促進する。実際Se, Teは高圧下で金属に転移する(転移圧はそれぞれ約14万及び4万気圧)。高圧金属相の構造²⁹⁾は図5に示すようにジグザグ状の原子鎖が層状に積み重なった構造のように見える。常圧下の結晶におけるSeとTeの差は共有結合距離に対する鎖間距離の比に現われている。この比がSeは1.4に対しTeは1.2である。このことはp軌道の空間的広がり大きいTeはSeに比べ鎖間相互作用がより強まっていることを示唆している。

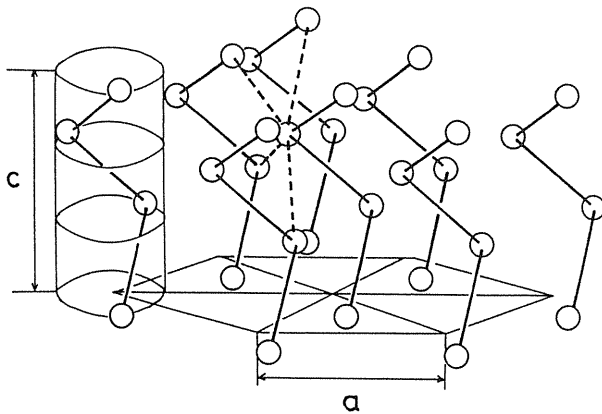


Fig.4 The structure of crystalline Se and Te in trigonal phase. Dotted lines denote the inter-chain distance.

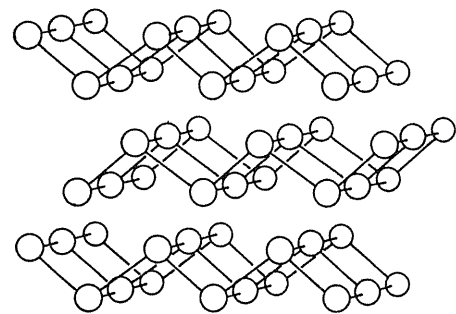


Fig.5 The structure of monoclinic Te in high pressure metallic phase²⁹⁾.

Table 1 The bond length r , the interchain distance R , the bond angle θ and the dihedral angle ϕ of crystalline Se and Te in trigonal form.

	r (Å)	R (Å)	θ (°)	ϕ (°)
Se	2.373	3.436	103	101
Te	2.835	3.495	103	101

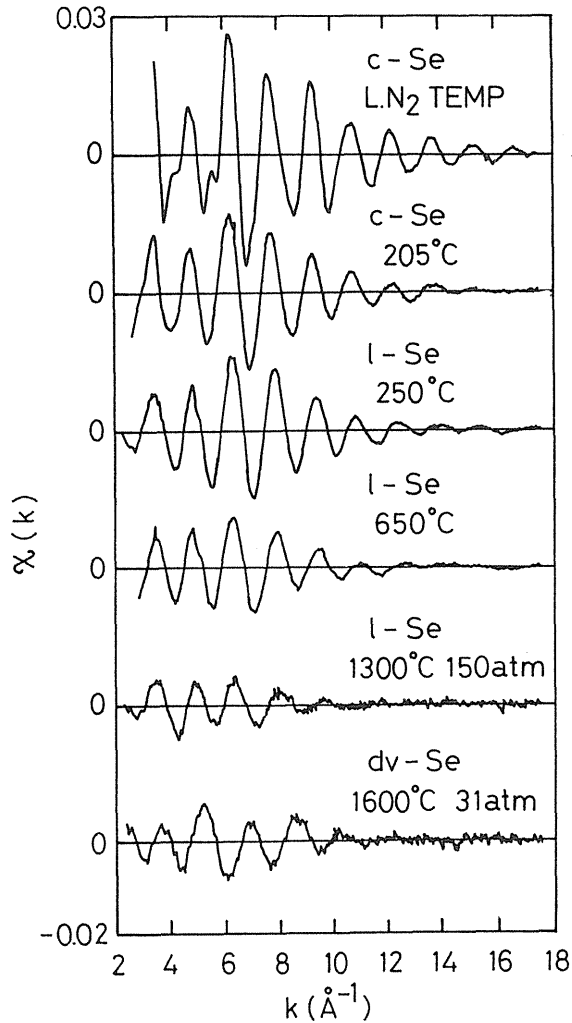


Fig.6 The XAFS oscillation $\chi(k)$ of crystalline(c-), liquid(l-) and dense vapor(dv-) Se.

ところが液体状態ではSeとTeで様相が一変する。回折実験により求められた液体Seの最近接配位数は2で、鎖状構造は熔融後も残存することが知られている。また液体Seは光学ギャップを有し半導体的性質を示す。一方液体Teは金属的性質を示す。回折実験により求められた最近接配位数は約3で、Seとは異なる構造をとると考えられている。しかし最近液体Teについても鎖状構造の存在を仮定する必要が唱えられ始めている²⁶⁾。特に過冷却液体状態に関する中性子回折実験の結果は、最近接配位数が漸近的に2に近づくことを示している²⁵⁾。

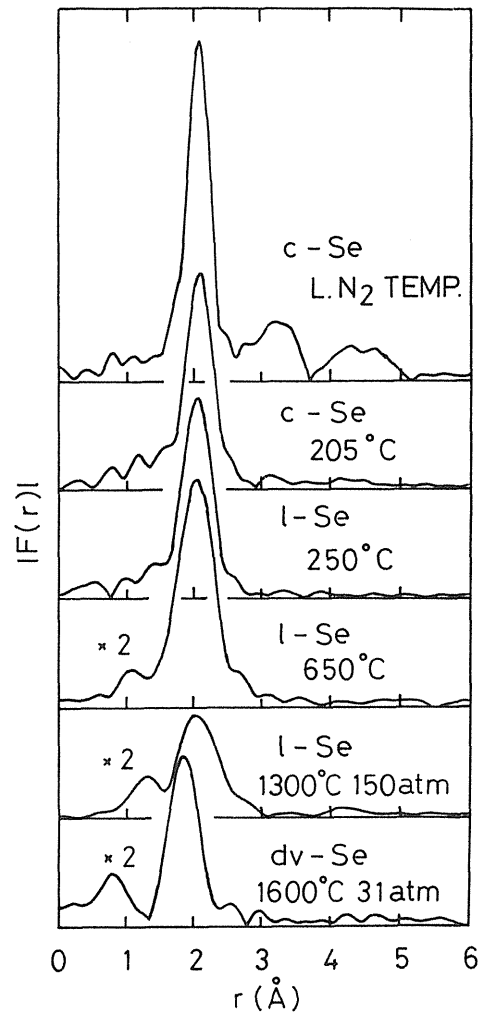


Fig.7 The magnitude of Fourier transform, $|F(r)|$, of k times $\chi(k)$ shown in Fig.6. The vertical scale is twice expanded above 650°C.

3.2 液体SeのXAFS

測定は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設BL10Bステーション¹³⁾の透過型XAFS分光系を用いて行なわれた。得られた吸収スペクトルからバックグラウンドや孤立原子による吸収を見積もって、規格化されたXAFS振動 $\chi(k)$ を導く¹⁴⁾。図6に結晶(c-)、液体(l-)及び圧縮気体(dv-)状態のSeのXAFS振動 $\chi(k)$ を示す。1300°C/150barの液体についても明瞭なXAFS振動が観測された。これらの $\chi(k)$ に k の重みを掛けてフーリエ変換して導いた $|F(r)|$ を図7に示す。最近接原子との相関を表す結晶セレンの第1ピークは鋭い。3.3Å近傍の第2ピークは鎖間距離及び鎖内第2近

接距離に対応する。温度が上昇すると第2ピークは小さくなるが第1ピークは残存する。融解後の $|F(r)|$ にも融解前の結晶と同程度に鋭い第1ピークが現れる。その位置は結晶に比べ距離の小さい側に移動する。しかし第2ピークは消失している。この結果は液体状態では結合距離や結合角の揺らぎが大きいことを示唆している。温度の上昇と共にピークの高さは低くなるがその位置はほとんど変化しない。31barの圧力下1600°Cの圧縮気体の $|F(r)|$ の第1ピークは距離の短い側に大きく移動する。これは気体分子の大部分が2原子分子であることを示唆している。

Seの第1ピークは他のピークと十分に分離しているため、 k 空間に逆フーリエ変換して導いたスペクトルを標準的なXAFSの理論式を用いて最小自乗フィットして、配位数 N_1 、結合距離 r_1 及び結合距離の平均自乗変位 σ_1 などの共有結合に関する構造パラメーターを決定できる。後方散乱振幅と

位相シフトにはMcKale達の数表¹⁵⁾を用い、 ΔE_0 もパラメーターとしてフィットした。後方散乱振幅の理論値に対する実験値の比 S は結晶を2配位として0.675の値を採用した。得られた N_1 、 r_1 、 σ_1 の値を ΔE_0 と共に表2に示す。

結晶及び液体Seの結合距離の温度変化を図8に示す。結晶Seの温度変化は永田らによるX線回折の結果¹⁶⁾とよく一致している。これまで報告されている液体Seの結合距離⁷⁻²¹⁾は実験方法が異なるため結晶の結合距離と直接比較することが難しかったが、融解前後でのXAFSの測定により液体Seの結合距離が結晶に比べ短いことが初めて明らかにされた。これは鎖間距離が伸び、鎖間相互作用が弱められると鎖内共有結合が強められることを示唆している。いくつかの液体金属で報告されている結果^{2, 10)}とは異なり、Seは融解してもXAFSの与える配位数は減少しない。従って観測された結合距離の収縮は非調和項の効果による見

Table 2 The bond length r_1 , the coordination number N_1 , and the root-mean-square displacement σ_1 of c-, 1- and dv-Se at various temperatures and pressures obtained from the curve fitting of Fourier filtered spectra.

sample	T	p (bar)	r_1 (Å)	N_1	σ_1 (Å)	ΔE_0 (eV)
c-Se	L. N ₂	1	2.380	2.000	0.0452	7.54
	25 °C	1	2.377	1.637	0.0556	7.12
	160 °C	1	2.370	20010	0.0674	6.82
	206 °C	1	2.368	2.074	0.0715	6.47
1-Se	250 °C	1	2.342	2.030	0.0732	7.50
	300 °C	1	2.338	2.009	0.0768	6.58
	400 °C	1	2.333	1.810	0.0792	5.96
	500 °C	1	2.332	1.834	0.0863	5.99
	600 °C	1	2.329	1.804	0.0909	5.97
	650 °C	1	2.326	1.601	0.0883	5.38
	700 °C	5	2.327	1.693	0.0935	4.84
	900 °C	20	2.322	1.395	0.0965	4.77
	1100 °C	73	2.311	1.302	0.1058	4.91
	1200 °C	102	2.303	0.968	0.0991	5.47
dv-Se	1300 °C	150	2.298	0.852	0.0998	5.74
	1600 °C	31	2.165	0.907	0.0858	7.04

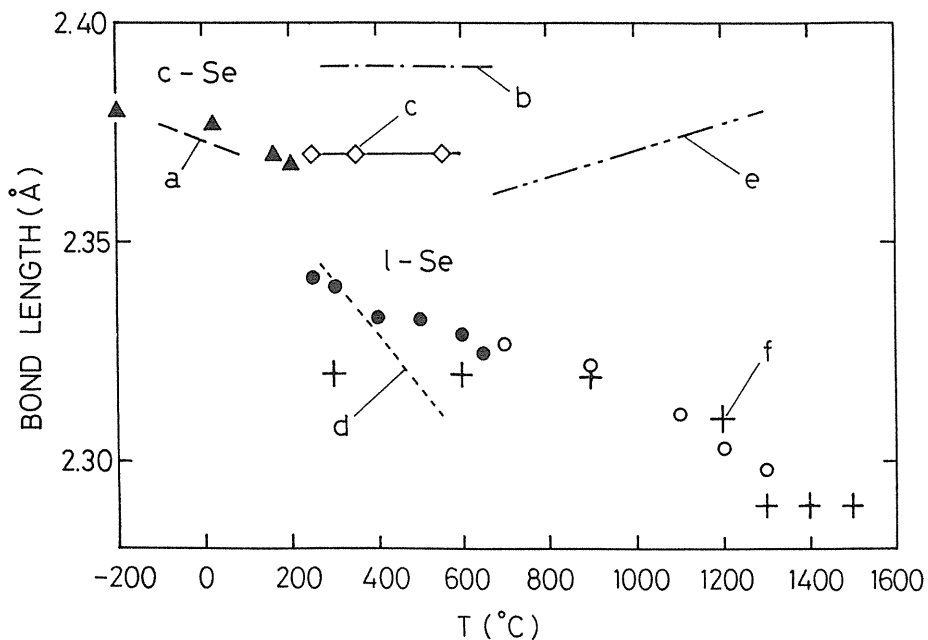


Fig.8 The temperature variation of the covalent bond length of Se obtained from the following methods.

XAFS: ▲-crystalline, ●-liquid (normal pressure), ○-liquid (high pressure)

X-ray diffraction: a-16), d-17), f-18)

Neutron diffraction: b-20), c-21), e-19)

せかけのものではないと考えている。cumulant展開を用いた解析を行なった結果も、液体Seでは通常の液体金属に比べ非調和項が約1桁程度小さいことを示している。

3.3 液体TeのXAFS

図9には結晶及び過冷却領域を含む液体Teの $\chi(k)$ を示す。結晶NaCl中のTe液滴については示差走査型熱分析により融点より約200°C低い250°Cにおいても過冷却液体状態にあることを確認している。結晶に比べ液体TeのXAFS振動は非常に減衰していることがわかる。図10は種々の温度におけるTeの $|F(r)|$ である。結晶Teの主ピークは鋭く、共有結合で結ばれた最近接原子との相関を表している。2.3Åに現れる小さなピークはTeなど重元素に特有に現れるもので、光電子が共鳴散乱を起こすことに起因する²²⁾。3.3Å付近の第2ピークは隣接鎖の4つの原子(図4参照)との相関を表している。ところが液体Teの $|F(r)|$ には主

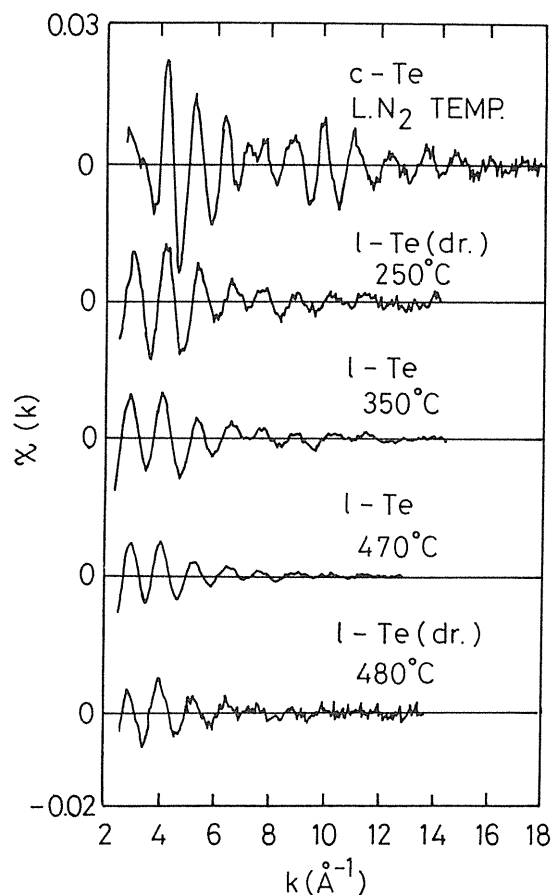


Fig.9 $\chi(k)$ of c- and l-Te. $\chi(k)$ at 250°C and 350°C is in the supercooled liquid state. "dr." denotes liquid Te droplet with 200Å in diameter in NaCl matrix.

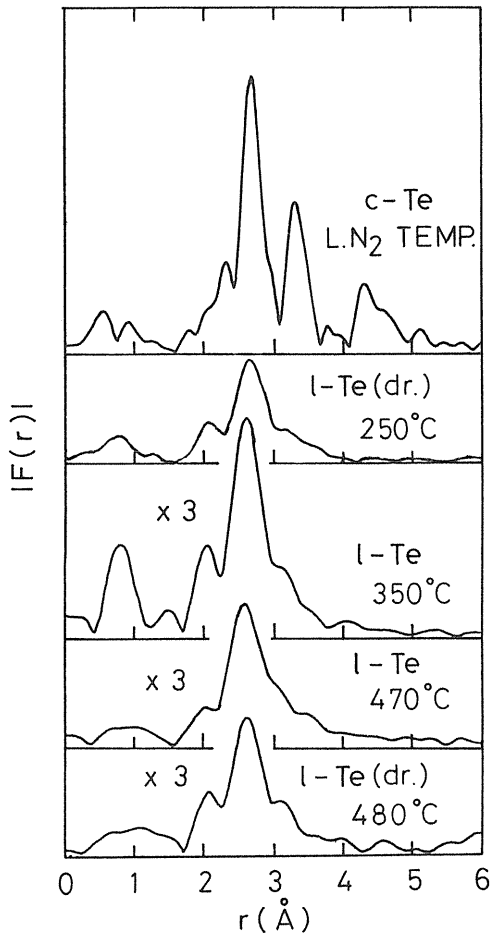


Fig.10 $|F(r)|$ of k times $\chi(k)$ shown in Fig.9. The vertical scale is three times expanded above 350 °C.

ピークしか現れない。その位置は結晶に比べ距離の短い方に移動しており、高さも半分以下である。結晶の $|F(r)|$ で第2ピークが現れているあたりまで主ピークの裾が延びており、液体の $|F(r)|$ には 3Å 附近には肩があるように見える。

フーリエ変換には後方散乱に伴う位相シフトの効果も繰り込まれているため、 $|F(r)|$ のピークの解釈には注意が必要である。我々は動径分布関数をより直接的に見るために Lee & Beni²³⁾ の提案に従って振幅と位相を補正したフーリエ変換を行った。

$$x(k) = \frac{B(k)}{k'} \int_0^\infty 4\pi n_0 r^2 g(r) \exp(-2r/\lambda)$$

$$\frac{\sin(2k'r + \phi(k'))}{r^2} dr \tag{1}$$

$$r^2 \text{Im}[F(r)]^{\text{exp.}} = r^2 \frac{4}{\pi} \int_{k_{\text{min}}}^{k_{\text{max}}} W(k) [k' \chi(k') / B(k')] \sin(2k'r + \phi(k')) dk \tag{2}$$

$$k' = \sqrt{k' - \Delta E_{0Te} / 3.81} \tag{3}$$

ここで $B_{Te}(k)$ および $\phi_{Te}(k)$ はそれぞれ Te の後方散乱振幅と位相シフト、 $W(k)$ は Hanning 窓関数、 $g(r)$ は 2 体分布関数、 n_0 は数密度である。 ΔE_{0Te} は結晶 Te の結合距離を与える 1eV に固定した。 $F(r)$ の虚部に r^2 を掛け動径分布関数 ($4\pi n_0 r^2 g(r)$) に対応するものを導いている。

得られた動径分布関数 $r^2 * \text{Im}[F(r)]$ を図 11 に示す。 XAFS で観測する相関関数の波数の最小値は 2.5Å^{-1} と比較的大きいので、 $r^2 * \text{Im}[F(r)]$ は通常の回折実験から得られる動径分布関数とかなり異なっている。それでも結晶 Te の $r^2 * \text{Im}[F(r)]$ には第 5 ピークまで明瞭に現れる。距離の大きい程ピークの高さが小さいのは光電子の非弾性損失によると考えられる。液体 Te の $r^2 * \text{Im}[F(r)]$ には $|F(r)|$ から予想されるように 2.8Å の第 1 ピークの右側 3Å 近傍に肩が現れる。これは融点近傍の液体では結合距離が 2.8Å と 3.0Å の 2 種類のものからなることを示唆している。注目すべき事にこの肩は 250 °C の過冷却液体ではほとんど消失しており、そのパターンは 2 配位鎖状構造を有する液体 Se のものに近い。即ち融点近傍の金属的な Te のとる構造と十分低温の過冷却液体状態における構造が異なっていることを示唆している。

より詳細な構造パラメーターを得るために次のようなカーブフィットを実空間において行った。光電子の平均自由行程 λ を k/η で近似し²⁴⁾、 η は結晶の第 1、第 2 ピークが正しい配位数となるように決定した。

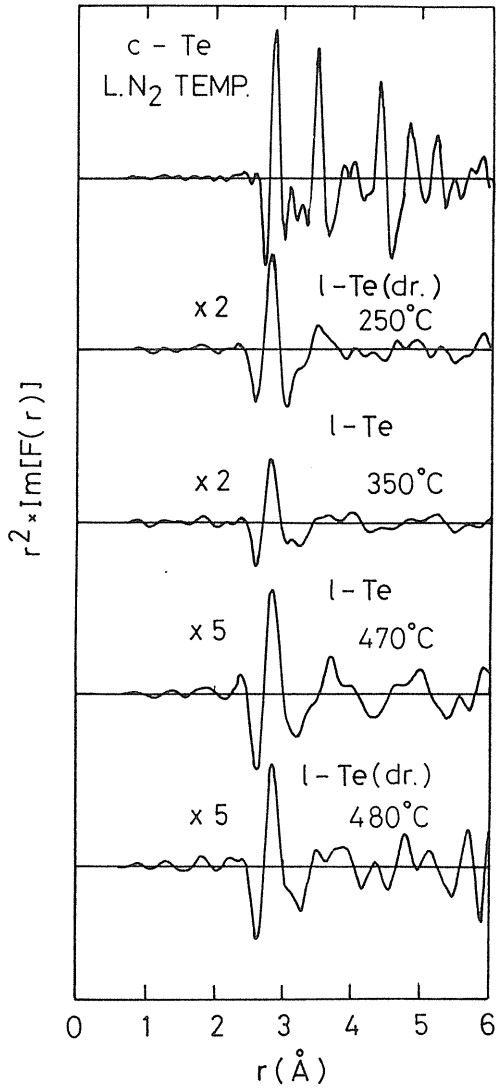


Fig.11 r^2 times the imaginary part of Fourier transform of k times $\chi(k)$ shown in Fig.9, correcting the amplitude and phase shift functions.

$$r^2 \text{Im}[F(r)]^{\text{model}} = r^2 \frac{4}{\pi} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k) [k\chi(k)/B(k)]^{\text{model}} \sin(2kr) dk \quad (4)$$

$$[k\chi(k)/B(k)]^{\text{model}} = \sum_i N_i \exp(-2\eta r_i/k) \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \frac{\sin(2kr_i)}{r_i^2} \quad (5)$$

図12は470°Cの液体Teについて fittingの様子を示したものである。図から分かるように1つのガウシアンピークを用いた式では3Å近傍の肩を再現する事ができず、肩を再現するためには2つのガ

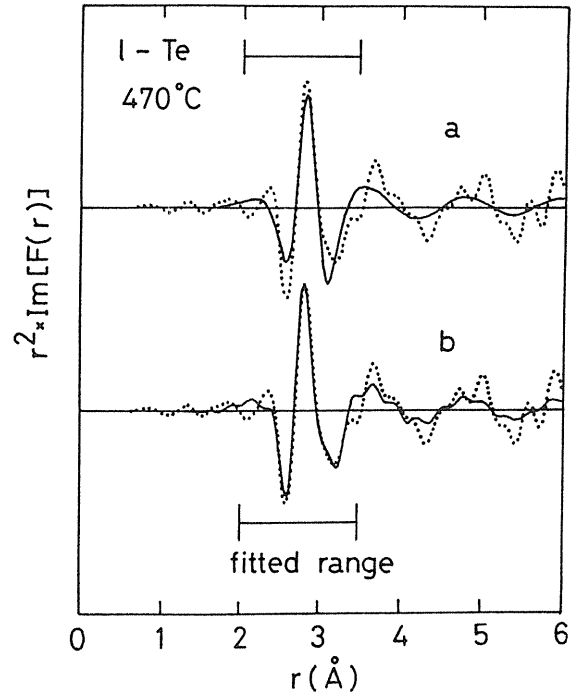


Fig.12 Comparison of the theoretical fit (solid curve) with the experimental $r^2 * \text{Im}[F(r)]$ (dotted curve).
a: one shell model b: two shell model

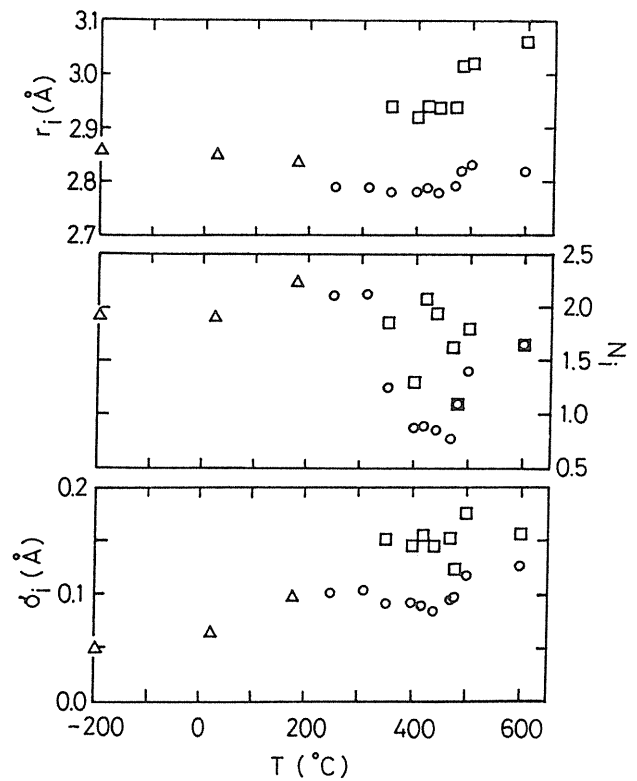


Fig.13 The temperature variation of the bond length (r_i), the coordination number (N_i) and the mean square displacement (σ_i) of c-Te (Δ) and the shorter (\circ) and longer (\square) bonds l-Te.

ウシアンピークを必要とする。カーブフィットにより得られた結晶及び液体テルルの r_i , N_i , σ_i の値を温度に対してプロットしたものを図13に示す。250°Cの過冷却Te液滴の第1ピークは1つのガウシアンで再現された。その配位数は2, 結合距離は2.79Åで結晶Teより短い。これは250°Cの過冷却液体がSeに類似な2配位鎖状構造をとることを示唆している。またXAFSの結果は温度が上昇すると3.0Åの長い結合が現われることも示している。2.8Åの短い結合は1配位, 長い結合は1~2配位にばらついている。我々はこれを温度の上昇に伴い鎖内結合の一部が弱められ結合距離が伸びることを観測したものと考えている。3-1節でも述べたように3配位の構造をとると言われていた液体Teに対して, 鎖状構造の存在を示唆する報告が相次いでいる。最近都築ら¹²⁾はKI結晶中のTe液滴の構造を中性子回折実験により調べた。得られた2体分布関数の第1ピークは280°Cでは第2ピークと良く分離しており, 液体Seのものと良く似ている。温度が上昇すると第1ピークの右側に肩が現われ, 第2ピークとの分離が徐々に悪くなっていく様子が観測された。これはXAFSから予想されるものと矛盾のない結果である。

XAFSと中性子回折の結果は, 液体Teも十分低温ではSe同様2配位鎖状構造を有するが, 温度が上昇して金属化が促進すると鎖構造が変形し結合距離の長い結合が現われることを示唆している。鎖構造の変形を考えると図5に示した高圧金属結晶相の構造は非常に参考になると思われる。高圧相の各層は3.1Å及び2.8Åの長短の結合が交互に並んだジグザグ鎖からなると見ることができ。このような構造の安定性に関する理論的考察については文献27)を参照されたい。我々は融点近傍の液体Teではこのような長短の結合からなるジグザグ鎖が安定化されていると考えている。ごく最近三沢³⁰⁾は中性子回折スペクトルを2原子分子モデルを用いて解析し, 融点近傍の液体Teが14個程度の原子からなる短い原子鎖により形成さ

れると報告している。原子鎖が短い場合, 鎖端の効果³¹⁾が鎖全体に作用してジグザグ構造が安定化されるということが我々の解釈である^{12, 28)}。今後, 第2, 第3近接の構造を明らかにして2面角及び鎖間の相関を求めると共に, 過冷却Te液滴の電子の性質を探ることが重要な課題となろう。

4. まとめ

高温の液体試料のXAFS測定のため我々が開発した多結晶サファイア製試料容器と液体カルコゲンを対象とした測定結果について簡単に解説した。共有結合性の液体に関しては高温に於いても十分議論に耐えるXAFS振動が観測された。Seに関しては液体の結合距離は結晶に比べて短いことがXAFS測定により初めて明らかにされた。Teに関しては, 融点近傍の液体Teの結合距離に長い短いが生じていることを初めて見いだした。

これまで述べてきたようにXAFS測定により初めて明らかにされた情報も多いけれど, 液体やアモルファスの不規則な構造を把握する上でXAFSが最適と言うわけではないことも明かである。特に低波数側の情報が打ち切られてしまうXAFSの弱点を補う意味で, 回折実験などと併用しながら構造解析を行うことが重要であろう。このように実際の適用には注意すべき点もあるけれども, 混合系の部分構造を導く数少ない測定手段の1つとしてXAFS分光法は, 同位体置換法を用いた中性子回折や異常散乱を利用したX線回折と並んで今後ますます応用されていくことが期待される。

謝辞

本研究は, 京都大学の遠藤裕久教授, 八尾誠講師, 片山芳則博士(現慶応大学), 丸山健二博士(現新潟大学), 都築拓也氏, 大政義典氏, 川北至信氏, 広島大学の田村剛三郎教授, 細川伸也助教授, 及び弘前大学の星野英興教授と共同で進められました。電総研の大柳宏之博士, 高エネルギー物理学研究所の野村昌治助教授及び小山篤氏には

XAFS に関して貴重な御教授や御援助をいただきました。また、京都大学の福留秀雄教授、井川淳志博士及び下位幸弘博士（現電総研）にはカルコゲンの構造と物性に関して理論的観点から貴重な御意見を頂きました。以上の方々に心から感謝致します。

文献

- 1) E. D. Crozier, F. W. Lytle, D. E. Sayers and A. Stern: *Can. J. Chem.* **55**, 1968 (1977).
- 2) E. D. Crozier and A. Seary: *Can. J. Phys.* **58**, 1388 (1980).
- 3) J. B. Boyce and J. C. Mikkelsen, Jr.: *Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter* eds. J. V. Acrivos et al. (D. Reidel Publ. 1984) p.273.
- 4) B. R. Orton, G. M. Malka and A. T. Steel: *J. Phys.* **F17**, 145 (1987).
- 5) M. Inui, K. Tamura, M. Yao, H. Endo, S. Hosokawa and H. Hoshino: *J. Non-Cryst. Solids* **117/118**, 112 (1990).
- 6) K. Tamura, M. Inui, M. Yao, H. Endo, S. Hosokawa, H. Hoshino, Y. Katayama and K. Maruyama: *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 7495 (1991).
- 7) K. Maruyama, Y. Kawakita, M. Yao, H. Endo and M. Misawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3032 (1991).
- 8) K. Tamura, S. Hosokawa, M. Inui, M. Yao, H. Endo and H. Hoshino: *Proceedings of the 5th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials in J Non-Cryst. Solids in press.*
- 9) S. Hosokawa, K. Tamura, M. Inui, M. Yao, H. Endo and H. Hoshino: *J. Chem. Phys.* **97**, 786 (1992).
- 10) E. A. Stern, Pēteris Līvinš and Zhe Zhang: *Phys. Rev.* **B43**, 8850 (1991).
- 11) E. A. Stern, Y. Ma and O. Hanske-Petitpierre: *Phys. Rev.* **B46**, 687 (1991).
- 12) T. Tsuzuki, A. Sano, Y. Kawakita, Y. Ohmasa, M. Yao, H. Endo, M. Inui and M. Misawa: submitted to *The Proceedings of the 8th International Conference on Liquid and Amorphous Metals in J. Non-Cryst. Solids.*
- 13) M. Nomura and A. Koyama: *KEK Report* **7**, 87 (1989).
- 14) M. Inui, M. Yao and H. Endo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 553 (1988).
- 15) A. G. Mckale, B. W. Veal, A. P. Paulikans, S-K. Chan and G. S. Knapp: *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3763 (1988).
- 16) K. Nagata: private communication.
- 17) Y. Waseda, M. Ohtani and K. Suzuki: *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 585 (1974).
- 18) K. Tamura: *J. Non-Cryst. Solids* **117/118**, 450 (1990).
- 19) M. Edeling and W. Freyland: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85**, 1049 (1981).
- 20) M. Misawa and K. Suzuki: *Trans. JIM* **18**, 427 (1977).
- 21) M. Inui, S. Takeda, K. Maruyama and S. Tamaki: private communication.
- 22) B-K. Teo and P. A. Lee: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2815 (1979).
- 23) P. A. Lee and G. Beni: *Phys. Rev.* **B15**, 2862 (1977).
- 24) B-K. Teo: *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis* (Springer-Verlag, New York, 1986).
- 25) A. Menelle, R. Bellissent and A. M. Flank: *Physica* **B156/157**, 174 (1989).
- 26) J. E. Enderby and A. C. Barnes: *Rep. Prog. Phys.* **53**, 85 (1990).
- 27) Y. Shimoi and H. Fukutome: *Prog. Theor. Phys.* **87**, 307 (1992).
- 28) H. Endo: submitted to *The Proceedings of the 8th International Conference on Liquid and Amorphous Metals in J. Non-Cryst. Solids.*
- 29) K. Aoki, O. Shimomura and S. Minomura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 551 (1980).
- 30) M. Misawa: *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 9491 (1992).
- 31) A. Ikawa and H. Fukutome: *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 1002 (1990).

キーワード

液体半導体

結晶を金属・半導体・絶縁体に分類するとき、室温における電気伝導率を1つの目安として、その値が $10^3 \sim 10^{10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度であるものを半導体とよぶ。半導体は温度 T が上昇すると $\exp(-E/k_B T)$ に比例して電気伝導率が大きくなることや大きな熱電能の値を持つ等の特徴的な性質がある。固体の分類にならって、熔融状態でその電気伝導率が概ね $500 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以下であるものを液体半導体と称している。面白いことに典型的な半導体結晶である Si や Ge は液体状態では $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上の電気伝導率を示し、むしろ液体金属に分類される。典型的な液体半導体としては、 As_2Se_3 などの共有結合性液体や、III族を母体とした化合物を形成する液体合金をあげることができる。液体半導体の電気伝導には、Tl-Se混合系のようにイオン伝導と電子伝導の両方が寄与する系も多く存在する。

金属-非金属転移

結晶固体中の電子状態を1体近似で記述するとき、

エネルギーに対して電子状態が連続的に存在する領域と存在することを禁じられる領域が現れる。(バンド構造)このようなバンドが部分的に満たされたものが金属で、無限小のエネルギーを得て励起した電子が伝導に寄与する。このバンド構造の変化が非金属化を引き起こす場合がある。重金属では最外殻の s , p 軌道が合わせて1つのバンドを形成することが多いが、体積を十分膨張させると s , p 軌道がそれぞれ別のバンドを形成するようになる。すると2価金属の場合には s バンドが完全に満たされ、 p バンドとの間にエネルギーギャップが生じ非金属となる。また別の非金属化の機構としてアンダーソン局在がある。結晶中では規則正しく並んだイオンのつくる周期的ポテンシャルの中を伝導電子は運動する。ところがポテンシャルの乱れが増していくと、空間的に広がった電子状態に局在化が起こり非金属に転移する。イオン配列の乱れと構造柔軟性が電子状態の変化と相互に関わり合う液体金属・半導体は、金属-非金属転移や高温・高圧下における金属化などの問題を提供する興味深い研究対象である。