

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	I-III-VI[2]族カルコパイライト型関連化合物の結晶学的研究
Title(English)	
著者(和文)	江場宏美
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3823号, 授与年月日:1998年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3823号, Conferred date:1998/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成9年度学位論文
I-III-VI₂族カルコパイライト型
関連化合物の結晶学的研究

Crystallographic Study of
Chalcopyrite-Type I-III-VI₂ and Related Compounds

東京工業大学
総合理工学研究科 材料科学専攻

江場 宏美 (北原 宏美)

第1章 序論

1.1	カルコパイライト型化合物	1
1.1.1	カルコパイライト型構造	
1.1.2	カルコパイライト型構造の関連構造	
1.1.3	光機能材料としてのカルコパイライト型化合物	
1.1.4	結晶作製法	
1.1.5	カルコゲナイド	
1.2	高圧力発生とX線回折実験	10
1.2.1	高圧発生技術と圧力測定技術	
1.2.2	SRを利用した高圧力下X線回折実験	
1.2.3	三宅, 藤井らのダイヤモンドアンビル高圧力発生装置	
1.3	本研究の目的	16
1.3.1	材料と結晶化学	
1.3.2	高圧力実験の重要性	
1.3.3	本研究の目的	
1.3.4	本論文の構成	
	参考文献	18

第2章 AgGaS₂の常圧相の構造とその圧力依存性

2.1	序論	21
2.1.1	はじめに	
2.1.2	既往の研究	
2.1.3	本研究の目的	
2.2	常圧下におけるX線回折実験	25
2.2.1	単結晶試料の作製	
2.2.2	単結晶X線回折実験	
2.3	高圧力下における格子定数の測定	27
2.3.1	ダイヤモンドアンビルセルの四軸型回折計への取りつけ	
2.3.2	回折条件を満たす四軸角の設定	
2.3.3	格子定数の決定	
2.4	AgGaS ₂ の構造の特徴	28
2.4.1	常圧下における構造パラメータの精密化	
2.4.2	常圧下の構造の概要	
2.5	格子定数の圧力依存性	32
2.6	相転移の駆動力の考察	33
2.6.1	軸率減少の効果	
2.6.2	S原子座標値uの圧力依存性	
2.6.3	相転移の駆動力	
2.6.4	他のカルコパイライト型化合物における相転移	
2.7	まとめ	42
	参考文献	43

第3章	AgGaS ₂ の圧力誘起構造相転移(I) –対称性の変化–	
3.1	はじめに	45
3.2	X線カメラによる高圧力下の回折パターンの観察	45
3.2.1	試料の加圧と高圧セルのプリセッションカメラへの取りつけ	
3.2.2	高圧力下X線プリセッション写真の撮影	
3.2.3	高圧相の回折パターン	
3.2.4	プリセッション写真の解釈	
3.2.5	高圧相の空間群の検討	
3.3	四軸型回折計によるプロファイルの観察	54
3.3.1	転移点前後での回折実験	
3.3.2	相転移に伴う回折プロファイルの変化	
3.4	高圧相の格子	57
3.4.1	転移双晶形成の回避	
3.4.2	高圧相の格子の決定	
3.4.3	格子定数圧力依存性	
3.5	消滅則の変化と高圧相の空間群	60
3.6	双晶の形態	61
3.7	既往の研究の解釈	62
3.8	まとめ	63
	参考文献	64
第4章	AgGaS ₂ の圧力誘起構造相転移(II) –SRを利用した高圧相の構造解析–	
4.1	はじめに	65
4.2	SRを利用したX線回折実験	65
4.2.1	Photon Factory BL14A 回折実験装置	
4.2.2	積分反射強度データの収集	
4.3	高圧相構造パラメータの決定	67
4.3.1	回折データ処理	
4.3.2	高圧相構造の決定	
4.4	相転移に伴う構造変化および高圧相構造の特徴	69
4.5	まとめ	79
	参考文献	79
第5章	AgGaS ₂ における変形双晶	
5.1	序論	80
5.1.1	はじめに	
5.1.2	既往の研究	
5.2	回折実験と結果	81
5.2.1	双晶成分間の方位の関係	
5.2.2	異常分散効果を用いた極性の決定	
5.3	双晶の形態の決定	85
5.3.1	カルコパイライト型構造における積層欠陥と双晶	
5.3.2	双晶の成因	

5.3.3	双晶の形態	
5.4	高圧相を経た試料中の変形双晶	91
5.5	まとめ	92
	参考文献	93
第6章 CuInSe ₂ およびCu ₂ In ₄ Se ₇ の構造		
6.1	序論	94
6.1.1	CuInSe ₂ 系薄膜太陽電池	
6.1.2	組成CuIn ₃ Se ₅ 層の結晶構造	
6.1.3	本研究の目的	
6.2	CuInSe ₂ のX線回折実験	99
6.2.1	結晶作製	
6.2.2	X線回折実験	
6.3	CuInSe ₂ の構造パラメータの精密化	100
6.4	構造の乱れの考慮	103
6.4.1	陽性原子反位相領域の考慮	
6.4.2	反位相領域が可干渉性である場合の回折強度	
6.4.3	干渉性の反位相領域の存在を仮定した構造解析	
6.4.4	極性の乱れの考慮	
6.4.5	結晶方位の異なる領域の考慮	
6.5	CuInSe ₂ の結晶構造	106
6.6	Cu ₂ In ₄ Se ₇ 結晶のX線回折実験	107
6.6.1	方位の異なる分域構造	
6.6.2	Cu ₂ In ₄ Se ₇ 結晶の回折強度測定	
6.7	Cu ₂ In ₄ Se ₇ の構造決定	114
6.7.1	構造パラメータの決定	
6.7.2	Cu ₂ In ₄ Se ₇ の結晶構造	
6.7.3	今後の構造解析方針	
	参考文献	120
第7章 結論		
7.1	本研究のまとめ	122
7.2	総括	124
付録A CCD二次元検出器を用いた単結晶回折データの評価		
A.1	序論	125
A.2	CCD回折計	125
A.3	実験	127
A.3.1	CCD回折計を用いたイリドの解析	
A.3.2	四軸型回折計を用いたイリドの解析	
A.3.3	CCD回折計を用いたCuInSe ₂ の解析	
A.3.4	四軸型回折計を用いたCuInSe ₂ の解析	

A.4 結果および考察	134
A.5 結論	135
参考文献	135
付録B 四軸型回折計上での試料のセンタリング法の提案	136
参考文献	139
付録C カルコパイライト型構造のパラメータ	
C.1 構造パラメータ表	140
C.2 四面体の形状と体積	143
付録D ダイヤモンドアンビルセルを用いて収集された強度データの吸収補正	144
謝辞	146
本論文に関連した発表論文一覧	147

第1章 序論

1.1 カルコパイライト型化合物

1.1.1 カルコパイライト型構造

物質界を構成しているのは100余種の原子である。原子は同種同士で、または、多くの場合異種同士で、化学結合を形成し物質をかたちづくる。物質は熱力学的条件に依存して、気体、液体、固体状態をとり、これらの集合状態間で状態変化、すなわち相転移を起こす。固体はまた、性質の異なったいくつかの相をとることがあり、その間で相転移を起こす。多くの場合明確に指定できる転移点を持ち、1次相転移、2次相転移に分類できる。

固体には構造論的には、原子または分子の配列が規則正しい周期をもつ結晶と規則性をもたない非晶質とがある。I-III-VI₂族あるいはII-IV-V₂族化合物は常温・常圧下でカルコパイライト型の結晶構造をとる。ここで、I族元素としてはCu, Ag, III族元素としてはAl, Ga, In, VI族元素としてはS, Se, Te, またII族元素としてはZn, Cd, IV族元素としてはSi, Ge, Sn, V族元素としてはP, As, Sbなどが構成元素である。

カルコパイライト-Chalcopyrite-とは、銅製錬の主要鉱物であり「Fool's Gold」との異名を持つ半導体鉱物、黄銅鉱CuFeS₂の英語名である。カルコパイライトの構造はダイヤモンド構造型の骨組みを持っており、ジンクブレンド型構造の超構造として表わされる(図1.1(b))。すなわち、ジンクブレンドにおけるZn原子位置を、CuとFeによって規則正しく置き換えることによって得られ、ジンクブレンド型構造の単位胞をc軸方向に二つ重ねた単位胞をもつ。ジンクブレンドはS原子が立方最密充填型の配列をし、S原子1つ当たり2つ存在する四面体型空洞をZn原子が1つおきに占めた構造である。カルコパイライト型構造では、四面体型空洞の全数の1/4ずつをCuとFeの陽性原子が規則的に占め、これらの四面体は頂点共有をしている。一方S原子は二つのCu原子と二つのFe原子に四面体的に結合している。

カルコパイライト型構造は正方晶系に属し、nonsymmorphicな空間群I $\bar{4}2d$ (No.122)の対称性をもつ。単位胞中のCuFeS₂単位の数Z=4である。図1.2は、International Tables for Crystallography [1]より転載したもので、空間群I $\bar{4}2d$ の単位胞の対称要素および等価位置を示している。カルコパイライト型構造中、原子は4a, 4b, 8dの特殊等価位置にある。

第1章 序論

晶系：正方晶系

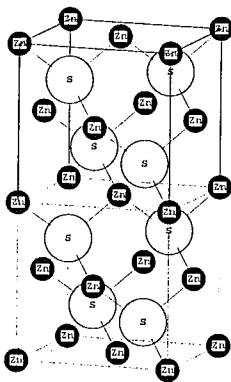
晶族： $\bar{4}2m$ (対称心なし)

空間群： $I\bar{4}2d$

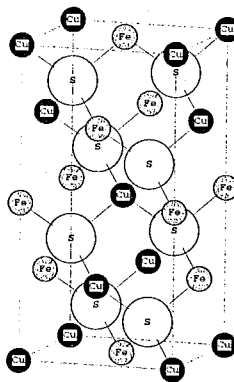
Cu原子： (4a) $0, 0, 0; 0, 1/2, 1/4$; B.C.

Fe原子： (4b) $0, 0, 1/2; 0, 1/2, 3/4$; B.C.

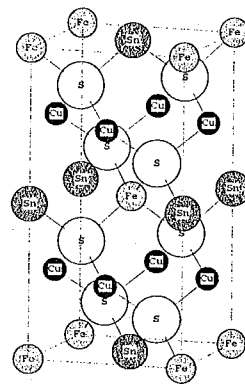
S原子： (8d) $u, 1/4, 1/8; u, 3/4, 1/8; 3/4, u, 7/8; 1/4, u, 7/8$; B.C.



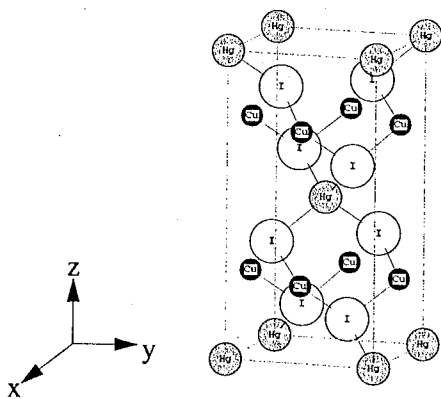
(a) せん亜鉛鉱 (zincblend)



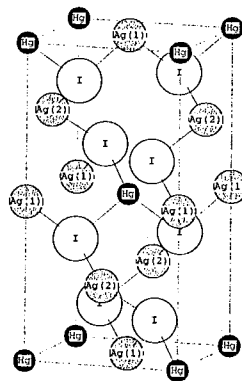
(b) 黄銅鉱 (chalcopyrite)



(c) 黄錫鉱 (stannite)



(d) β - Cu_2HgI_4



(e) β - Ag_2HgI_4

図 1.1 ジンクブレンドを c 軸方向に二つ重ねた超構造.

(a)ジンクブレンドの単位胞 2 つ分. (b) カルコパイライト CuFeS_2 . (c) スタンナイト $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. (d) β - Cu_2HgI_4 . (e) β - Ag_2HgI_4 .

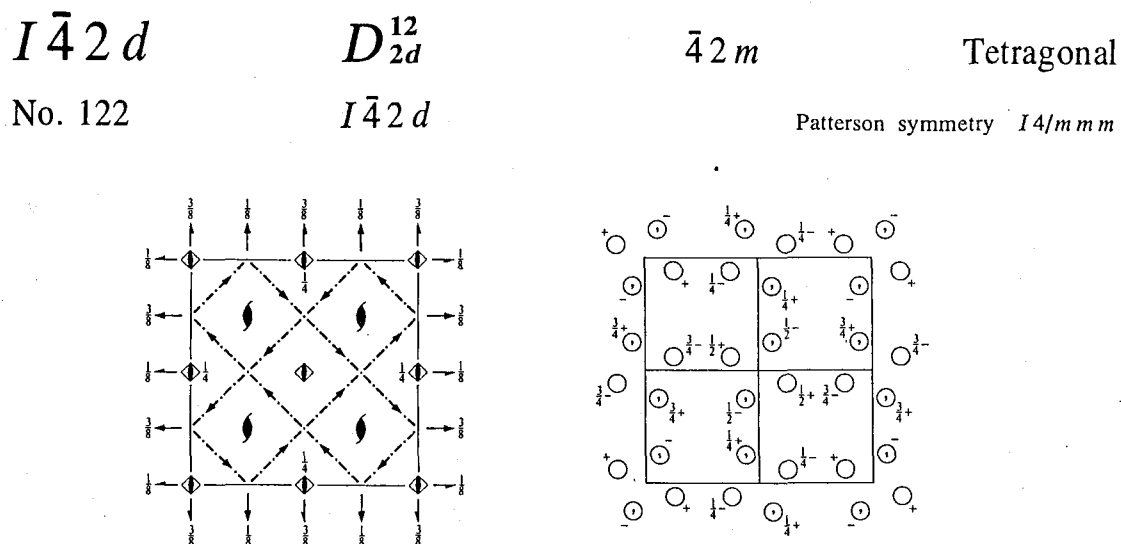


図 1.2 空間群 $I\bar{4}2d$

1.1.2 カルコパイライト型構造の関連構造

図1.1にはカルコパイライト型構造のほか、ジンクブレンドを c 軸方向に2つ重ねた超構造として表わされる、いくつかの代表的構造を描いた。黄錫鉱 (stannite, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) は、ジンクブレンドにおけるZn原子をCuとFe, Snによって置き換えたもので、(001)面に平行な $z=1/4, 3/4$ の陽性原子サイトがすべて等価であるという点で、カルコパイライトとは全く異なる構造である。 $I\bar{4}2d$ のダイヤモンド映進面の代わりに鏡面をもっており、空間群はsymmorphicな $I\bar{4}2m$ である。図1.1(d) $\beta\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$ および(e) $\beta\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$ は、空孔が秩序的に配列した欠陥超構造である。 $\beta\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$ はstanniteにおいてSn原子の占めるサイトが完全な構造空孔となっており、空間群はstanniteと同じ $I\bar{4}2m$ である。一方、 $\beta\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$ はカルコパイライトのCu原子の半数が規則的に抜けた構造として考えることができるが、このため対称性は $I\bar{4}2d$ の部分群 $I\bar{4}$ に低下している。

表1.1には上記のほか、ジンクブレンド型構造およびウルツ鉱型構造より導かれる構造をまとめて、それらの構造型をとるとして知られる物質を示した[2, 3]. 陽性原子の占有率が3/4である β -Cu₂HgI₄と β -Ag₂HgI₄は、陽性原子と空孔が秩序配列をしているが、いずれも陽性原子と空孔が無秩序配列した高温型 (α 相) が知られている. ウルツ鉱型構造の欠陥超構造はあまり知られていないようである. 構造がよりイオンのであることにその原因があるとも考えられている.

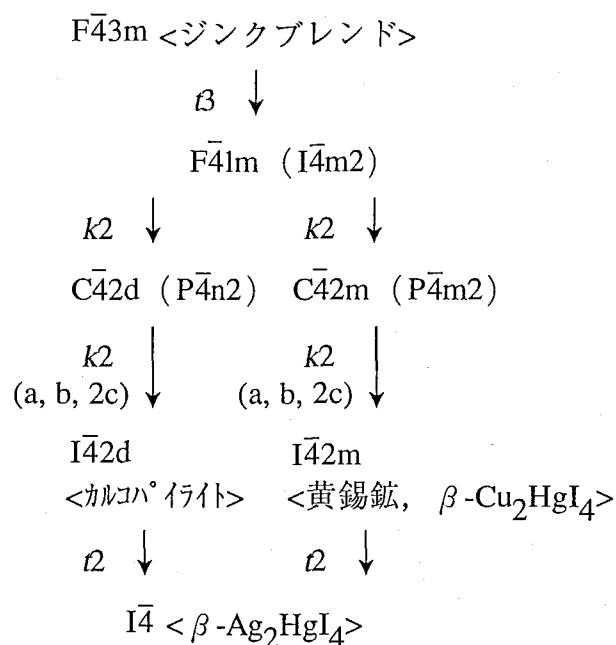


図 1.3 ジンクブレンド型構造の空間群 $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ から導かれるいくつかの部分群と構造型の関係. 格子の方位が一定となるように空間群を記述している. カッコ書きのついているものはカッコ内の空間群が標準的なそれであり, $1/2(a+b)$, $1/2(a-b)$, c の単位胞をもつ.

(e.g. β = translationengleiche subgroup of index 3, $\text{k}2$ = klassengleiche subgroup of index 2)

ジンクブレンド型構造の超構造では、等価な位置にあった原子の一部が他の種類の原子によって置換されることにより、ジンクブレンド型構造より対称性が低下している. これらの構造の対称の関係は、群-部分群の関係で表わすことができる (図 1.3). ジンクブレンド型は立方晶系の空間群 $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ の対称性をとっており、最高部分群の一つに $\text{I}\bar{4}\text{m}2$ がある. $\text{F}\bar{4}1\text{m}$ ($\text{I}\bar{4}\text{m}2$) は $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ の係数 3 の translationengleich 部分群に

第1章 序論

相当する. *translationengreich*とは「並進が同一」という意味のドイツ語であり, すなわち群-部分群間で並進のベクトルが一致している. 係数は群における対称要素の展開する一般等価位置の数と, 部分群におけるそれとの比に相当する. $F\bar{4}1m$ は $F\bar{4}3m$ の3回軸が欠けて等価位置の数が $1/3$ となっている. $C\bar{4}2d$ ($P\bar{4}n2$)と $C\bar{4}2m$ ($P\bar{4}m2$)は $F\bar{4}1m$ の係数2の*klassengleiche*部分群である. *klassengleiche*とは「晶族が同一」という意味で, $F\bar{4}1m$ と $C\bar{4}2d$, $C\bar{4}2m$ はいずれも $\bar{4}m2$ ($\bar{4}2m$)の晶族に属する. $C\bar{4}2d$ では $F\bar{4}1m$ の鏡面および, 2回軸と2回らせん軸の一部がなくなり, 4回回反軸の一部が2回軸になっている. $C\bar{4}2m$ では $F\bar{4}1m$ の n 映進面および, 2回軸と2回らせん軸の一部がなくなり, 4回回反軸の一部が2回軸になっている. いずれもC底心格子となり, 等価位置の数は $1/2$ となっている. $I\bar{4}2d$ は $C\bar{4}2d$ の k_2 部分群であり, C底心格子から体心格子となって c 軸に平行な2回軸が2回らせん軸になっている. 同様に $I\bar{4}2m$ は $C\bar{4}2m$ の k_2 部分群であり, c 軸に平行な2回軸が2回らせん軸に鏡面の一部が c 映進面になっている. $I\bar{4}$ は $I\bar{4}2d$, $I\bar{4}2m$ 両者の h_2 部分群に相当する. a , b 軸に平行な2回軸と2回らせん軸, それから映進面や鏡面が消え, c 軸に平行な4回回反軸, 2回らせん軸のみ残っている[1, 4].

1.1.3 光機能材料としてのカルコパイライト型化合物

IV族元素のSi, Geはダイヤモンド型構造を持つ半導体である. これをIII-V族やII-VI族の元素に置き換えたものがGaAs, GaPなどに代表される化合物半導体であって, ジンクブレンド型構造をとっている. さらにIII-V族化合物のIII族元素をII-IV族に, II-VI族化合物のII族元素をI-III族に置き換えれば, それぞれII-IV-V₂族, I-III-VI₂族の三元化合物となりこれらはカルコパイライト型構造をとる. すなわちカルコパイライト型化合物は, 半導体としてはSi, Ge, III-V族, II-VI族の延長上にあると言える. ジンクブレンド型構造の超構造をとることによって, 二元系半導体の単なる混晶としてではなく, これとは別の固有の性質をもった半導体となる. I-III-VI₂族カルコパイライト型化合物の価電子帯の頂上は, 遷移金属族であるI族原子の d 軌道と, VI族原子の p 軌道とから形成されている. この $p-d$ 混成によって価電子帯の頂上が押し上げられ, バンドギャップ E_g が対応するII-VI化合物と比較して小さくなっている[5]. また, II-VIからのVI原子の変位 ($u=0.25$ からのずれ) による d および p 軌道レベルの結晶場分裂による効果も, バンドギャップを小さくしているといわれている[6].

III-V族半導体がIV族半導体にはない優れた特性をもっているように, 二元化合物に次ぐ多元化への出発点としての三元カルコパイライト型化合物は, 二元化合物にはない物性を示し, 新しいデバイスとしての期待がかけられるようになってきた[7]. カルコパイライト型化合物のバンドギャップは $0.26\sim 3.5\text{eV}$ の広い範囲におよび, 格子定数(a)

も5.3~6.4Åという幅をもつのでII-VI族やIII-V族基板にエピタキシャル成長させるときの材料選択の自由度が非常に広い。また、多くのものがp, n両伝導型を示すということも大きな特徴である。

ナローギャップ材料のうちCuInSe₂ (CIS) は既存の半導体のうちで最も高い吸収係数を持ち、薄膜化に適しているので太陽電池の吸収材としてよく研究されている。CIS系薄膜太陽電池は変換効率が結晶系Si太陽電池と同等で、低コストの基板を用いることができること、またアモルファスSi太陽電池のような光劣化の問題が存在しないことなどの特徴をもっている。高い効率を実現している太陽電池ではサブストレイト型構造が採用されており、基板上に裏面電極層、その上にGaを固溶させたCu(In, Ga)Se₂ (CIGS) の光吸収層、バッファ層、透明電極、反射防止膜、取り出し電極という構成である[8]。最近では、17%を越える高い変換効率が達成されている[9]。

半導体としての用途とは別に、カルコパイライト型結晶の特徴である異方性を生かして光学素子を目指した研究も進められている[10]。カルコパイライト型化合物の結晶は、正方晶系の点群 $\bar{4}2m$ に属し、誘電率および屈折率は一軸異方性を示す。複屈折の大きさ（異常光線に対する屈折率 n_e と常光線に対する屈折率 n_o の差： $n_e - n_o$ ）は大きな波長依存性（波長分散）をもっており、短波長になり基礎吸収端に近づくほど複屈折が正の側に大きくなる。また、バンドギャップの大きい化合物においては長波長側において負の複屈折をもたらす。負の複屈折は、結晶が等価的に圧縮されていると見なせるためである。したがって、バンドギャップが大きく、かつ圧縮ひずみの大きい化合物、AgGaS₂ ($\lambda_0 = 497\text{nm}$) , CuAlSe₂ (536nm) , CuGaS₂ (642nm) , AgGaSe₂ (811nm)などは波長の増加に対して途中で複屈折の符号が変わるので、複屈折が0となる波長 λ_0 をもっている。なおこのような特性は、GaAsなどのジंकブレンド型半導体に大きな一軸性応力を加えた場合にも観測されている[11]。

複屈折の大きい数種類の化合物は位相整合条件を満たすために、赤外非線形光学材料として用いられ、第2高調波発生、光周波数混合などの実験が行なわれている。複屈折が正の結晶としてGdGeAs₂, ZnGeP₂, ZnSiAs₂が、負の結晶としてAgGaS₂, AgGaSe₂が位相整合条件を満たすことが明らかとなっている[12-15]。これらの材料の大きな特徴は、LiNbO₃などの酸化物強誘電体が使用できない5 μm より長波長においても透過を示し、CO₂レーザーなどにも使用できる点である。また非線形光学係数としてもこれらの強誘電体をしのぐ大きさをもっている。特に、AgGaS₂, AgGaSe₂がよく研究されており、AgGaS₂は可視域まで伸びている透過域をもつことが特徴であり、AgGaSe₂は、大きな非線形光学係数と、赤外域での広い透過域をもつことが特徴である。これらの化合物を用いてパラメトリック発振が実現されている。ただしAgGaS₂, AgGaSe₂などの結晶では、光学材料としての大きなサイズの良質な結晶を得るためには、

現時点でまだ課題が残っている。

なお、 CuAlS_2 、 CuAlSe_2 、 CuGaS_2 、 AgGaS_2 などはワイドギャップのp型が得られるため、少なくともInGaN系青色ダイオードと半導体レーザーが実現するまで、II-VI族とのヘテロ接合による青色発光素子の有力な候補の一つであった[16].

1.1.4 結晶作製法

カルコパイライト型化合物結晶の作製法としては下記の手段がとられている。

A. バルク単結晶成長法

大きくわけて融液からの成長、溶液からの成長、または気相からの成長による。図1.4に典型的な状態図の例として(a) AgGaS_2 [17]、(b) CuInSe_2 [18]の擬二元系状態図を示す。同じカルコパイライト型化合物でも若干の違いがあり、これによって成長法が異なる。一般に熱分解圧が大きいことや酸素との親和性のために、結晶成長は閉鎖系で行なわれることが多い。

1) ブリッジマン法 (ノーマルフリージング法)

AgGaS_2 、 AgGaSe_2 などは擬二元系状態図によれば、化学量論組成において調和融解(コングルエントメルト)するため、融液から直接単結晶を作製できる。 AgGaS_2 、 AgGaSe_2 では、冷却時にc軸が膨張することが知られており、このためアンプルが破壊される危険性が大きい。これを防ぐためにあらかじめアンプルの軸とc軸が平行となるよう配向させるなどの工夫がとられている[19]。大きな結晶が得られる。

2) THM法 (Travel Heater Method: ヒータ移動法)

CuInSe_2 は化学量論組成では調和融解せず、液相線が極大をとるのは In_2Se_3 側に偏った組成のところである。量論組成の融液を冷却するとジंकブレンド型構造の δ 相がまず析出し、そのまわりをCuリッチな相が取り囲む組成比の不均一な包晶相が現われ、さらに冷却すると γ 相-カルコパイライト型構造に転移する。溶液からの単結晶作製法として、In溶媒を用いたTHM法が行われる[20]。ほかに CuInS_2 、 CuGaS_2 、 CuGaSe_2 などでTHM法が用いられてる。

3) 気相化学輸送法

塩素や塩化物、ヨウ素、臭素を輸送媒体として気相成長させる[21]。結晶成長温度を十分に低くできるので品質のよい単結晶が得られるが、電子材料に供せられるような大きな単結晶の作製は困難である。 CuGaS_2 、 CuAlS_2 、 CuAlSe_2 、 CdSiP_2 、 CdSiAs_2 、 ZnSiP_2 などで行なわれている。

そのほか、チョコラルスキー法(引き上げ法)により CuInSe_2 が、LEC法(Liquid Encapsulated Czochralski法)で AgGaS_2 が試みられている。

B. 薄膜成長法

デバイス作製のための薄膜成長では、以下の方法が用いられている。

1) 気相エピタキシー (VPE) 法

CuGaS₂ : 塩化物 (CuCl, GaCl₃) と硫化水素を用いてGaAsあるいはZnS/GaAs基板の上にエピタキシャル成長させる。

2) 有機金属CVD (MOCVD) 法

CuAlS₂, CuAl_xGa_{1-x}S₂, CuGa(S_xSe_{1-x})₂ など : GaPおよびGaAs基板への成長

3) 分子線エピタキシー (MBE) 法

CuAlSe₂ など : GaAs基板への成長

C. CIS薄膜成長法

特にCIS薄膜の形成方法としては、Cu, In, Seを別々の蒸発源から同時に真空蒸着する多元蒸着法, Cu/InまたはCu/In/Se積層膜のセレン化法, スパッタ法などが試みられている。高効率太陽電池が得られているのは多元蒸着法と, Cu/In積層膜のセレン化法である。

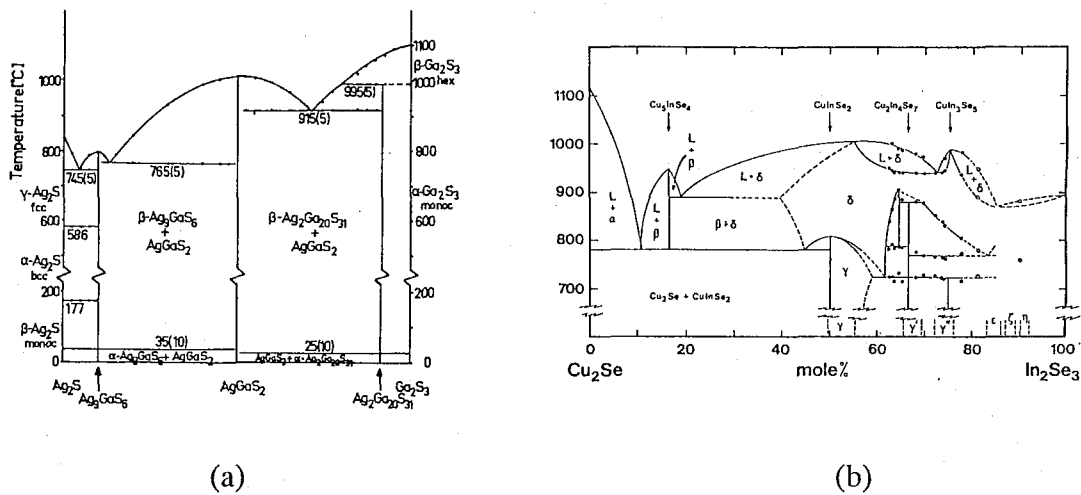


図1.4 (a)AgGaS₂, (b)CuInSe₂の擬二元系状態図 [16, 17]

1.1.5 カルコゲナイド[22]

硫黄, セレン, テルルの3元素は互いによく似た性質をもち, カルコゲンと呼ばれる。カルコゲンとは鉱物をつくる元素という意味であることからわかるように, 天然鉱物中には黄銅鉱, 黄鉄鉱, ジンクブレンドのような比較的なじみの深いカルコゲン鉱物が数多く存在する。カルコゲンがつくる化合物をカルコゲナイドと呼ぶ。

酸化物ではイオン結合が支配的であるのに対し, カルコゲナイドにおいてはイオン

性に加えて、共有性がかなりの割合で混在してくる。その傾向は硫化物、セレン化物、テルル化物の順に強くなる。共有結合性には方向性があるため、カルコゲナイドの結晶構造は単純な球充填モデルだけでは説明できない場合がしばしば生じ、カルコゲナイドの構造はイオン性の強い酸化物との類似性がほとんどなく、しかもより多様である。

共有性の強さ、電気陰性度の差の類似から酸化物はフッ化物と、カルコゲナイドは塩化物、臭化物、ヨウ化物と共通の構造をとる傾向がある。

1.2 高圧力発生とX線回折実験

1.2.1 高圧発生技術と圧力測定技術

○ 静的な高圧力発生装置

静的な高圧力発生装置は、下記の方式に分類される。

- 1) 対向アンビル方式
- 2) マルチアンビル方式
- 3) ピストンシリンダー方式
- 4) ベルト方式

このうち対向アンビル装置は最初Bridgmanにより開発されたが、DrickamerやPiermariniらによって改良を加えられ、金属ガasketを用いたダイヤモンドアンビル装置へと発展した。基本的な構造は実に単純である。二つの宝石用ダイヤモンドのブリリアンカットの底を平に削って、穴の空いた金属板を間にはさみ、穴の中に試料と圧力媒体を入れて圧縮することにより、静水圧を試料に加えることができる。ダイヤモンドアンビル装置は高圧下での物性測定に非常に向いており、ダイヤモンドが広い範囲の電磁波に対し透明であることを利用した応用がなされている。特にダイヤモンドのX線吸収能が小さいため、X線光学系に対する窓が大きくなり、X線回折実験は著しく容易になった。現在様々な型のダイヤモンドアンビル高圧装置が設計され、高圧力下の結晶構造の決定や相転移の研究に用いられている。

X線回折法は高圧研究の手段としてきわめて重要であり、広く用いられている。圧縮に伴う物性の変化を測定し、その結果を解析するにあたっては、原子配列の変化に関する情報をもたなければ信頼性の高い結論を得ることは難しい。単結晶X線回折実験用ダイヤモンドアンビルセルは、四軸自動回折計用にデザインされたメリルーバセットセル型のものが主流となっている。

○ 高圧力測定技術

高圧X線回折実験において、試料部に発生する圧力を測定する方法は二つある。一つはNaClなどの標準物質を試料部に置き、その格子定数の変化を調べる方法で、もう一つはルビーなどの結晶を入れておき、その蛍光線の波長変化を調べる方法である。

NaClなどのアルカリハライドは結晶の結合機構が正確に知られており、信頼できる状態方程式が提案されている。ただし、圧力決定のために長時間のX線の露出が必要で、また試料空間が標準物質で占められてしまうなど、NaCl法はあまり便利な方法とはいえなかった。

ルビーの R_1 蛍光線は、圧力増加により長波長側へシフトする。Piermariniらは、ダイヤモンドアンビル装置を用いて、195kbarまでの圧力依存性を精密に測定し、シフト $\Delta\lambda$ (Å)がNaCl基準により測定した圧力 p_{NaCl} [kbar]に比例することを示した[23, 24]。傾き $dp/d\lambda$ は、

$$dp/d\lambda = 2.740 \pm 0.016$$

である。

Mao, Bellらは、レバー方式の加重によるダイヤモンドアンビル装置を改良し、衝撃波実験によるCu, Mo, Pd, Agの p - V 状態方程式を基準として、ルビーの R_1 蛍光線の圧力シフトを ~ 1 Mbarまで測定し、次式を導いた[25]。

$$p = 3.808 [(\Delta\lambda / 694.2 + 1)^5 - 1]$$

本実験の圧力範囲 (< 10 GPa) では、ルビー蛍光線のシフト量は圧力に比例するとみなされ、

$$p(\text{GPa}) = 0.2740 \times \Delta\lambda (\text{Å}) \quad (1.1)$$

を用いた。

1.2.2 SRを利用した高圧力下X線回折実験

○ 粉末結晶を用いる高圧実験[26]

粉末結晶を用いる高圧実験のための装置としては大きく分けて、比較的加圧容量の大きなマルチアンビル型と、加圧容量は小さいが発生圧力が極めて高いダイヤモンドアンビル型の二つに分けられる。

放射光実験用のマルチアンビル型装置の代表は立方体の圧力媒体を6個のアンビルで加圧するキュービック型である。その最初のものは高エネルギー物理学研究所、放射光実験施設 (PF) に設置されたMAX80と名付けられたものである。MAX80型装置では幾何学的には0次元の検出器が用いられ、エネルギー分解能のあるSSDが都合がよい。特に、150keVにおよぶ放射光の幅広いエネルギー範囲の利用とうまくマッチしている。利用できるエネルギー範囲が広いこと、また高分解能のパターンが得られるために、

得られる回折線の本数が多くなり、低対称性の構造、中間状態（中間相）の構造などを解けるようになってきている。より精密な議論を行なう場合、あるいは構造が複雑な場合には、角度分散法が必要となってくる。検出器として、IPを用いることにより、比較的短時間で良質のデータが得られるようになった。

ダイヤモンドアンビル型装置による実験では、検出器としてIPが実用化されて以来、角度分散法が主流となっている。IPを使うことにより二次元的にデータを集めることができ、デバイリングの全周を記録することも可能となって、統計精度がよくなっている。積分反射強度の信頼性が高くなったことで、リートベルト法を用いて原子位置の圧力依存性を求めることがルーチン化しつつある。最近粉末法でも電子密度分布が得られるMEM（Maximun Entropy Method）が開発された。単結晶の実験が必ずしも行ないやしくない高圧実験に適用でき、結合様式が未知の構造について重要な情報が得られる。

○ 単結晶を用いる高圧実験[27]

放射光と四軸型回折計を用いて行なわれる測定では、X線強度が十分強いので、高圧力下でも格子定数に関して、常圧とほぼ同じ精度で測定できる。通常の封入管や回転対陰極によるX線発生装置を用いた測定の場合には、ダイヤモンドやベリリウムの吸収によるX線強度の減少が測定誤差に寄与する割合が大きいが、放射光を用いた測定ではX線強度が十分に強いので、測定誤差に対する寄与の割合は、アンビルセルに封入されている試料のセンタリングの誤差等の方が大きくなりがちである。積分強度の測定精度に関しても、センタリングの精度との関連が認められる。

単結晶を用いる高圧X線実験において、放射光の利用によってもたらされた最大の進歩は、測定可能な試料サイズの下限の拡大である。試料サイズの微小化の問題は、超高圧用圧媒体の使用や、到達圧力限界の拡大のための超高圧用テーパ角付きダイヤモンドアンビルの使用に付随して必然的に生じる。試料サイズの微小化によりX線回折データの測定はますます困難になるが、放射光の利用はこの問題を解決した。

1.2.3 三宅、藤井らのダイヤモンドアンビル高圧力発生装置

本実験において用いられたダイヤモンドアンビル装置は、研究室の三宅、藤井らによって作製されたもので、対向ダイヤモンドアンビルによる高圧セル、ピストンシリンダー、加圧ネジによる加圧機構より構成されている。高圧セルは"メリルーバセットセル"（図1.5）の部類に属するものである（図1.6(a), (b)）[28, 29]。"メリルーバセットセル"はMerrill & Bassett によって四軸型回折計用にデザインされた単結晶X線回折実験用ダイヤモンドアンビルセルであり[30]、山岡らはこのセルの上下アンビルの平行性を

維持しにくいという欠点を改良し、ピストンシリンダー機構を持つ加圧治具を使用する高圧力発生装置を開発した[31]. 三宅, 藤井の装置は, 山岡らの装置の操作性を良くしたものである. また高圧セルのベリリウム製受台の形状を工夫している. すなわち, 支持機構との接触部分は接触性を良くするために, 傾角 45° のテーパとしており, ベリリウムの加工が楽になったばかりでなく, 受台にかかるせん断応力を小さくし, 耐久性を高める効果をあげている.

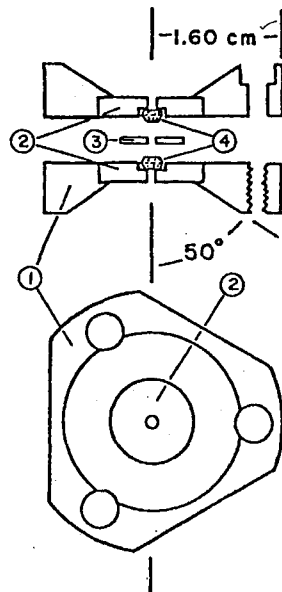


図 1.5 Merrill and Bassett による単結晶X線四軸自動回折計用ダイヤモンドアンビルセル[30]. (1) ステンレススチールプレート. (2)ベリリウムディスク. (3)ガスケット. (4)ダイヤモンドアンビル.

○ 高圧セル

アンビル(K)はブリリアンカットを施された最大径(ガードル径) $3.5\text{mm}\phi$, テーブル径 $3.3\text{mm}\phi$, 高さ 1.4mm の, 1/6カラットクラス単結晶ダイヤモンドである. 対向するキュレット面(ブリリアンカットのテーブル面の反対側)は, テーブル面に平行に 0.6mm の口径となるよう研磨されている. ダイヤモンドアンビルは, X線の透過可能なベリリウム製の受け台(G)にテーブル面側を固定されており, 受け台はX線透過距離が等しくなるよう, 半球型に加工されている. 上部スチール支持リング(L)とベリリウム受け台(G)の間には球座(F)があって, 平行度調節ネジ(C)によって対向するダイヤモンドアンビルの傾きを調節することができる. また, 同様に下部支持リングとベリリウム受け台との間には台座(M)があって, この台座は3本のネジ(I)で平行移動させること

ができ、上部ダイヤモンドに対する位置を調節することができる。上部支持リングと下部支持リングは、クランプネジ(A)によって向かい合わされ、その締め付けによって高圧力が維持される。ストッパーネジ(D)は下部支持リングに対し押し付けられ、クランプネジによる圧力クランプの際に、締め過ぎを防ぎ、また上下支持リングの間隔を一定に保つようにする働きを持つ。クランプネジはこのストッパーネジに対し、中心よりに配置されている。これはストッパーネジにかかる力の不均衡をできるだけ少なくし、精密な圧力クランプを容易にする工夫である。X線窓の開口立体角には構造上限界があり、球座および台座によって決まる開き角はおよそ 90° となっている。

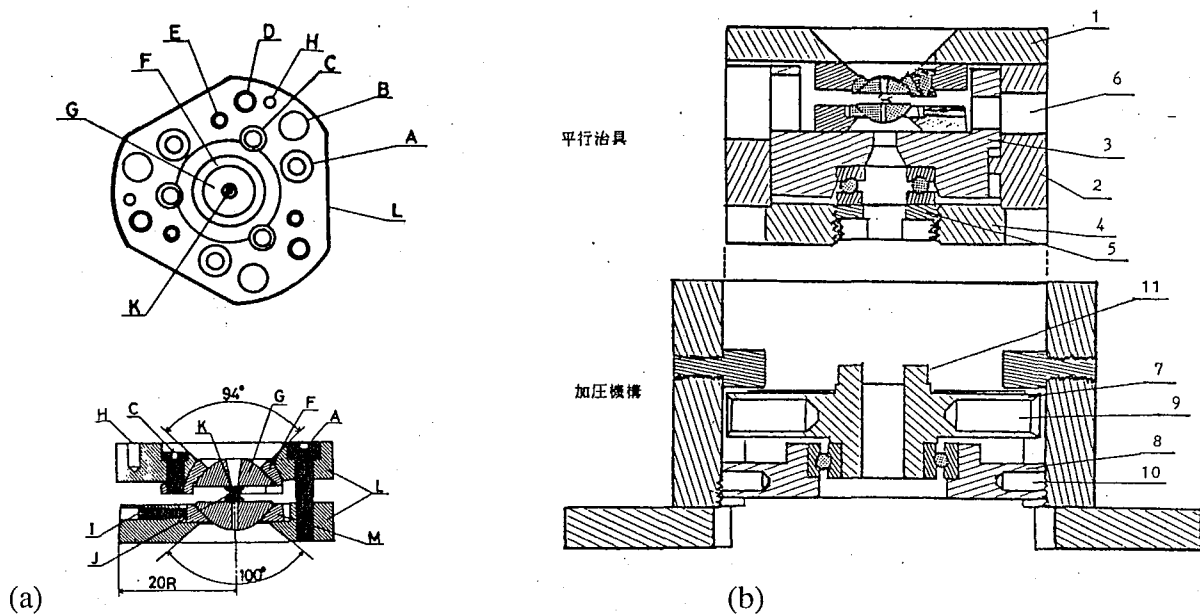


図 1.6 三宅らのダイヤモンドアンビル装置[27, 28].

(a) 高圧セル. (A):clamping screw, (B):guide-pinhole, (C):tilting screw, (D):stopping screw, (E):fixing screw pinhole to external loading system, (F):hemispherical washer, (G):beryllium mount, (H):guide-pinhole to external loading system, (I):translating screw, (J):SUS631 steel gasket, (K):diamond-anvil, (L):SK4 steel pedestal, (M):washer.

(b) アンビル装置全体図. 1:上蓋, 2:シリンダー, 3:ピストン, 4:底蓋, 5:加圧ネジ, 6:レンチ穴, 7:回転板, 8:回転板上下機構, 9:加圧レバー穴, 10:回転板上下機構レバー穴, 11:爪

○ 平行度補償および加圧機構

加圧方式はネジ方式, レバー方式, ベローズ方式に分類されるが, 三宅, 藤井の加圧装置はネジ方式を採用している (図1.6(b)). 高圧セルの上部支持リングはネジ穴(E)

によって上蓋(1)に固定され、また下部の支持リングは側面をネジで押さえることによりピストン部(3)内に固定され、ピストンシリンダー容器内で互いに平行になるよう保つことができる。圧力はピストンを加圧ネジ(グランドナット)(5)で押し進めて発生させられる。ネジ方式ではネジ回転方向に力が加わるため、この装置ではピストンが回転してしまわないよう、シリンダーに突起を設けガイドしている。さらに加圧ネジとピストンの間にボールベアリングを入れ、加圧ネジの回転がピストンに伝わるのを最小限に抑えている。回転盤(7)は回転盤上下機構(8)の上に載っており、その高さを加圧ネジの高さに合わせて調節することができる。回転盤は加圧レバーを挿入して、水平面内を一定の軸のまわりで回転させることができる。回転は加圧ネジに伝わり、輪軸の原理によって増幅された力がピストンに加えられる。対向する上下のダイヤモンドアンビルの相対的位置、平行度の調節は、上蓋およびピストン、シリンダーに空けられた穴から行なうことができる。このとき、ベリリウム製受け台に空けられた穴を通して、ダイヤモンドを直接顕微鏡で観察することができる。ピストンによって高圧力を発生させたのち、クランプねじによって上部支持リングと下部支持リングの位置関係を固定し、ピストンシリンダー容器内からセルを取り出す。

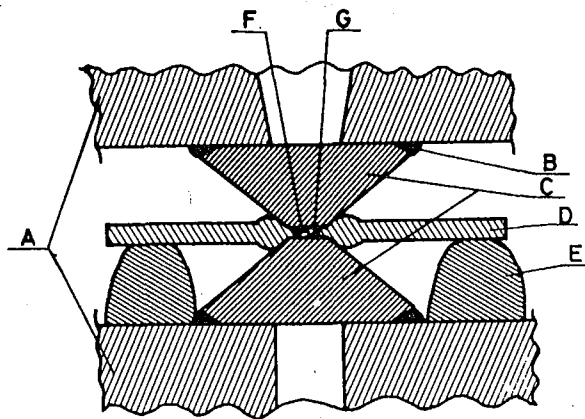


図 1.7 試料室内付近を表わす模式図

(A):beryllium mount, (B):epoxy resin, (C):diamond-anvil, (D):SUS631 steel gasket, (E):paste, (F):sample, (G):ruby fragment.

○ 試料の加圧と圧力測定

単結晶試料は $150 \times 100 \times 50 \mu\text{m}^3$ 程度の直方体状に整形し、数~十数 μm^3 程度の大きさのルビー結晶とともに封入し加圧を行なう。この様子を図1.7に示す。ガスケットは

厚さ $300\ \mu\text{m}$ 、一辺 8mm 程度の大きさの板状のステンレス鋼(SUS631)の中央部分に対しキュレット径の大きなダイヤモンドアンビル(直径 0.9mm)によってあらかじめ予備圧縮を行ない、YAGレーザーによって直径 $250\ \mu\text{m}$ の穴をあけたものである。圧力媒体としてはおよそ 10GPa までの圧力下において純静水圧性の保たれる、体積比4:1のメタノール-エタノール混合液を用いる。片方のアンビルのキュレット面の中心にシリコンダリスを少量付け、ここに試料をのせ2つのアンビルを合わせ、顕微鏡による観察下で段階的加圧を行なう。圧力は、ルビーの R_1 蛍光線の圧力による波長シフトから、(1.1)式(1.2.1節)によって算出される。目的の圧力に達したところで、加圧装置よりセルを取り出す。

1.3 本研究の目的

1.3.1 材料と結晶化学

物質のもつさまざまな物理的な性質はその固体内における主として電子のいろいろな行動のあらわれとしてとらえられ、そのできるだけ統一的な見解への到達が目指されている。一方、結晶化学的な立場からは、物質について知るためにまず構造を決定すること、そして固体物質をその内部の原子配列、化学結合ないしその構造の安定性としてとらえ、さらに、それらをそのもののもつ物理的、化学的性質との関連性においてとらえようとする努力がはられる。その理解がたとえ定性的であっても、それを通じて具体的にそれら物質の構造、性質のイメージを頭の中にもつことができ、またさまざまな大胆な未来への予見を試みる足場を得ることもできる。結晶構造と物性や機能とを結びつけるため、より精密な構造決定が目指される。

1.3.2 高圧力実験の重要性

圧力は温度などと同様、物質に与える基本的パラメータであるが、高圧力下において物質がどのような振舞いをするかという研究は、多くの物質についてまだ手つかずであって、高圧力下における物質研究は可能性を多く秘めたテーマである。これまでに高圧実験の試みられてきた物質系であっても、物性・構造の変化が詳細には調べられていないもの、あるいは、これまでのやり方では変化の見過ごされているものがあり、また相転移が知られていても構造が未知であったり、物性が未知のものは多くある。高圧力下において物質を調べることは、物性的、構造的に何が出てくるかわからない魅力がある。

また、圧力の変化と構造変化との関連を議論することによって、常圧下における物

質と構造についての理解をより深めることができる。圧力を変化させることによって電子密度や原子間距離などの状態を連続的に変化させることができるので、これにより電子間の相互作用、原子間の相互作用や結合の性質、立体構造の性質などを解き明かしていくことが可能となる。物質の構造、結合状態等の理解を深めることは、物性との関係を解明することにつながり、また物性の圧力依存性を調べ、これと構造の圧力依存性とを対応付けることにより、構造の特殊性と物性の関係を明らかにすることができる。

結晶性物質の構造を高圧力下において決定するためには、可能であれば単結晶を用いたX線回折実験を進めていくことが有用である。高圧力下における単結晶実験には粉末回折実験のような簡便さはなく、良好な静水圧の発生、試料にX線を入射させるときのセンタリングの精度など工夫を要する点が多いが、わずかの格子の変形の検出や低対称性の構造の解析、原子位置の小さな変位など微細な構造変化、また双晶の形成やドメイン構造の存在の検出、相転移前後の格子の関係など明らかにしていくことができる。高圧力下における物質の構造については、特に低対称性のものについて、これまでの研究では認識されていないものが多くあるはずで、構造の決定が待たれているといえる。

1.3.3 本研究の目的

カルコパイライト型化合物は、その二元系半導体にはない物性から、新しい機能性材料として期待されている。しかしながら、この化合物を用いた光学素子またはデバイスは、現時点で実用化していない。これは一つには、結晶や薄膜の作製において、多成分系であるために組成制御が難しいこと、また積層欠陥などを形成しやすいために良質の単結晶を得にくいことが原因であると考えられる。カルコパイライト型三元系化合物半導体とその関連化合物は、組成の多様性によって、また積層の多様性、欠陥構造の多様性によって、構造的にも複雑になりやすい。それだけに豊かな物質設計の可能性が期待される一方で、これらの物質については特性の追究のみが先行し、三元系化合物としての基礎科学的知見が不足している現状がある。

したがって本研究では、カルコパイライト型化合物とその関連化合物について結晶構造から理解を深めることを目的とした。特に、圧力をパラメータとして結晶構造を調べることによって、カルコパイライト型化合物の高圧力下での挙動の基礎的知見を得るとともに、これより振り返って常圧下における構造、結合の性質を理解することを目指した。

Ag系で、正方晶系としての格子のひずみ $2 - c/a$ の最も大きなカルコパイライト型化合物 AgGaS_2 について、高圧力下における構造変化を、特に4.2GPaにおける相転移前後

第1章 序論

において決定し、構造の安定化機構を考察すること、また積層欠陥に由来する変形双晶の構造を結晶学的に調べることを目的とした。またAgGaS₂とは構造、物性的に両極をなす、格子のひずみの小さいCu系のカルコパイライト型化合物CuInSe₂について、β相の組成範囲にあるCu₂In₄Se₇とともに構造を調べ、その性質を理解することを目的とした。

1.3.4 本論文の構成

第1章「序論」では、本研究の背景と本研究の目的、並びに本論文の構成について述べた。

第2章「AgGaS₂の常圧相の構造とその圧力依存性」では、まず常圧下でAgGaS₂結晶の単結晶X線構造解析を行なった結果と、4.2GPaにおける相転移点に至るまでの格子定数の変化を測定した結果について述べ、相転移の機構を考察した。

第3章「AgGaS₂の圧力誘起構造相転移(I) -対称性の変化-」では、常圧から転移点以上の6GPaまでの圧力範囲で単結晶X線回折実験を行なった結果について述べ、高压相の格子と空間群を明らかにした。

第4章「AgGaS₂の圧力誘起構造相転移(II) -SRを利用した高压相の構造解析-」では、高压相の原子配列を、放射光(SR)を用いて単結晶法により決定した結果について述べ、高压相構造の特徴を明らかにした。

第5章「AgGaS₂における変形双晶」では、変形双晶の形態を結晶学的に調べた結果について述べ、双晶変形の機構を考察し双晶操作を明らかにした。

第6章「CuInSe₂およびCu₂In₄Se₇の構造」では、カルコパイライト型構造をとるCuInSe₂の結晶構造を精密化し、次にβ相の組成範囲にあるCu₂In₄Se₇の結晶構造を決定して、両者の構造と物性の比較を行なった結果について述べた。

第7章「結論」は本論文の最終章であり、全体をまとめ結論を述べた。

「参考文献」

[1] *International Tables for Crystallography* Vol. A, 3rd revised ed. (edited by T. Hahn), Kluwer, Dordrecht (1992).

[2] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry* 4th edit., Clarendon press, Oxford, 629 (1975).

[3] Graham M. Clark: *The Structure of Non-Molecular Solids*, Applied Science Publishers Ltd., 132.

- [4] U. Muller: *Inorganic Structural Chemistry*, John Wiley & Sons, 243 (1993).
- [5] J. L. Shay and H. M. Kasper : *Phys. Rev. Lett.* 29, 1162 (1972).
- [6] J. E. Jaffe and A. Zunger : *Phys. Rev. B*29, 1882 (1984).
- [7] 佐藤勝昭 : *セラミックス* 26(12), 1269 (1991).
- [8] 和田隆博 : *機能材料* 16(2), 42 (1996).
- [9] J. R. Tuttel et al. : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 426, 143 (1996).
- [10] 堀中博道, 山本信行 : *応用物理* 60(2), 112 (1991).
- [11] C. W. Higginbotham, M. Cardona and F. H. Pollak : *Phys. Rev.* 15, 821 (1969).
- [12] G. D. Boyd, E. Buehler and F. G. Storz : *Apple. Phys. Lett.* 18, 301 (1971).
- [13] G. D. Boyd, H. M. Kasper and J. H. McFee: *IEEE J. Quantum Electron.* QE-7, 563 (1971).
- [14] G. D. Boyd, E. Buehler and F. G. Storz and J. H. Wernick : *IEEE J. Quantum Electron.* QE-8, 419 (1972).
- [15] G. D. Boyd, H. M. Kasper, J. H. McFee and F. G. Storz: *IEEE J. Quantum Electron.* QE-8, 900 (1972).
- [16] 小林敏志 : *応用物理*, 62(2), 120 (1993).
- [17] G. Brandt and V. Kramer : *Mat. Res. Bull.*11, 1381 (1976).
- [18] M. L. Fearheiley : *Solar Cells* 16, 91 (1986).
- [19] R. S. Feigelson and R. K. Route : *Optical Engineering* 26(2), 113 (1987).
- [20] H. Miyake and K. Sugiyama: *J. Cryst. Growth* 125, 548 (1992).
- [21] J. L. Shay and J. H. Wernick: *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications* Pergamon Press, Oxford, 51 (1975).
- [22] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry* 4th edit., Clarendon press, Oxford, 605 (1975)
- [23] J.D.Barnett, S.Block, and G.J.Piermarini : *Rev. Sci. Instrum.*, 44(1), 1 (1973).
- [24] G.J.Piermarini, S.Block, J.D.Barnett, and R.A.Forman : *J. Appl. Phys.*, 46(6), 2774 (1975).
- [25] H.K.Mao and P.M.Bell J.W.Shaner and D.J.Steinberg : *J. Appl. Phys.*, 49(6), 3276 (1978).
- [26] 下村理 : *日本結晶学会誌* 39, 121 (1997).
- [27] 工藤康弘 : *日本結晶学会誌* 39, 127 (1997).
- [28] M. Miyake, T. Fujii, H. Ishii and F. Marumo : *Report of the Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology*, 7, 1 (1982).
- [29] 藤井哲雄 : *東京工業大学大学院博士論文* (1987).

第1章 序論

[30] L. Merrill and A. Bassett: Acta Cryst. B31, 343 (1975).

[31] S. Yamaoka, O. Fukunaga, O. Shimomura and H. Nakazawa : Rev. Sci. Instrum. 50, 1163 (1979).

第2章 AgGaS₂の常圧相の構造とその圧力依存性

2.1 序論

2.1.1 はじめに

カルコパイライト型構造をとる二硫化銀ガリウム (AgGaS₂) , 二セレン化銀ガリウム (AgGaSe₂) などの結晶は, 3 ~ 4 GPa付近の高圧力で相転移を起こすことが1980年代より明らかとなっており, 現在にいたるまで複数の研究者らによって相転移の性質が調べられてきたが, 高圧相の構造についてなど詳細は不明であった. 本章ではAgGaS₂について単結晶X線回折実験により常圧下における構造を精密に決定するとともに, ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧力下の回折実験により, 相転移点に至るまでの格子定数の圧力変化を調べた結果について報告する.

2.1.2 既往の研究

AgGaS₂の結晶構造解析はAbrahamsらによってなされており, 格子定数と8d位置: u, 1/4, 1/8を占めるSの座標値uが決定された[1]. 彼らは特に, AgGaS₂の結晶構造中の配位四面体の形状に着目している. II-IV-V₂族カルコパイライト型化合物では, IV族原子とそれに配位する4つのV族原子によってつくられる四面体がほぼ正四面体的であることと対照的に, AgGaS₂ではGaS₄四面体がわずかにひずんでいることを指摘した.

表2.1 III族元素がInの数種のカルコパイライト型化合物の高圧構造 [2].
(P kbar, T °Cとした後, 常温常圧下にクエンチ)

	AgInTe ₂	CuInTe ₂	AgInSe ₂		CuInSe ₂	AgInS ₂		CuInS ₂
P/T	15/350	20/570	20/300	50/500	50/500	20/400	40/50	50/400
高圧相をクエンチした構造	NaCl	NaCl	歪んだNaCl (菱面体晶系)	高密度 ZnS	高密度 ZnS	α - NaFeO ₂	NaCl	ZnS
↓ 常温常圧で一定時間放置	ZnS	Cu ₂ Te + 欠陥NaCl	NaCl	低密度 ZnS	低密度 ZnS			

I-III-VI₂族カルコパイライト型化合物の高圧構造についての初期の研究は, Klaus-

第2章 AgGaS₂の常圧相の構造とその圧力依存性

Jurgen Range, Armin Weiss らにより精力的に行なわれた(1969)[2]. 彼らはIII族元素がInである化合物すなわち, AgInTe₂, AgInSe₂, AgInS₂, CuInTe₂, CuInSe₂およびCuInS₂について, 高温 (300~570℃), 高圧力 (1.5~5.0GPa) を与えてから室温まで冷却後にアンビル装置から取り出すことにより, すなわちいわゆるクエンチすることにより粉末X線回折実験を行なった. 彼らの得た結果を表2.1にまとめた.

高圧下では(1)陽性原子が無秩序配列したNaCl型, (2)陽性原子が秩序配列した三方晶系 α -NaFeO₂型 (空間群 R $\bar{3}m$), (3)陽性原子が無秩序配列したジंकブレンド型, のいずれかの高密度相をとる. 多くの高圧相中では, 陽イオンは八面体型または歪んだ八面体型配位をとり易い. AgInS₂が400℃では α -NaFeO₂型, 50℃ではNaCl型であったことについて彼らは, 50℃では陽性原子の拡散速度が遅いため高密度の熱力学的安定相 α -NaFeO₂型が形成されないと考察した. そしてこのことからAgInTe₂, CuInTe₂, AgInSe₂についても, NaCl型は熱力学的安定相ではない可能性があるとしている. また彼らはI族元素がAg, III族元素がGaであるAgGaS₂, AgGaSe₂についても実験を行っており, 50kbar, 500℃の条件下でなんらの構造変化も起こさなかったと報告している. 一方, AgGaTe₂については, 軸率, 密度の異なる別のカルコパイライト型相や立方晶系の構造へ相転移すると報告している[3]. さらにAgAlS₂が25kbar, 300℃で新しい高圧相へ相転移することを見いだしている. この相の構造は三方晶系の空間群P3m1の対称性をとり, S原子の六方最密充填型配列の八面体型サイトをAlが四面体型サイトをAgが占めており, またAgS₄の四面体は相当に歪んでいると報告している[4].

Rangeらの行なった実験はクエンチ実験であったが, Jayaramanらは *in site* での粉末X線回折実験を, 数種のカルコパイライト型化合物について常温下で行なった(1977)[5]. 結果を表2.2にまとめた.

表2.2 数種のカルコパイライト型化合物の高圧構造 [5].

	AgInTe ₂	AgInSe ₂	CuInSe ₂	AgGaSe ₂	AgGaS ₂	CuGaS ₂
転移点 (kbar)	20	24	60	~100	200	150-200
高圧相構造	NaCl	NaCl	NaCl	no transitions	(NaCl)	(NaCl)
常圧へ	metastable	metastable	chalcopyrite+ZnS		ZnS	ZnS

彼らはまたAgInSe₂, AgInTe₂についてそれぞれ, 60kbar–500°C, 35kbar–600°Cまで加温, 加熱した後, クエンチして得た試料を用いて, P–T相図を報告している. AgInSe₂についてはカルコパイライト型相のほかNaCl型と, 高温側で α -NaFeO₂型相が確認されたが, 熱力学的に安定なのは α -NaFeO₂型であって, NaCl型は原子の拡散が遅いために生じたと考察している. AgInTe₂についてはNaCl型相が確認されている. AgInSe₂とAgInTe₂の両者のとる構造型の違いについて, 彼らはイオン結晶としてのイオン半径比から考察している. AgInSe₂, AgInTe₂それぞれの陽イオン/陰イオン半径比は $R_c(\text{avg})/R_a=0.492, 0.441$ であるので, NaCl型構造において陰イオン同士が接触する限界半径比 $R_c/R_a=0.414$ を境として, これより半径比が十分大きければ2つの陽イオンのサイズが構造決定に利いてくると考えた. すなわち, このときは α -NaFeO₂型が好まれる. 半径比が十分小さければ2つの陽イオンのサイズは構造に無関係になり, NaCl型が好まれると考察した.

なお彼らはGa化合物について, AgGaSe₂が10GPaまでの測定で相転移を示さず, またAgGaS₂やAgGaSe₂, CuGaS₂の六配位型構造への相転移点がIn系に比較して高いことについて, ガーネットの例を引用し説明している. Gaの四面体型サイトへの強い選択性のために, 四配位Gaに構造変化を起こさせるためには大変高い圧力が必要であるとしている.

Carlone, Olego, Jayaraman, Cardona は, ダイヤモンドアンビルセルを用いてAgGaS₂結晶の高圧力下のラマン散乱を調べ, 2回の相転移を観測した(1980)[6]. この研究では20GPaまでのラマンピークの圧力依存性が調べられ, 4.2 ± 0.5 GPaおよび 11.6 ± 0.5 GPaにおいて相転移によると思われるラマン振動数の変化と新しいモードの出現が観察された. 4.2GPaにおけるラマンモードのソフトニングは, 密接に関連した構造間の二次の相転移を示していると考えられ, 正方対称を消失するような歪や, または陽イオンの無秩序配列が起こり, 対称性がわずかに変化すると推測された. また, 第二の高圧相は α -NaFeO₂型構造をとっているかもしくは, α -NaFeO₂型とNaCl型構造の両者が共存していると考えられた. なお, CuGaS₂では16.5GPaで相転移を観測し, 高圧相はNaCl型構造をとると予測された.

Werner, Hochheimer, Jayaraman はラマン実験の結果に促されるかたちで, 相転移の性質を明らかとするため, ダイヤモンドアンビルセルを用いて *in situ* のX線回折実験を行なった(1981)[7]. エネルギー分散型の粉末回折パターンを調べ, 三回の相転移を確認した. すなわち, (1)5GPa近傍に於けるカルコパイライト型から未知の構造をもつ相への相転移, (2)12GPa近傍に於けるカルコパイライトおよび未知の相から α -NaFeO₂型への相転移, (3)15GPa以上の圧力下に於けるNaCl型への相転移である. 5~10GPaの間の領域ではカルコパイライトによるもののほかに新たに回折線が現れ, カルコパイライト

と同程度の密度をもつ六方格子によるものと推定した。そして六方対称をもつウルツ鉱またはウルツ鉱に類似した構造の相への転移であると考えた。体積の圧力依存性が調べられ、第一の高圧相から α -NaFeO₂型相への転移の際には11GPaにおいて14.5%の体積変化が、NaCl型相への転移では18GPaにおいて2.5%の体積変化が起こると見積もられた。一方、カルコパイライト型相と第一の高圧相との間で体積の不連続は認められなかった。なお、カルコパイライト型相に対する体積弾性率は、 $B_0=60\pm 8$ GPa, $dB_0/dp=6$ と決定されている。

QadriらはAgGaS₂, AgGaSe₂, AgGaTe₂およびII-IV-V₂型化合物のCdGeP₂, CdGeAs₂の圧縮率を測定した(1984)[8]。CdGeP₂においては c/a 比が圧力に対しほぼ一定であったが、これを除いて、いずれの化合物でも圧力増加とともに c/a 比は減少した。

財部, 森, 箕村らは、カルコパイライト型構造が正方晶系をとることによる、立方格子よりの歪($2-c/a$)と結晶場分裂によるエネルギーギャップとの関係を調べることを目的として、格子定数の圧力依存性を調べた(1993)[9, 10]。粉末X線回折実験により、4GPaまでの格子定数の変化から、軸比 c/a が圧力の増加とともに減少することを確認し、格子が圧力増加によってより歪んだものとなることを確認した。一方、エネルギーギャップは圧力増加とともに縮小する傾向にあることを明らかとしている。また4.2GPa以上で新しい回折線の現れること、0~30GPaまでの圧力範囲で計三回の相転移の起こることを確認している。

当研究室では小森隆史氏が本研究で用いた圧力発生装置と同一の装置を用いて、高圧力下における単結晶X線回折実験を行なった(1992)[11]。1.7GPaにおいて回折データを収集し構造の精密化を行なったが、常圧下と比較して構造パラメータには有為な差はほとんどみられなかったと述べている。

2.1.3 本研究の目的

以上のように、カルコパイライト型化合物は十分高圧力下でNaCl型や α -NaFeO₂型など八面体型配位の高圧相へと相転移することが知られている。一方、AgGaS₂について、4.2GPa近傍で相転移が起こることは既に認められているが、はっきりとした構造変化は確認されておらず、転移点前後における結晶構造の実際や、転移の機構については未知の部分が多い。この相転移の詳細がどのようなものであるかを知るには、単結晶を用いて *in site* のX線回折実験をていねいに行ない、転移点前後の結晶構造を調べる必要がある。

この章では、まずAgGaS₂構造の特徴と、相転移点に至るまでの構造変化について述べ、次章以降で相転移に伴う構造変化について述べる。

2.2 常圧下におけるX線回折実験

2.2.1 単結晶試料の作製

AgGaS₂の単結晶作製法はほぼ確立されている（例えば[12]）。東北大学工学部材料物性学科の野田泰稔助教授により、Bridgman法によって良質の単結晶が作製された。手順はまずAg₂SおよびGa₂S₃を、4N純度の成分元素を直接反応させることにより別々に合成し、これを1:1のモル比に配合して石英アンプルに真空封入し、1050°Cで12時間保持したのち、温度勾配をもたせた垂直型の炉中を10mm/dayの速度で降下し凝固させたというものである。直径8mmの円柱状で、明るい黄色の透明な単結晶が得られた。野田助教授の行なったフォトルミネッセンス測定によれば、励起子発光強度が強く良質の結晶であり、また化学量論的組成に近いものと思われた。

2.2.2 単結晶X線回折実験

まず、適当なサイズにカットした結晶のX線回折写真をプリセッションカメラにより撮影した。回折像にはカルコパイライト型構造に特有の、ジंकブレンド型構造の超構造とみなせることに由来する $l=$ 奇数の弱い反射が存在した。逆格子の対称性は $4/mmm$ で、空間群 $I\bar{4}2d$ に矛盾しないことを確認した。次に、結晶を適当な大きさにカットしてから、Bondの方法によって直径約0.14mmの球形状に整形した。ワイセンベルグカメラによって結晶の回転とフィルムの並進による回折写真を撮影し、結晶が双晶であったり、割れたりしていないことを確認した。理学電機社製 RIGAKU AFC-5R 四軸型回折計にとりつけ、グラフィトモノクロメータにより単色化したMoK α 線 (7.5kW)により室温で回折ピークを探し、結晶の方位を求めた。回折X線はシンチレーションカウンターによって検出、強度測定された。カウンターの手前には、結晶から見て水平、垂直方向の見込み角がいずれも 1° 前後のスリットを挿入した。なおカウンターには、入射するX線からK α 線だけを選び出すための回路、パルスハイトアナライザーが組み込まれている。格子定数は 2θ の値がおおよそ $20^\circ \sim 30^\circ$ の範囲にある比較的強度の強い計50の反射を用いて、そのMoK α 線 ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$)に対するブラッグ角 2θ の測定値から、最小二乗法により求めた。次に、 $2\theta=140^\circ$ ($(\sin\theta/\lambda)_{\max}=1.32 \text{ \AA}^{-1}$) の範囲まで、逆格子の1/8空間に対し積分強度データの収集を行なった。反射は体心格子の消滅則により hkl に対し $h+k+l=2n$ (n : 整数) を満たすもののみが観測できる。収集条件は $2\theta-\omega$ スキャン、 ω スキャン幅 2.0° 、 ω スキャンスピード $2.0^\circ/\text{min}$ とし、最大くり返し回数は3回とした。スキャンの前後においてはバックグラウンド強度の測定を行ない、また8個の標準反射を選び、これらの回折強度を100個の反射の測定ごとに測定し測定データの信頼性をチェックした。結晶学的データおよび回折強度測定条件をそ

第2章 AgGaS₂の常圧相の構造とその圧力依存性

それぞれ表2.3, 2.4に示す.

表2.3 AgGaS₂の結晶学的データ

晶系:	正方晶系	
空間群:	I $\bar{4}2d$	
Z:	4	
格子定数(Å):	a=	5.7626(5)
	c=	10.3128(9)
単位胞体積(Å ³):	342.47(7)	
計算密度(g cm ⁻³):	4.688	
	(20° < 2θ < 30° の計50反射のθ値を使用)	
線吸収係数μ (cm ⁻¹):	144.4	(MoK α)
	75.06	(AgK α)

表 2.4 回折強度測定条件

温度(K):	298
X線源:	MoK α (50kV-150mA)
結晶サイズ(mm):	0.14(dia)
モノクロメータ:	graphite 002
2θ _{max} (°):	140(sin θ _{max} /λ : 1.32 Å ⁻¹)
スキャン法:	2θ - ω
スキャン速度(° min ⁻¹ in ω):	2
スキャン幅 Δω(°):	2.0
スキャンの最大繰り返し数:	3
測定された反射の数 (h,k,l ≥ 0):	1714
独立な反射の数 (F _{0l} ≥ 3σ(F _{0l}); h ≥ k ≥ 0, l ≥ 0):	652

2.3 高圧力下における格子定数の測定

2.3.1 ダイヤモンドアンビルセルの四軸型回折計への取り付け

高圧力下の回折実験に使用した四軸型回折計は、X線源として回転対陰極AgK α 線を用いたRIGAKU AFC-5Rである。X線はフッ化リチウム単結晶LiF(200)モノクロメータによってK α 線にほぼ単色化され、コリメータによって0.5mm ϕ の平行な線束に絞られた。結晶をX線に完浴させ、かつ回折計の四軸の中心に合わせるためのセンタリング作業は、主に目視で行ない、センタリングの良し悪しはその後の回折実験によって確認した。数十個の反射の四軸角の値から格子を組み立て、決定された格子定数の標準偏差が十分小さくなればセンタリング良好と判断した。

2.3.2 回折条件を満たす四軸角の設定

四軸型回折計上で結晶が回折の条件を満たすための4つの軸の設定には任意性があり、最も標準的な設定は二等分法 (bisecting setting) と呼ばれるものである。これは、逆格子ベクトルがX(カイ)サークル面内水平に向き、Xサークルが入射X線と回折X線とのなす角を二等分する角度をとるセッティングであり、回転機構がX線をさえぎるおそれが少ない。一方で、高圧セルはX線に対する開き角の制限をもっているため、X線が開き角の範囲内を通過し回折X線が観測されるよう、高圧セルの軸をXサークルの面に常に直交させておく ϕ 固定モードと呼ばれる駆動モードが工夫されている[13]。この方法を用いたときの測定可能反射数が、二等分法に比べ40%増えたという例も報告されている。

二等分法では ϕ 固定モードに比較して測定可能反射数が制限されることは否めないが、本研究では、通常の測定用に導入されているAFC型回折計用制御用ソフトウェア

「RASA IIシステム」(理学電機社製)をそのまま使用することとし、二等分法によって回折実験を進めた。なお高圧セルはその軸を一定としたまま3通りの方位でゴニオヘッドに取り付け可能であり、測定可能な反射の領域を変えることができる。観測する反射が $2\theta < 90^\circ$ までの範囲のものである限り、回折X線はセルを透過して出てくる。

($2\theta > 90^\circ$ では結晶に対し背面反射となる。)そのため、X線が高圧セルを適正に通過し反射が観測可能であるためには、 ϕ 軸値が一定の角度範囲になければならないという必要条件が存在するので、 ϕ の動作範囲を制限することによって観測不能のセッティングをある程度はスキップすることができ、測定時間の無駄を省くことができた。

2.3.3 格子定数の決定

数個の反射の四軸角度値を測定し、おおよその格子を組んだ。25個前後の反射の四軸

角度値を精密化し、指数と角度値とから最小二乗法によって逆格子軸 a^* , b^* , c^* の回折計の座標軸 x , y , z への成分を表わすセッティングパラメータを決定し、またブラッグ角 2θ 値より格子定数を決定した。観測可能な反射に限られるため、使用した25個の反射の逆空間における分布は一定範囲内に限定され、またやや広い 2θ 角度範囲に渡っている。

2.4 AgGaS₂の構造の特徴

2.4.1 常圧下における構造パラメータの精密化

測定した積分強度を偏光因子およびLorentz因子によって補正し、結晶構造因子の測定値 $|F_o|$ を算出した。全測定反射1714個について等価な反射を平均し、得られた652個の反射 ($1/16$ 空間($h \geq k \geq 0, l \geq 0$), $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$) に対し球形試料に対する吸収補正を行ない、これらの反射データを用いて完全マトリックス最小二乗法プログラムLINKT[14]によって構造を精密化した。なお回折強度の測定は、 $h, k, l \geq 0$ の $1/8$ 空間に対して行なったので、反射データにはバイフット対の片方の反射セットのみが含まれている。

初期座標は、 $I\bar{4}2d$ の空間群に対しAg原子を $4a(0,0,0)$ 位置、Ga原子を $4b(0,0,1/2)$ 位置、S原子を $8d(u=0.29, 1/4, 1/8)$ 位置とした。原子散乱因子は中性原子の球対称のものを与え、異方性温度因子を用いて構造の精密化を行なった。また等方性消衰効果補正を行なった。硫黄Sの x 座標値は $u=0.2900(2)$ に収束し、このとき信頼度因子 $R=7.2\%$ であった。ここで、 $R = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$ であり、 $|F_o|$ は構造因子の測定値、 $|F_c|$ は計算値である。 $|F_o|$ と $|F_c|$ 間の合致の悪い反射がいくつかあり、 R 因子が十分小さくならなかったため、原子の初期座標から検討し直した。

カルコパイライト型構造は対称心をもたない空間群 $I\bar{4}2d$ をとり、異常分散効果が顕著に現れる可能性がある。MoK α 線に対する異常分散項の複素成分は $\Delta f'(Ag)=1.101e$, $\Delta f'(Ga)=1.609e$ であるから、バイフット対の強度には観測可能な差が生じるはずである。カルコパイライト型構造では $h=k=2n+1, l=4n'+2$ (n, n' はそれぞれ任意の整数) のとき、S原子による散乱は金属原子による散乱に対して、その位相のずれがおよそ $\pi/2$ となり、バイフット対の強度差が大きくなる。実際測定強度 $I(1,1,10)$, $I(\bar{1},\bar{1},\bar{1}0)$ 間にはおよそ4%の差が認められた。

カルコパイライト型構造は対称心をもたないため、座標の取り方は一定の原点に対し2通り与えることができ、両者は互いに鏡像の関係となっている。対称心をもたないが、左右像(対掌体構造)ももたないため両者は互いに重ね合わせることができ、結晶軸の取り方を変えるとまったく同じ原子配列となる。すなわち座標は、試料結晶に

与えた結晶軸に依存する。

ある立体構造に対し鏡像関係にある構造を、その鏡面に対し垂直な軸のまわりに180°回転させると、両者は互いに反転の関係となる（鏡像と2回回転軸の連続操作は反転になる）。異常分散を無視した場合、ある構造とそれに対してすべての座標の符号を反転した構造とは、同一指数の反射に対し全く同じ強度を与えるが、異常分散があると強度が異なってくる。それゆえ対掌的な原子配置が存在する場合、異常分散を用いれば与えた結晶軸と結晶の外形に対しどちらの原子の配置がとられているかを定めることができる（絶対配置の決定）。カルコパイライト型構造の鏡像を得るにはカルコゲン原子の鏡映のみを行なえばよいので、結局AgGaS₂ではSのx座標を反転させればよい。Sのx座標値をu=0.71にとり最小二乗計算を行なったところ、u=0.7095(1)に収束し、R=2.8%を得た。慣習的な座標の記述法ではu=0.2905(1)と表わされる。これで構造の精密化が完了したものとした。なお、不定比性を考慮し、各原子の多重度を変化させて構造の精密化を行なったが、組成比は誤差の範囲内で化学量論的であった。

2.4.2 常圧下の構造の概要

AgGaS₂は常圧下において正方晶系、空間群I4̄2dの対称性を取り、格子定数はa=5.7626(5)Å, c=10.3128(9)Å (r=c/a=1.7896(2))であった。構造パラメータには、Abrahamsらによる単結晶構造解析の結果[1]と比較して際だった差はみられなかった。決定された座標値と温度因子を表2.5に示した。ここで熱振動効果は異方性温度因子Uを用いて、 $T_j = \exp\{-2\pi^2(h^2 a^2 U_{11} + k^2 b^2 U_{22} + l^2 c^2 U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2klb^* c^* U_{23} + 2lhc^* a^* U_{31})\}$ として表し、原子位置の対称からAg, GaについてはU₁₁=U₂₂, U₁₂=U₁₃=U₂₃=0, またSではU₁₂=U₁₃=0がなりたつ。Gaの熱振動はほぼ等方的であったが、AgおよびSはc軸方向にやや大きな熱振動振幅をもっていることがわかった。

AgGaS₂はr=c/a≐1.79という2よりかなり小さい軸率をとっており、またSのx座標値はu=0.2905(1)であり、AgGaS₂の構造はジंकブレンド型の原子の配列と比べかなり歪んでいることがわかる。格子定数と原子座標より算出したAg-S, Ga-S 2種類の結合長、原子間距離、結合角を図2.1(a), (b)に示した。結合距離はAg-SよりGa-Sの方が短く、ジंकブレンド型の原子配列と比べS原子は2つのGaにより近く、2つのAgからより遠い位置にある。加えて単位胞がc軸方向へ圧縮されているため、S原子がu>1/4という座標をとっているにも関わらず、Ga原子のまわりのS原子の配位は正四面体型に近い。ごくわずかにc軸方向に圧縮された形状で、正四面体と比べてc軸方向に1.5%程小さくなっている。逆にAgS₄四面体はc軸方向に圧縮されてかなり歪んでおり、c軸方向に8.3%程小さくなっている。

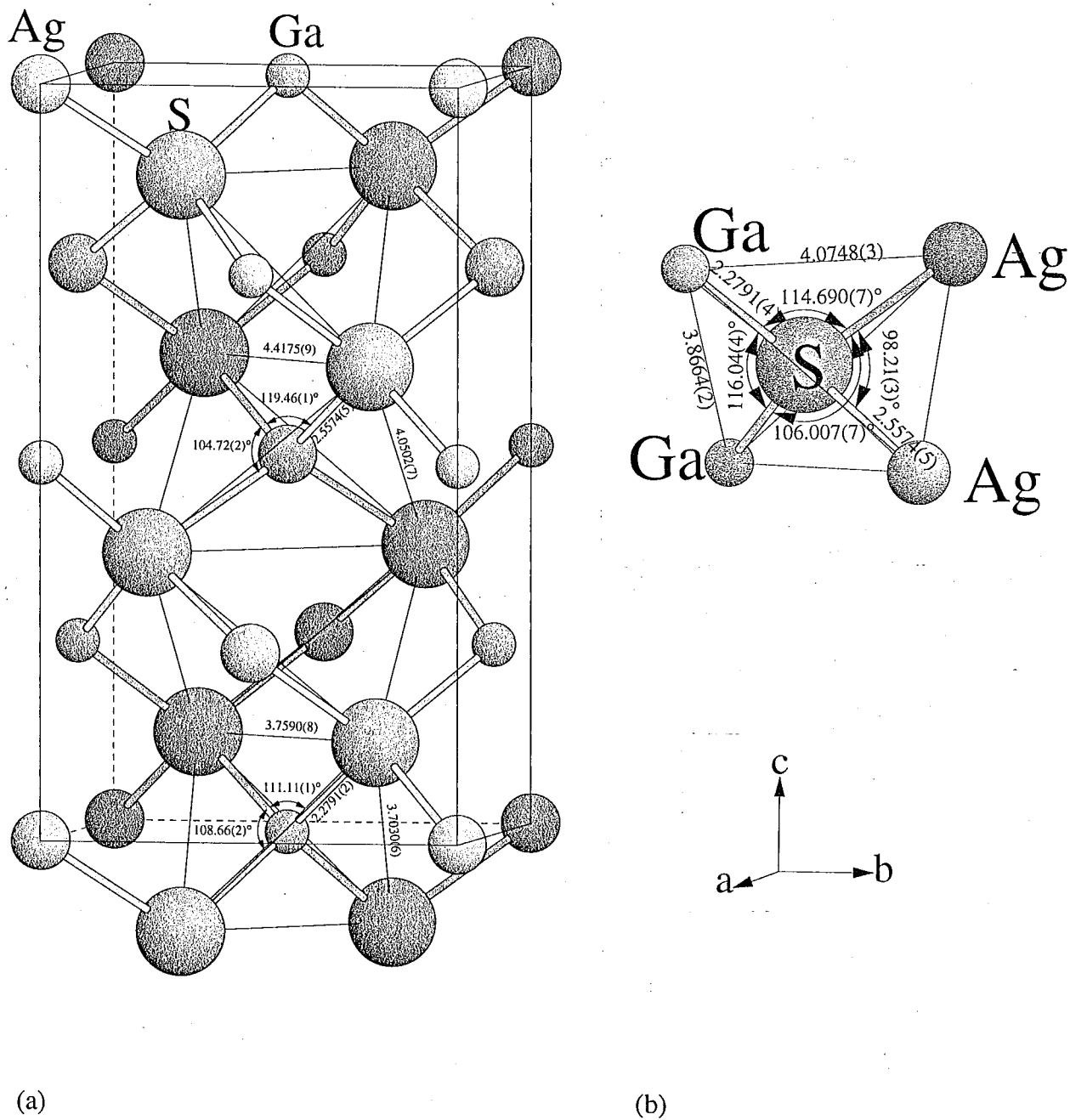


図 2.1 常圧下におけるAgGaS₂の結合長，原子間距離と結合角．(a) AgS₄，GaS₄四面体について．(b) SAg₂Ga₂四面体について．

第2章 AgGaS₂の常圧相の構造とその圧力依存性

GaS₄四面体はSが $u=1/4$ 位置にある場合と比較して、Ga原子を中心に c 軸と平行な軸のまわりに回転しており、この角度は約5°である。またAgS₄四面体は約4°回転した状態である。AgS₄とGaS₄いずれの四面体も右や左に交互に回転しており、このためカルコパイライト型構造中に存在する、4つのS原子によってつくられる四面体型の空洞は、かなり歪んだ対称性の低いものとなっている。

表 2.5 精密化された原子パラメータ

Ag:	4a	(0, 0, 0)	
	U ₁₁		0.0268(2)
	U ₃₃		0.0313(2)
	(U ₁₁ =U ₂₂ , U ₁₂ =U ₁₃ =U ₂₃ =0)		
Ga:	4b	(0, 0, 1/2)	
	U ₁₁		0.01081(9)
	U ₃₃		0.0107(1)
	(U ₁₁ =U ₂₂ , U ₁₂ =U ₁₃ =U ₂₃ =0)		
S:	8d	(u, 1/4, 1/8)	
	u		0.2905(1)
	U ₁₁		0.0113(2)
	U ₂₂		0.0125(2)
	U ₃₃		0.0149(2)
	U ₂₃		0.0047(2)
	(U ₁₂ =U ₁₃ =0)		

R: 0.028

一般にカルコパイライト型結晶において軸率 $r=c/a$ が2より小さい理由を、構成元素の性質と、カルコゲン原子座標 u の値とから理解することができる。III族元素は同周期のI族元素に比べ殻電荷が大きいため、より共有結合的であると期待される。共有結合距離はイオン結合距離に比較して一般に短いので、I-III-VI₂族ではカルコゲン原子はIII族原子に近い座標 $u>1/4$ をとることになる。一方、共有結合は方向性を有し、VSEPR理論 (valence shell electron pair repulsion theory: 軌道電子対反発理論) によれば、結合電子対は相互の静電的な反発力が最小となるような方向に存在する確立が高い。すなわち

価電子対の総数が4であるIII-VI₄四面体は正四面体的形状をとる傾向にあるといえる。この条件を満たすために、単位胞はc軸方向へ圧縮された形状をとる。II-IV-V₂族ではIV族元素の共有結合性の強さから、より正四面体に近い配位四面体と軸率 $r < 2$ が期待される。以上の条件が成り立たないのはCuInVI₂系である。Cuが第3周期の元素であるのに対し、Inは第4周期の元素であるために結合半径が大きく、カルコゲン原子座標は $u < 1/4$ をとる。また、より大きいIn原子はGa原子ほどには正四面体的配位を好むわけではないので、 $r \approx 2$ の軸率がとられている。($u > 1/4$ のときと逆に r が2より大きくなるということはない。)

2.5 格子定数の圧力依存性

常圧下 (0.1MPa) および転移点 (4.2 GPa) 以下の3.6 GPa, 3.9 GPaの高圧力下において決定された格子定数を表2.6に示し、また圧力に対する格子定数の変化としてこれを図2.2に示した。なお、転移点以上の5.6GPaにおいて決定された格子定数のa, c軸長 (第3章参照) を同時に記した。

表2.6 格子定数圧力依存性 (ただし5.6 GPaの値は擬正方格子(第3章)に対するもの)

Pressure/GPa	0.0	3.6	3.9	5.6
a/Å	5.7626(5)	5.7024(7)	5.697(1)	5.694(2)
c/Å	10.3128(9)	10.036(1)	10.009(2)	9.750(6)
V/Å ³	342.47(7)	326.34(9)	324.9(1)	315.9(2)

常圧相の格子定数 a (Å), c (Å) と単位胞体積 V (Å³) を、最小二乗法により圧力 P (GPa) の一次関数で表すと、

$$a = 5.763 - 0.0168 \times P \quad \dots (2.1)$$

$$c = 10.313 - 0.0775 \times P \quad \dots (2.2)$$

$$V = 342.5 - 4.49 \times P \quad \dots (2.3)$$

となった。森, 財部, 箕村らの得た結果(1996)[15]とおおむね一致している。

常圧下における軸率 $r = c/a$ は、ジंकブレンド型単位胞を二つ重ねただけの場合の値 $r = 2$ より小さく、 $r \approx 1.79$ であった。図2.2からは軸率が圧力の上昇とともにいっそう小さくなっていくことがわかる。すなわち立方格子と比べた格子のひずみが増大する。Quadriら[8], 財部ら[9, 10, 15]も指摘しているとおりでである。

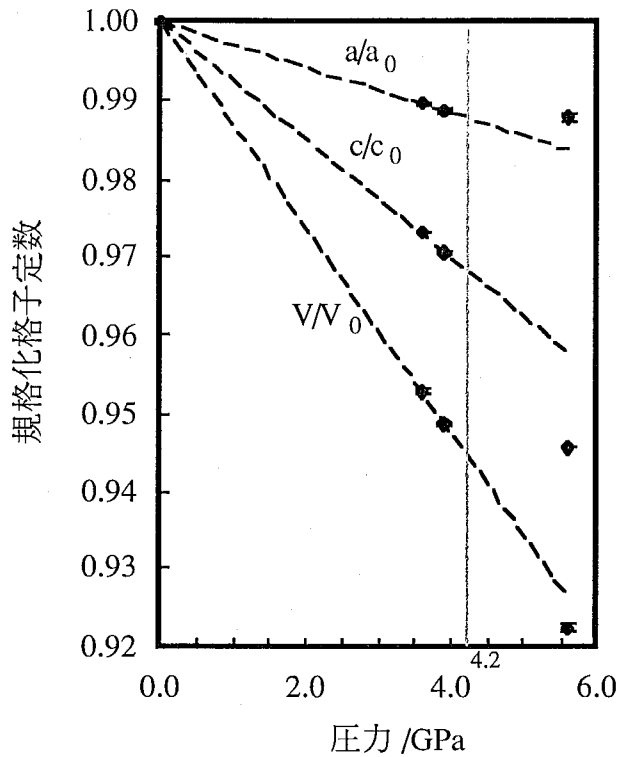


図2.2 格子定数の圧力変化. いずれも常圧下の値に規格化してある.

2.6 相転移の駆動力の考察

2.6.1 軸率減少の効果

AgおよびGa原子は $I\bar{4}2d$ の4回回反軸の回反心に位置している. 前述の通り, 常圧下でのAgS₄, GaS₄の四面体はいずれも, 正四面体をc軸に沿ってすなわち4回回反軸に沿って少し圧縮した形状をしている. ここで, 四面体の形状と四面体体積, 結合長の間の関係を考えてみる. 四面体体積が等しければ正四面体的であるときに結合長は最も短く, c軸方向へ伸びるかもしくはつぶれるほど長くなる. 逆に, 結合長を一定とすれば四面体体積は四面体の変形が大きくなるほど小さくなる(証明:付録C.2).

AgGaS₂の常圧相で, u値が圧力によって大きくは影響されないと仮定すれば, 軸率が転移点に向かって圧力の増加とともに小さくなることは, AgS₄, GaS₄の四面体がc軸方向につぶれて, いっそう歪んだ形状をとることを意味する. すなわち軸率の減少は, 結合長の大きな短縮を伴わずに, より効率的に四面体体積を減少させ, ひいては単位胞体積を減少させることが可能な変形である. Ag-S, Ga-Sの結合長は, 軸率r, 単

位胞体積 V ， S の座標値 u の関数として表わすことができる（付録C.1）．図2.3(a)，(b)は， u を常圧下のものに一定として， r ， V の変化に対するAg-S，Ga-Sそれぞれの結合長の変化を計算したものである．軸率 r の減少は単位胞体積 V の減少に対し，結合長Ag-SおよびGa-Sの減少を抑える変形であることが明らかである．

2.6.2 S原子座標値 u の圧力依存性

8 d位置にあるS原子の座標値 u の，常圧下における値は $u=0.2905$ であり，ジंकブレンド型構造をとる場合の値 $u=0.25$ と比べて大きく，S原子はよりGaに近い位置にある．前述のとおり結合長はAg-SよりGa-Sの方が短く，また四面体のつぶれはAgS₄でより大きい．結合長，四面体のつぶれ具合の差は，AgとGaの原子の大きさの違い，族の違いによるイオン性の差により理解される．Ga原子は内部電子構造に遮へい効果の悪い10個のd電子をもち，外殻電子が強く殻に結びつけられるため，共有的な結合をとりやすい．W. H. Koschelらは拡張Keatingモデルをカルコパイライト型化合物のゾーンセンターフォノンに適用し，AgGaS₂においてGa-S結合の力の定数が大変大きいことを示して，短い結合長で強い結合をつくっていることにあると述べている[16]．Ag-Sの結合はイオン性が強くばね定数が小さいと考えれば，高圧力下においてGa-Sより縮み易いはずで，圧力の上昇とともにAg-S，Ga-Sの結合長の差は小さくなり， u は $u \rightarrow 0.25$ に向かってやや減少していくことが予想される．

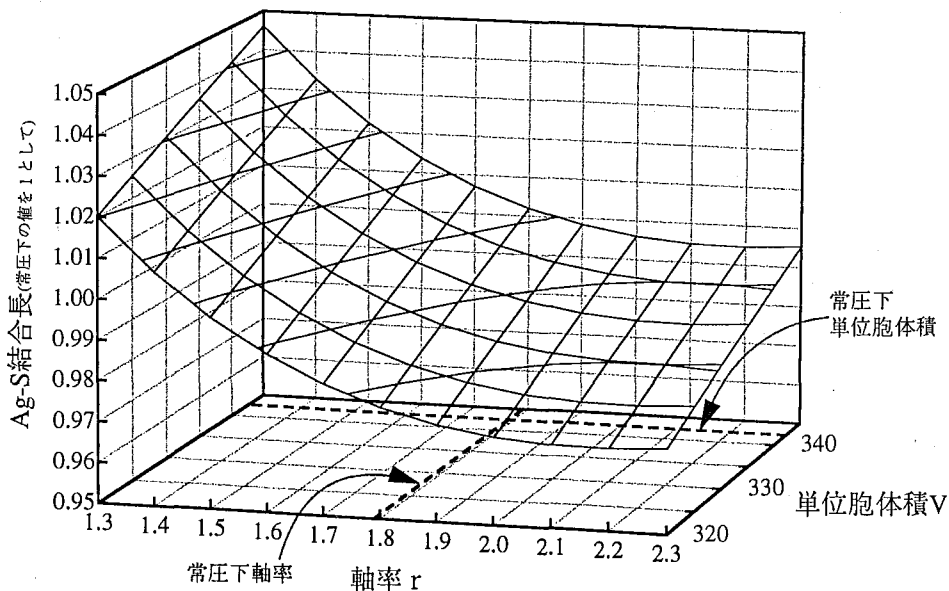


図2.3(a) Ag-S結合長の軸率 r ，単位胞体積 V 依存性 ($u=0.2905$)．

ただし，常圧下 $r=1.79$ ， $V=342.5$ における実測結合長を1としている．

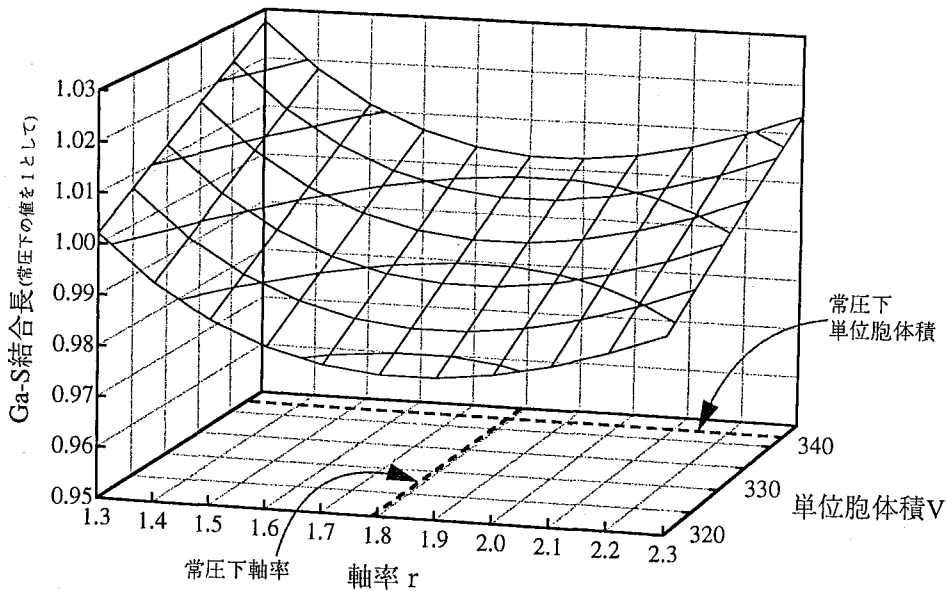


図2.3(b) Ga-S結合長の軸率 r ，単位胞体積 V 依存性 ($u=0.2905$) .
 ただし，常圧下 $r=1.79$ ， $V=342.5$ における実測結合長を1としている.

森，財部，箕村らはAgGaS₂，AgGaSe₂，AgGaTe₂の各結晶について，常圧下から相転移点手前までの圧力下で，放射光および実験室系光源を用いた粉末X線回折実験を行なっている(1996)[15]. いずれの結晶も c/a 値は圧力増加とともに減少することを確認し，また単位胞体積の圧縮率曲線をBirchの式にフィットして，AgGaS₂，AgGaSe₂，AgGaTe₂それぞれの体積弾性率 B_0 を72.0，59.8，76.6GPaと算出している. 彼らはAgGaS₂結晶の粉末回折パターンから，リートベルト法により相転移点までの u を求めた結果， u 値は誤差の範囲内で一定であったと報告している. さて， u が一定であるならば，軸率の減少はAg-S，Ga-S結合長が同じように減少していくことを意味し(厳密にはGa-S結合長の方がより圧縮される)，結合の強さよりの予想に反する.

なぜ u は減少し得ないのであろうか. Ga原子の配位四面体GaS₄に着目し，説明を試みた. Ga原子は共有的な結合をとるが，前述のとおり共有結合は方向性を有し，GaS₄四面体は正四面体的形状をとる傾向にあるといえる. 一方，四面体の形状は r ， u が一定ならば単位胞体積が減少しても変わらないが(相似形をとる)，前節で考察したとおり現実には圧力増加に伴い軸率 r は減少し，四面体は c 軸方向に沿って押しつぶされていく. 図2.4は，GaS₄四面体の変形度が軸率 r の減少によって(または十分な増

第2章 AgGaS₂の常圧相の構造とその圧力依存性

加によって) 増大することを示している. ここで四面体の変形度を表わすパラメータは, 結合長を同体積の正四面体の中心から頂点までの長さで割り二乗したものである. 四面体が変形するほど四面体体積に対する結合の長さは長くなるので (付録C.2), 変形度が大きくなるほどパラメータは1より大きくなる. 一般的な解釈として, 配位多面体についての正多面体からの変形の度合いを表わす指数distortion indicesが, Robinsonらによって導かれている[17]. 四面体型配位については, 4つの結合の結合長と同体積の正四面体の中心から頂点までの長さの比の二乗の平均として定義されるQuadratic Elongation $\langle \lambda \rangle = \sum (l_i/l_0)^2/4$ および, 6つの結合角の正四面体角との差の二乗の和を5で割ったものとして定義されるAngle Variation $\sigma_\theta^2 = \sum (\theta_i - 109.47^\circ)^2/5$ が導入されている. 両指数はいずれも値が大きくなるほど変形の度合いが大きいことを示し, 互いにほぼ比例する関係にあることが実験的に知られている.

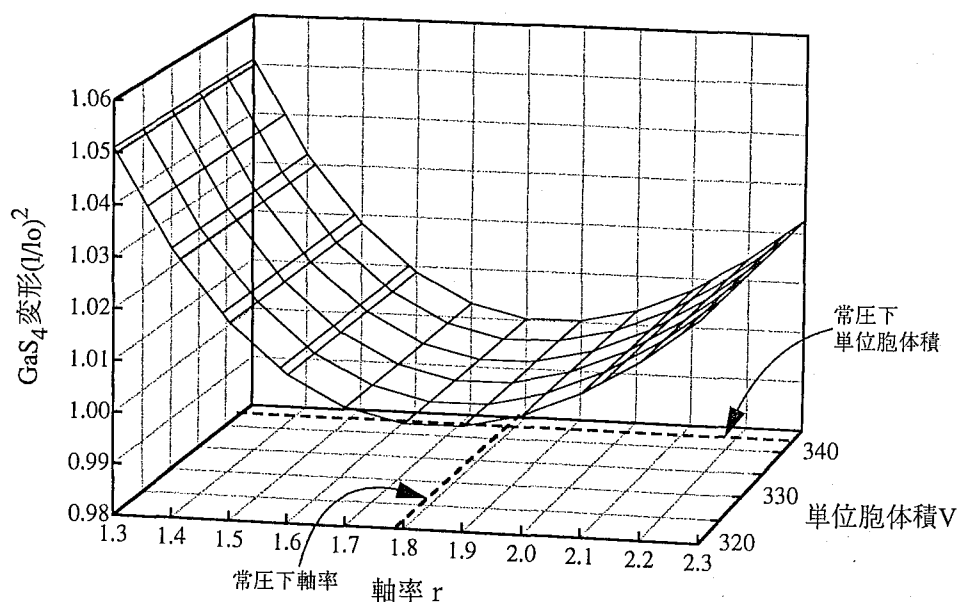


図2.4 GaS₄四面体変形度の軸率 r , 単位胞体積 V 依存性 ($u=0.2905$).

正四面体のときの変形度は1である. r 一定のとき V に関わらず変形度は一定である.

図2.5は常圧下における単位胞体積 V および軸率 r の実測値より計算される, GaS₄四面体の変形度, Ga-S結合長, GaS₄四面体の体積と, 3.9GPa下における単位胞体積 V および軸率 r の実測値より計算されるそれらを示し, 直線で結んだものである. 四面体の変形度は図2.4を両実測値を通る平面で切り取った切り口に相当する. ただし常圧

第2章 AgGaS₂の常圧相の構造とその圧力依存性

下の値を1とおいて表わしている。結合長は、長さの3乗のオーダーをもつ四面体体積と比較するため、3乗して表わしている。3.9GPaまで圧力が上昇したとき、四面体体積の減少に比較して結合長の減少は低く抑えられているが、四面体の変形が増大していることが読み取れる。

次に3.9GPaのこの構造から、u値を変化させたときの各パラメータの増減を示したのが図2.6である。u=0.2905のときの値を1として表わしている。uを減少させれば結合長と四面体体積は増加するが、その一方で、GaS₄四面体はc軸方向にっそう大きくつぶれた形状をとることになる。uを増加させれば変形は小さくなるが、結合長と四面体体積は減少する。

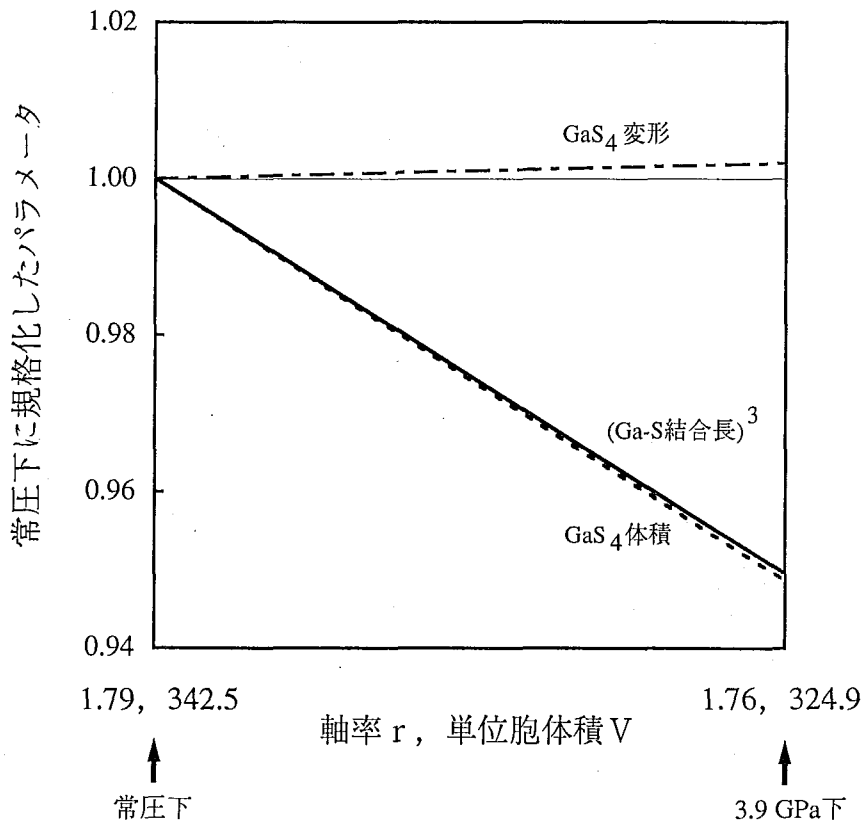


図2.5 Ga-S結合長，GaS₄変形度，GaS₄体積の軸率 r，単位胞体積 V 依存性 (u=0.2905)。常圧下の値を1として表わす。

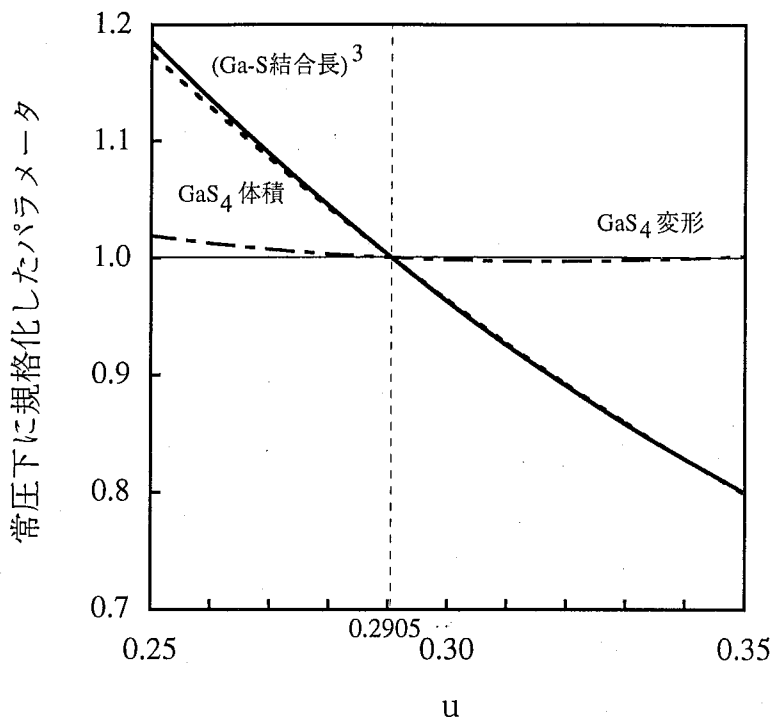


図2.6 3.9GPaにおけるGa-S結合長，GaS₄変形度，GaS₄体積のu値依存性．
u=0.2905における値を1として表わす．

以上のことからGaS₄四面体の変形とGa-S結合の伸縮のバランスとして，軸率，u値等の構造パラメータの変化を理解できる．GaS₄四面体の変形を抑えるということと，Ga-S結合長の減少を抑えるということとは，rおよびuについて相反する因子である．圧力増加とともにrは減少し，これによってAgS₄，GaS₄いずれの四面体についても結合長の減少をなるべく抑えつつ四面体体積を減少させることが可能となり，単位胞体積が減少する．一方で両四面体の変形度は増す．圧力増加とともに仮にu値が減少すれば，Ag-S結合がGa-S結合より大きく圧縮され，より強い結合のGa-Sの結合長減少が抑えられる．一方でGaS₄四面体の変形度は増す．変形および結合長の要請の均衡を保つために高圧力下で現実にとられるu値は，結果的に常圧下における値と大きく変わらないものになっていると考えられる．

さらに，四面体体積の変化に着目すれば，u値の減少が起こりにくいと予想される．多面体体積はu値と単位胞体積Vの関数であり，軸率rには依存しない．特に，I族原子，III族原子が頂点を占める多面体および，VI₆八面体では体積はVのみの関数であり，uに依存しない（付録C.1）．図2.7は単位胞体積に対する各四面体体積のu値依存性

である。I VI₄とIII VI₄では体積の u 依存性（微係数の正負）が逆であること、III VI₄とVI₄は u 依存性が同じ傾向であることに注意を要する。 u 値の減少はGaS₄四面体の体積を増加させるが、AgS₄四面体体積を減少させ、AgS₄+GaS₄の合計体積を減少させる。しかしながらその一方で、陽性原子を含まない四面体空洞S₄の体積を増加させる。大きな空洞をもつ構造は高圧力下においてとられにくいと予想される。

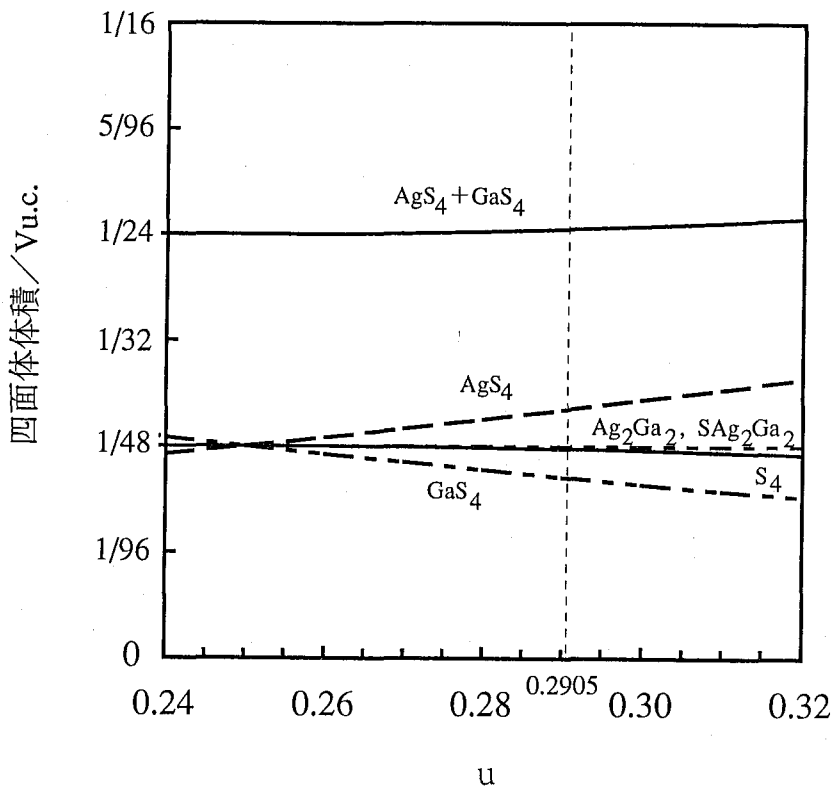


図2.7 四面体体積の u 値依存性. 単位胞体積 (Vu.c.) を単位として表わす. いずれの四面体体積も軸率 r には依存しない.

2.6.3 相転移の駆動力

カルコパイライト型構造をとるAgGaS₂の構造を決定するパラメータは、単位胞体積 V と軸率 r 、S原子座標値 u である（または格子定数 a 、 c と u ）。もしも仮に圧力増加（= V の減少）とともに r 値が増加し、四面体が c 軸に沿って引っ張られる形で変形して結合長の圧縮が抑えられるのであれば、この四面体の変形は u 値の減少によって解消され、 u 値の減少は同時にIII族-VI族原子の結合長を増加させるために大変都

合良く構造安定化が進む。現実には高圧力下において軸率 r が減少していき、結合長の圧縮が抑えられる一方で、四面体の変形が増加する。III族原子が正四面体的配位をとるということと、結合長の減少を抑えるということの、構造を安定化する両条件は、 r 、 u について同時に満たすことはできない。十分高圧下においてこれらの因子間のバランスが崩れたとき、相転移が起こると考察できる。すなわち結合がその圧縮に耐えられなくなったとき、もしくは四面体がその変形に耐えられなくなったときに、相転移が生じるのではなかろうか。現に、高圧相の構造解析の結果得られたGa-S結合長は、3.9GPaにおけるGa-Sの計算値より大きい値をとる（第4章、4.4節）。Ga原子が四面体型配位への強い選択性をもっているために[5]起こり得る相転移ともいえよう。同時に、ダイヤモンド構造型の骨組みをもつ構造に特徴的な大きな多面体型隙間の存在は、高圧力下において構造を不安定にすることが予想され相転移の原因となろう。事実、高圧相構造中では6つのS原子でつくられる多面体型隙間S₆はc軸方向に圧縮された形状をとっている（第4章、4.4節）。

2.6.4 他のカルコパイライト型化合物における相転移

一般にカルコパイライト型化合物のうち、常圧下において軸率 c/a が2より十分小さく、配位多面体がc軸方向へ圧縮されているものでは、圧力増加とともに軸率が減少する変形の方が、単位胞体積の減少に比べて結合長の減少を低く抑えることができるため有利に進むといえる。すなわち、これらの化合物では圧力とともに立方格子からの変形($2 - c/a$)がさらに増大すると予想できる。AgGaSe₂ ($c/a=1.82$) ではAgGaS₂と類似の軸率減少が観測されている[15]。AroraらはAgGaSe₂のラマンスペクトルを高圧力下で調べ、3GPa以上でカルコパイライト型のスペクトルに新しいピークが加わることを見だし、また最低周波数のモードの圧力依存性がAgGaS₂のそれとよく似ているとして、AgGaS₂の相転移と非常に類似した相転移が起こると報告している(1993)[18]。なおAgGaSe₂では6GPaで、AgGaTe₂では4GPaで面心立方格子への転移が報告されていることを引用して、S、Se、Teとカルコゲン原子が重くなるにしたがって正方晶構造が不安定となり転移点が低くなると予測している。TinocoらはAgGaS₂のエネルギー分散型のX線回折パターンに2.6GPa~5GPaで別の回折線が加わることを観測している(1995)[19]。また、Ga-K吸収端におけるX線吸収スペクトルによって調べたpseudo Debye-Waller因子の変化より、2.6GPaにおける相転移では、それより高圧の5GPaおよび10GPaでの相転移とは対照的にGa原子のまわりの局所的秩序には大きな変化がないとしている。(AgGaS₂の高圧相ではGa原子は四配位構造を維持している。第4章。)以上の報告からAgGaSe₂の第1の相転移が、AgGaS₂におけるものと同じタイプのものである可能性は大変高いといえる。AgGaSe₂の常圧下の構造中では、AgGaS₂と比較し

てGaS₄四面体の変形が大きい(軸率 $r=1.82$, Seの座標値 $u=0.27$ [20]より計算). このためAgGaS₂より低い転移点($\approx 3\text{GPa}$)をもつと考察できる.

AgGaTe₂ ($c/a=1.90$)でもAgGaS₂, AgGaSe₂と比較して緩やかではあるが, 圧力増加に伴う軸率の減少が観測されている[15]. 4.0GPaにおいて起こる相転移により面心立方格子の構造へ転移するとの報告があるが[21], カルコパイライト型相の112反射の分裂が観測されているなど不自然な点もあり, 今後の詳細な研究が必要である.

カルコパイライト型化合物において, I VI₄四面体およびIII VI₄四面体の形状が正四面体的となるときの軸率をそれぞれ r_1 , r_2 とすると

$$\text{I VI}_4\text{四面体} : r_1 = 4\sqrt{2(u^2 + 1/16)} \quad (2.4)$$

$$\text{III VI}_4\text{四面体} : r_2 = 4\sqrt{2(u^2 - u + 5/16)} \quad (2.5)$$

と表わされる(付録C.2参照). I VI₄四面体についていえば軸率 r が $r > r_1$ であっても $r < r_1$ であっても四面体は変形しており, それゆえ $r = r_1$ より外れているほど四面体のI-VI結合長は同体積の正四面体のそれより長いものになっている. III VI₄四面体についても同様である. 図2.8には式(2.4)と(2.5)より u 値の関数として r_1 , r_2 を表わした. 図中には, 数種のカルコパイライト型化合物についての(u, r)の実測値がプロットしてある. $u - r_1$ や $u - r_2$ 曲線より上の領域にある化合物は, r がいっそう大きくなり r_1 , r_2 より遠ざかるほど結合長も長くなる. 逆に下の領域にある化合物では r がいっそう小さくなるほど結合長は長くなる.

AgGaS₂, AgGaSe₂, AgGaTe₂では $u - r_1$, $u - r_2$ いずれの曲線に対しても下の領域にあり, 特にI VI₄四面体の変形の大きさがよくわかる. CdSiAs₂はII-IV-V₂族であるが, AgGaS₂等と同様, 圧力増加に伴う軸率減少が観察された(未発表).

CuGaS₂は常圧下における軸率 c/a は2に近く(1.96), ほぼ両曲線上からわずかに下側に位置する. この化合物では圧力増加とともに軸率の減少はみられない[22]. AgGaS₂などと類似の相転移はみられず, 最初の相転移は16.5GPa近傍で起こり, これは6配位のNaCl型構造へのものと報告されている[6, 7]. CuInS₂, CuInSe₂では, CuVI₄四面体は c 軸方向に若干引き伸ばされ, InVI₄四面体は若干押しつぶされた形状で変形の向きは逆である. これらの結晶についての高圧力下における回折実験からは, 軸率はそれぞれの転移点(9.5GPaおよび7.6GPa)まではほぼ一定で, 相転移後の構造は立方晶系であると報告されている[23].

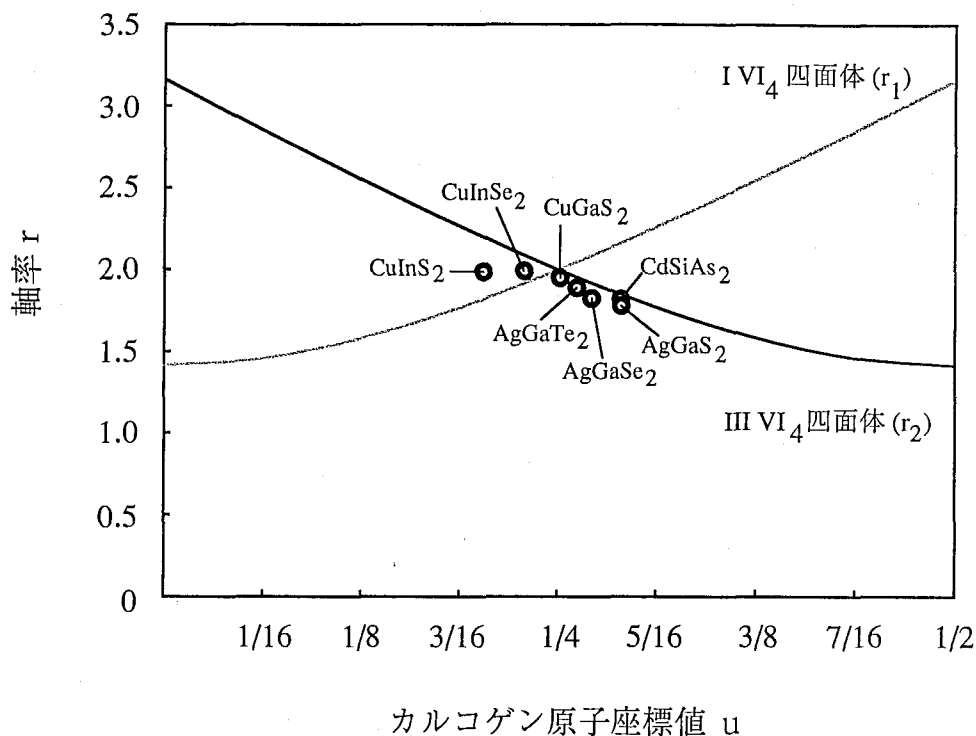


図2.8 カルコパイライト型構造においてI VI₄四面体またはIII VI₄四面体が正四面体をとるときの軸率, それぞれ $r=r_1$ または $r=r_2$ の u 値依存性. プロットはAgGaS₂(第2章), CuInSe₂(第6章), CdSiAs₂(未発表)よりおよび, 文献20より.

2.7 まとめ

カルコパイライト型構造は, 陽性原子が秩序配列したジunkturブレンド型構造の超構造とみなすことができるが, AgGaS₂結晶は軸率 c/a が2より小さく, AgS₄の四面体は c 軸方向に圧縮された形状をしている. 軸率は高圧力下において次第に減少する. このような軸率の減少によって配位四面体AgS₄およびGaS₄はいずれも c 軸方向へのつぶれが大きくなり, このため四面体体積の減少に対する結合長の減少は小さいものとなっている. 一方, GaS₄四面体におけるGa-S結合長の圧縮, 四面体の変形はこの四面体を徐々に不安定とし, 同時にダイヤモンド型構造の骨格をもつ構造に特徴的である, 大きな多面体型隙間は高圧力下で維持されるのが不可能となり, 相転移が生ずると考察した.

〔参考文献〕

- [1] S.C.Abrahams and J.L.Bernstein : J.Chem.Phys. 59(4), 1625 (1973).
- [2] K.J.Range, G.Engert, and A.Weiss : Solid State Commun. 7, 1749 (1969).
- [3] K.J.Range, G.Engert, and A.Weiss : Z. Naturforsch. B, 24, 1061 (1969).
- [4] K.J.Range, G.Engert, and A.Weiss : Z. Naturforsch. B, 29, 186 (1974)
- [5] A Jayaraman, P D Dernier, H M Kasper, R G Maines : High Temperature - High Pressures, 9, 97 (1977).
- [6] C.Carlone, D.Olego, A.Jayaraman, and M.Cardona : Phys. Rev. B22(8), 3877 (1980).
- [7] A.Werner, H.D.Hochheimer, and A.Jayaraman : Phys. Rev. B23(8), 3836 (1981).
- [8] S.B.Qadri, E.F.Skelton, A.W.Webb, S.A.Wolf, W.T.Elam, and Z.Rek : Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (High Pressure Sci.Technol.,Pt.3), 22, 25 (1984).
- [9] K.Takarabe, S.Hitomi, Y.Mori, S.Minomura, E.Niwa and K.Masumoto : AIRAPT/APS High Pressure Science and Technology Conference, 28 June-2 July, 1993, Colorado Springs, Colorado, USA (proceeding).
- [10] 森嘉久, 財部健一, 箕村茂, 赤浜裕一, 川村春樹, 丹羽英二, 増本剛 : 第34回高圧討論会 (東京) 1993.11 (要旨集).
- [11] 小森隆史 : 東京工業大学大学院総合理工学研究科材料科学専攻修士論文1992年度.
- [12] R. S. Feigelson and R. K. Route : Opt. Eng. 26(2), 113 (1987).
- [13] L. W. Finger and H. King : Am. Mineral. 63, 337 (1978).
- [14] K. Tanaka and F. Marumo, Acta Crystallogr. A39, 631(1983).
- [15] Y. Mori, K. Takarabe, S. Iwamoto, S. Minomura, E. Niwa, and K. Masumoto : Phys. Stat. Sol. (b) 198, 427 (1996).
- [16] W.H.Koschel and M.Bettini, Phys. Stat Sol (b) 72, 729 (1975).
- [17] K. Robinson, G. V. Gibbs, and P. H. Ribbe : Science, 172, 567 (1971).
- [18] A. K. Arora, T. Sakuntala and L. Artus : J. Physics and Chemistry of Solids, 54(3), 381 (1993).
- [19] T. Tinoco, A. Polian, J. P. Itie, E. Moya and J. Gonzalez : J. Phys. Chem. Solids, 56(3/4), 481 (1995).
- [20] Ralph W. G. Wyckoff : *Crystal Structures Vol.2* INTERSCIENCE PUBLISHERS, a division of John Wiley & Sons, P.338 (1964).
- [21] S. B. Qadri, Z. Rek, A. W. Webb, E. F. Skelton, and S. A. Wolf : J. Appl. Phys., 54(12), 6897 (1983).
- [22] K.Takarabe, K. Kawai, K. Wakamura, and S.Minomura : J. Cryst. Growth, 99, 766 (1990).

第2章 AgGaS₂の常圧相の構造とその圧力依存性

[23] T. Tinoco, A. Polian, D. Gomez, and J. P. Itie : Phys. Stat. Sol. (b) 198, 433 (1996).

第3章 AgGaS₂の圧力誘起構造相転移(I) -対称性の変化-

3.1 はじめに

ダイヤモンドアンビルを用いて高圧下で単結晶X線回折実験を行ない、結晶構造を解析する最初の試みは、米国国立標準局(NBS)のグループによって1970年前後に行なわれたもので、写真法が用いられている。Weirらはプリセッションカメラにアンビルセルを取りつけた[1]。プリセッションカメラ[2]は結晶およびフィルムにプリセッション運動(歳差運動)をさせることによって回折パターンを得る機構である。すなわち逆格子網面およびフィルムの面の法線が、頂角一定で入射線方向を軸とする円錐状を動くような運動をするので、アンビルセルをその軸が入射線に一致するようにセットすれば、アンビルセルの開き角内で回折条件を満たし、軸に垂直な逆格子網面からの回折を得ることができる。

回折写真からは結晶の対称性、消滅則、格子定数などの情報が得られる。対称性は結晶の晶族を決めるために必要で、消滅則の有無は空間格子や空間群を決める際の重要な情報である。結晶構造解析は自動四軸回折計と解析プログラムを搭載した計算機があれば構造解析の勉強をしなくてもできると思われがちだが、自動化された解析実験では新しい発見を見逃してしまう可能性も高い。四軸型回折計が最初に与えた格子の条件で逆格子点の回折強度を一点、一点独立に測定するのに対して、回折写真は2次元あるいは3次元の情報を記録している。特に本研究のような相転移に伴う構造変化の検出など、結晶の素性をよく調べる必要がある場合には、2次元検出器を用いた回折実験は不可欠である。近年、イメージングプレート(IP)、CCDカメラのようなきわめて高感度で適性露光の広い2次元検出器の使用が広がりつつある(付録A)。

3.2 X線カメラによる高圧力下の回折パターンの観察

3.2.1 試料の加圧と高圧セルのプリセッションカメラへの取りつけ

アンビルセルは、既に述べたとおりX線窓の開き角に限界があり、また入射X線、回折X線はステンレス板のガスケットによって遮へいされやすく、死角となる逆空間領域が広い。したがって、目的の晶帯軸に対し広範囲にわたる回折像が得られるように、あらかじめ結晶の晶帯軸の方向を調べ、アンビルのキュレット面に対し垂直に近くなるようにした。すなわち目的の軸に垂直な面をもつ平板状に結晶を切り出しセルに封入、加圧した。

このダイヤモンドアンビル高圧セルをゴニオメータヘッドに装着し、MoK α (1.2kW)を用いたプリセッションカメラに取りつけた(写真3.1)。X線光路上のプリセッション運動の中心に結晶をおくために行なう、結晶のセンタリングの作業では、結晶の位置を顕微鏡を用いて確認しなければならない。結晶はベリリウム製受け台に空けられた小さな穴から、キュレット面の法線方向に沿ってダイヤモンドアンビルを通して見ることになる。ダイヤモンドは光に対し大きな屈折率をもっているから、結晶の位置を目視によって決定するにはごく垂直方向からの観察を要し、本研究で用いたカメラの性能の範囲では正確さを欠く。また、穴に対し直交する方向からは結晶がまったく見えないため、キュレット面の垂直方向の位置については大ざっぱな見当をつけることしかできない。そこでセンタリングには次のような工夫を行なった。

まず、目視によって結晶の位置を確認し、おおよその中心を合わせた。また、キュレット面の垂直方向については、面に平行な方向からアンビルをながめ、対向するアンビル間の中央を中心に合わせた。このようにしておおよそのセンタリングができたところで、フィルムカセットにフィルムをセットしてX線を照射し、高圧セルを通過するダイレクトビームの影を調べた。高圧セルの中心部に入射されたX線は金属ガスケットを通過するが、ガスケットはかなりX線を吸収するから透過X線の強度はそれだけ弱められる。一方試料結晶が置かれているのはガスケットに空けた穴の部分であるから、そこを通ったX線はそれほど減衰せずフィルムに濃い像を残す。水平軸まわりの結晶の角度を少しずつ変えてはX線を照射し、その像の位置を調べることにより、結晶のセンタリングを行なうことができた。

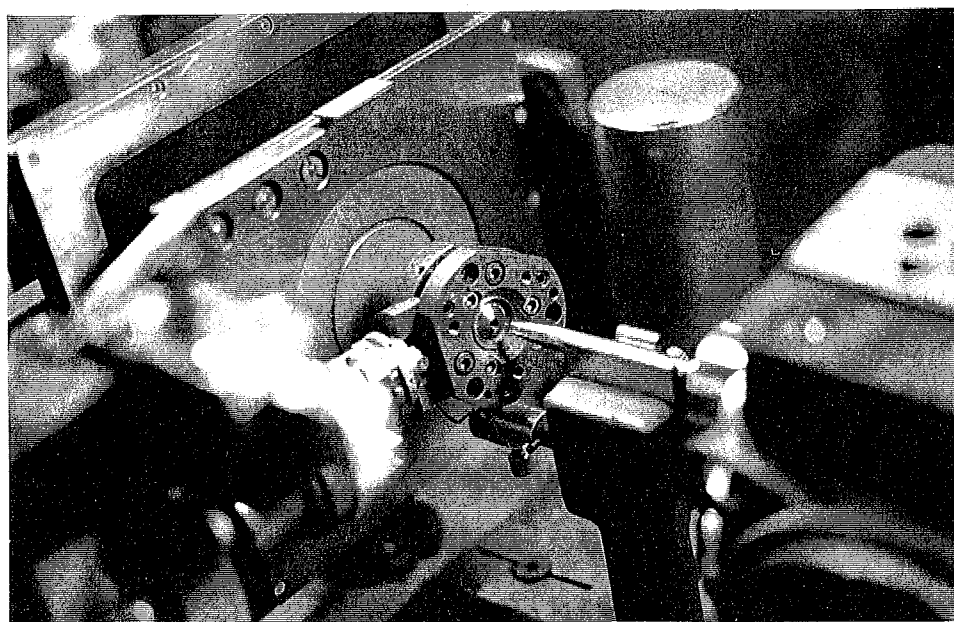


写真3.1 プリセッションカメラにとりつけたダイヤモンドアンビルセル

3.2.2 高圧力下X線プリセッション写真の撮影

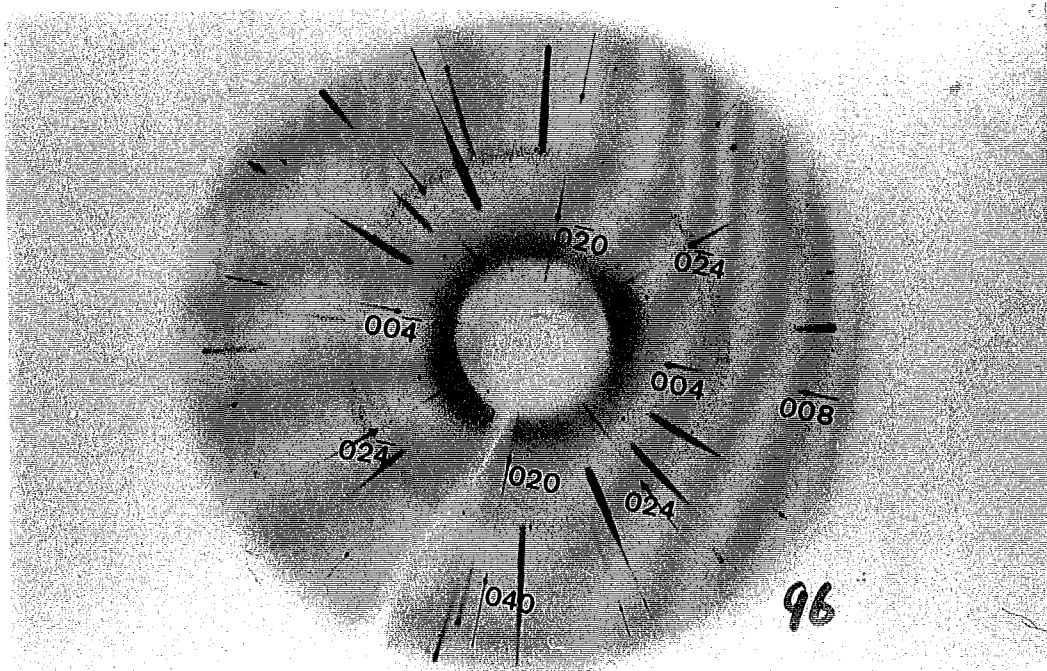
回折パターンの観察は、転移点(4.2GPa)前後の圧力下において室温(298K)のもとで行なった。まず転移点以下の高圧力下における回折像を撮影し、それから一度セルをゴニオメータヘッドからはずして転移点以上の圧力まで加圧をし、再びカメラにとりつけて高圧相の回折像を撮影した。また、この転移点以上まで加圧したものを転移点以下まで減圧し、その後時間をおかずに同様に回折像を調べた。減圧は常圧まで2~3段階に分けて、しかしあまり時間をかけずにそれぞれの段階で一気に下げて行なった。

3.2.3 高圧相の回折パターン

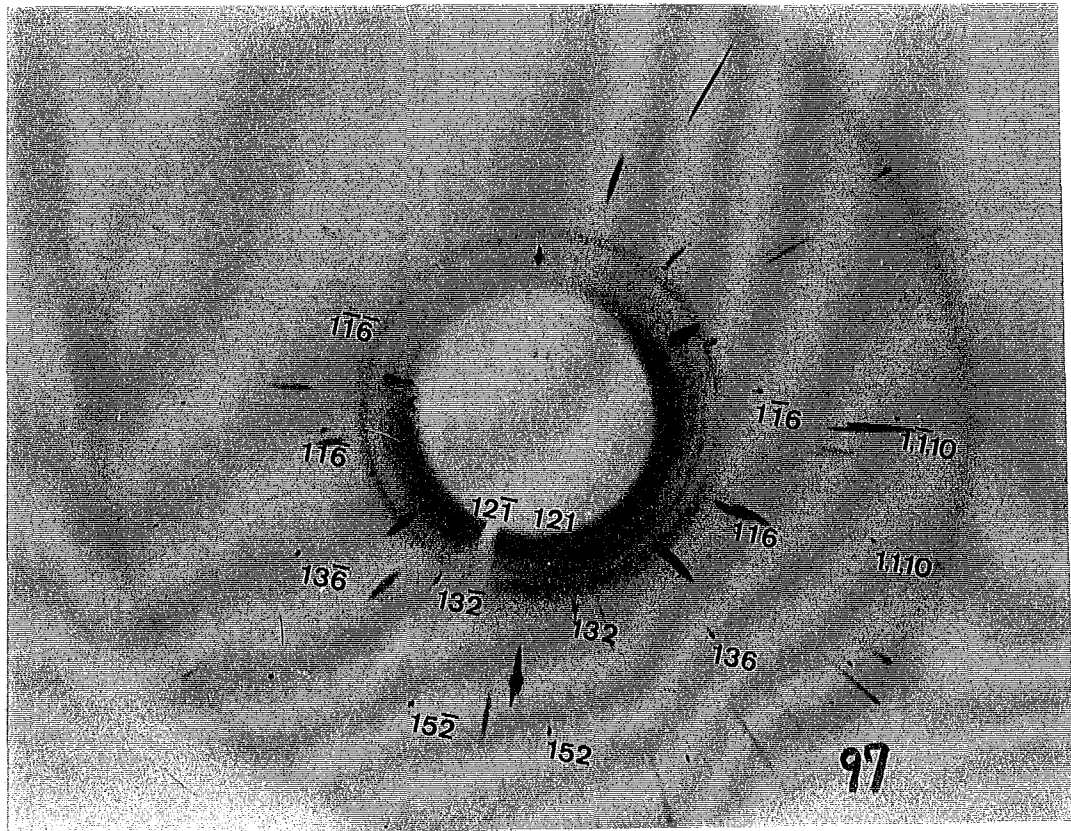
得られたプリセッション写真には(写真3.2~3.4)、試料結晶による回折点のほかにダイヤモンドによる太く強い回折線がみられ、またベリリウムやステンレスガasketによるデバイーシェラー環が薄く現れている。そしてそのほかセル構成材により、全体的にバックグラウンドが増大している。試料結晶からの回折点にはこれら試料以外の回折に重なって不明瞭になったり全く検出できないものもあるが、結晶からの回折点は整列しており容易に識別できる。

転移点以下の1.9GPaおよび転移点以上である5.4GPaにおける、[100]を晶帯軸とするプリセッション写真をそれぞれ、写真3.2, 3.3に示す。相転移に際して大きな体積の減少を伴ったり、再編成型の転移によって結晶構造が本質的に変わるような場合は、相転移後の高圧相が完全な単結晶として得られないことが多いが、この相転移によっては相転移後も単結晶が維持されているようみえた。

0kl層の写真(a)を転移点前後において比較すると、逆格子の形状に大きな変化はなく結晶格子の縮みによる逆格子の膨らみはずか確認できる。一方個々の回折点に着目すると、回折像の様相はその強度分布において明らかに異なっていることがわかる。1kl層の写真も同様で、写真3.3(b)は写真3.2(b)より実は露光時間が短いですが、それにもかかわらず、いくつかの反射の相対的強度が明らかに大きくなっている。ここでhhlというhとkの絶対値の等しい反射に注意しなければならない。空間群I $\bar{4}2d$ には、hhl反射に対する消滅則 $2h+l=4n$ (n:整数)が存在し、この条件を満たす反射のみが観測される。ただし、I $\bar{4}2d$ に対するラウエ群は4/mmmであるから、hhlの等価反射はhhl, $\bar{h}hl$, $h\bar{h}l$, $hh\bar{l}$, $\bar{h}\bar{h}l$, $\bar{h}h\bar{l}$, $h\bar{h}\bar{l}$, $hh\bar{\bar{l}}$ の8つである。転移点以下ではこの消滅則が当然満足されているが、転移点以上における回折写真ではこの消滅則が破れ、114とその等価反射が出現している。また写真3.4は、4.7GPaにおける[22 $\bar{1}$]を晶帯軸とする0層のプリセッション写真である。114, $1\bar{1}0$, $3\bar{3}0$ など、同様に消滅則を破る反射がみられる。

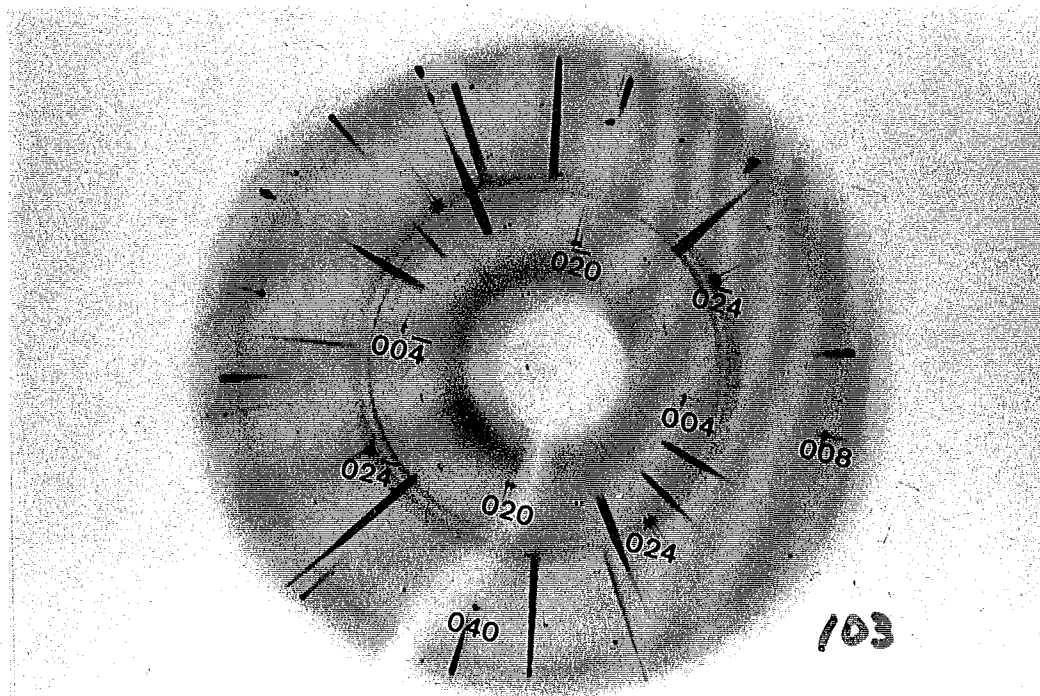


(a) [0kl layer]

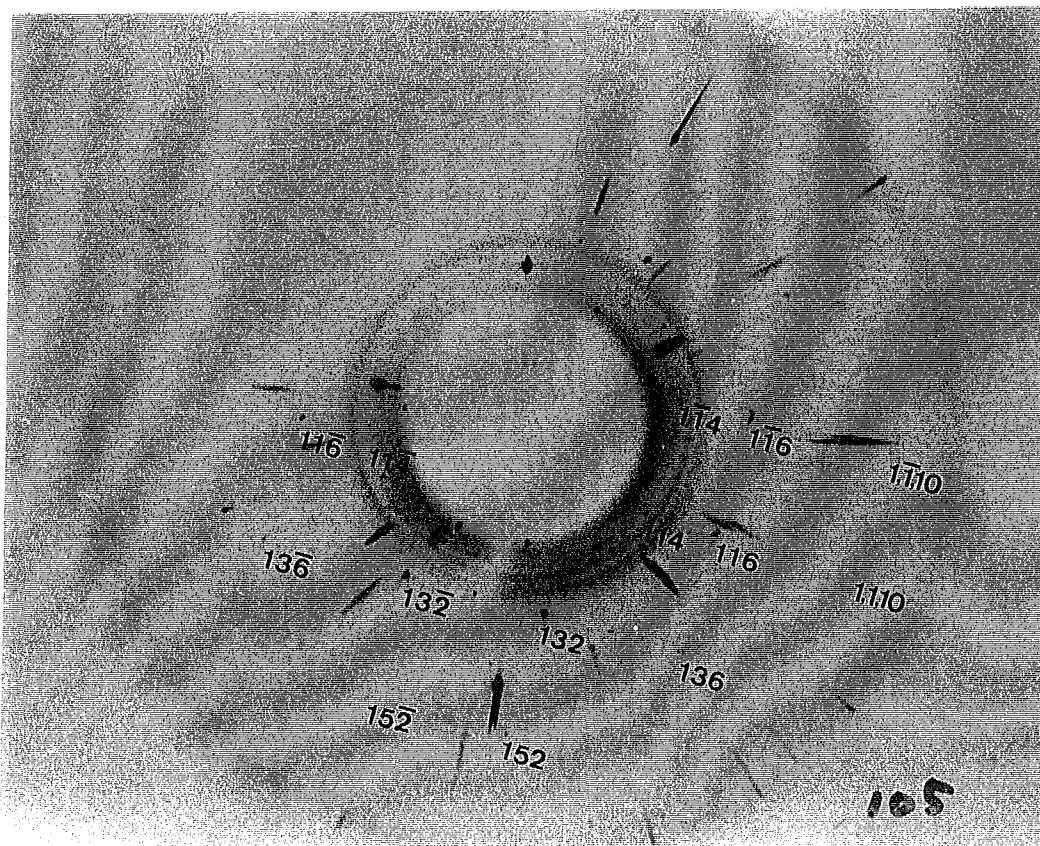


(b) [1kl layer]

写真 3.2 A Precession photograph of AgGaS₂ at 1.9 GPa around the [100] zone axis.



(a) [0kl layer]



(b) [1kl layer]

写真 3.3 A precession photograph of AgGaS₂ at 5.4 GPa around the [100] zone axis.

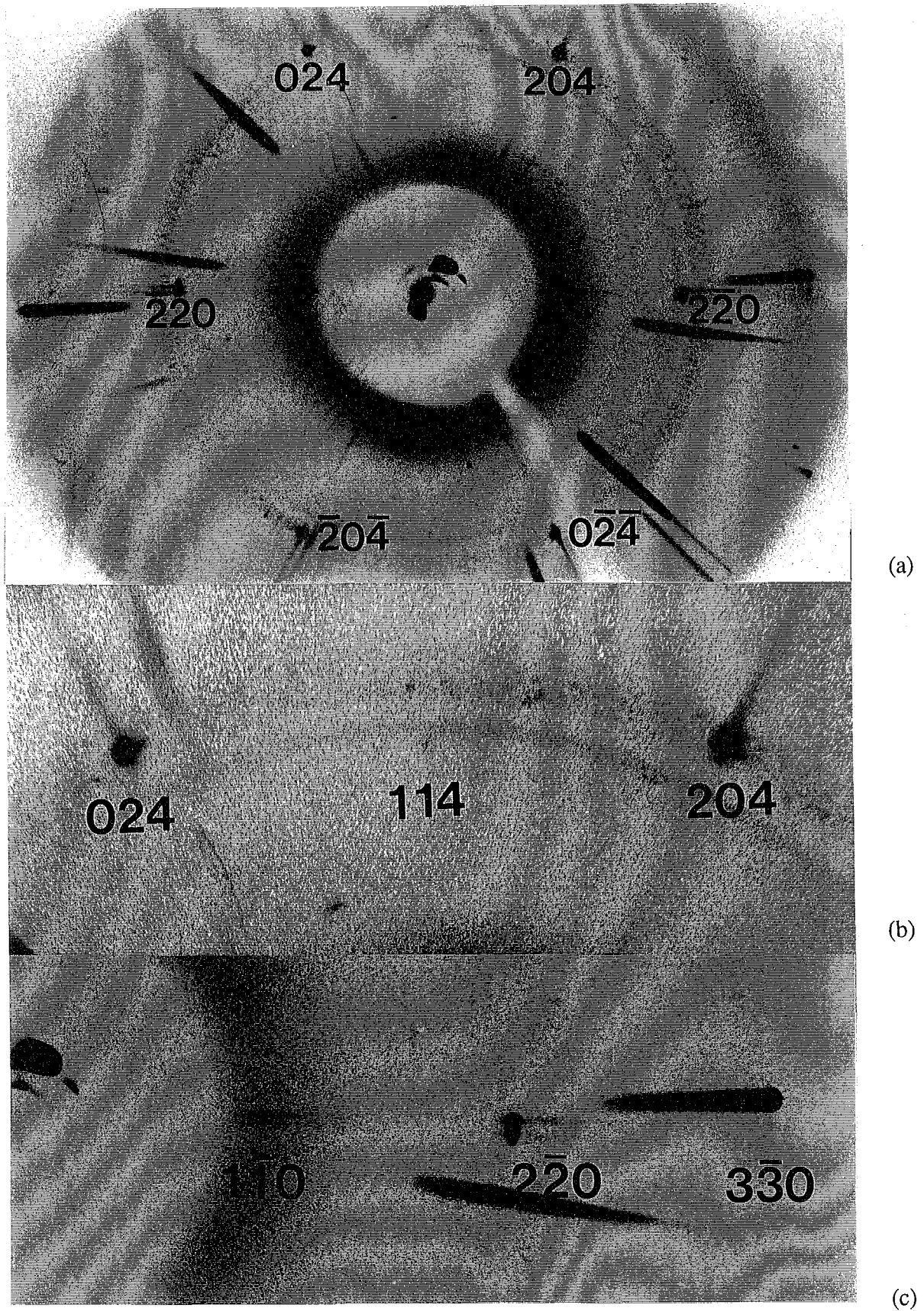
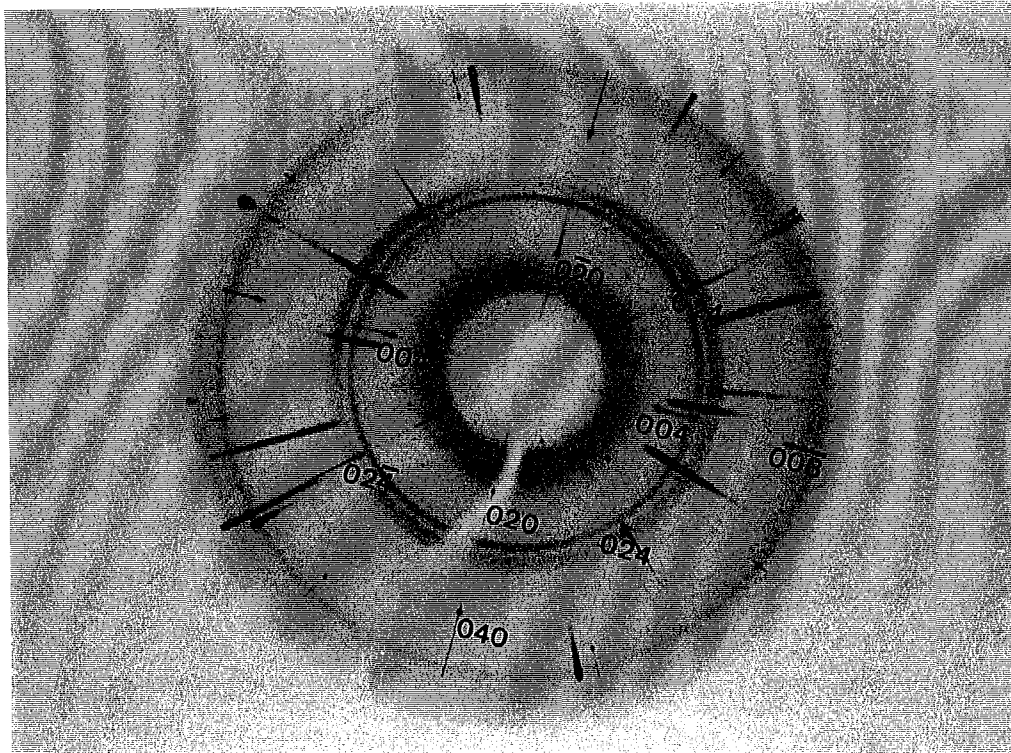
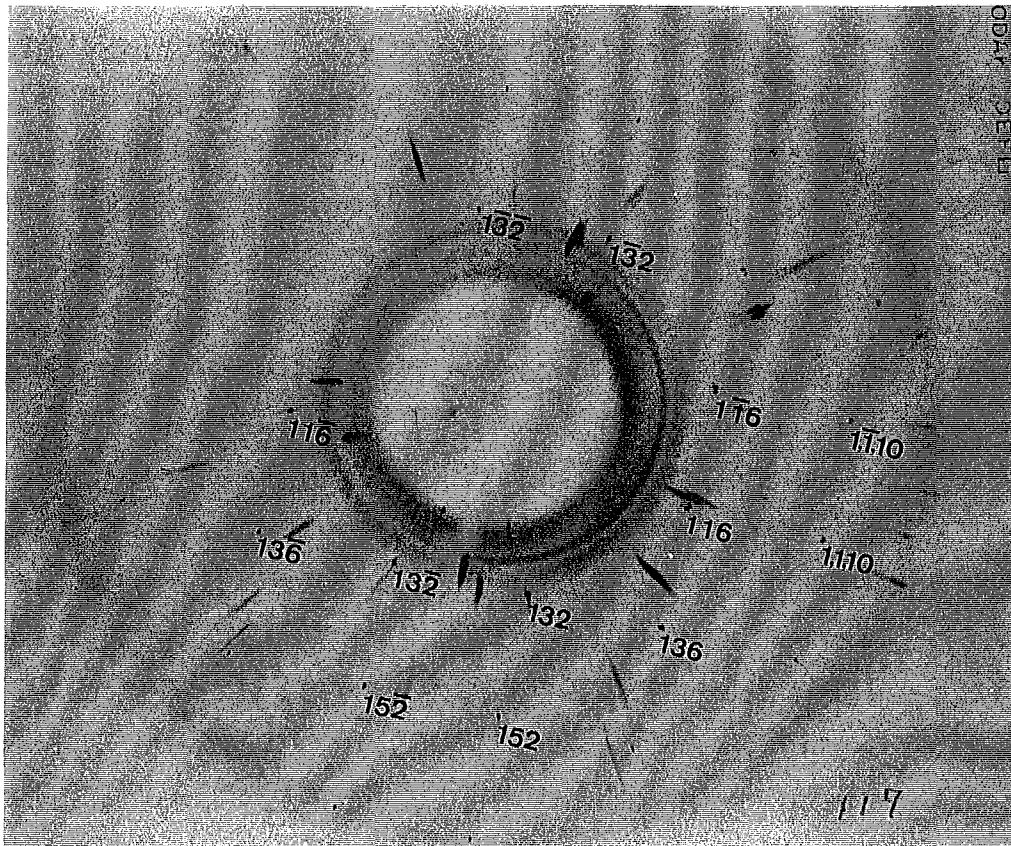


写真 3.4 A precession photograph of AgGaS₂ at 4.7GPa around the $[22\bar{1}]$ zone axis and its partial enlargements (b) near 024 and 204, and (c) $2\bar{2}0$.



(a) [0kl layer]



(b) [1kl layer]

写真 3.5 A precession photograph of AgGaS₂ at about ambient pressure released from 5.4 GPa.

次に、いったん転移点以上の5.4GPaまで加圧してから、再び圧力を下げ常圧下において試料のプリセッション写真を写真3.5に示す。常圧相における禁制反射は再び観測されなくなり、回折パターンの様相は加圧する前の常圧相におけるもののそれに戻っている。したがって、外圧をとり除くことによって、高压相はすぐさま常圧相へと可逆的に転移することがわかる。転移が可逆的であることについては、以前Wernerらによって行なわれた粉末X線回折による研究[3]にも報告されている。

3.2.4 プリセッション写真の解釈

高压相のプリセッション写真では、常圧相の写真と比較して逆格子の形状そのもの、すなわち反射のブラッグ角には大きな変化はなく、回折強度において変化が現れている。回折強度は構造因子 $F(hkl)$ の二乗に比例し、 $F(hkl)$ は単位格子内の原子の配列（結晶構造）によって定まる量である。すなわち、この4.2GPaにおける相転移の際には結晶格子の形状はおおむね変わらないが、単位格子内の原子の座標が変化しているということがわかり、相転移はわずかの原子変位による変位型のものであると思われた。相転移前後で単結晶が維持される（双晶の形成はともかく）ということからも、相転移前後で結晶構造上の変化は大きくないことが予想された。

常圧相の構造中には、対称要素として体対角線方向の並進をもつ $\{110\}$ に平行なダイヤモンド映進面が存在しており、この対称操作によって hhl に対する消滅則 $2h+l=4n$ が現れる。高压相においてこの消滅則が成り立たないということは、高压相の構造中では原子のわずかな変位によって、このダイヤモンド映進面が失われていることを意味していた。

なお、写真3.3, 3.4中で高压相の回折スポットが2つに割れているのは、試料のカメラに対するセンタリングの不良に原因があると思われた。プリセッションカメラでは、歳差運動の一周期で一つの逆格子点からの回折は2回起こる。結晶のセンタリングが正確でないと、結晶がX線束の中にあってもプリセッション運動の軸上に乗らないため、2回起こる回折の回折線は重ならなくなるからである。ただし、写真撮影の過程で、双晶の形成によると思われる現象が観測された。すなわち、プリセッション写真撮影にあたって最初に必要となる軸立ての写真（目的の逆格子層に直角な晶帯軸をプリセッションの軸に一致させるため、白色X線により撮影する写真）において、転移点以上の圧力下で回折線の分裂が見られ、この分裂の仕方から、その原因がセンタリングの不良ではなく、方位の異なる逆格子網面が複数存在していることにあるよう思われた。圧力を下げ試料を常圧下にもってくると、回折線は再び正常な一重線へ戻ったため、加圧の衝撃で結晶そのものが2つ以上に割れてしまったとは考えられなかった。これらのことから、転移点以上ではダイヤモンド映進面の消失という対称性の低下に伴っ

て双晶が形成されることが示唆された。

3.2.5 高圧相の空間群の検討

対称要素の欠落や回転軸における回数の減少 (4→2など) のような対称性の低下が起こる場合、結晶の対称性は元の空間群の *translationengliche* 部分群のものとなる。*translationengliche*とはドイツ語で「同一の並進」という意味である。部分群の並進格子は元の空間群のものと変わらず、すなわち単純格子の大きさは一致する。

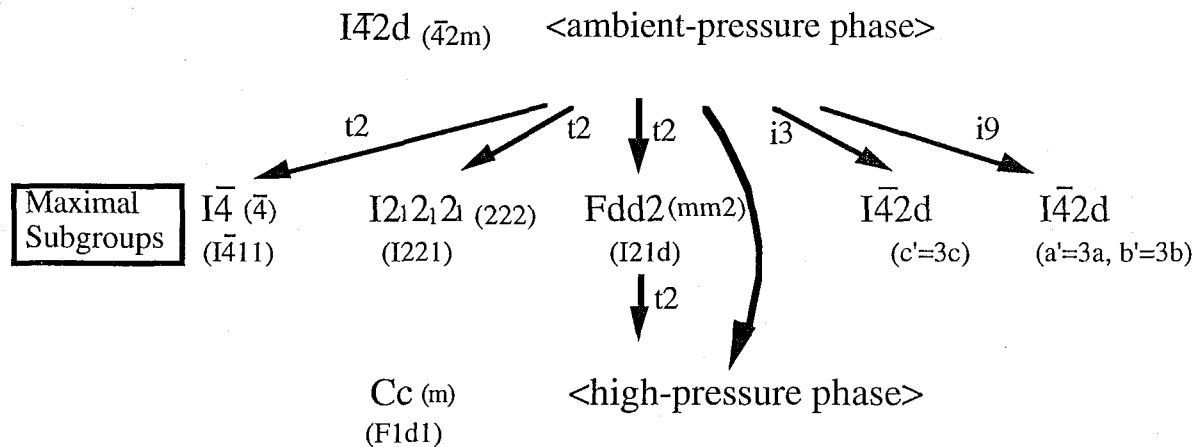


図3.1 空間群 $I\bar{4}2d$ より導かれる群-部分群の関係を表わす系統図。

すべての矢印は対称性の低下を表わし、部分群の種類と対称性低下の係数が記されている。(t = *translationenglichesubgroup*, i = *isomorphic subgroup*)

図3.1に空間群 $I\bar{4}2d$ を頂点として、群-部分群の関係を表わす系統図を示した[4]。この図より、 $I\bar{4}2d$ からダイヤモンド映進面が欠落した空間群は、最高部分群では正方晶系の空間群 $I\bar{4}$ 、または斜方晶系の空間群 $I2_12_12_1$ のどちらかであることがわかる。

空間群 $I\bar{4}$ は、 $I\bar{4}2d$ からダイヤモンド映進面とともに a 軸および b 軸に平行な2回軸および2回らせんが欠けたものである。空間群 $I\bar{4}$ をとるとすると、AgおよびGa原子の位置は常圧相における座標と同じにとることができ、それぞれが独立な二種類の特殊等価位置 (Ag : 2a, 2c; Ga : 2b, 2d) を占めることになる。一方S原子は一般等価位置の8gを占め独立な x, y, z 座標をとり得る。高圧相が空間群 $I\bar{4}$ をとることを仮定し、常圧相の位置からのS原子の変位方向とそれによる回折強度分布の変化の実測との一致を探った。

前述のとおり、プリセッションカメラによる高圧相の回折パターンの観察の結果、

hhl反射について $2h+l=4n$ の消滅則が破れ、 $\bar{1}10$, $3\bar{3}0$, 114などの反射が現れた。ところが、 $h=0$ である00l反射については002, 006など、 $l=4n+2$ を満たす反射は強度が観測されなかった。このことから、S原子は新しく自由度の加わった y , z 座標のうち、特に y 座標方向に大きく変位していると予想された。しかしながらこの変位によっては、114反射強度の著しい上昇と、特にいくつかの反射(たとえば202, 402など)の強度の上昇を説明できず、逆にこれらの反射強度が十分大きくなるよう z 座標方向への変位を取り入れると、反射強度の上昇は $00l:l=4n+2$ においてより急激であるという計算結果となった。

次に、やはり $I\bar{4}2d$ の部分群であり高圧相の空間群のもう一つの候補と考えられた、斜方晶系の空間群 $I2_12_12_1$ によるモデルを立てた。空間群 $I2_12_12_1$ は $I\bar{4}2d$ における対称要素のうちダイヤモンド映進面が消失し、それに伴って4回回反軸の対称性が低下して2回回転軸となったものである。 $I\bar{4}2d$ における原子配列を $I2_12_12_1$ に対し適用すると、S原子位置は4aおよび4bの二つの特殊等価位置を占め、それぞれの等価位置では、 $I\bar{4}2d$ における位置と同様、 x 座標のみ独立に変化できる。Ag, Gaはいずれも4cの特殊等価位置を占め、 z 座標のみ自由に選ぶことができる。

2種類のS原子が独立に x 座標方向に変位するときの回折強度への寄与を、数種の反射について調べた。2種類のS原子が、 $I\bar{4}2d$ における従属関係を崩し正負互いに逆向きに変位するならば、 $hhl:2h+l=4n+2$ を満たす反射の強度は大きくなり、またそのほかの目立った反射強度の増大を説明できた。特にC面平行方向への変位は00l反射強度に寄与しないので、都合が良さそうに思われた。しかしながら、特に114などの反射の著しい強度の増加を説明するには不十分であった。また両陽性原子の z 軸方向への変位は、当然のことながら $l=0$ の反射110, 330などの回折強度に寄与しないため、これらの反射強度の増大を説明できなかった。

以上の空間群、 $I\bar{4}$, $I2_12_12_1$ によって支配される原子座標では、強度の計算値がいずれも実測値に定性的に一致しないことが判明した。そこでアンビルセルを四軸型回折計に装着し、転移に伴う双晶の形成、高圧相の格子定数を詳細に調べることにした。

3.3 四軸型回折計によるプロフィールの観察

3.3.1 転移点前後での回折実験

2章、2.3.1節と同様のやり方で、アンビルセルをAgK α 線をX線源とする四軸型回折計に取り付け、回折実験を行なった。ただし、X線を単色化するモノクロメータはグラフィイト(002)を用いた。まず、転移点以下の高圧力下においてセッティングパラ

メータと格子定数を決定し、また数十個の反射について、 $2\theta - \omega$ スキャン法により回折プロファイル調べた。その後、転移点以上の高圧力下まで加圧し、同様の操作を行なった。さらに転移点以下の圧力下まで減圧し、同様にプロファイル調べた。

3.3.2 相転移に伴う回折プロファイルの変化

図3.2(a)には一例として、常圧相に対し $22\bar{4}$ と指数付けされた反射の回折プロファイルの変化を示した。左から、常圧より転移点(4.2GPa)以下の3.4GPaまで加圧後、転移点より高圧の4.6GPaに加圧後、さらに転移点以下の2.0GPaまで減圧後のプロファイルである。同様に図3.2(b)に、 $0\bar{2}4$ と指数付けされた反射の回折プロファイルの変化を示した。なお、プリセッション写真によって観測されたのと同様、常圧相の構造に対する禁制反射、 hhl 反射に対し $2h+l=4n$ を破る反射が観測された。

図3.2(a), (b)のように、転移点以上では回折線がスプリットし、あるものは3本に分かれていた。一方、転移点以下の圧力下までの減圧によって、これら分裂線は再び一つの回折線に統合された。また、転移点以上で観測された禁制反射は、減圧によって再び観測されなくなった。これらのことから、相転移に伴って転移双晶が形成されること、また相転移は可逆的であることが明らかとなった。なお転移点以上で、常圧相の回折が観測されたり、プロファイルが極端にブロードであったりするようなことはなく、部分的な転移の遅れなどは見られず、転移点以上の圧力下で相転移は速やかに完了していると思われた。高圧相構造が正方格子のままであれば、双晶が形成されても逆格子点はすべてが完全に重なるので、回折線の分裂は、高圧相構造が正方晶系より対称性の低い構造であることを示唆していた。回折線はピーク位置の ω 値が異なるもの、すなわち異なる d 面間隔をもつものに分かれ、格子の α , β , γ 角少なくともいずれかの角度の 90° からのずれが明らかであった。何となれば、 α , β , γ 角がいずれも 90° であれば、双晶形成により回折線は分裂しても各反射の面間隔は変わらないからである。したがって高圧相は斜方晶系(軸のとり方を変える必要がある)、単斜晶系、三斜晶系のいずれかをとることが明らかとなった。

高圧相で分裂したプロファイルには特に常圧相と比較して特徴がないことから、各ドメインの大きさは通常の意味のモザイクの大きさより小さいとは考えられず、また各双晶成分はX線的には非干渉領域を構成しているものと考えられた。転移に伴って結晶が壊れないこと、双晶の形成、転移の可逆性は、転移の活性化エネルギーが小さく、常圧、高圧両相の結晶内原子配列が、多かれ少なかれかなり似ていることを示していると考えられた。なお、図3.2(a), (b)では2.0GPaにおける回折は、3.4GPaにおけるそれと比べてやや積分強度が減少して観測されており、大方の反射で転移点を往復した後の回折強度は弱くなっていた。また相転移を経た試料の回転写真を撮影すると、

方位の異なる結晶領域が共存しているようであった。これは変形双晶の形成によると考えられた(第5章, 5.4節)。

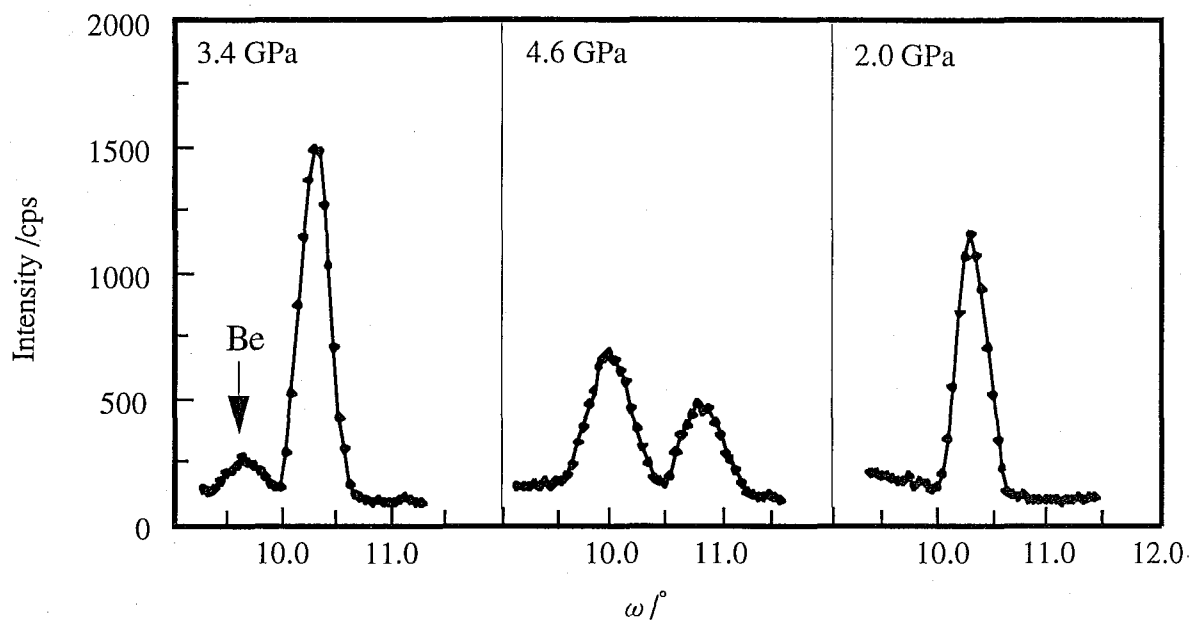


図3.2(a) 四軸型回折計を用いて $2\theta - \omega$ スキャンによって得た $22\bar{4}$ 反射のプロファイル。転移点以上4.6GPaまで加圧後、減圧した。

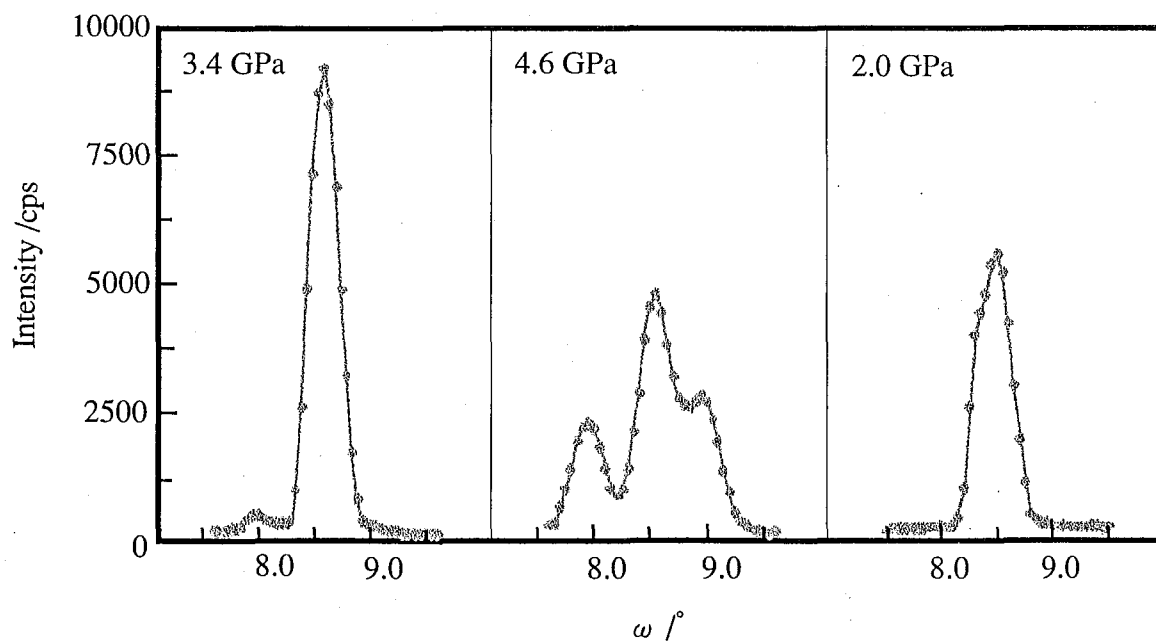


図3.2(b) 四軸型回折計を用いて $2\theta - \omega$ スキャンによって得た $02\bar{4}$ 反射のプロファイル。転移点以上4.6GPaまで加圧後、減圧した。

3.4 高圧相の格子

3.4.1 転移双晶形成の回避

二次配位の転移のうちで、変位型の転移に属する相転移では、対称性の低い高圧型に移ると、双晶となることが期待される。低圧型で単一分域（単結晶）であったものに対称性の低下によって新たな異方性が加わり、異方軸の向きが2種以上になる場合にはいずれをとるかという理由はないので、両者は同じ確立で生ずると考えられ、したがって分域構造（双晶）が出現すると考えられる。一方、分域の種類と大きさおよび分布は問題の結晶の履歴、たとえば結晶作製条件や熱処理の仕方などにもよるし、圧力の上昇下降の速さなどにも関係すると思われ、同じ結晶でも双晶比はいろいろの値をとり得ると考えられる。本実験では試料を加圧すると常に双晶が形成されたが、分裂した各ピークの大きさ（双晶比）は試料ごとにまちまちで、等比にはみえなかった。

高圧相の構造解析は、通常の方法で圧力だけかけて回折強度の測定を行なえば可能であるように思えるが、この相転移では高圧相での双晶形成に由来する回折線の分裂が小角度であるために（図3.2(a), (b)）、各反射の強度測定が困難であり、そればかりか、対称性の低い格子らしく回折線の分裂は複雑で、格子定数の決定もままならなかった。さらに高圧へ加圧すれば分離がよくなるとも考えられたが、転移の機構を考察するには転移点にできるだけ接近した圧力での測定が好ましく、また試料結晶の安定性の問題や、より現実的には本研究で用いたセルの到達圧の限界もあって、~6GPa程度の圧力下での実験を進める必要があった。双晶形成を避けるためには、高圧で単結晶を作製してそのまま高圧でX線実験を行なう方法や、また高圧相の構造が双極子モーメントをもつならば、圧力を加える際に、適当な方向へ電場をかけ各双極子の向きを強制的に一方向に並べて全体として一つの単一分域のものを生じさせる方法が考えられる（実際、後に述べるように高圧相の晶族は m であることが判明し、晶族からは双極子モーメントをもち得る）。カルコパイライト型化合物と同じ空間群 $I\bar{4}2d$ をとるリン酸二水素カリウムは、 -150°C において大きい誘電率の以上を示し、分域構造をもった低温相へと相転移する。 c 軸方向に電圧をかけつつ温度を下げて、回折強度の測定に成功した実例が報告されている[5]。

しかしながら、少なくとも本研究の装置では上記のいずれの工夫も困難であって、双晶の形成は避けられないよう思われた。一方、双晶比は相転移の都度変わり得て、極端な場合には高圧相が単一分域に形成されることが確率的には起こり得ると思われた。双晶の形態について手がかりを得ようと結晶を数回用意し加圧と回折実験を繰り返すうち、一つの双晶成分が優先的に生じた試料を得ることができ（ただしこの試料中には他に2つの別の方位をもつ分域が検出された）、その後の回折実験を有利に進めて

いくことが可能となった。

3.4.2 高圧相の格子の決定

高圧相の格子は5.6GPaの圧力下において、 $0.294 \text{ \AA}^{-1} < \sin \theta / \lambda < 0.446 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲にある計24個の反射の 2θ 観測値より決定された。格子定数の各軸長、角度を独立として扱い、すなわち何らの拘束条件も設けず最小二乗法による計算を行ない、格子定数 $a = 5.690(5) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.693(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 9.751(1) \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 88.69(2)^\circ$ 、 $\beta = 88.66(4)^\circ$ 、 $\gamma = 89.86(5)^\circ$ を得た。 α 、 β 、 γ 角はいずれもわずかに、しかしながら有意に 90° より減少していた。この格子を擬正方格子と呼ぶこととした。この格子の取り方では三斜格子のごとくみえるが、 $a \doteq b$ 、 $\alpha \doteq \beta$ であるので、実際の対称性はこれより高いことが予想された。上記の格子について、原点のまわりの近接逆格子点について逆格子ベクトル相互間の角度を計算し、その結果が極めて 90° に近い組み合わせをリストアップしたところ、擬正方格子の晶帯軸 $[\bar{1}10]$ を軸として単斜格子にとり直せることが明らかとなった。擬正方格子は次式によって、 b 軸を軸とするC底心単斜格子に変換された。

$$\begin{pmatrix} a_m \\ b_m \\ c_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ -0.5 & -0.5 & 0.5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{pt} \\ b_{pt} \\ c_{pt} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

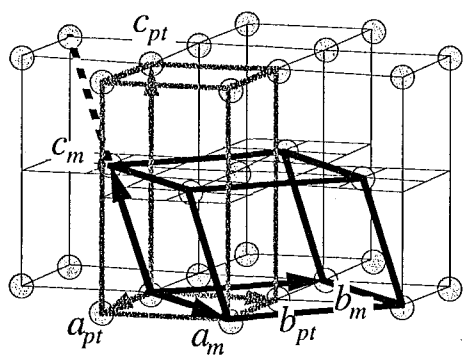


図3.3 擬正方格子(a_{pt} , b_{pt} , c_{pt})と単斜格子(a_m , b_m , c_m)との間の関係。円は格子点を示す。

ここで、下付き文字mおよびptはそれぞれの格子軸が単斜格子、擬正方格子のものであることを表わす。擬正方格子と単斜格子との方位の関係を図3.3に示す。 a_m , b_m , c_m 軸はそれぞれ、原点と擬正方格子の格子点110とを結ぶベクトル, 原点と格子点110とを結ぶベクトル, 原点と体心を結ぶベクトルに相当する。また, C_m 面と C_{pt} 面とは平行である。単斜格子の格子定数は、先の計24個の反射を単斜格子の指数に付け直して最小二乗法により, $a_m=8.065(4)\text{\AA}$, $b_m=8.039(1)\text{\AA}$, $c_m=6.226(3)\text{\AA}$, $\beta_m=128.50(3)^\circ$ と決定された。この格子定数から逆算して擬正方格子の格子定数を求めると、対称性の要請から厳密に $a_{pt}=b_{pt}$, $\alpha_{pt}=\beta_{pt}$ がなりたつので, $a_{pt}=b_{pt}=5.694(2)\text{\AA}$, $c_{pt}=9.750(6)\text{\AA}$, $\alpha_{pt}=\beta_{pt}=88.70(3)^\circ$, $\gamma_{pt}=89.82(3)^\circ$ と計算された。表3.1に高压相の格子定数を常圧相のそれとともに示した。

表 3.1 AgGaS₂の常圧相および高压相(5.6GPa)の結晶学的データ。

	常圧相 (0.1 MPa)		高压相 (5.6 GPa)
		(擬正方格子)	単斜晶系
式量:	241.71		
結晶系:	正方晶系	(擬正方格子)	単斜晶系
空間群:	I42d		Cc
Z:	4	4	4
格子定数			
a(Å)	5.7626(5)	5.694(2)	8.065(4)
b(Å)	5.7626(5)	5.694(2)	8.039(1)
c(Å)	10.3128(9)	9.750(6)	6.226(3)
α (deg)	90	88.70(3)	90
β (deg)	90	88.70(3)	128.50(3)
γ (deg)	90	89.82(3)	90
単位胞体積(Å ³):	342.47(7)		315.9(2)
密度(g cm ⁻³):	4.69		5.08
測定温度(K):	298		298

3.4.3 格子定数圧力依存性

第2章表2.4, 図2.3には常圧相の格子定数とともに, 相転移後の高压相を擬正方格子で表わしたときの a_{pt} , c_{pt} 軸長, 単位胞体積を記している。常圧相中でa軸長, b軸長は直線的に減少しているが(第2章), 相転移後に c_{pt} は著しく短くなっていること

がわかる。一方で a_{pt} はほとんど縮みが見られない。

この相転移はCarloneらが予測したような2次の相転移であるかどうかは不明であるが、少なくとも2次相転移の特徴に近い性質をもっているよう思われた。Wernerらは転移点を通過するときの体積 V の不連続性を検出できなかった。よって4.2 GPaにおいて

$$a_{pt} \doteq a_t, \quad c_{pt} \doteq c_t, \quad V_{pt} \doteq V_t, \quad \alpha_{pt} \doteq \alpha_t, \quad \gamma_{pt} \doteq \gamma_t$$

と予想される。高压相の軸長、単位胞体積の圧縮率が常圧相のそれに比べて不連続に変化しており、 c 軸長と単位胞体積のそれらは大きくなっていること、 a 軸長のそれらは減少していることが明らかである。

3.5 消滅則の変化と高压相の空間群

正方晶系の空間群 $I\bar{4}2d$ には対称要素として $\{110\}$ に平行なダイヤモンド映進面が存在するため (第1章, 図 1.1), hhl という指数の反射およびこれと等価な反射に対して, $2h+l=4n$ という条件を満たすときのみ反射が観測されるという消滅則がなりたつ。 $\{110\}$ に平行なダイヤモンド映進面と, それに対応する hhl の等価反射は, 2つのグループに分けられる。すなわち, $(\bar{1}\bar{1}0)$ に平行なダイヤモンド映進面は, h, k が同符号で等しい値をもつ hhl について上記消滅則をなりたたせ, (110) に平行なダイヤモンド映進面は, h, k が異符号である $\bar{h}hl$ について消滅則をなりたたせている。2つのグループの映進面および反射は正方対称のもと等価である。

プリセッション写真の撮影とこれまでの回折実験によって, 相転移に伴う hhl 反射の消滅則の変化が明らかであった。しかしながら hhl の特別な場合である $00l$ 反射において $l \neq 4n$ を満たす反射はまったく観測されなかった。この事実から, h, k が同符号である hhl については高压相においても消滅則がなりたっている可能性があるよう思われた。つまりこれまでの高压相の回折実験で強度の観測された, $2h+l=4n+2$ を満たす hhl 反射は, 実際は $\bar{h}hl$ の等価反射として指数付けされるべき反射であったということである。すなわち hhl の等価反射と $\bar{h}hl$ のそれらは相転移に伴い分化するが, 高压相格子の変形が小さいために d 面間隔の差はわずかで, しかも双晶が形成されているために隣接して観測され, 相互の区別がつかなかったというわけである。

高压相の格子を決定した単一分域に近い試料を用いて, 高压相からの回折を調べたところ, $\bar{1}\bar{1}0, 2\bar{2}2, \bar{1}\bar{1}4, \bar{2}26, \bar{1}\bar{1}8, \bar{4}4\bar{2}, \bar{4}4\bar{6}, \bar{3}\bar{3}8, \bar{4}4\bar{1}0, \bar{3}\bar{3}\bar{1}\bar{2}$ といった $\bar{h}hl$ 反射は強度があつて観測されたが, 一方で, $002, 006, 11\bar{4}, 118, 11\bar{8}, 22\bar{6}, 33\bar{8}$ といった hhl 反射は観測されなかった。このことは, 高压相構造中では, $(\bar{1}\bar{1}0)$ に平行な映進面は残存しているが, (110) に平行なものは失われていることを意味していた。

常圧相の空間群 $I\bar{4}2d$ において $(\bar{1}\bar{1}0)$ に平行なダイヤモンド映進面は正方格子の体対角線方向に体対角線の長さの1/4だけ移動する並進ベクトルをもっている。これは体心ベクトルの1/2の長さをもつ。 $(\bar{1}\bar{1}0)$ に平行な映進面は、並進ベクトルとして $\frac{1}{4}a_i + \frac{1}{4}b_i + \frac{1}{4}c_i$ および $-\frac{1}{4}a_i - \frac{1}{4}b_i + \frac{1}{4}c_i$ をもつものが交互に現われる。ここで下付き文字 i は正方晶系 $I\bar{4}2d$ の格子を示している。単斜格子の取り方では、前者の並進ベクトルは $\frac{1}{2}a_m + \frac{1}{2}c_m$ に対応し、したがって b_m 軸に垂直な n 映進面となる。後者の並進ベクトルは $\frac{1}{2}c_m$ に対応し、したがって b_m 軸に垂直な c 映進面となる。それゆえ、高圧相構造は空間群 Cc をとることが結論された。空間群 Cc への対称性の低下によって、空間群 $I\bar{4}2d$ 中に存在する対称要素、 c 軸に平行な4回反軸、 a , b , c 軸に平行な3つの2回軸、2回らせん軸が同時に失われる。

3.2.5節では高圧相の空間群として、 $I\bar{4}2d$ よりダイヤモンド映進面の欠けた空間群を仮定し構造モデルを立てたが、納得のいく結果は得られなかった。それもそのはずで、高圧相構造中では確かにダイヤモンド映進面は消失しているが、それら2組のうち1組が残って、高圧相構造中では軸映進面と対角映進面として存在しているのである。 $I\bar{4}2d$ の *translationengliche* 部分群には最高部分群として $I\bar{4}$, $I2_12_12_1$ のほか、斜方晶系の空間群 $Fdd2$ があり、空間群 Cc はこの $Fdd2$ の最高部分群にあたる (図3.1)。

3.6 双晶の形態

高圧相の格子定数と空間群の決定に用いた試料は単一分域に近かったが、異なる方位をもつ小さな体積の分域が含まれており、すなわち双晶が形成されていた。常圧相の最強線112とその等価反射 (高圧相では5.5GPaにおいてやはり最強線で、等価反射は分化し200, 021, $20\bar{2}$ などの指数をもつ) の双晶形成に伴う分裂を調べて、双晶成分間の方位の関係を決定した。大きな体積をもつ成分の逆格子上に、小さい成分の逆格子点の位置を表わすと、擬正方格子で表わした指数 hkl の l は常に整数であり逆格子の $(001)_{pt}$ *面は共通になっていて、すなわち各双晶成分は実格子の c_{pt} 軸を平行にしているらしかった。小さい成分の指数と、 c_{pt} *軸の a_{pt} *, b_{pt} *軸に対する傾きの方位から、双晶成分間の方位の関係が決定された。図3.4は双晶成分間の方位関係を図式的に表わしたものである。試料からは全部で3つの双晶成分 (それぞれ $pt1$, $pt2$, $pt3$ で表わしている) が検出されたが、結晶学的な考察から第4番目の成分 ($pt4$) が図の方位で存在し得ることがわかった。すなわちこの相転移に伴って形成される双晶は四連晶であって、それぞれの双晶成分は c_{pt} 軸を常圧相の c_f 軸に平行、または反平行にしており、双晶成分間の方位は空間群 $I\bar{4}2d$ に存在する対称要素である、4回反軸で互いに関係

付けられるものであった。これらの方位の関係はまた、 $I\bar{4}2d$ に存在する対称要素である、 a_p b_p c_t 軸に平行な3つの2回軸で関係付けることもできる。このような双晶形成の事実は、高圧相が空間群Ccの対称性をとることを論理的に裏づけるものである。なお検出された3つの双晶成分の体積比（双晶比）は、回折強度比から見積もってざっと1800:60:1程度であった。

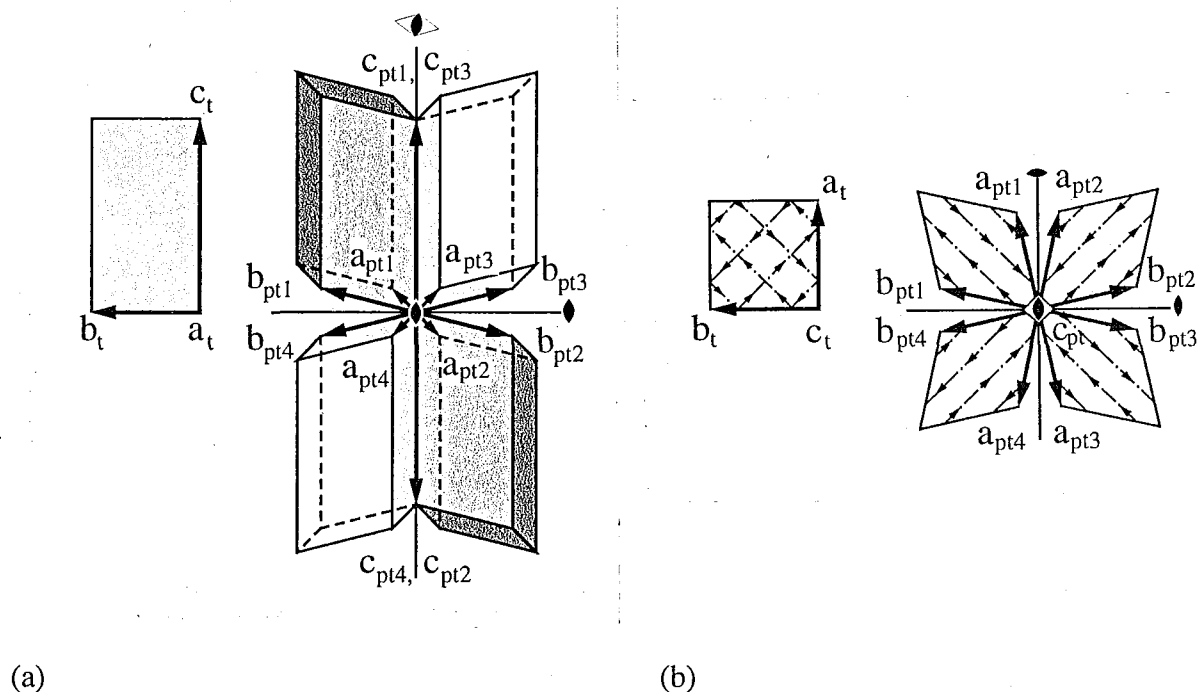


図3.4 相転移点以上で形成される4つの双晶成分間の方位関係を、常圧相の方位に対して示した。(a) a_t 軸に沿って投影したもの、および(b) c_t 軸に沿って投影したもの。pt, tはそれぞれ擬正方格子と正方格子を示す。わかりやすくするため高圧相格子の変形を大きく描いている。

3.7 既往の研究の解釈

C. Carlone, D. Olego, A. Jayaraman, M. CardonaはAgGaS₂のラマン散乱の圧力依存性を調べ[7], ソフトモードの振舞いから相転移はよく似た構造間で起こる二次相転移の可能性が高く、単なるひずみや、無秩序化を伴うような構造変化であろうと予測した。本研究によって、相転移に伴って原子が変位し、格子の変形と、対称性の低下の起こることが明らかとなり、いわばひずんだカルコパイライト型構造へと転移しているこ

とが判明した。一方、陽イオンの再配列が起こって無秩序に並ぶほどの、大きな原子の移動は起きておらず、陽イオンの無秩序化によるジंकブレンド型の立方格子への相転移は起こり得ないことが明らかである。

また、A. Werner, H. D. Hochheimer, A. Jayaramanは高圧力下における粉末X線回折実験によって、相転移点以上では常圧相の回折線に加えて、これとは別に新しい回折線が表れたと報告している[3]。この新しい回折線とは、112最強線よりわずかに小さいd面間隔をもつもので、彼らは六方格子によるものと解釈し、ウルツ鉱型構造に類似した相への転移を考えた。しかしながら、このような転移は再編成型の転移であり、多くの原子間の結合を切らなければ起こり得ず、結合を切るための活性化エネルギーを要するため、転移速度は遅く可逆的には起こらないはずである。5.6GPaにおける擬正方格子の112, $\bar{1}12$, $1\bar{1}2$, $1\bar{1}\bar{2}$ の各反射はd面間隔として、 $d_{112}=3.16\text{Å}$, $d_{\bar{1}12}=d_{1\bar{1}2}=3.10\text{Å}$, $d_{1\bar{1}\bar{2}}=3.06\text{Å}$ という値をもつ。これらの反射は常圧相では最強線112の等価反射であり、高圧相中では3種の非等価な反射となっている。112よりわずかに小さい面間隔をもつ新しい反射とは、高圧相擬正方格子の $\bar{1}12+1\bar{1}2$ 反射（縮重している）のわずかに高角側に現われる $11\bar{2}$ 反射に相当する可能性が高い。

3.8 まとめ

本研究ではAgGaS₂の高圧相の対称性を単結晶X線回折法によって決定した。高圧相はひずんだカルコパイライト型構造というべき構造をとり、常圧相のとり空間群 $I\bar{4}2d$ の部分群である単斜晶系の空間群Ccの対称をもっていることが明らかとなった。格子定数は、5.6GPaにおいて $a=8.065(4)\text{Å}$, $b=8.039(1)\text{Å}$, $c=6.226(3)\text{Å}$, $\beta=128.50(3)^\circ$ であった。高圧相への相転移に伴って双晶が四連晶として形成され、常圧相と高圧相とは相転移点の上下で共通な結晶軸（c軸）が保存されていた。双晶成分の方位は $I\bar{4}2d$ 中に存在する対称要素、4回回反軸、もしくは直交する3本の2回軸によって相互に関係付けられた。相転移は可逆的であり、常圧相から高圧相へ、また高圧相から常圧相へと速やかに進行した。わずかの変形で部分群の対称をもつ高圧型へ移行し、それに伴い双晶が形成されるというこの相転移の特徴は、石英の高温型-低温型間の転移において古くから知られているような典型的な構造相転移のそれである。

「参考文献」

- [1] Weir, C. E., Piermarini, G. J. and Block S. : Rev. Sci. Instrum. 40, 1133 (1969).
- [2] Buerger, M. J. : *The precession method in X-ray crystallography* J. Wiley & Sons, Inc, New York 1964.
- [3] A.Werner, H.D.Hochheimer, and A.Jayaraman : Phys.Rev.B, 23(8), 3836 (1981).
- [4] *International Tables for Crystallography* , Vol. A, 3rd revised ed. (edited by T. Hahn), Kluwer, Dordrecht 1992.
- [5] Frazer, B. C. and Pepinsky, R., Acta Cryst., 6, 273 (1953).
- [6] C.Carlone, D.Olego, A.Jayaraman, and M.Cardona : Phys.Rev.B, 22(8), 3877 (1980).

第4章 AgGaS₂の圧力誘起構造相転移(II)

-SRを利用した高压相の構造解析-

4.1 はじめに

放射光を用いた高圧力下の回折実験は、適切な波長を選択できること、そして何よりもX線強度が強いために、ダイヤモンドやベリリウム受け台のX線吸収に起因する測定誤差が小さくなることから、精度の高い測定をすすめるのに有利である。前章で述べたとおり、AgGaS₂の高压相構造は単斜晶系の空間群Ccの対称性をもつことが明らかとなった。本章では、高压相からの回折強度を測定し高压相構造の原子配列を求めた結果と、高压相構造の特徴について報告する。

4.2 SRを利用したX線回折実験

4.2.1 Photon Factory BL14A 回折実験装置

高エネルギー物理学研究所(現、高エネルギー加速器研究機構)放射光実験施設(Photon Factory, 通称PF)では、1982年から2.5GeV(25億電子ボルト)の電子ストレージ・リングから発生する放射光を用いた実験が開始され、現在では3.0GeV運転の放射光を用いて物質科学研究が進められ、多くの成果があがっている。ビームライン(BL)14Aには、垂直ウィグラーから発生するX線を使用した水平四軸X線回折計が設置されており(図4.1)、単結晶の精密構造解析に用いられている[1]。

4.2.2 積分反射強度データの収集

AgGaS₂高压相の積分反射強度データの収集は、BL14Aの四軸型回折計を用いて行なった。アンビルセルのX線に対する開き角の限界から、観測可能な反射数は必然的に少なくなる。観測できる反射を増やすためにはより短い波長のX線を使用するのが好ましく、Ag元素による吸収の影響を受けない、AgK吸収端(0.486Å)よりわずかに低エネルギー側の波長0.5ÅのX線を用いた。Si(311)2結晶モノクロメータによって単色化し、直径0.8mmのビームになるようコリメートした。検出器はシンチレーションカウンターを用い、カウンターの上流側には回折X線の空気による散乱減衰を低減させるため、内部を脱気したビームトンネルを使用した。

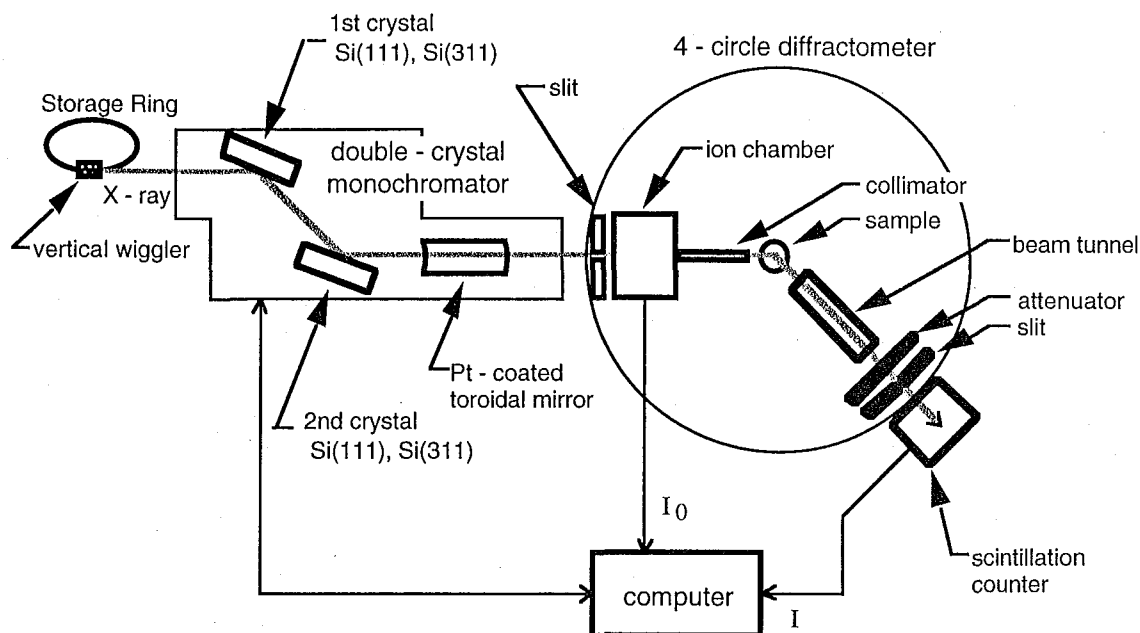


図 4.1 PF-BL14A四軸型回折計用光学系. 本研究ではモノクロメータとしてSi(311)を用い, 0.5 \AA のX線を使用した. なお集光するためのトロイダルミラー(湾曲ミラー), アッテネーター, 受光側スリットは用いていない.

試料は第3章3.4節において高圧相の格子定数, 空間群を決定したものと同一のもので, 結晶の形状は $50 \times 90 \times 120 \mu\text{m}^3$ の板状であり, アンビルセルの発生圧力は5.5GPaであった. 回折条件を満たすための回折計のセッティングは, 入射X線と回折X線とのなす角をX(カイ)サークルが二等分する, 標準的な二等分法を用いた.

2θ の値が $9.3^\circ \sim 23.8^\circ$ の範囲にある比較的強度の強い計25個の反射を用いて, 反射の指数と四軸角度の測定値から最小二乗法によりセッティングパラメータを決定した. 次に, $2\theta = 50^\circ$ ($\sin \theta / \lambda = 0.845 \text{ \AA}^{-1}$)の範囲まで, 逆空間の全空間に対し(ただし高圧セルを用いて観測可能な範囲で)回折強度データの収集を行なった. 収集条件は $2\theta - \omega$ スキャン, ω スキャン幅 0.5° , ω スキャンスピード $8.0^\circ / \text{min}$ とし, $2\theta = \sim 40^\circ$ までは各反射について計3回, $2\theta = 40 \sim 50^\circ$ は計2回測定を繰り返し, 測定値を平均した. スキャンの前後においては各0.3秒間のバックグラウンド強度の測定を行なった. ストレンジ・リングへの陽電子入射後, ビーム強度は次第に減衰するので, 各々の反射強度について入射X線強度のモニター値を係数として補正した. このモニター値は, 回折計の入射スリットボックスと試料との間に置かれたイオンチャンバーにより測定された. また標準反射として6つの反射を選び, 100反射の測定毎に強度を調べ, 大きな変

動のないことを確認した。観測される反射は、擬正方体心格子としてhklに対し $h+k+l=2n$ を満たすもののみである。本実験のアンビルセルでは、入射X線と回折X線がいずれもアンビルの軸と0~40°の範囲の角度をなすときセルを通過でき、全逆空間のうち観測可能な反射は限定される。観測された反射数は、 $\lambda=0.5\text{\AA}$ 、 $2\theta\leq 50^\circ$ における全空間の反射数3,206に対して853であった。積分反射強度測定条件を表4.1に示す。

表4.1 積分反射強度測定条件

温度 T(K):	298
線源:	放射光 PF-BL14A
波長 λ (Å):	0.5
結晶サイズ (μm^3):	50×90×120
モノクロメータ:	Si 311
回折計:	水平型四軸型回折計
$2\theta_{\text{max}}$ (°):	50 ($\sin\theta_{\text{max}}/\lambda:0.845\text{\AA}^{-1}$)
スキャン方法:	$2\theta - \omega$
スキャン速度 ($^\circ\text{ min}^{-1}$ in ω):	8
スキャン幅 $\Delta\omega$ (°):	0.50
スキャンの最大繰り返し数:	3
測定反射数:	853
独立な反射の数 ($ F_o > 3\sigma(F_o)$; $k, l \geq 0$):	101
吸収補正:	ダイヤモンドによる吸収を考慮

4.3 高圧相構造パラメータの決定

4.3.1 回折データ処理

垂直ウィグラーより発生するX線は完全に垂直偏光しているものとして、収集された積分反射強度の補正にはローレンツ因子のみ考慮した。吸収はダイヤモンドアンビル（ダイヤモンドの線吸収係数は、0.5Åの波長のX線に対し $\mu=1.11\text{cm}^{-1}$ ）によるものを考慮し、おのおのの反射について入射X線、回折X線の透過距離を計算し、吸収補正を行なった。ダイヤモンドアンビルのX線透過距離は、X線の高圧セルの軸となす角およびアンビルの高さの関数として計算された（付録D）。ベリリウム受け台は半球状に加工されているので（第1章，1.2.3）X線の透過距離はどの反射についても大体

等しく、またベリリウムによる線吸収係数は $\mu=0.38\text{cm}^{-1}$ であって十分小さいので、吸収補正は行なわなかった。また試料結晶の線吸収係数は $\mu=57\text{cm}^{-1}$ と計算されるが、結晶の厚みは $50\mu\text{m}$ 程度であり、 $r=50\mu\text{m}$ として $\mu r=0.28$ であるので、吸収の影響は小さいと見なし補正は行なわなかった。実際、試料の吸収補正を試みたが、後に決定されたパラメータは誤差の範囲で一致していた。

カルコパイライト型構造は対称中心をもたず、空間群Ccをとる高圧相も当然対称中心をもっていない。このため、多かれ少なかれ異常分散効果が効きバイフット対の区別がなされるべきであるが、ラウエ群2/mに従い等価反射強度の平均を行なった。単斜晶系における等価反射の数は少なく、観測可能な逆空間範囲の限られているアンビル実験ではいっそう少なくなり、測定強度に誤差が入りやすいアンビル実験において不良な回折を計算に用いてしまう危険性を減らすには、等価反射として扱う反射が多い方が好ましいからである。等価反射に測定値 $|F_o|=0$ を含む反射は除き、等価反射の平均値が $|F_o|>3\sigma(|F_o|)$ を満たさない強度の弱い反射を除去して、計101個の独立な反射を得た。

4.3.2 高圧相構造の決定

5.5GPaにおける高圧相の構造パラメータの決定は、常圧相の構造解析と同様プログラムLINKT[2]を使用して、計101個の反射を用いて最小二乗法により行なわれた。原子散乱因子は中性原子のものを用い、異常分散項を考慮した。AgGaS₂の高圧相は単斜晶系の空間群Ccの対称性を持ち、単位胞中にはAgGaS₂単位が4つ含まれている。空間群Ccではすべての原子は一般等価位置4a(x, y, z)サイトを占め、したがって、高圧相中では結晶学的に非等価な2種類のS原子が存在している。座標値はすべて独立変数であるが、空間群Ccにおいて b_m 軸を軸とすると、各原子についての座標xとzは値そのものには意味がなく各原子間でのそれらの差のみに意味があるため、Ag原子の座標x(Ag)およびz(Ag)を0に固定して座標を決定した。すなわちこのAg原子は単位胞の b_m 軸上に位置している。残りの10個の可変原子座標と、Ag, Ga両原子の異方性温度因子、S原子2種類の等方性温度因子を決定した。消衰効果は使用X線の波長が短いこと小さいことが期待されるので、その補正は行なわないこととした。相転移は変位型のもので、高圧相の格子の常圧相からの変形は小さく、相転移に伴う原子の変位はわずかと予想された。まず初期値として常圧下のカルコパイライト型構造の座標値を、単斜晶系の単位胞の取り方のものに変換した値を用い、最小二乗法によって構造を決定した。構造パラメータは速やかに収束し、信頼度因子として $R/R_w=0.059/0.070$ を得た。ただし $R_w=(\sum(|F_o|-|F_c|)^2/\sum|F_o|^2)^{1/2}$ とし、ここで各反射への重みは特別設けていない。初期値を様々に変化させて行なった最小二乗計算では、誤差の範囲内で同一のパラメータに

収束するか、もしくは複数の別のパラメータセットへ収束した。別のパラメータセットの与えた信頼度因子 R_w と最初に得たそれとを比較すると、Hamiltonの有意さ検定によって0.005のレベルで最初のパラメータが正しいという結果を得た。すなわち、最初のパラメータの $R_{w0} = 0.070$ に対し $R_w < R_{w0} \times R$ を満たすような R_w は得られなかった。ここで R は対応するHamiltonの係数、 $R_{17,84,0.005} = 1.25$ である[3]。

最終的に決定された5.5GPaにおける座標と温度因子を、常圧下における座標、温度因子とともに表4.2に示す。常圧下におけるパラメータは、高圧相の値との対応を明確にするため高圧相の単斜晶系の単位胞のとり方で表し、またS(1)とS(2)は常圧相では結晶学的に独立ではないが高圧相で独立となるため与えている。

4.4 相転移に伴う構造変化および高圧相構造の特徴

転移点以下の高圧力下でSの座標(u,1/4,1/8)の値uは圧力に対し誤差の範囲で一定と報告されているので[4]、常圧下での座標値と高圧相の座標値とから、相転移に伴う構造の変化を議論する。

図4.2は常圧下の正方格子と、高圧下5.5GPaにおける擬正方格子の単位胞内の原子配列である。高圧相構造中に存在する全対称要素は、常圧相より保持された映進面であるcおよびn映進面である。図4.3はAgS₄およびGaS₄の四面体を取り出したもので、(a)は常圧下のものを、(b)は5.5GPaにおける高圧相構造中のものを示す。正方格子の $[110]_t$ 軸または擬正方格子の $[110]_{pt}$ 軸に沿って投影したもので、映進面は紙面に垂直である。図4.3(a)中のベクトルは、常圧相構造と高圧相構造とを比較して座標の変化を原子変位として示したものである。ただしベクトルの長さは、現実の変位量よりも大きめに書かれている。

Ag原子は b_m 軸平行方向すなわち、映進面に垂直な方向への変位が大きく(y座標値の変化が大きい)、c映進面に接近しn映進面からは遠ざかるように変位している。常圧相構造中では対称性の要請により、Ag原子は連続した映進面と映進面の中央に位置しているが、5.5GPaの高圧相構造中ではこの位置より0.25 Å程変位している。Ga原子の映進面方向への変位量は小さく、またx座標値、z座標値の変化も小さい。

一方S(1), S(2)原子は、常圧相構造の座標と比べてc軸方向へのシフトが大きい。S(1), S(2)それぞれの常圧相構造の座標からの変位量は、 c_m 軸に沿って測って0.25 Å、-0.15 Å程であり、+-逆向きである。 c_{pt} 軸成分は、それぞれ0.2 Å、-0.1 Å程度と計算される。

表4.2 5.5GPaにおいて決定された構造パラメータ. 比較のため, 常圧下におけるパラメータを単斜晶系の単位胞の取り方で示している. カッコ内は標準偏差.

		0.1 MPa (常圧相)	5.5 GPa (高压相)
Ag	x	0	0
	y	0.125	0.0947(6)
	z	0	0
	U11	0.0285(1)	0.04(1)
	U22	0.0268(1)	0.024(3)
	U33	0.0313(2)	0.037(6)
	U12	0	-0.009(8)
	U13	0.0194(2)	0.019(7)
	U23	0	0.008(5)
Ga	x	0.5	0.496(6)
	y	0.125	0.1213(7)
	z	0	0.011(6)
	U11	0.01077(7)	0.02(1)
	U22	0.01081(9)	0.009(3)
	U33	0.0107(1)	0.014(5)
	U12	0	0.004(7)
	U13	0.00664(8)	0.001(5)
	U23	0	-0.003(6)
S(1)	x	0.39525(5)	0.393(6)
	y	0.10475(5)	0.118(2)
	z	0.25	0.287(5)
	U11	0.0163(2)	0.01(2)
	U22	0.0119(2)	(Uiso)
	U33	0.0149(3)	
	U12	0.0025(2)	
	U13	0.0118(2)	
	U23	0.0033(2)	
S(2)	x	0.35475(5)	0.339(6)
	y	0.64525(5)	0.659(2)
	z	0.25	0.227(5)
	U11	0.0163(2)	0.01(2)
	U22	0.0119(2)	(Uiso)
	U33	0.0149(3)	
	U12	0.0025(2)	
	U13	0.0118(2)	
	U23	0.0033(2)	
R/Rw	0.028/0.025	0.059/0.070	
No. Refl.	652	101	

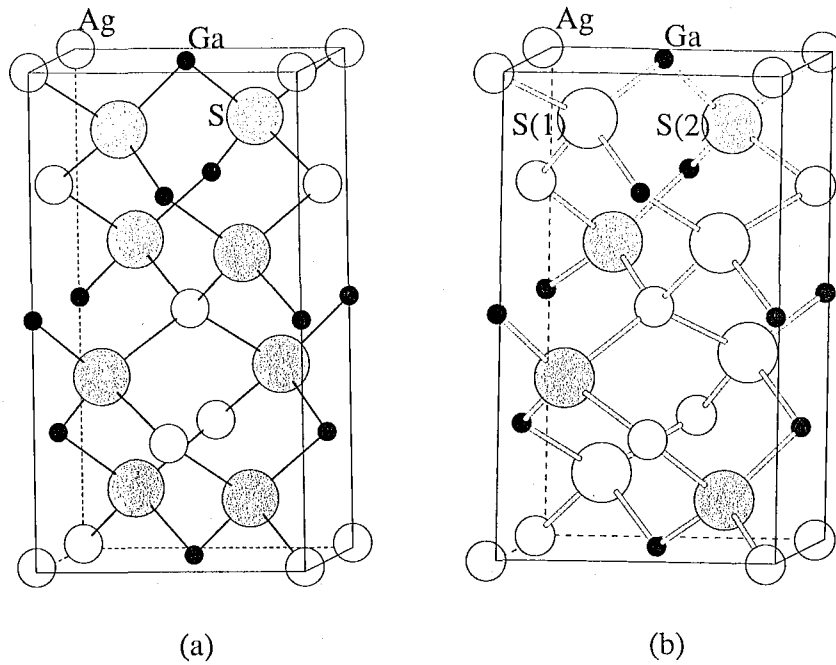


図4.2 常圧下の正方格子単位胞(a)および、高圧下5.5GPaの擬正方格子単位胞(b)内の原子配列.

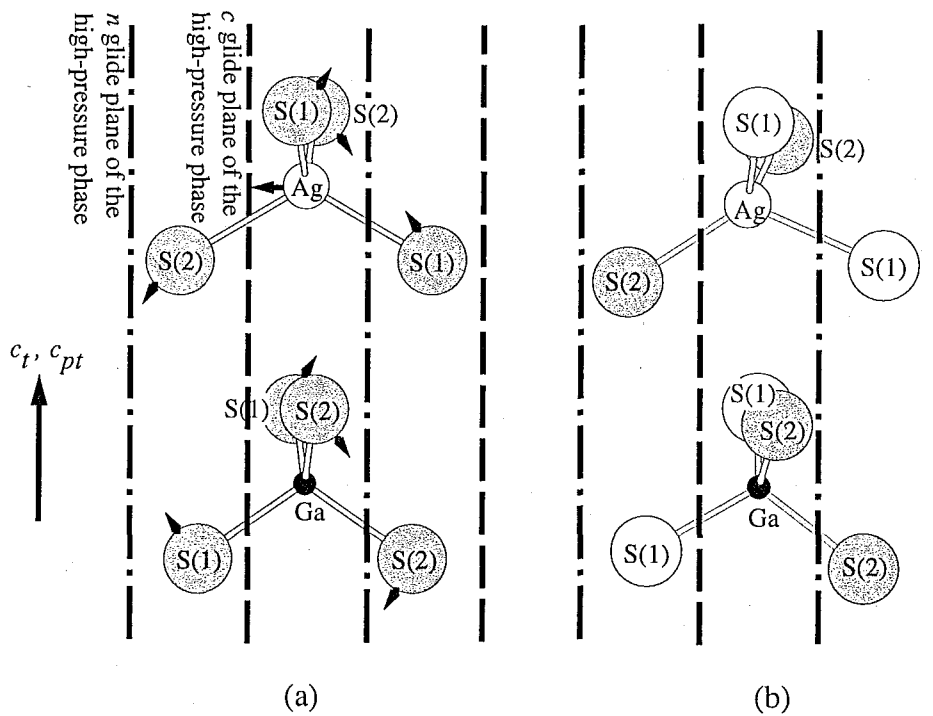


図4.3 $[110]_p$, $[110]_{pt}$ 方向に沿って投影したAgS₄, GaS₄四面体単位. 映進面は紙面に垂直である. (a)常圧相構造. 高圧相構造へ至る原子変位をベクトルで表わした. ベクトルの長さは誇張されている. (b)5.5GPaにおける高圧相構造.

図4.3より, Ag原子のc映進面への接近はこれと結合しているS(1), S(2)原子の変位と密接に関係しており, Ag原子の遠ざかる方向ではAgの変位して空いた隙間を埋めるようS原子が変位し, Ag原子の接近する方向ではAg原子に押し出されるようにS原子が変位し, c_{pt} 軸方向へ沿ってそれぞれS(1)が+方向へ, S(2)が-方向へ変位している. その結果, 常圧相構造中では $\Delta z=0.25$ という間隔で同一平面上に配列しているS原子は, 高压相構造中では凸凹に配列するようになる. S(1)およびS(2)の互いの c_{pt} 軸方向の距離の開きは, 5.5 GPaでは約0.3 Åほどにのぼる.

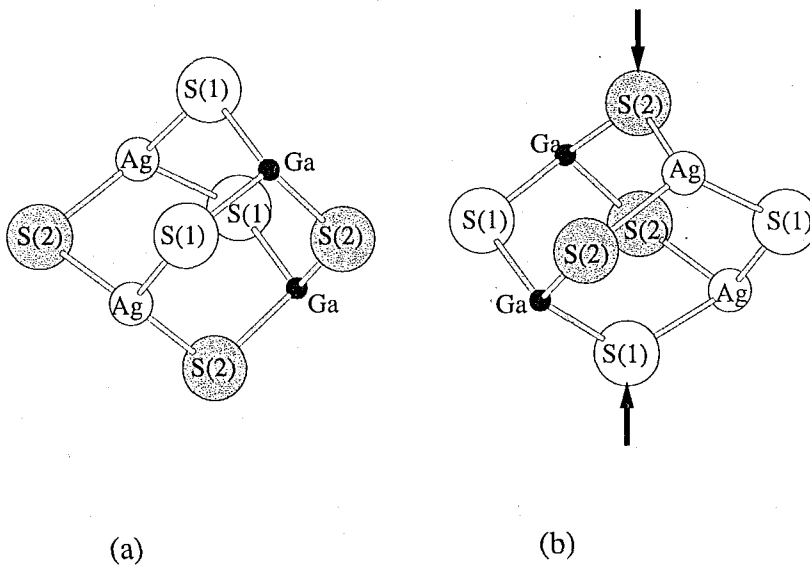


図4.4 八面体型隙間(a) $S_6(1)$ および(b) $S_6(2)$ の変形. $S_6(2)$ 八面体は c_{pt} 方向へ大きく圧縮されている.

カルコパイライト型構造はS原子の立方最密充填型の配列を基本として考えられ, 四面体型サイトの半数を陽性原子が占め, 一方八面体型サイトは空になっている. 高压相構造中には結晶学的に独立な2つの八面体型隙間 $S_6(1)$, $S_6(2)$ があり, それぞれは3つずつのS(1)およびS(2)原子によって構成されている. 図4.4はこれらの2種類の八面体型隙間を取り出したもので, 八面体はその四面がAg原子とGa原子によってキャップされている. いずれもC面平行方向のequatorial位にはS(1), S(2)が2つずつ十字に配置している. この十字は a_{pt} , b_{pt} 軸の一周期分である. axial位のS原子を結んだ軸は c_{pt} 軸からやや傾いており, $S_6(1)$ では上側にS(1)が下側にS(2)が位置しており, 逆に $S_6(2)$ では上側にS(2), 下側にS(1)が位置している. S(1), S(2)原子の c_{pt} 軸に沿った+-逆向きの変位の結果, $S_6(1)$ は c_{pt} 軸方向に沿って引き伸ばされることになるので常圧下に

おける体積と比べ体積減少は小さいが(高压下ではc軸が圧縮されているので、体積が大きくなることはない), S₆(2)はc_{pt}軸方向に沿って押しつぶされることになるので体積が著しく小さくなる。

S₆(1)八面体にキャップしているAg, Ga原子は, S₆(1)八面体型隙間と隙間を一部共有するかたちでAg₂Ga₂(1)の四面体型隙間をつくっている。同様にAg₂Ga₂(2)はS₆(2)と重なっている。Ag₂Ga₂(1)では, 2つのAg原子はc映進面によって映る関係にあり, c映進面に向かって互いに接近する。Ag₂Ga₂(1)の四面体体積は小さくなり, 一方S₆(1)はS原子が外側へはじき出されるような変形をする。Ag₂Ga₂(2)では, 2つのAgがn映進面によって映る関係にあり, 互いに遠ざかるので体積は大きくなる。S原子は隙間を押しつぶすよう変形しS₆(2)の体積は減少する。

配位四面体について体積と, 正四面体からの変形の度合いを表わす指数distortion indices [6]を, また数種の多面体型隙間について体積を表4.3に示した。表4.4.1~4.4.3には0.1 MPaにおける常圧相および5.5 GPaにおける高压相の実測格子定数および座標パラメータから計算した, 主な原子間距離と結合角の値を示す。八面体型隙間S₆(1)およびS₆(2)の5.5GPaにおける体積は, それぞれ常圧下における体積の0.97および0.86倍と見積もられる。構造的観点からは, S₆(2)の激しい体積減少が圧縮に対する基本的応答であると考えられる。

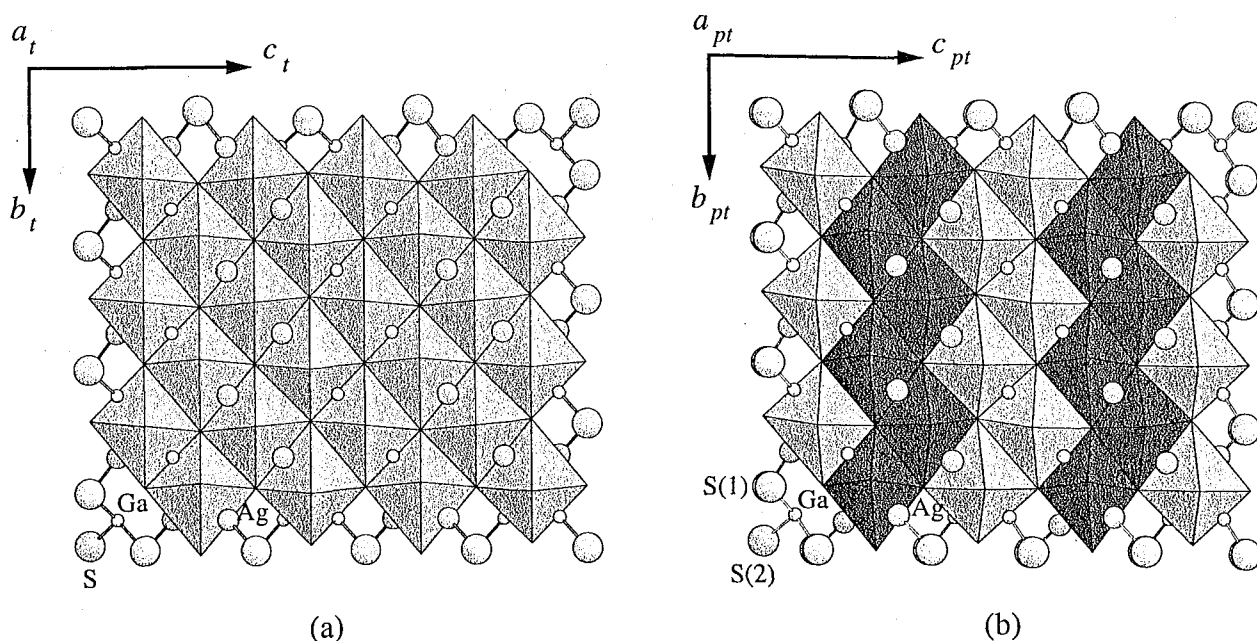


図4.5 常圧下(a)および高压下5.5GPaにおける八面体型隙間S₆の配列。高压相構造においては, 濃く影をつけたS₆(2)の方がより圧縮されている。

表4.3 常圧下および5.5GPaにおけるAgGaS₂の多面体体積とdistortion indices

	0.1 MPa (Tetragonal phase)	5.5 GPa (Monoclinic phase)	
<AgS ₄ tetrahedron>			
Volume(Å ³)	8.385(5)	7.4(3)	
Quad. elong. / Angle var.	1.0157 / 57.81	1.04 / 157	
<GaS ₄ tetrahedron>			
Volume(Å ³)	6.072(4)	5.8(3)	
Quad. elong. / Angle var.	1.0004 / 1.627	1.00 / 17.5	
<S ₄ tetrahedral interstices>		S ₄ (1)	S ₄ (2)
Volume(Å ³)	7.041(2)	6.8(2)	6.2(3)
<SAg ₂ Ga ₂ tetrahedron>		S(1)Ag ₂ Ga ₂	S(2)Ag ₂ Ga ₂
Volume(Å ³)	7.135(1)	6.8(1)	6.3(2)
Quad. elong.	1.0148	1.02	1.04
Angle var.	49.46	77.9	135
<Ag ₂ Ga ₂ tetrahedral interstices>		Ag ₂ Ga ₂ (1)	Ag ₂ Ga ₂ (2)
Volume(Å ³)	7.135(1)	6.1(2)	7.0(2)
<S ₆ octahedral interstices>		S ₆ (1)	S ₆ (2)
Volume(Å ³)	28.539(6)	27.7(5)	24.6(8)

ただし,

Quadratic Elongation

$$\langle \lambda_{(tet)} \rangle = \sum (l_i/l_0)^2 / 4$$

l_0 ... center-to-vertex distance for a regular tetrahedron

l_i ... that for a strained or distorted tetrahedron

Angle Variation

$$\sigma_{\theta (tet)}^2 = \sum (\theta_i - 109.47^\circ)^2 / 5$$

variance of the tetrahedral angles

表4.4.1 常圧下および5.5 GPaの高压力下における, AgGaS₂構造中の主な原子間距離 (Å)と結合角(°). (1) AgS₄四面体に着目して.

Pressure	0.1 MPa	5.5 GPa
AgS ₄ tetrahedron		
Ag-S(1)	2.5574(5)	2.49 (4)
Ag-S(1)	2.5574(5)	2.53 (2)
Ag-S(2)	2.5574(5)	2.49 (5)
Ag-S(2)	2.5574(5)	2.44 (2)
Mean Ag-S	2.5574(5)	2.49
σ Ag-S	0	0.04
S(1)···S(2)	4.4175(9)	4.24 (7)
S(1)···S(2)	4.4175(9)	4.36 (2)
S(1)···S(1)	4.0502(7)	3.85 (4)
S(1)···S(2)	4.0502(7)	4.19 (4)
S(1)···S(2)	4.0502(7)	3.52 (6)
S(2)···S(2)	4.0502(7)	4.02 (5)
Mean S···S	4.1726	4.03
σ S···S	0.1731	0.31
S(1)-Ag-S(2)	119.46(1)	117 (1)
S(1)-Ag-S(2)	119.46(1)	122.3(6)
S(1)-Ag-S(1)	104.72(2)	100 (1)
S(1)-Ag-S(2)	104.72(2)	117 (1)
S(1)-Ag-S(2)	104.72(2)	89 (1)
S(2)-Ag-S(2)	104.72(2)	109 (1)
Mean S-Ag-S	109.63	119
σ S-Ag-S	6.95	13

表4.4.2 常圧下および5.5 GPaの高压力下における, AgGaS₂構造中の主な原子間距離 (Å)と結合角(°). (2) GaS₄四面体に着目して.

GaS ₄ tetrahedron		
Ga-S(1)	2.2791(4)	2.32 (7)
Ga-S(1)	2.2791(4)	2.20 (2)
Ga-S(2)	2.2791(4)	2.21 (6)
Ga-S(2)	2.2791(4)	2.25 (3)
Mean Ga-S	2.2791(4)	2.25
σ Ga-S	0	0.05
S(1)···S(2)	3.7590(8)	3.84 (7)
S(1)···S(2)	3.7590(8)	3.69 (2)
S(1)···S(1)	3.7030(6)	3.64 (5)
S(1)···S(2)	3.7030(6)	3.61 (4)
S(1)···S(2)	3.7030(6)	3.69 (5)
S(2)···S(2)	3.7030(6)	3.52 (4)
Mean S···S	3.7217	3.67
σ S···S	0.0264	0.11
S(1)-Ga-S(2)	111.11(1)	116 (2)
S(1)-Ga-S(2)	111.11(1)	112 (1)
S(1)-Ga-S(1)	108.66(2)	107 (2)
S(1)-Ga-S(2)	108.66(2)	110 (2)
S(1)-Ga-S(2)	108.66(2)	108 (2)
S(2)-Ga-S(2)	108.66(2)	104 (2)
Mean S-Ga-S	109.48	110
σ S-Ga-S	1.16	4

表4.4.3 常圧下および5.5 GPaの高圧力下における, AgGaS₂構造中の主な原子間距離 (Å)と結合角(°). (3) SAg₂Ga₂四面体に着目して.

SAg ₂ Ga ₂ tetrahedron			
		S(1)Ag ₂ Ga ₂	S(2)Ag ₂ Ga ₂
S-Ag	2.5574(5))	2.53 (2)	2.44 (2)
S-Ag	2.5574(5)	2.49 (4)	2.49 (5)
S-Ga	2.2791(4)	2.20 (2)	2.25 (3)
S-Ga	2.2791(4)	2.32 (7)	2.21 (6)
Mean M-S	2.4183	2.39	2.35
σ M-S	0.1391	0.15	0.14
Ag···Ga	4.0748(3)	4.221 (7)	3.795 (7)
Ag···Ga	4.0748(3)	3.95 (5)	4.10 (5)
Ag···Ag	3.8664(2)	4.059 (4)	3.461 (3)
Ag···Ga	3.8664(2)	3.78 (4)	3.65 (3)
Ag···Ga	3.8664(2)	3.64 (3)	3.93 (4)
Ga···Ga	3.8664(2)	3.67 (6)	3.81 (4)
Mean M···M	3.9359	3.89	3.79
σ M···M	0.0982	0.23	0.22
Ag-S-Ga	114.690(7)	126 (1)	108 (1)
Ag-S-Ga	114.690(7)	110 (1)	121 (2)
Ag-S-Ag	98.21(3)	108 (1)	89 (1)
Ag-S-Ga	106.007(7)	102 (1)	103 (1)
Ag-S-Ga	106.007(7)	102 (2)	112 (2)
Ga-S-Ga	116.04(4)	108 (2)	118 (2)
Mean M-S-M	109.27	109	109
σ M-S-M	6.43	9	12

図4.5にそれぞれ常圧下(a)および5.5GPa(b)において、 a_f 軸および a_{pt} 軸に沿って同じ高さにある八面体型隙間の配列を図示した。高圧相構造中では $S_6(1)$ および $S_6(2)$ の隙間は、それぞれが b_{pt} 軸に沿って稜共有の八面体鎖を形成しており、これらの八面体鎖は c_{pt} 軸に沿って交互に並んでいる。高圧相中での構造の歪みは、一つおきの鎖($S_6(2)$ 鎖)が大きく圧縮されたものである。八面体型隙間は結晶全体ではすべてが互いに稜共有しており、 b_f および b_{pt} 軸に沿って眺めると、同じ高さにある八面体型隙間の配列は図4.5と同様のもので、 $S_6(1)$ および $S_6(2)$ のつくる八面体鎖はこの場合は a_{pt} 方向に沿って伸びている。

高圧相構造中では AgS_4 および GaS_4 の配位四面体は変形し" S_4 "の対称性を失っている。 $S(1)$ 、 $S(2)$ が+-逆向きに変位するため、配位四面体では $S(1)\cdots S(2)$ 間距離の一方は著しく増大し、他方は著しく減少すると予想される。しかしながら、 $S(1)$ 、 $S(2)$ は高圧相構造中ではn映進面に接近し、c映進面からは遠ざかるように変位している(Ag原子の変位方向とは逆である)。この結果図4.3のごとく、Ga原子に配位しているS原子では、 c_{pt} 方向とn映進面方向の両変位によるS原子間距離の増減が互いにうまく打ち消し合って、相転移に伴う GaS_4 四面体の変形は回転的な変形に近くなっている。一方、Ag原子に配位しているS原子は、一組の $S(1)$ 、 $S(2)$ は互いに接近し、もう一組は互いに遠ざかるような変位をしており、高圧相構造中では AgS_4 の6種類の $S\cdots S$ 間距離および $S-Ag-S$ 結合角は、 GaS_4 四面体のそれらに比較してばらつきが大きくなっている(表4.4.1, 4.4.2)。表4.3より、 AgS_4 が大きなdistortion indicesをもつことから、変形の大きさが明らかである。高圧力下の GaS_4 四面体は、常圧下においてそうであったように、 AgS_4 四面体より正四面体的な形状を保っている。 $Ag-S$ および $Ga-S$ の平均結合長は5.5GPaにおいて、それぞれ2.49Å、2.25Åと計算され(表4.4.1, 4.4.2)、これらは常圧下における結合長のそれぞれ2.6%および1.3%の減少であって、 $Ag-S$ 結合長の方が減率が大きい。高圧相構造のこういった特徴は、 $Ag-S$ 結合と $Ga-S$ 結合の結合の性質の差をはっきりと表わしている。すなわち、 $Ag-S$ 結合は $Ga-S$ 結合に比べてよりイオン結合性が強く、小さいバネ定数をもっているということが裏づけられた。Ga原子は $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$ の電子構造をもち、 d^{10} 内部殻は核電荷の遮へいが悪いので、第1~第3イオン化エネルギーの合計は大きく、主として共有結合性である。Ag原子は $[Kr]4d^{10}5s^1$ の電子構造をもち、Gaよりも大きな最外殻をもち+I価の陽イオンとなりやすいと考えられる。なお、W. H. Koschelらは、拡張Keatingモデルをカルコパイライト型化合物のゾーンセンターフォノンに適用し、 $AgGaS_2$ において $Ga-S$ 結合の力の定数が大変大きいと報告している[5]。

Ag, Ga原子は常圧相では4つのSの重心上にあるが、高圧相ではそれぞれ約0.3Å、約0.1Å重心より変位している。変位量を(a_m 方向, b_m 方向, これらの2軸に垂直方向)

へ分解すると各成分は, Ag : (+0.15 Å, ±0.25 Å, -0.1 Å), Ga(-0.05 Å, ±0.05 Å, +0.05 Å)である. b_m 方向への変位は, 原子位置によって+方向または-方向である. Agのシフトは b_m 方向で大きい, b_m 方向へのシフトは結晶全体で打ち消し合って表面には現れない(晶族はb軸に垂直なmである). a_m , c_m 方向へのシフトはそれぞれAgとGaとで逆向きで, 分極のかなりの部分は互いに打ち消し合っている. 個々の四面体では分極が生じているが結晶表面にはほとんど分極は現れないと思われる.

4.5 まとめ

高圧相の原子配列を, 放射光(SR)を用いて単結晶法により決定した. ダイヤモンドアンビルセルを高エネルギー物理学研究所放射光実験施設ビームライン14Aに設置された四軸型回折計に取り付け, 5.5GPaにおいて回折強度データの収集を行なった. 得られた計101個の独立な反射を用いて構造決定を行ない, 最終的な信頼度因子として0.059を得た. 相転移は構成原子の微小変位によるもので, Ag原子は単斜格子のC面内, c映進面に向かって, S原子はC面垂直方向に顕著な変位成分をもっていた. カルコパイライト型構造には6つのS原子によってつくられる八面体型の大きな隙間が存在するが, 高圧相ではこれらは結晶学的に独立な2種類の隙間となり, 一方は他方に比べて大きく圧縮されていることが判明した. この変形は, 相転移後の c_{pt} 軸長の著しい短縮を実現し, 高圧下で単位胞体積の小さい密度の大きな構造をとることを可能にしている. またより共有結合的であるGaS₄四面体は, AgS₄四面体に比べ相転移に伴う結合長の短縮, 体積の収縮が小さく, 変形が小さいことが明らかとなった.

「参考文献」

- [1] Y. Satow and Y. Iitaka, Rev. Sci. Instrum. 60(7), 2390 (1989).
- [2] K. Tanaka and F. Marumo, Acta Crystallogr. A39, 631 (1983).
- [3] Hamilton. W. C., Acta Cryst. 18, 502 (1965).
- [4] Y. Mori, K. Takarabe, S. Iwamoto, S. Minomura, E. Niwa, and K. Masumoto : Phys. Stat. Sol. (b) 198, 427 (1996).
- [5] W.H.Koschel and M.Bettini, Phys. Stat Sol (b) 72, 729 (1975).

第5章 AgGaS₂における変形双晶

5.1 序論

5.1.1 はじめに

結晶が歪を受けた場合には、きわめてわずかしかエネルギー差のないような配列が混ざり合った構造となることがある。最密充填型構造における積層不整は、同じ原子配列をとる各層の積み重なるの順序が狂ったものであり、加工などの影響によって、層が滑った場合に起こりうる（成長不整に対し変形不整と呼ばれる）。滑りと関係の深い現象に、変形双晶、あるいは滑り双晶、機械双晶、二次的双晶と呼ばれるものがある。変形双晶は外力が加わって滑った部分と滑らない部分が、ちょうど双晶関係になるように原子が変位する現象である。接合面に平行なすべての原子面の間でずり変形が一様に起き、変形を起こした領域の中のあらゆる点が、もとの位置の座標に関する一次関数で表わされる量だけ同じ方向に変位している変形であり、均一変形と呼ばれる。変形する際の条件として、一般に温度が高い場合や変形速度が低い場合には滑り変形がおきやすく、反対に温度が低い場合や変形速度が高い場合には双晶変形が起きやすい傾向にある。また、高い静水圧の下でも双晶変形が起きやすいという報告がある。変形双晶はせん垂鉛鉱、黄銅鉱においても知られている[1], [2]。

AgGaS₂を含めたカルコパイライト型結晶の結晶成長と特性評価が進められているが、結晶中に転位や双晶といった欠陥の存在することが知られている。これらの形態について詳細な結晶学的報告はなされていない。本章ではAgGaS₂結晶中に観察された変形双晶について調べた結果を報告する。

5.1.2 既往の研究

Chedzeyらはブリッジマン法によってAgGaS₂単結晶の成長を行ない、ラメラ状双晶を確認した。彼らはAgGaS₂に熱膨張の異方性が存在し、そのため結晶中にひずみが発生し、双晶の形成と成長容器の破壊が起こると推定した[3]。KorczaKらはAgGaS₂単結晶をLEC法（Liquid Encapsulated Czochralski法）によって作製し、偏光顕微鏡によって(112)面に平行な層からなるラメラ状双晶を観察している。また、結晶の冷却中にクラックを生ずる傾向があることから、多結晶を用いた高温X線回折実験と、単結晶を用いた体積膨張率の測定を850℃まで行い、冷却に伴うa軸長の縮みとc軸長の伸びを報告した。双晶は冷却時のひずみによって生じたと予想している[4]。

5.2 回折実験と結果

5.2.1 双晶成分間の方位の関係

ブリッジマン法によってAgGaS₂の結晶が作製された(第2章, 2.2.1節). その一部には厳密な意味での単結晶ではなく, 異なる方位をもって, しかし一定の結晶学的方位で2つの結晶がくっつき合っているもの, すなわち双晶がみられた.

双晶の形態を調べるため, 200×100×50 μm³程度の大きさの試料を用いてX線回折実験を行ない, 双晶成分間の方位関係を調べた. この試料では2つの双晶成分の一方は他方の10分の1程度の反射強度をもっており, すなわち体積比は10:1であった. MoK α線を用いた四軸型回折計により2つの結晶格子の方位を決定した. 大きい方の成分をA, 小さい方の成分をBとして, それぞれの逆格子軸a*, b*, c*の実験室系座標軸x, y, zに対する成分(セッティングパラメータ)

$$\begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \text{ を求めると,}$$

A

$$\begin{pmatrix} -0.11768 & -0.12376 & 0.01760 \\ -0.05063 & 0.08456 & 0.07990 \\ -0.11724 & 0.08768 & -0.05219 \end{pmatrix}$$

B

$$\begin{pmatrix} -0.00308 & -0.00928 & -0.09693 \\ 0.03483 & 0.16982 & -0.00546 \\ -0.17009 & 0.03498 & 0.00057 \end{pmatrix}$$

と決定された. ただしここでBは左手系にとっている.

行列B-Aは

$$\begin{pmatrix} 0.11460 & 0.11448 & -0.11453 \\ 0.08546 & 0.08526 & -0.08536 \\ -0.05285 & -0.05270 & 0.05276 \end{pmatrix}$$

となって, 各列を成分とするベクトルa*(B)-a*(A), b*(B)-b*(A), c*(B)-c*(A)の間で, a*(B)-a*(A)=b*(B)-b*(A)=-{c*(B)-c*(A)}の関係があるので, 成分Aと成分Bとは逆格子の(11 $\bar{1}$)面, (11 $\bar{1}$)*面を双晶面とする方位関係であることがわかった. 図5.1は逆格子の(1 $\bar{1}$ 0)*面投影図である. (11 $\bar{1}$)*面は, 実格子の[11 $\bar{1}$]晶帯軸に垂直な面に相当する. 行列B-Aより, (11 $\bar{1}$)*面は座標軸x, y, zに対し法線ベクトルn(0.115, 0.085, -0.053)をもっていることがわかる.

行列A+Bは,

さて双晶成分間の方位関係の記述として、双晶面{111}*をもつ反射双晶としての取り方は可能な一通りにすぎず、逆格子軸 a^* 、 b^* 、 c^* の正負の向きを変えたり、等価な a^* と b^* とを取り替えると、その他3通りの記述が可能となる。すなわち、{112}双晶面をもつ反射双晶(図5.2(a))、{111}*面に垂直な $\langle 111 \rangle$ 双晶軸をもつ回転双晶(図5.2(b))、{112}面に垂直な $\langle 112 \rangle^*$ 双晶軸をもつ回転双晶(図5.2(c))として表わすことができる。なお軸率 $c/a \neq 2$ であるので、{111}*面は実格子の{114}面とは一致せず、実格子で表わそうとすると指数は非整数となる。同様に $\langle 112 \rangle^*$ 軸は実格子の $\langle 221 \rangle$ とは一致しない。

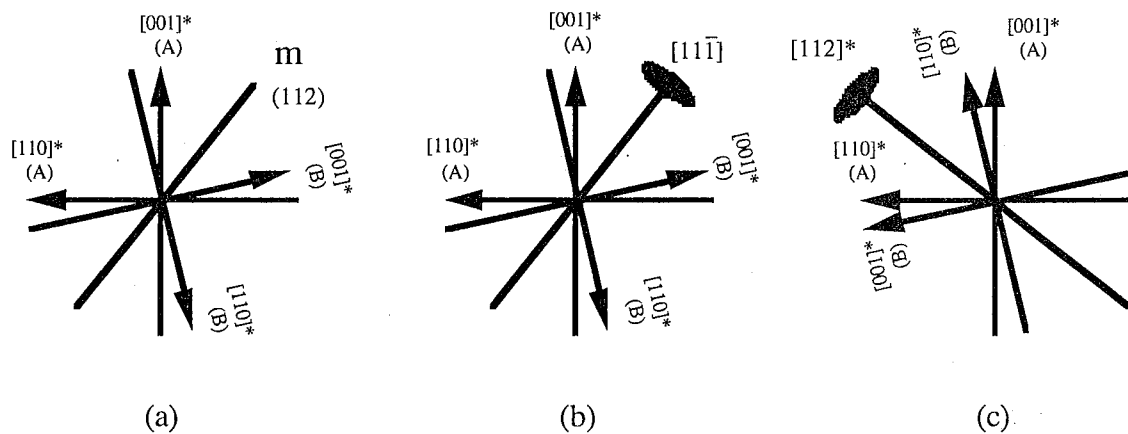


図 5.2 双晶成分の方位関係の他のとり方. (a) 双晶面(112). (b) 双晶軸 $[11\bar{1}]$. (c) 双晶軸 $[112]^*$.

5.2.2 異常分散効果を用いた極性の決定

カルコパイライト型結晶は構造中に対称心がないため極性を持ち、AとBの双晶成分の極性を調べることによって4通りの双晶形態の中から2通りに絞り込むことが可能である。極性を調べるためには、異常分散効果を利用して、双晶を形成している両結晶個体の絶対構造を決定すればよい。ただし、カルコパイライト型構造には対掌体構造は存在しないので、双晶の一方の結晶個体からもう一方を導くとき、その双晶操作が鏡面であっても回転軸であっても、導かれた結晶個体は互いに重ね合わすことのできるものであって、結晶構造における絶対的な違いというものはない。

四軸型回折計を用いて、両結晶個体についてBijvoet対の積分強度を測定した。指数付けは図5.1の逆格子に従い、両成分間で回折の重なり合わない、数個の強度の大きい反射の積分強度を $2\theta-\omega$ スキャンによって測定した。Bijvoet対は等価指数を、

$$(i) : \{hkl = k\bar{h}\bar{l} = \bar{h}kl = \bar{k}hl = \bar{k}hl = h\bar{k}\bar{l} = khl = \bar{h}kl\}$$

$$(ii) : \{\bar{h}kl = \bar{k}hl = h\bar{k}\bar{l} = \bar{k}hl = khl = \bar{h}kl = \bar{k}hl = \bar{h}kl\}$$

として、等価反射について $|F_{obs}|$ 値の平均をとった。ただし、 $|F_{obs}| = (I \times L p^{-1})^{1/2}$ とし、 I はバックグラウンドを引いた正味の積分強度、 L はローレンツ因子、 p は偏光因子である。表5.1には成分Aについての結果を、表5.2にはBについての結果を示した。ここで、計算値とはS原子が座標 $(u, 1/4, 1/8)$ において $u \doteq 1/4$ をとる ($u \doteq 3/4$ ではなくて) としたときの回折強度の大小を計算したものである。(なおBの格子は左手系にとっているが、 hkl と khl とは等価指数であるので、Bijvoet対の大小関係は右手系のものとそのまま比較できる。)

表5.1 成分Aからの回折のBijvoet対強度の大小

反射 hkl	Bijvoet対		実測大小関係	計算値	計算値との一致
	$ F_{obs} (i)$	$ F_{obs} (ii)$			
1 1 2	76.1	76.9	(i) < (ii)	(i) < (ii)	○
1 1 6	54.7	53.3	(i) > (ii)	(i) > (ii)	○
1 1 10	30.9	32.1	(i) < (ii)	(i) < (ii)	○
3 1 2	63.5	62.5	(i) > (ii)	(i) > (ii)	○

表5.2 成分Bからの回折のBijvoet対強度の大小

反射 hkl	Bijvoet対		実測大小関係	計算値	計算値との一致
	$ F_{obs} (i)$	$ F_{obs} (ii)$			
1 1 2	24.8	26.1	(i) < (ii)	(i) < (ii)	○
1 1 6	18.5	18.8	(i) \doteq (ii)	(i) > (ii)	×
1 1 10	10.1	11.2	(i) < (ii)	(i) < (ii)	○
3 1 2	19.3	17.6	(i) > (ii)	(i) > (ii)	○

表5.1, 5.2より成分AとBとは、それぞれの結晶軸に対する絶対構造が同じである。図5.1の方位関係を実格子に直して、陰性原子より成る網面と陽性原子より成る網面の並びを模式的に図5.3に示した。網面の並びは、図のように両結晶個体間で整合しており、極性の向きはAB間で保存されている。極性の向きが一致する双晶操作は、 $(11\bar{1})^*$ 双晶面 (図5.1) と $[112]^*$ 双晶軸 (図5.2(c)) である。この双晶が変形双晶であれば、双晶は (112) 面に平行な各原子面が連続的一様に滑って形成されるので、双晶成分間で網面

の並びは一致しているはずである。また極性が反転すると、接合面における原子の並びは特に配位数において複雑となり、構造はエネルギー的に不利となるので、成長双晶の場合でも形成されにくいと考えられる。

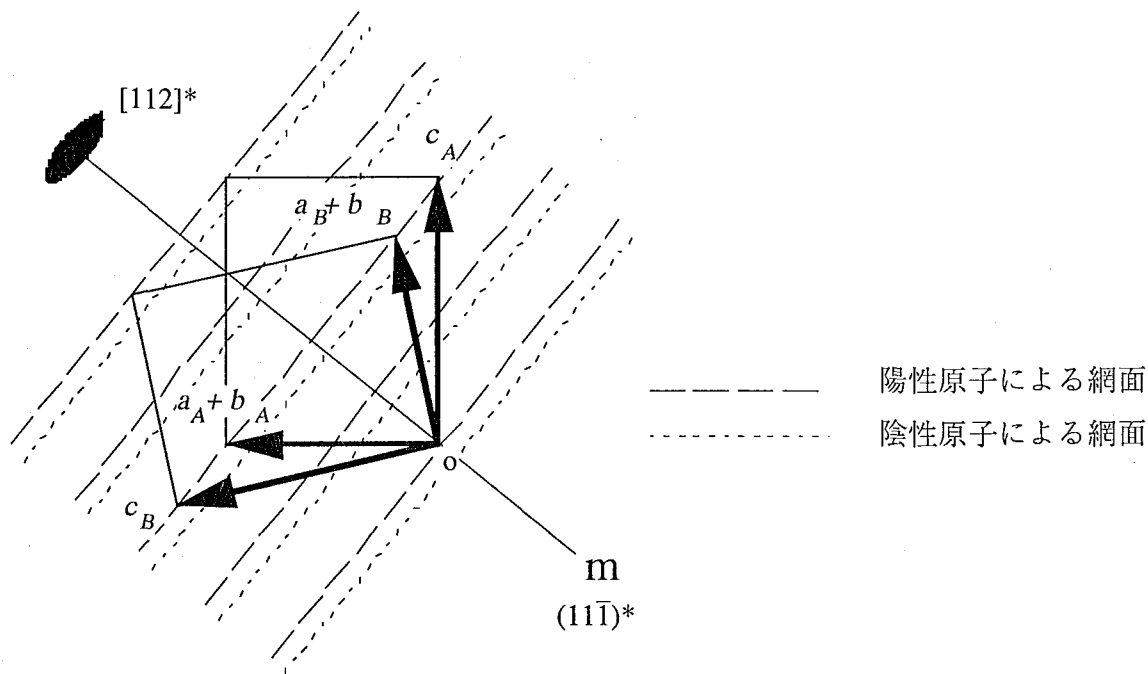


図 5.3 双晶成分間での網面の連続性

5.3 双晶の形態の決定

5.3.1 カルコパイライト型構造における積層欠陥と双晶

カルコパイライト型構造の{112}面は、ジンクブレンド型構造でいう{111}面に相当し、立方最密充填型構造において球が密にパッキングした積層面である。またカルコパイライト型構造における<111>軸とは立方最密構造の<112>軸に相当し、積層面に沿った面の滑り方向にはかならない。よく知られている立方最密充填における積層欠陥は、たとえば…ABCABCBA…のように書ける。この例では積層欠陥により双晶が形成されている。この場合、

- (1)積層面{111}を双晶面とする反射双晶
- (2)積層方向<111>を双晶軸とする回転双晶
- (3)層の滑り方向に垂直な{112}面を双晶面とする反射双晶
- (4)層の滑り方向<112>軸を双晶軸とする回転双晶

の4通りの表わし方ができるが、いずれも同一の双晶形態を示している。立方最密構

造のように対称心をもつ結晶が双晶する場合には、双晶面と双晶軸とがともに存在し得て、双晶面に垂直な軸が双晶軸となる（鏡面と対称心の組み合わせは、二回軸に等価であるから）。したがって(1)と(2)は同一の双晶を表わし、(3)と(4)についても同様である。また立方最密構造の空間群Fm $\bar{3}$ mには(111)面に垂直で滑り方向[11 $\bar{2}$]を共通に含む鏡面($\bar{1}\bar{1}0$)が存在しており、(111)面についての反射の結果得られる構造と、[11 $\bar{2}$]軸に平行な2回軸の結果得られる構造は等しい（直交する鏡面の組み合わせは、これらに含まれる2回軸と等価である）。したがって(1)、(2)、(3)、(4)は同一の双晶を表わしている。

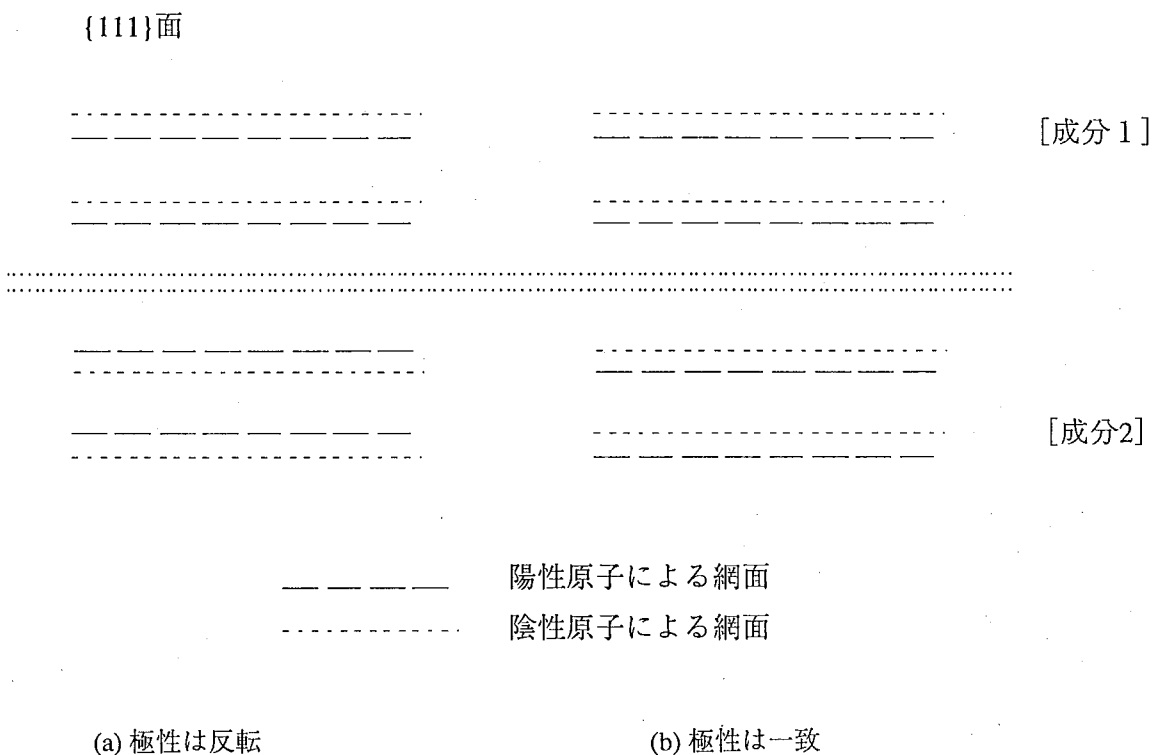


図 5.4 ジンクブレンド型結晶における双晶と極性

次にジンクブレンド型構造を考えると、この構造では陰性原子のつくる立方最密充填型配列の四面体型隙間の半数に陽性原子が入り、そのため対称心がなくなっている。陽性原子のみより成る網面と陰性原子のみより成る網面とは等間隔には並ばず、この構造は極性をもっている。対称心を欠く結晶では、双晶面と双晶軸の両者が存在しても、双晶面の法線と双晶軸とは必ずしも一致しない。ジンクブレンド型構造において上記(1)~(4)の双晶を考えると、(1)と(2)とは互いに別の双晶を表わしており、(3)と(4)

とについても同様である。(1)と(4)および(2)と(3)はそれぞれが同じ双晶形態を表わしている。なぜならこの構造の空間群 $F\bar{4}3m$ は $Fm\bar{3}m$ の t_2 部分群であって、 $\{110\}$ に平行な鏡面をもっているからである。($Fm\bar{3}m$ の $\{100\}$ 面に平行な鏡面や面の対角線方向の2回軸などが欠け、また4回軸が4回反軸に、3回反軸が3回軸になっている。) (1)と(4)の場合は、双晶の成分間で原子配列における極性が反転し(図5.3(a))、(2)と(3)の場合は極性が一致する(図5.3(b))。

さて、カルコパイライト型構造中には、立方最密構造やジンクブレンド型構造中に存在するような $\{110\}$ に平行な鏡面は存在しない。(1)、(2)、(3)、(4)の双晶はいずれも別種の双晶を表わしていることが明らかである。そして(1)、(2)、(3)、(4)それぞれが、図5.2(a)、(c)、図5.1、図5.2(b)の双晶に対応している。

5.3.2 双晶の成因

AgGaS₂は化学量論組成において調和溶融(コングリュエントメルト)し、結晶成長時に固相間での相転移は伴わない。AgGaS₂やAgGaSe₂には熱膨張の異方性が存在するので、ChedzeyらやKorczakらが予測したように、冷却に伴うc軸の膨張によって結晶内に生じたひずみが応力となって、ひずみを解消するよう $\{112\}$ 面で滑りが生じ変形双晶が形成された可能性が高いと考えられる。

さて、カルコパイライト型構造において $\{112\}$ 面上での滑りは、実際どのように生じるのであろうか。図5.5(a)はAgGaS₂の(112)面に平行な切り口である。陽性原子は(112)面上にあり、S原子はこの面よりやや後方へ下がった高さに配列している。またそれぞれの陽性原子は図中には描かれていないが、紙面手前方向、垂直に近い角度で4つめのS原子と結合している。(112)面上の陽性原子の滑りによって、4つめのS原子は同じベクトルだけ滑る。(112)面上の陽性原子だけを描いたものが図5.5(b)である。この平面格子は直交格子で、二次元空間群 $p2mg$ の対称性をもっている。図中には単位胞と対称操作が書き込まれている。原点に二回軸と、 $x = 1/4$ に鏡面、そして $y = 0$ に映進面を有しており、この映進面は $I\bar{4}2d$ のダイヤモンド映進面に相当する。(112)面上の陽性原子が、隣接した陽性原子網面に対しそろって $[11\bar{1}]$ 方向へ滑る場合(図5.5(a))、S原子の結合する原子種は変わらないが、 $[2\bar{4}1]$ 方向や $[\bar{4}21]$ 方向へ滑る場合、半数のS原子については変わってしまう。つまり $[11\bar{1}]$ 方向へ滑る場合、新たにS原子と結合をつくる原子と結合を解く原子とは、 $p2mg$ の平面空間群において格子の並進操作によって映るので、すべて等価であり(空間群 $I\bar{4}2d$ では体心並進操作によって関係している)、すなわちAgならAg、GaならGaであるが、他の二つの方向への変位では、この条件はなりたたない。滑って再構成される部分の構造は、もはやカルコパイライト型構造ではなくなる。よって(112)面上における滑りの方向は $[11\bar{1}]$ 方向のみに限定される。この変形双晶は

(112)面を滑り面として、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向、ベクトル $a/6+b/6-c/6$ だけ、各原子面が変位して形成される。ジンクブレンド型構造では滑り面に垂直に3回軸が存在し、上記の3つの方向に対応する方向は等価であって、いずれの方向へもすべりが生じ得る。カルコパイライト型構造はジンクブレンド型構造より対称性が低下しているための相違である。双晶変形により滑った部分と滑らない部分の界面、この界面が接合面に相当する。図5.6は双晶の原子配列を図式的に示したものであり(112)接合面を通過して原子は...A α B β C γ B β A α ...のように配列し、六方晶系ウルツ鉱型構造的な積送順序が現われる。

AgGaS₂における軸率 $r(=c/a)$ は小さく $r=1.79$ であり(第2章, 2.4節), $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向への滑り量は $[\bar{2}\bar{4}1]$, $[\bar{4}21]$ 方向と比べて小さい。また歪みを緩和するには、c軸方向への変位成分の大きい $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向への滑りが有利である。これらの理由から変形双晶は、軸率が小さく熱膨張係数の異方性が大きいAgGaS₂で特に形成されやすいとも考えられる。

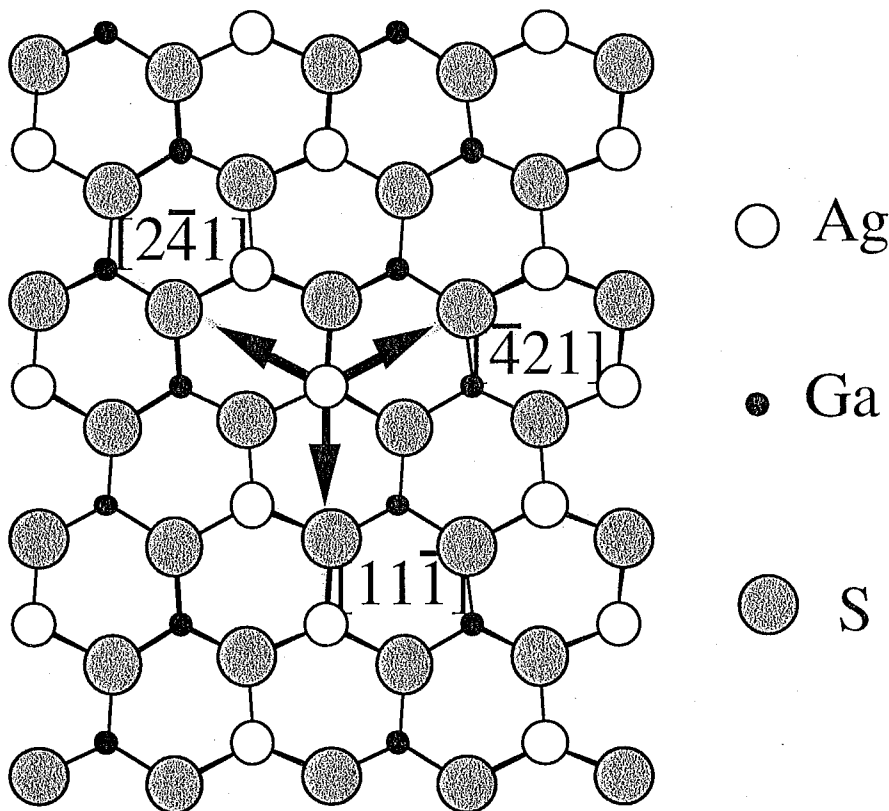


図 5.5(a) AgGaS₂の(112)面とそれに隣接したS原子面。矢印は陽性原子の(112)面上での滑りを示す。

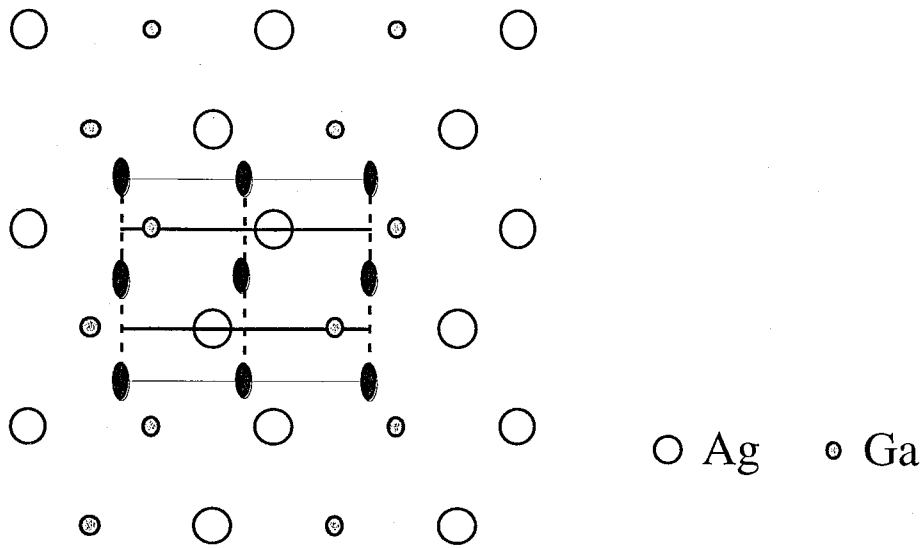


図 5.5(b) AgGaS₂の(112)面の陽性原子配列. 二次元空間群p2mgの対称をもつ.

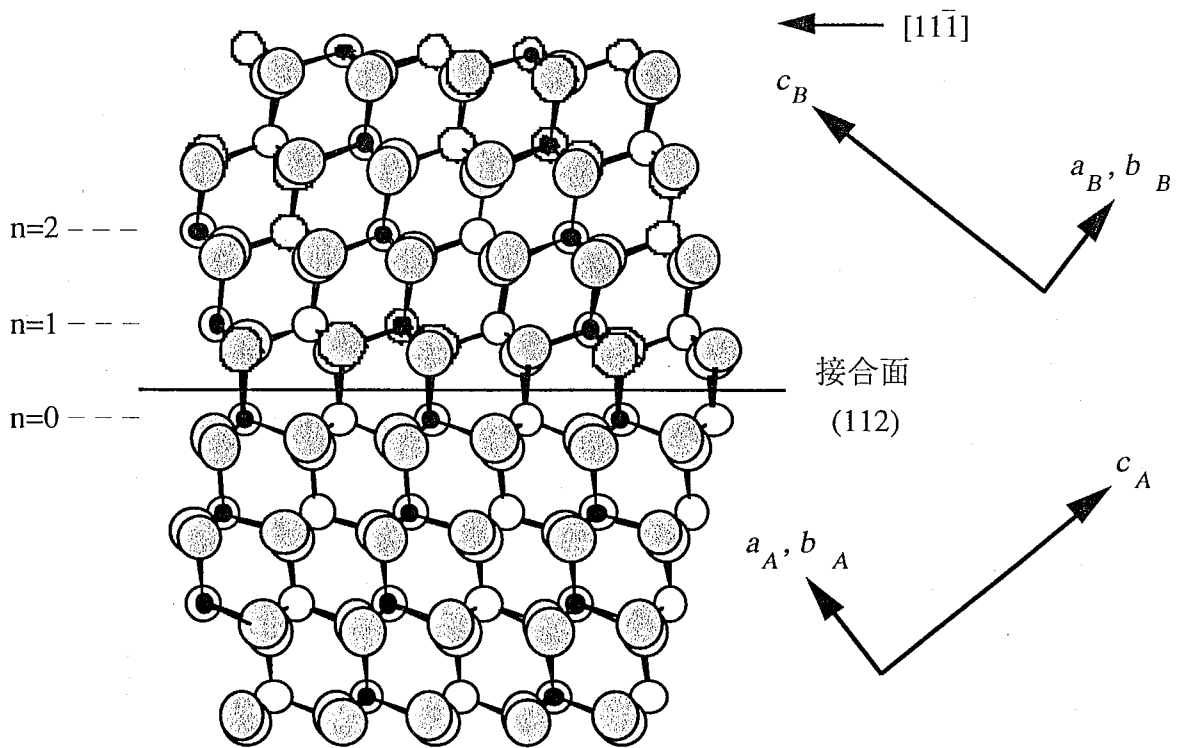


図 5.6 双晶界面の(110)面投影. 上部分は下部分に対し, 紙面に平行な[111]方向への滑りによって形成されている.

5.3.3 双晶の形態

接合面の陽性原子の一つ（通常はAg原子）を原点にとる．原点から数えて n 枚目の (112)面上にある原子（陽性原子）は，座標 (u, v, w) が $u+v+2w = n$ の関係をもち， $a/6+b/6-c/6$ の滑りによって，変位後の座標 (u', v', w') は

$$u' = u + n/6, \quad v' = v + n/6, \quad w' = w - n/6 \quad (5.1)$$

となる．

この滑りによって形成された双晶が $(1\bar{1}\bar{1})^*$ 面に平行な鏡面 m によって映る関係にあれば (図5.1)，滑った部分 (g と表わす)と滑らない部分の逆格子軸の関係は，(5.2)式で表わされる．滑らない部分の格子に対して表わした座標を，滑った部分の格子のものに座標変換するには，(5.3)式を用いればよい．ここで行列 R は簡単のため， c 軸長の長さが a 軸長の長さの正確に2倍であるとして求めたものであるが，一般性は失われない．

$$\begin{pmatrix} a_g^* \\ b_g^* \\ c_g^* \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix} \quad \text{ただし,} \quad R = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & \frac{4}{3} \\ -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{4}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

$$\begin{pmatrix} x_g \\ y_g \\ z_g \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

滑りによって変位した原子の座標 (u', v', w') を，(5.3)式によって滑った部分の格子の座標 (u_g, v_g, w_g) に変換すると，(5.1)式とから

$$\begin{pmatrix} u_g \\ v_g \\ w_g \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2u - v + 4w - \frac{n}{2} \\ -u + 2v + 4w - \frac{n}{2} \\ u + v - w + \frac{n}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{u}{2} - \frac{v}{2} + w \\ -\frac{u}{2} + \frac{v}{2} + w \\ \frac{u}{2} + \frac{v}{2} \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

となる．

空間群 $I\bar{4}2d$ において，陽性原子は特殊等価位置(4a)および(4b)を占めている．

(4a) $0, 0, 0; 1/2, 0, 3/4; B.C$

(4b) $0, 0, 1/2; 1/2, 0, 1/4; B.C$

(5.3)式の (u, v, w) にこれらの座標値を代入し (u_g, v_g, w_g) を求めると，得られる座標値はそれぞれがやはり(4a)，(4b)の等価位置の座標値をもっている．すなわち双晶操作が

(11 $\bar{1}$)*鏡面であるとすれば、滑った部分は滑らない部分とまったく同じ構造をもつものとして表わすことができる。一方双晶操作が[112]*双晶軸であるとする、滑った部分の格子のとり方が変わり、原子座標の記述は滑らない部分と同一にはならない(6.4.1節の4通りの座標のとり方の①と②の間関係になる)。したがって、{112}面で生じた滑りにより形成される変形双晶は、(11 $\bar{1}$)*面に平行な鏡面mによって映る関係にあることが導かれる。また、接合面である(112)面の陽性原子の原子配列を見れば、二次元空間群p2mgの対称をもっており(図5.5(b))、p2mgのx=1/4の鏡面はAg原子(原点)を通過している。この鏡面は原点を通る(11 $\bar{1}$)*面による接合面(112)面の切り口に一致する。よって接合面の原子配列は(11 $\bar{1}$)*鏡面によってそれ自身に映ることになるから、双晶操作として矛盾しない。一方、p2mgには2回軸があるが、これは原点を通過していないため[112]*双晶軸とは一致しない。

5.4 高圧相を経た試料中の変形双晶

高圧相を経た試料には、回折強度に若干の減少が見られ(第3章, 図3.2(a), (b)参照), またアンビルセルより取り出して回転写真を撮影したところ、単結晶からの反射に対し全く別の方位をもった弱い回折が観測された。試料の外見上は完全に二つに割れていたりするようなことはなく、回折点の一部互いに重なり合っており、双晶であることが判明した。

常圧相と高圧相との間を2回往復させた試料を用いて、まず最初に二つの双晶成分の方位の関係をMoK α 線を用いた四軸型回折計によって調べた。そして、それぞれの成分の極性を調べた(表5.3, 5.4)。

表5.3, 5.4よりわかるように、両結晶個体は同じ極性をもっており、原子の並びは両結晶個体間で整合している、5.2~5.3節と同様の双晶面(11 $\bar{1}$)*面をもつ双晶として説明できる。なお、回折強度から、一方の成分は他方の数十分の一の体積であることがわかった。

圧力の増加に伴う格子定数の変化には異方性がみられ(図2.3)、高圧力下でc軸長の縮みが大きい。このような異方性の効果によって、熱膨張におけると同様に結晶中に歪を生じ、この歪を解消するため変形双晶を生じたと考えられる。この変形双晶が転移点以下の高圧下で生じたのか、もしくは転移点以上で生じたのかはわからない。圧力の増加を十分穏やかに行えば、生じにくくなるようにも思われる。相転移の際の構造変化に伴って形成された可能性もあるだろう。

表5.3 主たる結晶部分による回折のBijvoet対強度の大小

反射 hkl	実測大小関係	計算値	計算値との一致
1 1 2	(i) > (ii)	(i) > (ii)	○
1 1 6	(i) < (ii)	(i) < (ii)	○
1 1 10	(i) > (ii)	(i) > (ii)	○
3 1 2	(i) < (ii)	(i) < (ii)	○

表5.4 小さな結晶部分による回折のBijvoet対強度の大小

反射 hkl	実測大小関係	計算値	計算値との一致
1 1 2	(i) > (ii)	(i) > (ii)	○
1 1 6	(i) < (ii)	(i) < (ii)	○
1 1 10	(i) > (ii)	(i) > (ii)	○
3 1 2	(i) < (ii)	(i) < (ii)	○

5.5 まとめ

AgGaS₂結晶の育成の際にしばしば形成される変形双晶について、結晶学的研究を行なった結果について述べた。バイフット対の回折強度を測定し、異常分散効果を利用して極性の判定を行なった結果、双晶成分間の極性に整合関係のあることが確認された。この変形双晶は(112)面をすべり面とし、すべり方向は $[1\bar{1}\bar{1}]$ であった。また、各原子の滑り量と座標の変化から、および(112)接合面の原子配列の対称性から、逆格子の $(1\bar{1}\bar{1})$ 面を双晶面とした反射双晶であることを明らかにした。

先頃、X線トポグラフィーによってAgGaS₂の転位について調べた報告がなされた(1996)。バーガースベクトル $b = a/2 + b/2 - c/2$ をもつ(112)面上の転位や、(112)面上での $a/6 + b/6 - c/6$ の滑りによって形成された双晶が観測されている[5]。また、CuInSe₂結晶について劈開面と双晶の形態を調べた結果が報告された(1997)。双晶は{112}面に平行なもののみが観測され、ラウエ写真の対称性から双晶操作は[221]軸のまわりの2回軸であると報告されている[6]。この双晶は双晶操作として双晶面 $\{111\}^*$ または双晶軸 $\langle 112 \rangle^*$ をもつものとして説明されるべきである。カルコパイライト型構造ではc軸長はa軸長の厳密に2倍ではないので、(112)面の垂直軸は[221]軸ではなく $[112]^*$ のみである。またこの双晶が変形双晶であるならば、厳密には双晶面 $\{111\}^*$ が双晶操作で

ある。{111}*双晶と<112>*双晶は巨視的には同一であるので、成長双晶の場合などで接合面周辺の原子配列が乱れて、接合面を介した双晶個体間の原子配列の関係が厳密ではない場合、両者の区別の必要はない。

「参考文献」

- [1] 森本信男, 砂川一郎, 都城秋穂 : 鉱物学, 岩波書店, 1980, 193-196.
- [2] 日本金属学会編 : 結晶の塑性 (金属物性基礎講座8), 1977, 丸善, 20-23.
- [3] H. A. Chedzey, D. J. Marshall, H. T. Parfitt and D. S. Robertson : J. Phys. D, Appl.Phys. 4, 1320 (1971).
- [4] P. Korczak and C. B. Staff : J. Cryst. Growth 24/25, 386 (1974).
- [5] I. Yonenaga, K. Sumino, E. Niwa, and K. Masumoto : J. Crystal Growth 167, 616 (1996).
- [6] Z. A. Shukri and C. H. Champness : Acta Cryst. B53, 620 (1997).

第6章 CuInSe₂およびCu₂In₄Se₇の構造

6.1 序論

6.1.1 CuInSe₂系薄膜太陽電池

CuInSe₂ (CIS) 系薄膜太陽電池は、変換効率が結晶系Si太陽電池と同等で、低コストの基板を用いることができることから、21世紀に本格的に普及する太陽電池として期待されている[1~4]。CIS薄膜太陽電池は以下のような特徴を有している。

(1) 光吸収係数が大きいことから、1 μ m程度の薄膜で十分太陽光を吸収することができる。

(2) 比較的低温 (450~550 $^{\circ}$ C) でCIS膜を形成することができるので、ソーダライムガラスなどの低コスト基板を用いることができる。

(3) アモルファスSi太陽電池に比較して変換効率が高い。現在報告されているCIS太陽電池の最高効率は17.7%に達している。

(4) Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) やCuIn(S, Se)₂などの固溶体を作製することによって、光吸収層の禁制帯幅を太陽光を吸収するのに適した大きさ (1.4~1.5eV) に変化させることができ、単接合太陽電池で20%以上の変換効率が期待できる。

(5) アモルファスSi太陽電池のような光劣化の問題が存在しない。

CIS太陽電池は上記のような特徴を有しているが、CIS系化合物半導体が多成分系であるため薄膜形成の際の組成制御が難しく、高品質の単一相薄膜が得られにくいなどの問題がある。CIS膜はCu/In比によって導電率や伝導型が変化し、それだけではなく結晶粒径も大きく変化するため、膜組成の精密制御が高効率太陽電池作製の決め手となっている。またCIS膜中にはクラックや、双晶などの欠陥形成が問題となる。

CuInSe₂の結晶構造のあらまは、J. Parkes et al.[5]、およびKnight[6]によって報告されているが、それ以上詳細な構造解析はなされていない。

6.1.2 組成CuIn₃Se₅層の結晶構造

太陽電池の光吸収層に要求されるのは、定比から若干In過剰の組成を有するp型CIS膜である。このIn過剰組成のCIS膜表面上にn型の組成CuIn₃Se₅の層を成長させると、これとp型CIS薄膜内部とが理想的なpn接合を形成し、高い変換効率をもたらされると考えられている[7, 8]。SchmidらはCISとInリッチのn型層とのヘテロ接合を確認し、このn型層のバンドギャップが1.3eVであると報告している[7]。NegamiらはCuIn₃Se₅およびCu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅の多結晶膜を作製し、これらの性質を調べている[9, 10]。CuIn₃Se₅のバンドギャップは1.23eVであり、また伝導度は $3.7 \times 10^{-7} / \Omega \cdot \text{cm}$ という低い値をとると

報告している. Boehnkeら[11]によれば, Cu-In-Seの3元系化合物はすべて, Cu₂Se-In₂Se₃の擬二元系の切口とその周辺の組成をもつ. 図6.1(a)に擬二元系状態図を示す. α相のCuInSe₂はIn₂Se₃過剰側に固溶域をもつが, 固溶限界以上ではβ相のCuIn₃Se₅が現れる. さらにIn₂Se₃が過剰になるとγ相のCuIn₅Se₈が現れる. β相の組成範囲は66.5-79.0 mol% In₂Se₃ (Cu₂In₄Se₇-CuIn_{3.76}Se_{6.13})である. なお陽性原子が無秩序分布したジックブレンド型相はα相の高温側で生じ, δ相と呼ばれている. Boehnkeらは, 成分元素を1100°Cで融解し750°Cで20日間アニールした後クエンチした試料を用い, β相の粉末X線回折パターンを調べている(図6.2). いくつかの弱い反射が新たに現れたことを除けば, α相CuInSe₂のものに大変よく似ていることから, 体心正方格子のカルコパイライト型構造に類似したordered defect構造と考えた. なお格子定数は, Cu:In:Se ≃ 2:4:7のとき a = 5.766 Å, c = 11.531 Å, Cu:In:Se ≃ 1:3:5のとき a = 5.751 Å, c = 11.520 Åであった. Cu₂Se-In₂Se₃の擬二元系状態図はM. L. Fearheyleyらによっても報告されている(図6.1(b)) [12].

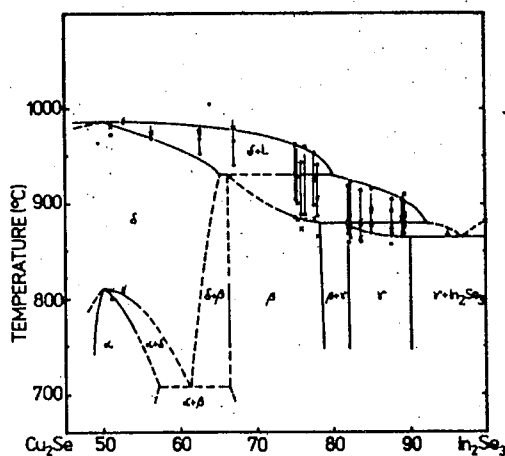


図 6.1(a) Cu₂Se-In₂Se₃の擬二元系平衡状態図. Boehnkeら(1987)による[11].

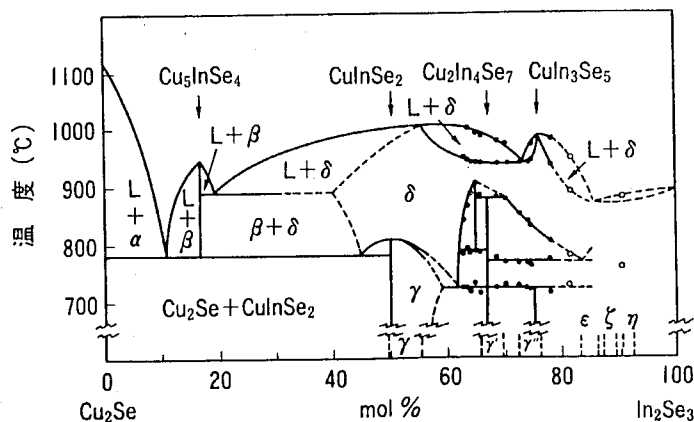


図 6.1(b) Cu₂Se-In₂Se₃の擬二元系平衡状態図. Fearheyleyら(1986)による[12].

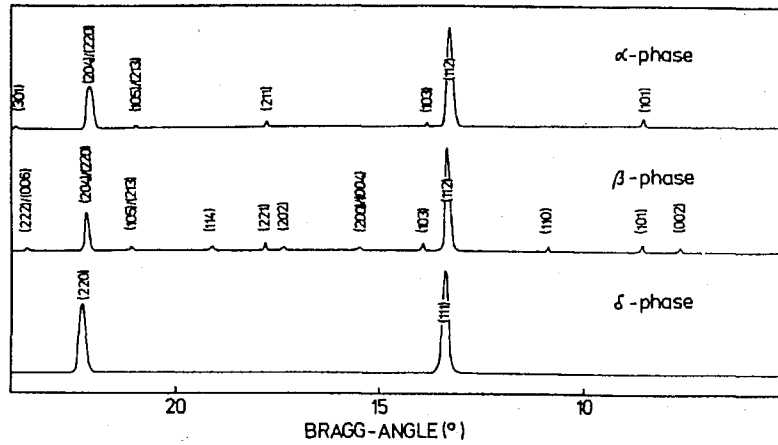
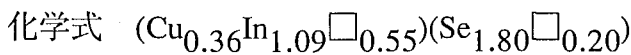


図 6.2 Cu-In-Se系 α -, β -, γ -相の粉末回折パターン. Boehnkeら(1987)による[11].

単結晶を用いた β 相CuIn₃Se₅の構造解析はHonleら[13]によって報告されている. 彼らはBoehnkeらと同様の方法で合成した単結晶を用い, 格子定数 $a=5.755(3)\text{\AA}$, $c=11.520(4)\text{\AA}$, 空間群 $P\bar{4}2c(z=4)$ と決定している. 彼らは, 体心格子ではないことを示す $hkl: h+k+l \neq 2n$ を満たす反射が観測可能であるとしている. これらの反射は $h+k+l=2n$ の反射に比べて強度が弱く, $c/a=2.0$ であるためによる反射の重なりによって粉末回折では観測しづらいと説明している. 彼らはこの構造をP-カルコパイライトと呼ぶことにした. $P\bar{4}2c$ に基づく精密化の結果 ($R_{\text{aniso}}=0.075$, $R_w=0.10$), 各原子の座標とサイト占有率は以下のように決定された (\square は空孔を示す).



atom	site	occupancy	coordinates
Se	8n	0.90	$uvw; -u,-v,w; v,-u,-w; -v,u,-w; -u,v,-w+1/2; u,-v,-w+1/2; -v,-u,w+1/2; v,u,w+1/2$ ($u = 0.2575, v = 0.2352, w = 0.1178$)
\square	〃	0.10	〃
In(1)	2f	0.60	$1/2\ 1/2\ 0; 1/2\ 1/2\ 1/2$
Cu(1)	〃	0.02	〃
\square	〃	0.39	〃
Cu(2)	2e	0.68	$000; 0\ 0\ 1/2$
\square	〃	0.32	〃
In(2)	2d	1.00	$0\ 1/2\ 1/4; 1/2\ 0\ 3/4$
In(3)	2b	0.57	$1/2\ 0\ 1/4; 0\ 1/2\ 3/4$
Cu(3)	〃	0.02	〃
\square	〃	0.41	〃

単位胞内の原子配列を図6.3に示す. 2dサイトを除き, 陽性原子は空孔とともに統計的に分布している.

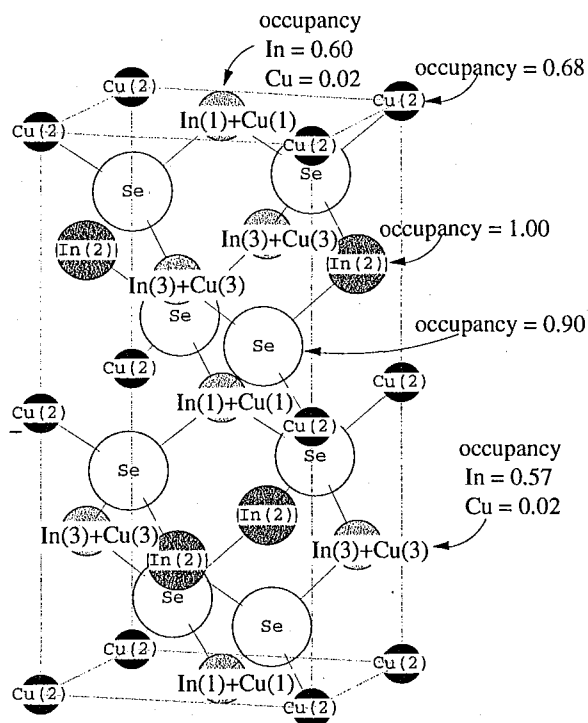


図6.3 Honle らによるCuIn₃Se₅のP-カルコパイライト型構造 [13]

花田ら[14, 15]は, Cu₂SeとIn₂Se₃の粉末混合物を1150°Cで融解し, 1050°Cで2時間保持後空冷, さらに700°Cで24~168時間アニールした粉末試料を用いて, X線回折実験(図6.4)および電子回折実験を行ない結晶構造を調べた. 彼らの得たCuIn₃Se₅結晶は正方晶系 (a=5.754 Å, c=11.518 Å) で消滅則はh+k+l=2nのみが観測された. よってP-カルコパイライトの可能性はないとし空間群はI $\bar{4}$ またはI $\bar{4}2m$ に絞られた. さらに[001]入射収束電子回折図形は4mmの対称性を示し, 空間群はI $\bar{4}2m$ に限定された. この空間群から提唱されたモデルによって, X線リートベルト解析により決定された座標パラメータを以下に示す. 信頼度因子はR_{wp}=13%であった.

化学式 (Cu_{0.8}□_{0.2})(In_{0.4}□_{0.6})In₂Se₄

atom	site	occupancy	coordinates
Se	8i	1.0	uuv; -u,-u,v; u,-u,-v; -u,u,-v; B.C. (u=0.284, v=0.124)
In(1)	4d	1.0	0 1/2 1/4; 0 1/2 3/4; B.C.
In(2)	2b	0.4	0 0 1/2; B.C.
Cu	2a	0.8	0 0 0; B.C.

この構造はスタンナイト型構造の2aおよび2bサイトの占有率が1に満たない構造で、統計的に分布した空孔をもつ(図6.5)。

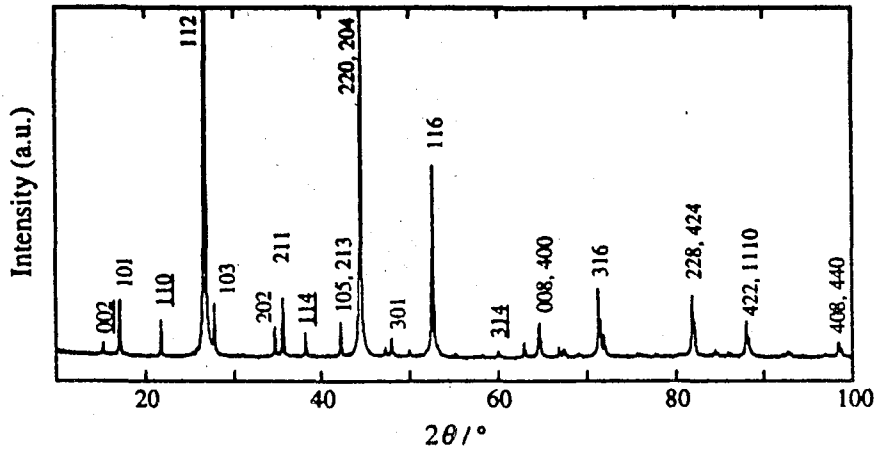


図 6.4 CuIn₃Se₅の粉末X線回折プロファイル. 花田らによる[15].

各研究者からの報告によれば, CuIn₃Se₅組成の相は正方晶系であって, おおよそ以下の格子定数をもつということによって一致している。

$$a=5.75 \text{ \AA}, c=11.52 \text{ \AA} \quad (c/a=2.00)$$

回折パターンの強度分布はカルコパイライト型CuInSe₂とよく似ている一方, d 映進面のないことを示すhhl:2h+l=4nの反射110, 114が観測されている。消滅則はhkl反射に対しh+k+l=2nが成り立っているようであり, 体心正方格子のパターンに思われる。空間群は, 花田らによればI $\bar{4}$ 2mがもっともらしい。

6.1.3 本研究の目的

太陽電池実用化のためには, Cu-In-Se系化合物の性質についてさらに知見を得ることが望まれ, 特に特性の鍵となっている表面層の構造を明らかにすることが必須条件であるといえる。前述の通りCuInSe₂の結晶構造は概要しか知られておらず, 精密な解析が望まれる。β相と呼ばれている組成範囲Cu₂In₄Se₇-CuIn_{3.76}Se_{6.13}の結晶構造については, 正方晶系I $\bar{4}$ 2mの対称性をもつことが確からしいが, 原子配置までは確定的でない。軸率c/aがほぼ2であり良質な単結晶が得られにくいこと, また粉末回折実験によっては反射の重なり合いが多くなって, あいまいさが増大することがその原因と考えられる。したがって本研究では, CuInSe₂結晶の精密構造解析を行ない, また単結晶領域からの回折を用いて, β相の構造をより正確に決定をすることを目的とし

た. この系の組成と構造の関係を知ることは, 三元系化合物半導体としての構造を理解する上でも興味深い.

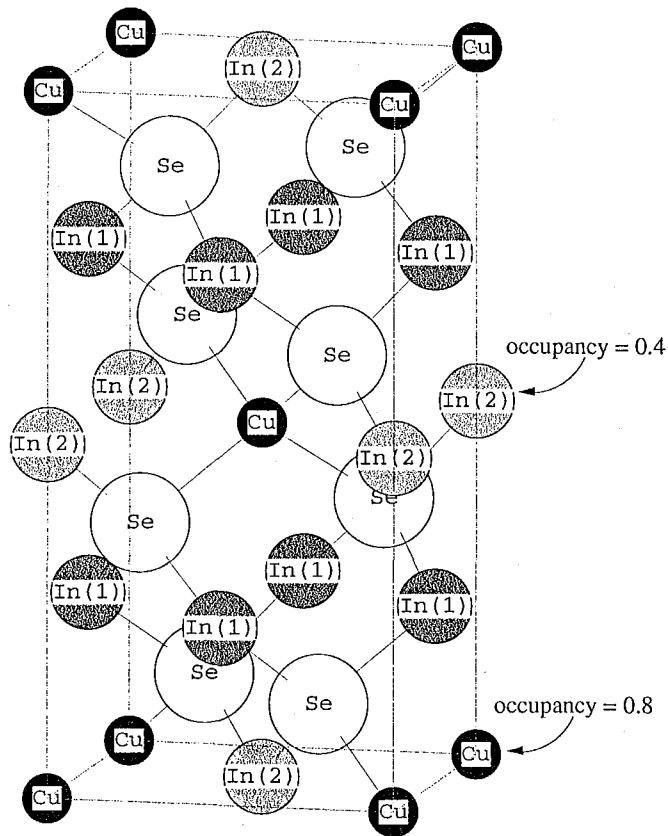


図6.5 花田らによる CuIn_3Se_5 のスタンナイト型構造 [14, 15].

6.2 CuInSe_2 のX線回折実験

6.2.1 結晶作製

CuInSe_2 単結晶は, 東北大学工学部材料物性学科の野田泰稔助教授によりIn金属溶媒を用いてヒーター移動法 (Traveling Heater Method) によって作製されたものである[16]. 成分元素間の直接反応により CuInSe_2 多結晶体を合成し, これを母結晶として金属溶媒とともに石英アンプルに真空封入し, 温度 $850^\circ\text{C} \sim 870^\circ\text{C}$ に設定した幅10mmの溶融帯を4 mm/dayの速度で移動させることによって成長させられた. 得られた結晶は粗粒からなる多結晶体であった. 野田助教授によるEPMA分析の結果, 測定誤差内で化学量論的組成を有していることが確認され, また結晶はn型の伝導型を示し, フォトルミネッセンススペクトルからはSe空孔を起源とする発光が観測された.

6.2.2 X線回折実験

単結晶部分を直径約120 μ mの球形試料に整形し、四軸型回折計を用いて回折データを収集した。X線はAgK α 線をLiF(200)モノクロメータによって単色化したものを用いた。ブラッグ角 2θ の値が40°前後の範囲にある比較的強度の強い計24の反射を用いて、そのAgK α_1 線(波長 $\lambda=0.559363\text{\AA}$)に対する四軸角の測定値から、最小二乗法によりセッティングパラメータを決定し、またブラッグ角 2θ 値を用いて格子定数の精密化を行なった。次に、 $2\theta=80^\circ$ ($\sin\theta/\lambda=1.15\text{\AA}^{-1}$)の範囲まで、逆格子の1/4空間($0\leq h, k<13, -26<l<26$)に対し積分強度データの収集を行なった。反射は体心格子の消滅則によりhklに対し $h+k+l=2n$ のもののみが観測できる。収集条件は $2\theta-\omega$ スキャン、 ω スキャン幅1.0°、 ω スキャンスピード4°/minとし、最大くり返し回数は10回とした。スキャンの前後においてはバックグラウンド強度の測定を行ない、また4個の標準反射を選びこれらの回折強度を100個の反射の測定ごとに測定し、測定データの信頼性をチェックした。結晶学的データおよび回折強度測定条件をそれぞれ表6.1, 6.2に示す。

6.3 CuInSe₂の構造パラメータの精密化

測定した積分強度を偏光因子およびLorentz因子によって補正し、結晶構造因子の測定値 $|F_o|$ を算出した。 $2\theta\leq 80^\circ$ の範囲で2737個の反射を測定し、等価反射の平均を行ない $|F_o|>3\sigma(|F_o|)$ なる1021個の独立な反射($h\geq k\geq 0$ の1/8空間)を得た。ここで等価反射とは異常分散効果を考慮しても等価な反射のことである。1021個の反射に対し、球形試料に対する吸収補正を行ない、これらの反射データを用いて完全マトリックス最小二乗法プログラムLINKT[17]を用いて構造を精密化した。

表6.1 CuInSe₂の結晶学的データ

結晶系:	正方晶系
空間群:	I $\bar{4}2d$
Z:	4
格子定数(\AA):	a= 5.7851(6) c= 11.618(4)
単位胞体積(\AA^3):	388.8(1)
計算密度(g cm^{-3}):	5.75
(2 $\theta\cong 40^\circ$ の計24反射の θ 値を使用)	

表 6.2 回折強度測定条件

温度(K):	298
X線源:	AgK α (60kV-180mA)
結晶の大きさ(mm):	0.12 (直径)
モノクロメータ:	LiF 200
$2\theta_{\max}$ ($^{\circ}$):	80 ($\sin \theta_{\max}/\lambda : 1.15 \text{ \AA}^{-1}$)
スキャン方法:	$2\theta - \omega$
スキャン速度($^{\circ} \text{ min}^{-1}$ in ω):	4
スキャン幅 $\Delta \omega$ ($^{\circ}$):	1.0
スキャンの最大繰り返し数:	10
測定反射数 (h,k \geq 0):	2737
独立反射数	
($ F_o \geq 3 \sigma(F_o)$; h \geq k \geq 0):	1021

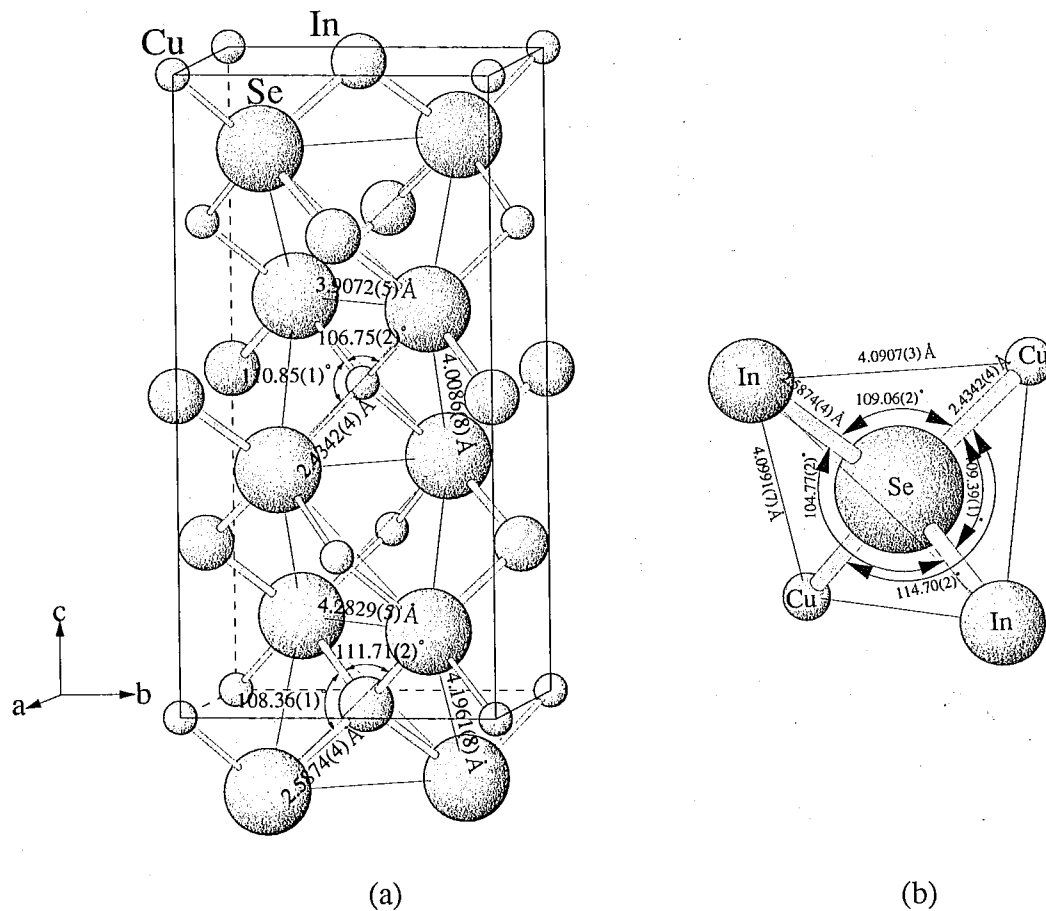


図 6.6 CuInSe₂の原子間距離と結合角. (a) 単位胞. (b) SeCu₂In₂四面体を中心に.

初期座標は、 $I\bar{4}2d$ の空間群に対しCu原子を4a(0,0,0)位置、In原子を4b(0,0,1/2)位置、Se原子を8d ($u=0.22, 1/4, 1/8$)位置とした。原子散乱因子は中性原子の球対称のものを考え、異方性温度因子を用いて構造の精密化を行なった。また等方性の二次消衰効果を補正した。不定比性を考慮し、各原子の多重度を変化させて構造パラメータの精密化を行ったところ、組成比はIn原子1に対しCu原子0.984(6)、Se原子0.996(1)に収束し、Cu欠陥とSe欠陥の存在が示唆されたが、誤差の範囲内ではほぼ化学量論的であった。硫黄Seのx座標値は $u=0.22702(7)$ に収束し、このとき信頼度因子 $R=2.6\%$ であった。ここでFcを構造因子の計算値として、 $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ である。結合長はCu-Se: 2.4342(4)Å, In-Se: 2.5874(4)Åと計算された。得られた構造パラメータを表6.3に、格子定数と原子位置より算出した結合長、原子間距離と結合角を図6.6に示す。

表 6.3 精密化された原子パラメータ

Cu:	4a	(0,0,0)	
	site occupancy		0.984(6)
	U_{11}		0.0216(3)
	U_{33}		0.0191(3)
	$(U_{11}=U_{22}, U_{12}=U_{13}=U_{23}=0)$		
In:	4b	(0,0,1/2)	
	U_{11}		0.01374(9)
	U_{33}		0.0120(1)
	$(U_{11}=U_{22}, U_{12}=U_{13}=U_{23}=0)$		
Se:	8d	($u, 1/4, 1/8$)	
	site occupancy		0.996(1)
	u		0.22702(7)
	U_{11}		0.0113(1)
	U_{22}		0.0125(1)
	U_{33}		0.0138(1)
	U_{23}		0.0006(1)
	$(U_{12}=U_{13}=0)$		
		R:	0.0264
		R_w :	0.0254

6.4 構造の乱れの考慮

構造解析はほぼ良好に進んだが、構造因子の測定値および計算値の最終的な一致具合は、特に構造因子の小さい反射において悪いものが目立った。したがって以下のような構造の乱れを考慮し、構造の精密化を目指した。

6.4.1 陽性原子反位相領域の考慮

CuInSe₂の高温相はジンクブレンド型構造をとり、カルコパイライト型相が形成される際、超格子の原子の配列が相互にずれた区域、すなわち、反位相領域が生じている可能性がある[18]。この存在を考慮して構造精密化を行なった。

カルコパイライト型構造において、2種類の陽性原子をA原子、B原子と呼ぶこととすると、座標のとり方は以下の4通りがある。

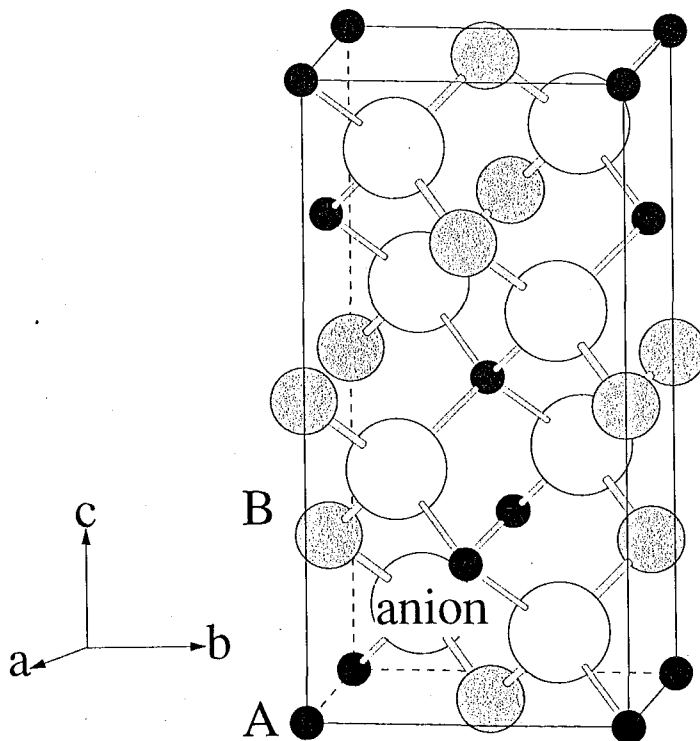


図 6.7 カルコパイライト型構造の単位胞において、4aサイトに原子Aを、4bサイトに原子Bをおく座標のとり方。

① International Tables for Crystallographyに従ったとり方. 原点を含む4aサイトにA原子を, 4bサイトにB原子をおく (図6.7).

② ①の配列の(0,1/2,1/4)位置を原点とする. これは①の配列のすべての陽性原子のz座標の符号を入れ換えた構造でもある. ①の単位胞をaまたはb軸を軸として180°回転させたものとしても得られる.

③ ①の(1/2,1/2,0)位置を原点とする. これは①の配列のA原子位置とB原子位置をすべて入れ換えた配列である.

④ ①の(1/2,0,1/4)位置を原点とする. これは③の配列のすべての陽性原子のz座標の符号を入れ換えて配列させたもの.

①~④すべての場合において陰性原子の副格子は保たれていると仮定する. ただし, 陽性原子の配置に従い, 陰性原子の座標は若干変化する. すなわちCuInSe₂の場合, SeはCu₂In₂の四面体の中心(1/4,1/4,1/8)よりxまたはy方向にずれた, より2つのCu原子に近い位置をとる. ①~④は全く同じ構造のものを単位胞のとり方(原点のとり方)を変えて表現しただけのものであり, おおのこの構造からの|F|は等しい. しかしながら, 各領域からの回折X線には位相のずれがあり, これらのX線が干渉し合えば観測される回折強度に変化が生じる.

6.4.2 反位相領域が可干渉性である場合の回折強度

各領域からの回折の構造因子は, ①の構造因子をF(hkl)とすると,

$$\textcircled{2} F'(hkl) = F(hkl) \times \exp(-(2k+l)/2 \cdot \pi i)$$

$$\textcircled{3} F''(hkl) = F(hkl) \times \exp(-(h+k) \pi i)$$

$$\textcircled{4} F'''(hkl) = F(hkl) \times \exp(-(2h+l)/2 \cdot \pi i)$$

と表わされる. ここで, 体心格子では $h+k+l=2n$ の関係があるから,

$$2k+l=4n \text{ ならば } 2h+l=4n \text{ が成り立つ.}$$

$$2k+l=4n+2 \text{ ならば } 2h+l=4n+2 \text{ が成り立つ.}$$

$$2k+l \neq 2n \text{ ならば } l \neq 2n \text{ であるので } 2h+l \neq 2n \text{ が成り立つ.}$$

したがって, ②と④の構造因子F'とF'''とは等しい.

②と③, ③と④の組み合わせは①と②の組み合わせ, ②と④の組み合わせは①と③の組み合わせに等しいので考える必要はない. したがって, ①の領域に対し②, ③の各領域が共存している場合のみを考えればよい. このとき, ①の構造因子に与える変化は,

①に②が共存しているとき

$$2k+l=4n \quad \cdots \quad \textcircled{1}, \textcircled{2} \text{ の領域からの回折波には位相のずれがない.}$$

$$2k+l=4n+2 \quad \cdots \quad \textcircled{1} \text{ に対し } \textcircled{2} \text{ の位相は半波長 } (\pi) \text{ だけずれ, 波の振幅が小さくなる.}$$

$$2k+l \neq 2n \text{ (すなわち } l \neq 2n) \quad \cdots \quad 1/4 \text{ 波長 } (\pi/2) \text{ または } 3/4 \text{ 波長 } (3\pi/2) \text{ 位相がずれ,}$$

波の位相が変わり、振幅は小さくなる。

①に③共存しているとき

$h+k=2n$ (体心格子では $h+k+l=2n$ の関係があるから、 $l=2n$) … ①, ②の領域からの回折波には位相のずれがない。

$h+k \neq 2n$ (すなわち $l \neq 2n$) … 半波長(π)だけずれ、波の振幅が小さくなる。

ここで、カルコパイライト型構造からの反射は、 $l=2n$ のとき、ジンクブレンド型単位からのもので、 $2h+l=4n+2$ を満たす反射は、 x または y 方向へシフトしている陰性原子からのみの散乱である。一方、 $l \neq 2n$ の反射はいわゆる超格子反射であり、陽性原子の秩序配列と、陰性原子の x または y 方向へのシフトによって観測される。 $2h+l=4n+2$ および $l \neq 2n$ の反射の散乱強度は、 $2h+l=4n$ の反射に比べて相対的に弱い。

上記の反位相領域が存在していれば、 $2h+l=4n+2$ および $l \neq 2n$ の反射の散乱強度は弱く観測される。その結果、陰性原子のCu₂In₂四面体中心位置からの x または y 方向へのシフト量は小さく見えてしまう。すなわち、パラメータ u は $1/4$ に近く見積もられることになる。

6.4.3 干渉性の反位相領域の存在を仮定した構造解析

①領域と②領域が可干渉性の場合散乱されるX線の位相、振幅は、①の単位胞と②の単位胞が無秩序に現われるモデルと変わらない。結局、カルコパイライトの c 軸に垂直な陽性原子層 ($z=0, c/4, c/2, 3c/4$) のうち、 $z=c/4, 3c/4$ の両層内で一定の割合(結晶全体に対する②領域の割合)だけCuとInが互いに交換し、合わせてSe原子が同割合だけ x, y 座標を交換した位置を占めるモデルについて計算した位相、振幅に等しい。また、①領域と③領域が可干渉性の場合は、 c 軸に垂直なそれぞれの陽性原子層で一定の割合だけCuとInが交換し、Se原子が同じ割合だけ u 値を $1/2-u$ 値と交換したモデルとして計算できる。①領域に④領域が共存しているモデルは、 c 軸に垂直な $z=0, c/2$ 層の陽性原子が無秩序配列したモデルと等しく、これは①領域に②領域が共存しているモデルと同一である。このことは F' と F'' が等しいということからも明らかである。

①領域に対し②領域が、または①領域に対し③領域が存在しているとして、領域の体積比を様々仮定し、Se原子の座標と各原子の温度因子の精密化を試みた。その結果は、完全に①領域のみから結晶が構成されているとした場合に、構造因子の計算値と実測値の一致具合を表わすR因子はもっとも小さくなり、②または③領域の割合を増やすほどR因子は大きくなった。特に、③領域の割合を増やしたとき、R因子の増加は激しかった。また、Inが過剰気味であるとして、Cuサイトの一部をInが置換しているモデルを用いても、R因子は下がらなかった。

6.4.4 極性の乱れの考慮

カルコパイライト型構造は対称心をもたず、(112)面に平行な原子網面は陽性原子よりなる網面と陰性原子よりなる網面が交互に現われ、間隔は等間隔に並ばず、結晶は極性をもつ。原子網面の積層の仕方が異なる、すなわち極性の反転した領域が存在する可能性を考えた。単位胞内でSe原子座標が(u, 1/4, 1/8)である場合と、(-u, 1/4, 1/8)である場合の両者の構造は極性が異なる。それぞれの極性をもつ領域の大きさは十分大きいと考えられ、そうすると非可干渉性になるので、回折強度の単なる足し合わせとして観測される。

CuInSe₂の回折強度を計算すると、AgK α 線による異常分散効果によるバイフット対の強度差は、大きいもので5%ほどにのぼる。観測された強度値がバイフット対をなす非等価な反射の強度の足し合わせであるとして、2つの領域の体積比をいろいろ想定して単一の極性をもつ領域からの強度値として算出し、構造因子の観測値を求めて、構造パラメータの精密化を試みた。しかしながら、R因子は下がらなかった。

6.4.5 結晶方位の異なる領域の考慮

CuInSe₂はその軸率c/aが2に大変近く、c軸がaまたはb軸と平行に向いた、結晶方位の異なる領域が存在している可能性が考えられた[19]。この領域が十分大きければ、hやkが非整数として指数付けされるような回折が観測されるはずである。回折実験の結果そのような反射は観測されなかった。

以上、反位相領域の存在、積層欠陥に基づく極性の反転した領域の存在、方位の異なる領域の存在を考慮したが、いずれの存在も否定的な結果となった。そういう意味では結晶の質の高さが明らかとなった。構造精密化がそれ以上進まなかった原因としては他に、CIS結晶が脆いために、回折実験用に球状に整形した際に結晶性が低下した可能性が考えられた。

6.5 CuInSe₂の結晶構造

解析の結果、CuInSe₂結晶中にはCuおよびSe欠陥の存在が示唆された。Se欠陥については、野田助教授により測定されたフォトルミネッセンススペクトルからも、その存在が示唆されている。Cu₂Se-In₂Se₃系擬二元系状態図(図6.1)によるとCuInSe₂は化学量論的組成からIn₂Se₃過剰側に固溶領域をもつ。すなわちCu、Seのやや不足した組成がとられ得る。MerinoらはCuの欠損とSeの座標値uとの関係をRietveld法により求め、

バンドギャップの変化との関連を論じている[20](1996). 化学量論組成近傍でCu欠損の増加(0-0.2)とともにu値は直線的に増加する(0.224-0.233)とされており, 本研究で得られたCu欠損量(0.016(6)), u値(0.22702(7))の関係は彼らの得たデータから多きくは外れていない.

また, Knightによる解析結果[6]と比較して際だった差はみられなかったが, 温度因子の値に若干の差があった. 特に, Knightの行った解析では8d特殊位置にあるSe原子の温度因子として値をもつはずのU₂₃ではなく, 0となるU₁₃の値を求めているなど不十分な点が見受けられ, 本実験によってより正確な解析をすることができた.

Cuの温度因子はInのそれに比較して大きく, この結果は結合がIn-Seで相対的に強く, Cu-Seで弱いことを表わしていると思われる. KuwaharaらはEXAFS分光法によってCuInSe₂薄膜の局所構造を調べ, 熱振動の温度依存性からIn-Se結合がCu-Se結合よりも強いものであると結論している[21]. 今回得られた結果はこれと矛盾しない. またCuの熱振動振幅はc軸方向でやや小さく, a, b軸方向でやや大きい. CuSe₄の四面体は図6.6(a)よりc軸方向に引っ張られた形状をしており, c軸方向に比べa, b軸方向での振動振幅が大きくなることは想像に難くない.

AgGaS₂(第2章)ではI族原子Agが周期律表の第5周期, III族原子Gaが第4周期であってGaの結合半径が小さいが, CuInSe₂はI族原子Cuが第4周期, III族原子Inが第5周期であって, 内殻d電子による核電荷の遮へい効果が悪いにも関わらずInの結合半径がやや大きい. この結果, CuInSe₂の単位胞はAgGaS₂とは対照的に, 軸率c/aが2よりわずかに大きく, Seの原子座標はu < 1/4をとっている. 一方, CuInSe₂のI族原子Cuの熱振動振幅が他の原子より大きいという傾向は, AgGaS₂におけるI族原子Agでの傾向とよく似ている. またいずれの化合物においても, 熱振動の異方性は配位四面体の形状に従い, 開けた空間への振幅が大きいものとなっている.

6.6 Cu₂In₄Se₇結晶のX線回折実験

6.6.1 方位の異なる分域構造

試料は三重大学工学部電気電子工学科の三宅秀人博士によりヒータ移動法 (THM法) によって作製された. バッチ1として組成CuIn₃Se₅ (EPMA分析結果Cu:In:Se = 12.4 : 32.0 : 55.6), バッチ2として組成Cu₂In₄Se₇ (EPMA分析結果Cu:In:Se = 15.9 : 29.6 : 54.5) の試料から, 100 μm角程度の大きさの結晶を切り出した. 両組成はBoehnkeら[8]によれば, β相の組成範囲に含まれる. AgKα線を用いた四軸型回折計により回折実験を行なったところ, いずれのバッチの結晶も複数のドメインから成っているようであ

った。いくつかの試料は、約11.5Åの軸長をもつ立方格子ととれるような格子を組むことが可能であった。

既往の研究より、この系の結晶は正方晶系をとるものの軸率 c/a が2に大変近い。そのため図6.8(a)に示すような、 c 軸が3方向に分布する分域構造をとることが予想される[19]。3種類の領域それぞれの大きさが十分大きく非干渉性であるとみなして、各方位をもつ領域からの回折図形の単なる重なり合いとして、 $a = 11.5\text{Å}$ の立方格子様回折パターンが得られたと解釈した。なお、ジंकブレンド型構造の超構造であるため、反位相領域(図6.8(b))の存在も予想されるが、ここでは考慮しない。

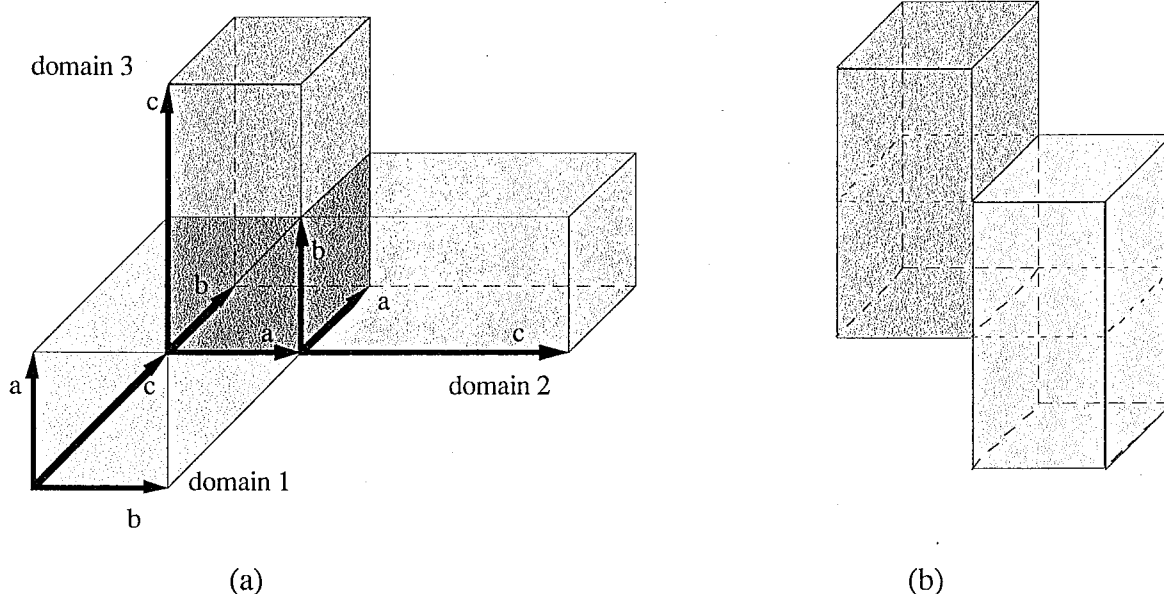


図 6.8 カルコパイライト型結晶中において、(a) 結晶方位の異なる領域の存在と、(b) 反位相領域の存在。

図6.9には図6.8(a)の各ドメインからの回折図形の重ね合わせとして、回折パターンを模式的に示した。正方格子と考えられている各ドメインを、ドメイン①(指数 $h_{t1}k_{t1}l_{t1}$)、ドメイン②(指数 $h_{t2}k_{t2}l_{t2}$)、ドメイン③(指数 $h_{t3}k_{t3}l_{t3}$)とすると、立方格子に対して振った指数($h_c k_c l_c$)との関係は、

$$h_{t1}, k_{t1}, l_{t1} = h_c/2, k_c/2, l_c$$

$$h_{t2}, k_{t2}, l_{t2} = l_c/2, h_c/2, k_c$$

$$h_{t3}, k_{t3}, l_{t3} = k_c/2, l_c/2, h_c$$

である。 h_t, k_t が非整数とならないためには、つまり反射が観測されるためには、 $h_c, k_c,$

l_c の2つ以上が偶数である必要がある。 h_c, k_c, l_c のうち2つ以上が奇数である反射は、いずれのドメインの逆格子点上にも乗らないので、観測されない。2つが偶数、1つが奇数である反射は $h_c, k_c, l_c = \text{even, even, odd}$ のものはドメイン1からのみ、 even, odd, even のものはドメイン2からのみ、 odd, even, even のものはドメイン3からのみの回折である。すなわち、各々のドメインからの反射のうち、 c 軸方向に2倍の超格子構造をとっていることに起因する $l_t = \text{odd}$ のいわゆる超格子反射については、逆格子上で互いに重なり合わない。観測強度値は各々のドメインのみからの回折強度である。 $h_c, k_c, l_c = \text{even, even, even}$ の反射は $l_t = \text{even}$ であり、超格子反射に対しいわゆる主反射であって、3つのドメインからの反射が重なり得るが、I格子である場合の消滅則 $h+k+l=2n$ よりその限りではなくなる。以上をまとめて表6.4に反射（立方格子に対して指数 h_c, k_c, l_c を振ったもの）を分類し、各ドメインへの帰属を記した。また表6.5には、各ドメインごとの反射、3つのドメインからの反射が重なる反射、観測されない反射、おのこの割合を記した。

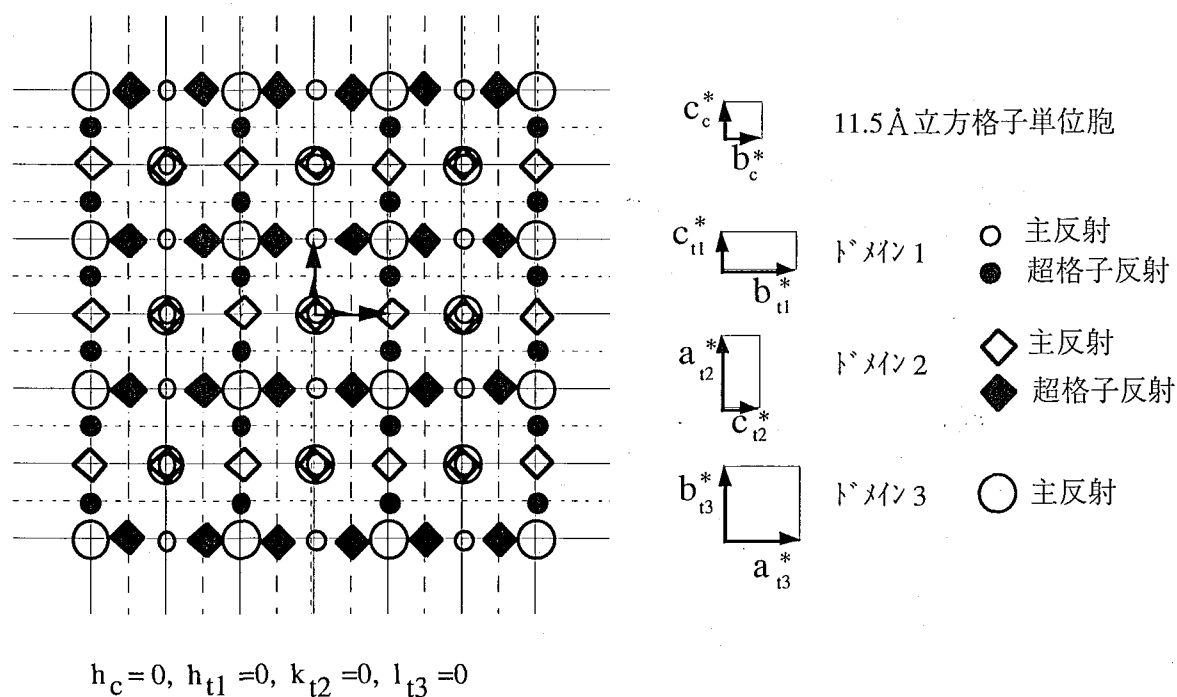


図 6.9 結晶方位の異なる領域より構成される結晶からの回折パターン。図6.8(a)の各ドメインからの回折図形の重ね合わせ。軸長11.5Åの立方格子状パターンとして得られる。主反射とは $l_t = \text{even}$ の反射、超格子反射とは $l_t = \text{odd}$ の反射を意味する。

表6.4 立方格子に対する反射 $h_c k_c l_c$ の立方格子ドメインへの帰属

立方格子のドメイン種類で①とはドメイン①からの反射が観測されることを、①+②+③とは3つのドメインからの反射が重なって観測されることを、また×はいずれのドメインについても反射として観測されないことを示している。

立方格子による観測指数			立方格子		
h_c	k_c	l_c	ドメイン種類	反射の種類	反射数/逆空間全体
even	even	even		(主反射)	[1/8]
2×even	2×even	2×even	①+②+③		1/8/8=1/64
2×even	2×even	2×odd	①		1/64
2×even	2×odd	2×even	②		1/64
2×odd	2×even	2×even	③		1/64
2×odd	2×odd	2×even	①		1/64
2×odd	2×even	2×odd	②		1/64
2×even	2×odd	2×odd	③		1/64
2×odd	2×odd	2×odd	①+②+③		1/64
even	even	odd			[1/8]
2×even	2×even	odd	×	($h+k+l \neq 2n$)	1/8/4=1/32
2×even	2×odd	odd	①	(超格子反射)	1/32
2×odd	2×even	odd	①	(")	1/32
2×odd	2×odd	odd	×	($h+k+l \neq 2n$)	1/32
even	odd	even			[1/8]
2×even	odd	2×even	×	($h+k+l \neq 2n$)	1/32
2×even	odd	2×odd	②	(超格子反射)	1/32
2×odd	odd	2×even	②	(")	1/32
2×odd	odd	2×odd	×	($h+k+l \neq 2n$)	1/32
odd	even	even			[1/8]
odd	2×even	2×even	×	($h+k+l \neq 2n$)	1/32
odd	2×even	2×odd	③	(超格子反射)	1/32
odd	2×odd	2×even	③	(")	1/32
odd	2×odd	2×odd	×	($h+k+l \neq 2n$)	1/32
even	odd	odd	×	(h or k or $l \neq n$)	[1/8]
odd	even	odd	×	(")	[1/8]
odd	odd	even	×	(")	[1/8]
odd	odd	odd	×	(")	[1/8]

表 6.5 観測される反射の11.5Åの立方格子の全逆格子点に対する割合

○各ドメインからの反射のうち重なり合わないもの		┌		
①の反射の合計				
主反射	1/32	┌		
超格子反射	1/16	└	計 3/32	
②の反射の合計				
主反射	1/32	┌		
超格子反射	1/16	└	計 3/32	
③の反射の合計				
主反射	1/32	┌		
超格子反射	1/16	└	計 3/32	
			計 9/32	┌
○3つのドメインからの反射が重なって観測されるもの (主反射)			1/32	計 5/16
				└
○観測されない反射				
I 格子の消滅則により観測されない反射				
①の超格子反射	1/16	┌		
②の超格子反射	1/16		計 3/16	┌
③の超格子反射	1/16	└		
いずれのドメインの逆格子点上にもない反射			1/2	└ 計 11/16

主反射のうち3つのドメインからの回折の重なる、 $h_c, k_c, l_c = 2 \times \text{odd}, 2 \times \text{odd}, 2 \times \text{odd}$ または $2 \times \text{even}, 2 \times \text{even}, 2 \times \text{even}$ の反射はジंकブレンド反射である。つまりジंकブレンド型構造において面心格子の消滅則によって観測可能な反射 ($h_c/2, k_c/2, l_c/2$ に対し all odd または all even) である。このため、および3ドメインの反射が重なり合うため、強度は概ねかなり強い。 $h_c, k_c, l_c = 222$ 反射は、ドメイン①の112反射、ドメイン②の112反射、ドメイン③の112反射が重なっている。 $h_c, k_c, l_c = 048$ 反射は、①028反射、②404反射、③240反射が重なっている。一方、各ドメインからのうち重なり合わない反射は、超格子反射は言うに及ばず、主反射であってもジंकブレンド反射ではないので、回折強度は弱い。

6.6.2 Cu₂In₄Se₇ 結晶の回折強度測定

組成Cu₂In₄Se₇ (バッチ2) の結晶から、おおよそ100μm角の大きさの試料を切りだし、グラファイト002で単色化したMoK α 線を用い四軸型回折計によって回折実験を行

第6章 CuInSe₂およびCu₂In₄Se₇の構造

なった。各反射には立方格子として指数 h_c , k_c , l_c を振り、ブラッグ角 2θ の値が $35\sim 40^\circ$ の範囲にあり、3つのドメインからの回折が重なっている強度の強い反射25個を用いて、MoK α 線 ($\lambda=0.71073\text{\AA}$) に対する 2θ 測定値から立方格子の拘束条件のもと最小二乗法によって格子定数を決定した。格子定数は、 $a=11.542(1)\text{\AA}$, $V=1537.7(6)\text{\AA}^3$ と決定され、これを正方格子にとり直して、 $a=5.7711(7)\text{\AA}$, $c=11.542(1)\text{\AA}$, $V=384.4(1)\text{\AA}^3$ と表わすことができた。消滅則は体心格子による $h+k+l=2n$ が成立しているとみられた。 $2\theta\leq 80^\circ$ ($\sin\theta/\lambda\leq 0.904\text{\AA}^{-1}$) の範囲で、逆空間の1/2空間 ($-20\leq h_c, k_c\leq 20$, $0\leq l_c\leq 20$) に対し積分反射強度を測定した。

表6.6 Cu₂In₄Se₇の結晶学的データ

結晶系:	正方晶系
空間群:	I $\bar{4}2m$
格子定数(\AA):	$a=5.7711(7)$ $c=11.542(1)$
単位胞体積(\AA^3):	384.4(1)
	($2\theta=35\sim 40^\circ$ の計25反射の θ 値を使用)

表 6.7 回折強度測定条件

温度(K):	298
X線源:	MoK α (50kV-30mA)
結晶の大きさ(mm):	0.10角
モノクロメータ:	グラフアイト(002)
$2\theta_{\max}$ ($^\circ$):	80 ($\sin\theta_{\max}/\lambda:0.90\text{\AA}^{-1}$)
スキャン方法:	$2\theta-\omega$
スキャン速度($^\circ\text{ min}^{-1}$ in ω):	4
スキャン幅 $\Delta\omega$ ($^\circ$):	1.8
スキャンの最大繰り返し数:	6
測定反射数 ($l_t\geq 0$):	9999
独立反射数	
($ F_o >3\sigma(F_o)$; $h_t\geq k_t\geq 0$, $l_t\geq 0$):	69

収集条件は $2\theta - \omega$ スキャン, ω スキャン幅 1.8° , ω スキャンスピード $4^\circ/\text{min}$ とし, 最大くり返し回数は6回とした. スキャンの前後においてはバックグランド強度の測定を行ない, また8個の標準反射を選び, これらの回折強度の測定を100個の反射の測定ごとに行ない, 測定データの信頼性をチェックした. 結晶学的データおよび回折強度測定条件をそれぞれ表6.6, 6.7に示す.

立方格子の指数付けで $h_c, k_c, l_c = \text{even, odd, odd}; \text{odd, even, odd}; \text{odd, odd, even}$ および odd, odd, odd の反射, つまり h_c, k_c, l_c のうち2つ以上がoddである反射は, 正方格子のいずれのドメインの逆格子点上にも乗っていない (表6.4). 強度が観測されたものもあったが, いずれも大変弱かった. これらは全逆格子点のうち1/2を占めており, 測定は行なわないこととした. これらを除き全部で9,999個の逆格子点について強度を測定し, これらの反射を分類し, ドメイン①からの反射として2998反射, ドメイン②からの反射として3168反射, ドメイン③からの反射として3168反射 (3つのドメインを合計して9,334反射) を得た. ただしこれらの反射数は, 消滅則 ($hkl: h+k+l=2n$) により観測されないものも含めて数えたものである. ドメイン①, ②, ③からの同一指数の反射の強度は概ね一致しており, 各方位のドメインの体積はほぼ等しいと思われた. なお, 3つのドメインからの反射が重なっているものは665 ($=9,999-9,334$) 反射であった.

各ドメインからの反射は, 3つのドメインからの反射が重なっている反射に比べて強度がかなり小さいが (最も強いもの同志比べて, $|F_o|$ 比は7:1程度), これらの反射を解析に用いることとした. 測定した積分強度を偏光因子およびLorentz因子によって補正し, 結晶構造因子の観測値 $|F_o|$ を算出した. ラウエ群 $4/mmm$ であるとしてBijvoet対を区別せずに, 3つのドメインからの回折を合わせて等価反射強度の平均を行なった. $|F_o| \leq 3\sigma(|F_o|)$ のものおよび, 等価反射に $|F_o|=0.0$ を含むものを除去し, 計69個の独立な反射 ($h_l \geq k_l \geq 0, l_l \geq 0$ の1/16空間) を得た. 69個の反射の内訳は超格子反射38個, 主反射31個であった. 吸収補正は, 試料の形状は一辺 $100 \mu\text{m}^3$ 程度のサイコロ状であるが, 同体積の球形試料としての補正を行なった. ここで吸収係数は, 単位胞内の構成原子 (種類と数) がわからないと決められないが, Seのサイトの等価位置が単位胞内に8つあるとし, かつSe原子の占有率が100%であると仮定した. EPMA分析結果より, 単位胞1つあたりの原子数は $\text{Cu} : \text{In} : \text{Se} = 2.33 : 4.34 : 8$ と計算され, これより $\mu(\text{MoK}\alpha) = 282.2 (\text{cm}^{-1})$ とした. 解析を進めていくうちに明らかとなったが, 実際はSeの占有率は100%に満たないと考えるのが妥当であり, したがって, 単位胞内の原子数は少なく, 吸収係数も小さいとみなされる. 陽性原子に欠陥がないと仮定すれば単位胞1つあたりの原子数は1割ほど少なく, よって吸収係数も上の値より1割ほど小さいとみられる.

6.7 Cu₂In₄Se₇の構造決定

6.7.1 構造パラメータの決定

69個の独立な反射を用い、完全マトリックス最小二乗法プログラムLINKT[17]を用いて構造を決定した。ラウエ群4/mmmをもち消滅則 $hkl:h+k+l=2n$ を満たす空間群は、I4/mmm, $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}m2$, I4mmおよびI422である。これらのうちジンクブレンド型構造の空間群 $F\bar{4}3m$ の部分群として導かれるものは、 $I\bar{4}2m$ と $I\bar{4}m2$ のみであるが、このうちジンクブレンド型単位胞の2倍の単位胞がとれるのは、 $I\bar{4}2m$ のみである(第1章, 図1.3)。花田らによれば[14, 15], Cu-In-Se 3成分系の β 相CuIn₃Se₅の構造は、空間群 $I\bar{4}2m$ の2aサイトをCuが、4dサイトと2bサイトをInが、8iサイトをSeが占め、また2a, 2bサイトは占有率が1に満たない(図6.6)。前述のとおり、本研究の試料はEPMA分析の結果からCu:In:Se = 2.00:3.72:6.48 であるので、Cuが占有率100%で2aサイトを占めているとし、Inが2b, 4dの両サイトを、Seが8iサイトを一定の占有率で占めるとして、Seの原子座標とサイトの占有率を最適化した。その結果、2bサイトの電子数は少ないことがわかり、2bサイトに原子が存在しない β -Cu₂HgI₄型構造(第1章, 図1.2(d))をとっているとすると信頼度因子Rは最も低下した。次に、2aサイトにCu, 4dサイトにIn, 8iサイトにSeをそれぞれ占有率100%として置いた β -Cu₂HgI₄型モデルをたて構造因子の計算値 F_c と、実測値 $|F_o|$ とから、差フーリエ合成を行なった(図6.10)。ピークトップの残差電子密度は、2aサイト: $29e/\text{\AA}^3$, 4dサイト: $-8e/\text{\AA}^3$, 2bサイト: $-12e/\text{\AA}^3$ であった。2bサイトは相対的に電子密度が小さいことが明らかで、また2aサイトはモデルに比較し電子が多く、Cu原子のみが占めているのではなくInがかなりの程度入り込んでいること、それとともに4dサイトは逆に、InのみでなくCuが入り込んでいるとすともっともらしかった。

β -Cu₂HgI₄型構造の2a, 4d両陽性原子サイトへ、In, Cu両原子が分布しているモデルを用い構造を決定した。全体の組成がEPMAの分析結果の組成比となるよう、かつ2a, 4d両サイトのCu, In原子をあわせた占有率が100%となるよう拘束条件を与え、Se原子座標とCu, In両原子の各サイトにおける占有率および等方性温度因子を最小二乗法によって最適化した。最終的なパラメータを用いた差フーリエ図はフラットなパターンを与えた。決定されたパラメータを表6.8に示した。また単位胞の構造を図6.11に記した。模式的に陰性原子空孔を示してある。

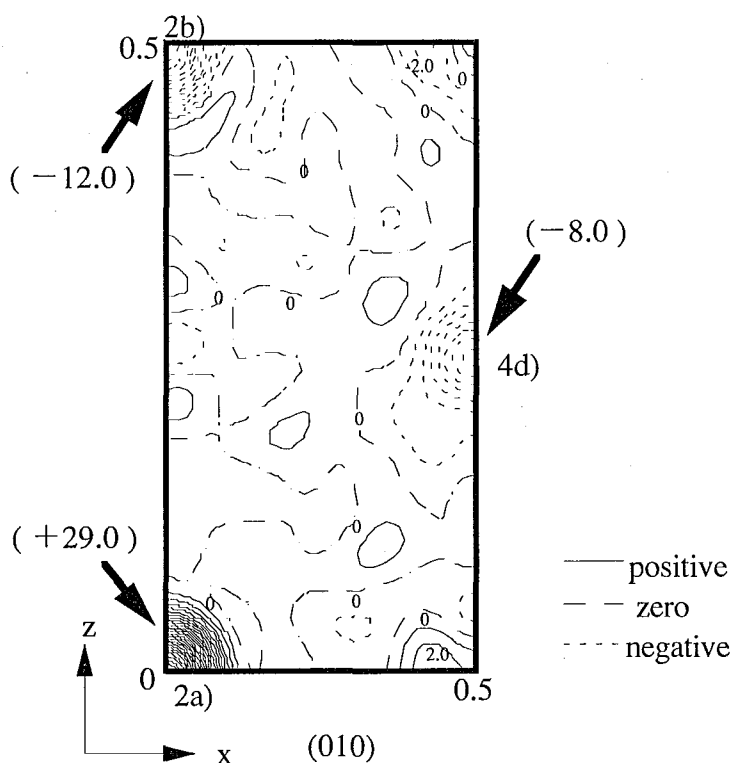


図6.10 2aサイトにCuを，4dサイトにInを，8iサイトにSeを，それぞれ占有率100%として置いたモデルからの構造因子と，実測構造因子による差フーリエ図．2a，2b，4dの各サイトを含み(010)に平行な面による断面で，等高線は $1e/\text{\AA}^3$ 間隔．

表 6.8 決定された原子パラメータ

原子	サイト	占有率	座標	等方性温度因子U
Cu(1)	2a	0.39(2)	(0, 0, 0)	0.01(5)
In(2)	2a	0.61(2)	(0, 0, 0)	〃
Cu(2)	4d	0.33(1)	(0, 1/2, 1/4)	0.01(5)
In(1)	4d	0.67(1)	(0, 1/2, 1/4)	〃
Se	8i	0.898	(0.2700(9), 0.2700(9), 0.1131(5))	0.02(3)

R = 4.5 %

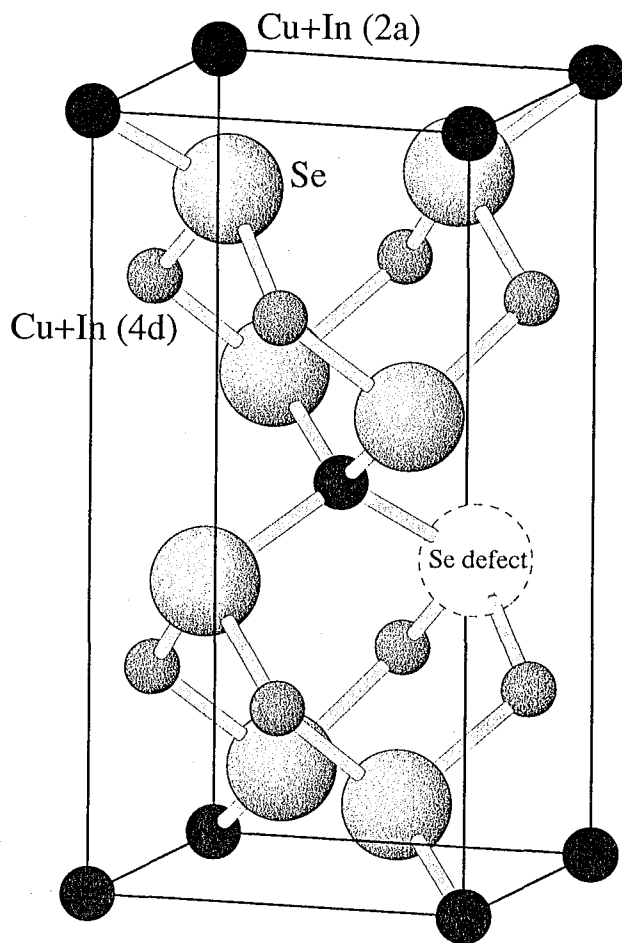


図 6.11 Cu₂In₄Se₇の陽性原子無秩序配列 β -Cu₂HgI₄型構造.
模式的にSe原子欠陥を示してある.

6.7.2 Cu₂In₄Se₇の結晶構造

Cu-In-Se 3元系化合物の β 相といわれているCu₂In₄Se₇結晶は、ジंकブレンド型構造の超構造として、 β -Cu₂HgI₄型構造をとっている。 β -Cu₂HgI₄型構造は空間群I $\bar{4}2m$ の対称をもち、2bサイトが空の構造であって、Cu₂In₄Se₇では陽性原子は2a, 4dの両サイトにおいてかなりの程度無秩序配列しているものと思われる。陰性原子は8iサイトに位置している。Seを中心とする四面体の頂点のうち1つは空孔で、3つはX線の干渉領域内に平均として1つのCuと2つのInとが均等にばらまかれている。単位胞中の陽性原子サイトは計6に対し、陰性原子サイトは8であり、この組成では、陽性原子：陰性原子の比は6：7であるので8iサイトのSeの占有率は100%に満たず、Se欠陥が存在している。すなわち欠陥構造としては、陽性原子サイトの規則的欠陥の配列と、

陰性原子サイトの統計的欠陥より成っている。β相の組成範囲はCu₂In₄Se₇–CuIn_{3.76}Se_{6.13}といわれており[11]、この組成範囲では陽性原子が2a, 4dサイトを100%占有し、Seが8iサイトを少々の欠陥とともに占有したβ-Cu₂HgI₄型構造がとられ得る。

Nomuraらは、Cu₂In₄Se₇およびCuIn₃Se₅のラマンスペクトルを測定している。Se原子のx-y面内の振動に起因するΓ₁モード周波数が、CISのそれと比べて低い周波数をとることから、陽性原子サイトに存在する空孔がSe原子まわりの結合を緩めていると説明している[22](1997)。

ジンクブレンド型構造ではおのこの陽性原子は4つの陰性原子に四面体的に配位しているが、β-Cu₂HgI₄型構造中では1/4の陽性原子が秩序的に欠損しているため、おのこの陰性原子は1つの空孔と3つの陽性原子に擬四面体的に配位されている。Cu₂In₄Se₇のSe原子は理想的立方最密充填構造での配列、座標(1/4, 1/4, 1/8)よりΔx=Δy=0.0200(9), Δz=-0.0119(5), すなわち[100]方向および[010]方向に沿って0.115Å, [001]方向に-0.137Åだけ変位した位置にある。原子間距離は、8i-2aサイト間距離: 2.561Å, 8i-4dサイト間距離: 2.586Å, 8i-2bサイト間距離: 2.286Åと計算された。Se原子の空孔サイトへの接近により、8i-2bサイト間距離は短くなっているものと説明される。

ところで、解析に用いた反射はジンクブレンド型構造の禁制反射に相当し、Cu₂In₄Se₇の構造における原子配列のジンクブレンド型の原子配列との差によって観測される。すなわち、2種類の陽性原子や欠陥の秩序配列とSe原子の(1/4, 1/4, 1/8)位置からの変位により強度が観測される。反射から得られる情報は、陽性原子については2a, 2b, 4dサイトの電子数の差のみである。2bサイトは完全な原子空孔ではなくて若干の原子が存在している可能性もないわけではないが、2a, 4dサイトに相対的に少ないことは確かであり、またSe原子の2bサイトへの接近はこれを裏付ける。

陽性原子は基本的には4つのSe原子(欠陥を含む)によって四面体的に配位されている。Se原子の空孔位置方向への変位のために、4dサイトの配位四面体は[001]方向に引っ張られた形状となり、一方2aサイトの陽性原子の配位四面体は[001]方向に圧縮された形状となっている。

CuInSe₂の解析結果(6.3節)から、結合距離Cu-Se: 2.4342Å, In-Se: 2.5874Åである。8i-2aサイト間および8i-4dサイト間の距離は、より長いIn-Seの結合距離に近いものとなっている。また8i-2aサイト間の8i-4dサイト間に比べてやや短い距離は、2aサイトでCu/In比のやや大きいことと矛盾していない。ただ今回の解析の精度から、陽性原子の分布の秩序さの程度まで言及するには慎重にならざるを得ない。陽性原子は2aおよび4dの両サイトを完全に無秩序配列していると解釈すべきかもしれない。陰性原子の欠陥の存在が、構造の乱れを引き起こし、陽性原子の無秩序配列の発生の原因と

なっているとも考えられる。

β -Cu₂HgI₄型構造は陽性原子と欠陥の秩序配列によって、ジंकブレンド型構造の超構造をとり低対称性の構造となっている。一方、Cu₂In₄Se₇の構造は陽性原子が無秩序に配列することにより、結果として欠陥カルコパイライト型構造から高対称性の上昇した構造とみられることもできる。ここで欠陥カルコパイライト型構造とは、同じくジंकブレンド型構造の超構造とみなされる β -Ag₂HgI₄型構造（第1章図1.2(e)）を指し、この構造型をとる化合物は多く知られている。カルコパイライト型での原点位置と等価な(1/2,0,3/4)位置が100%空となって、このため対称性はカルコパイライト型構造の $I\bar{4}2d$ から空間群 $I\bar{4}$ に低下している。この構造の2種類の陽性原子が陽性原子サイトにおいて完全に無秩序配列すると、これは $I\bar{4}$ より高い対称性となり、空間群 $I\bar{4}2m$ になる。

β -Cu₂HgI₄型で陽性原子が無秩序配列した構造は、いわゆる欠陥型化合物半導体と呼ばれるII-III₂-VI₄族3元系半導体のZnIn₂Se₄、ZnGa₂S₄およびMnIn₂Te₄について報告がある。これらはいずれも軸率 c/a が2に非常に近く、ZnIn₂Se₄[23]とZnGa₂S₄[24]ではZnとInまたはGaが各サイトに組成比のとおり完全に無秩序分布している。MnIn₂Te₄[25]は2aサイトと4dサイトとでMnとInの分布が異なっている、陽性原子の部分的秩序配列構造である。また4dサイトのみに陽性原子がdisorderしてるものとしてZnGa₂S₄[26]の別の構造が報告されている。

CuIn₃Se₅の伝導型はUPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy) 測定等によって調べられており、n型であると報告されている[7, 9]。I-III-VI₂族カルコパイライト型化合物では、ドナータイプの真性欠陥は主にVI族原子によるものであり、CuInSe₂においてはSe原子空孔による[27]。 β 相では、結晶中に存在する生来のSe欠陥がドナータイプの空孔として機能し、n型の伝導型を示すと説明できる。また、CuIn₃Se₅バルク結晶のバンドギャップエネルギーは1.3eV程度と報告され[7, 9]、これはCuInSe₂のおよそ1.0eVより大きい。 β 相はジंकブレンド型構造の超構造としてカルコパイライト型構造と類似のバンド構造をもつと考えられ、カルコパイライト型構造と同様にI族原子のd軌道とVI族原子のp軌道とのp-d混成によるバンドギャップの縮小効果が予想される。すなわちCuInSe₂が類似のII-VI族の禁制帯幅 (Zn_{0.5}Cd_{0.5}Seにおいて $E_g=2.33\text{eV}$) に比較してかなり小さいバンドギャップをとる原因の一つは、p-d混成によるといわれている。 β 相の構造では、陽性原子-Se原子サイト間の距離はCuInSe₂のIn-Seの結合距離に類似しており、Cu原子が陽性原子サイトにある限りCu-Se間の結合長はCuInSe₂におけるそれよりも長くなっている。Cu-Se間距離の増加は、p-d混成率を減少させるので、禁制帯幅が広がっていると考えられる。

6.7.3 今後の構造解析方針

解析に用いた反射は、超格子反射はもちろん主反射もジंकブレンド型構造の禁制反射であり、これらの反射の強度は全体的に弱い。反射強度はジंकブレンド構造との差として観測されるものであるので、これらの反射のみを用いて、陽性原子サイトの原子種とその占有率についてより高い精度で求めることは難しい。各ドメインからの回折が重なり合っている反射は、ジंकブレンド型配列からの回折であり、これを利用すればより正確な構造決定が可能となる。

反射の重なり合いは、この結晶の正方格子 a_t , b_t , c_t に対し $a_c = 2a_t$, $b_c = 2b_t$, $c_c = c_t$ の大きさにとった立方格子の指数 h_c , k_c , l_c に対して

$$h_c, k_c, l_c = \{ \text{ドメイン①の指数 } h_c/2, k_c/2, l_c \text{ の反射} + \\ \text{ドメイン②の指数 } l_c/2, h_c/2, k_c \text{ の反射} + \text{ドメイン③の指数 } k_c/2, l_c/2, h_c \text{ の反射} \}$$

同様に

$$k_c, l_c, h_c = \{ \text{① } k_c/2, l_c/2, h_c + \text{② } h_c/2, k_c/2, l_c + \text{③ } l_c/2, h_c/2, k_c \} \\ l_c, h_c, k_c = \{ \text{① } l_c/2, h_c/2, k_c + \text{② } k_c/2, l_c/2, h_c + \text{③ } h_c/2, k_c/2, l_c \}$$

のように起こる。正方格子からの回折強度を $I_t(h_t, k_t, l_t)$ 、それぞれのドメインの体積比を $V_1:V_2:V_3$ ($V_1+V_2+V_3=1$)として立方格子に対して測定された強度 I_c について

$$\begin{cases} I_c(h_c, k_c, l_c) = V_1 \times I_t(h_c/2, k_c/2, l_c) + V_2 \times I_t(l_c/2, h_c/2, k_c) + V_3 \times I_t(k_c/2, l_c/2, h_c) \\ I_c(k_c, l_c, h_c) = V_1 \times I_t(k_c/2, l_c/2, h_c) + V_2 \times I_t(h_c/2, k_c/2, l_c) + V_3 \times I_t(l_c/2, h_c/2, k_c) \\ I_c(l_c, h_c, k_c) = V_1 \times I_t(l_c/2, h_c/2, k_c) + V_2 \times I_t(k_c/2, l_c/2, h_c) + V_3 \times I_t(h_c/2, k_c/2, l_c) \end{cases}$$

(ただし、 $I_c(h_c, k_c, l_c) \propto F_c^2(h_c, k_c, l_c)_{\text{obs}}$)

がなりたつ。

測定値 $I_c(h_c, k_c, l_c)$, $I_c(k_c, l_c, h_c)$, $I_c(l_c, h_c, k_c)$ を使ってこの連立方程式を解けば、正方格子からの3種類の反射の回折強度 $I_t(h_c/2, k_c/2, l_c)$, $I_t(l_c/2, h_c/2, k_c)$, $I_t(k_c/2, l_c/2, h_c)$ を得ることができる。ただし、各ドメインの体積比が1:1:1に近いと、測定値 $I_c(h_c, k_c, l_c)$, $I_c(k_c, l_c, h_c)$, $I_c(l_c, h_c, k_c)$ に十分な差が現れないため、計算値 $I_t(h_c/2, k_c/2, l_c)$ 等の誤差が大きくなってしまい決まらないので実際的でない。少なくとも1つのドメインの体積が他の2つに対し大きく異なる必要がある。

一方、3つのドメインの体積が正確に等しければ、

$$I_c(h_c, k_c, l_c) = I_c(k_c, l_c, h_c) = I_c(l_c, h_c, k_c) = \\ \{ I_t(h_c/2, k_c/2, l_c) + I_t(l_c/2, h_c/2, k_c) + I_t(k_c/2, l_c/2, h_c) \} / 3$$

がなりたつ。測定値 $I_c(h_c, k_c, l_c)$ ($= I_c(k_c, l_c, h_c) = I_c(l_c, h_c, k_c)$)と、構造モデルより計算される3つの反射 $I_t(h_c/2, k_c/2, l_c)$, $I_t(l_c/2, h_c/2, k_c)$, $I_t(k_c/2, l_c/2, h_c)$ の回折強度の和との一致を探ればよい。

今回の試料では3つのドメインの体積がほぼ等しいので、後者の方法で構造精密化

をはかれる。

「参考文献」

- [1] A. Rockett and R. B. Birkmire : J. Appl. Phys. 70, R81 (1991).
- [2] 酒井博, 浜敏夫 : 応用物理 60, 149 (1991).
- [3] 和田隆博: セラミックス 28, 217 (1993).
- [4] 和田隆博 : 機能材料 16(2) 42 (1996).
- [5] J. Parkes, R. D. Tomlinson and M. J. Hampshire : J. Appl. Cryst. 6, 414 (1973).
- [6] K. S. Knight : Mat. Res. Bull. 27, 161 (1992).
- [7] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald and H. W. Schock : J. Appl. Phys. 73(6), 2902 (1993).
- [8] 西谷幹彦, 和田隆博 : 太陽電池材料の結晶工学 (大阪大学産業科学研究所, 1996年) 資料
- [9] T. Negami, N. Kohara, M. Nishitani and T. Wada : Jpn. J. Appl. Phys. 33(9A), L1251 (1994).
- [10] Takayuki Negami, Naoki Kohara, Mikihiko Nishitani Takahiro Wada and Takashi Hirao : Appl. Phys. Lett. 67(6), 825 (1995).
- [11] U.-C.Boehnke, G.Kuhn : J. Material Science, 22, 1635 (1987).
- [12] M. L. Fearheiley : Sol. Cells 16, 91 (1986).
- [13] W.Honle, G.Kuhn, U.-C.Boehnke : Cryst. Res. Technol. 23, 1347 (1988).
- [14] T. Hanada, A. Yamana, Y. Nakamura and O. Nittono : Technical Digest of the International PVSEC-9, Miyazaki, Japan, 595 (1996).
- [15] T. Hanada, A. Yamana, Y. Nakamura, O. Nittono and T. Wada : Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 36(11B), L1494 (1997).
- [16] M. Yoshimi, S. Kohno and Y. Noda : J. Jpn. Inst. Metals, 59(12), 1315 (1995).
- [17] K. Tanaka and F. Marumo : Acta Crystallogr. A39, 631 (1983).
- [18] A. Yamada, P. Fons, S. Niki, Y. Makita, H. Shibata and H. Oyanagi : Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 35(7A), L843 (1996).
- [19] H. Kukimoto: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 32-3, 10 (1993).
- [20] J. M. Merino, J. L. Martin de Vidales, S. Mahanty, R. Diaz, F. Rueda and M. Leon : J. Appl. Phys. 80 (10), 5610 (1996).
- [21] Y. Kuwahara, H. Oyanagi, H. Yamaguchi, M Aono, S. Shirakata and, S. Isomura : J. Appl. Phys. 76(12), 7864 (1994)

第6章 CuInSe₂およびCu₂In₄Se₇の構造

- [22] S. Nomura, S. Ouchi and S Endo : Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 36(8B), L1075 (1997).
- [23] H. -P. Trah and V. Kraemer : Zeit. Kristallographie, 173, 199 (1985).
- [24] C. K. Lowe-Ma and T. A. Vanderah : Acta Cryst. C 47, 919-924 (1991).
- [25] G. Delgado, C. Chacon, J. M. Delgado, and V. Sagredo : Physica Status Solidi, A134, 61 (1992).
- [26] G. B. Carpenter, P.Wu , Y-M. Gao and A. Wold : Mat. Res. Bull., 24, 1077 (1989).
- [27] P. Migliorato, J. L. Shay, H. M. Kasper, and S. Wagner : J. Appl. Phys. 46, 1777 (1975).

第7章 結論

7.1 本研究のまとめ

I-III-VI₂族カルコパイライト型化合物は光機能材料として期待されている。例えば非線形光学素子関連ではAgGaS₂やAgGaSe₂等が注目され、太陽電池関連ではCuInSe₂を吸収層とした薄膜太陽電池の開発が急ピッチで進められている。一方、このようなI-III-VI₂族の三元系半導体結晶の合成にはまだ多くの問題が残されており、物性的にも不明な点があって、それらの解決にあたっては結晶学の関与する部分も大きい。例えば、AgGaS₂では、4.2GPaで起きる圧力誘起相転移の様子がほとんど解っていなかった。また、CuInSe₂の製膜時にInに富んだCu-In-Se系の別な相を表面に付与することによって、太陽電池の特性向上を図れるという報告があるが、この相の詳細はまだよく解っていない。このような観点から本研究は、I-III-VI₂族カルコパイライト型関連化合物に関する基礎的知見を得ることを目的とし、単結晶X線回折法によってカルコパイライト型AgGaS₂の圧力誘起構造相転移を結晶学的立場から明らかにするとともに、Cu-In-Se系関連化合物の結晶構造を解明した。

第1章「序論」では、本研究の背景と本研究の目的について述べた。機能性材料としてのカルコパイライト型化合物の用途を述べ、またカルコパイライト型構造の結晶学的位置づけを説明した。次に、一般的な高圧発生技術、装置と、高圧力下におけるX線回折実験法の概略をまとめ、本研究で使用した小型ダイヤモンドアンビルセル高圧装置の構成を述べた。三元系半導体の結晶構造を理解する必要性を述べ、本研究の目的について示した。

第2章「AgGaS₂の常圧相の構造とその圧力依存性」では、まず常圧下でAgGaS₂結晶の単結晶構造解析を行なった結果について述べた。次に、4.2GPaの相転移点に至るまでの格子定数の変化を、ダイヤモンドアンビルセルを用いた単結晶法によって測定した結果について述べた。カルコパイライト型構造は、陽性原子が秩序配列した、ジックブレンド型構造の超構造とみなすことができるが、AgGaS₂結晶は軸率 c/a が2より小さく、AgS₄の四面体は c 軸方向に圧縮された形状をしている。軸率は圧力増加とともに次第に低下していくことが明らかとなった。軸率の低下は結合長を大きく変化させずに単位胞体積の収縮を可能とするが、一方で結合角のひずみを増加させることから、相転移の駆動力と構造の安定化機構を考察した。さらに他のカルコパイライト型化合物における類似の相転移を起こす可能性について論じた。

第3章「AgGaS₂の圧力誘起構造相転移(I) -対称性の変化-」では、常圧から転移点以上の6GPaまでの圧力範囲で単結晶回折実験を行なった結果について述べた。相転

移は可逆的に起こり、また高压相への転移に伴って常圧相の正方格子がわずかにひずむことを明らかにした。この擬正方格子は、 b_m 軸を対称軸としたC底心の単斜格子に変換される。消滅則の変化を調べ、高压相の構造は常圧相の空間群 $I\bar{4}2d$ の*translationengleiche*部分群であるCcの対称性をもつことを明らかにした。相転移にともなって高压側で双晶が形成された。この転移双晶は擬正方格子の c_{pt} 軸を共通とし、常圧相構造中に存在する対称要素である4回反軸によって関係付けられる方位関係をもつ四連晶であることを明らかにした。

第4章「AgGaS₂の圧力誘起構造相転移(II) -SRを利用した高压相の構造解析-」では、高压相の原子配列を、放射光(SR)を用いて単結晶法により決定した結果について述べた。ダイヤモンドアンビルセルを高エネルギー物理学研究所放射光実験施設ビームライン14Aに設置された四軸型回折計に取り付け、5.5GPaにおいて回折強度データの収集を行なった。得られた計101個の独立な反射を用いて構造決定を行ない、最終的な信頼度因子として0.059を得た。相転移は構成原子の微小変位によるもので、Ag原子は単斜格子のc映進面方向へ、S原子はab面に垂直な方向に顕著な変位成分をもっていた。カルコパイライト型構造には6つのS原子によってつくられる八面体型の大きな隙間が存在するが、高压相ではこれらは結晶学的に独立な2種類の隙間となり、一方は他方に比べて大きく圧縮されていることが判明した。この変形は、高压下で単位胞体積が小さく密度の大きな構造をとることを可能にしている。また、より共有結合的であるGaS₄四面体はAgS₄四面体に比べ、相転移に伴う結合長の短縮、体積の収縮が小さく、変形が小さいことを明らかにした。

第5章「AgGaS₂における変形双晶」では、AgGaS₂結晶の育成の際にしばしば形成される変形双晶について、結晶学的研究を行なった結果について述べた。まずパイフット対の回折強度を測定し、異常分散効果を利用して極性の判定を行なった。その結果、双晶成分間の極性に整合関係のあることが確認された。この双晶は、(112)面をすべり面として $[11\bar{1}]$ 方向、ベクトル $a/6+b/6-c/6$ だけ、各原子面が変位して形成されたと説明された。また、双晶成分間の方位関係から、および(112)接合面の原子配列の対称性から、逆格子の(11 $\bar{1}$)面を双晶面とした反射双晶であることを明らかにした。このような変形双晶は、高压力下におかれた試料においても形成されることを確認した。

第6章「CuInSe₂およびCu₂In₄Se₇の構造」では、まずカルコパイライト型構造をとるCuInSe₂の結晶構造を精密化し、CuおよびSeの欠陥量の定量を行った結果について述べた。次にβ相と呼ばれる固溶体結晶のうち、組成Cu₂In₄Se₇の結晶の構造を単結晶法によって決定して、両者の構造と物性の比較を行なった結果について述べた。CuInSe₂結晶は、測定の誤差範囲で化学量論組成をとることが示唆された。Cu₂In₄Se₇結晶はc軸が3方向に等確率で分布する分域構造をとっていた。分域間で重ならない回折線を利用し

て構造解析を行い、Cu原子とIn原子が無秩序配列した β -Cu₂HgI₄型構造(空間群I $\bar{4}2m$)をとることを明らかにした。Se原子は配位数が3であり、欠陥と3個の陽性原子によって四面体的に囲まれている。Se原子位置には約10%の欠陥が含まれる。CuInSe₂とCu₂In₄Se₇における電気伝導型やバンドギャップ等の違いを構造的観点から議論した。

第7章「結論」は、本論文の最終章であり、全体をまとめ結論を述べた。

7.2 総括

本研究は、化合物半導体の多元化の出発点として二元系半導体の延長上にある、三元系カルコパイライト型化合物の理解を、構造面から進めたものである。

物質の性質を変化させるパラメータとして、組成のほかに圧力というパラメータを加えることによって結晶構造の変化を調べ、カルコパイライト型化合物の理解をより深いものとすることができた。カルコパイライト型化合物の中で、軸率 c/a が2より最も小さい部類に属し、カルコゲン原子のパッキングの理想的最密パッキングよりのずれの大きな化合物、すなわち正方晶系としての立方晶系よりのひずみの大きな化合物AgGaS₂を取り上げ、カルコパイライト型化合物の高圧力下での挙動の基礎的知見を得た。高圧力下における構造の安定化機構を明らかとし、これより結合の性質、配位多面体の変形の仕方、多面体型空洞の安定性など、この構造型の理解を深めることができた。この相転移は軸率の小さな(正方晶ひずみの大きな)結晶で起こりやすいことを示唆し、多様な構成元素からつくられるカルコパイライト型三元系化合物半導体と関連化合物の相転移現象に対し、一定の指針を与えたものである。

AgGaS₂の相転移の性質と、高圧相の構造を決定したことは、結晶学的な意義のみにとどまらない。主に正方晶系の比較的対称性の高い構造のみ知られていたこの系に、低対称性をもつ複雑な構造が、種々の熱力学条件下で可能であることが示唆された。この系の化合物の物性研究や結晶育成にあたっては、旧来の結晶化学的知識を改め直す必要があることを意味している。

カルコパイライト型化合物の結晶成長において積層欠陥の発生と{112}面に関わる双晶の形成は、好ましくない現象としてよく知られている。カルコパイライト型化合物における双晶の問題に対し、滑り双晶として論理的にその形成を示し、また双晶の形態を明らかとした。

Cu-In-Se系化合物では、カルコパイライト型CuInSe₂と組成範囲Cu₂In₄Se₇-CuIn₃Se₅の β 相との構造が比較され、物性面での相違点の説明を試みた。太陽電池の特性に対するこれらの化合物の果たす役割について、理解が進むことであろう。

付録A CCD二次元検出器を用いた単結晶回折データの評価

A.1 序論

X線二次元検出器は一次元検出器に比べて測定時間の短縮が図れることから、タンパク質など高分子化合物の単結晶回折実験用として、ポピュラーになりつつある。高分子の回折実験においてX線露光時間の短縮は、試料の分解を避けられることから大変好ましい。逆空間における二次元強度分布を短時間で得られるという特徴は、材料研究においてもまた魅力的である。二次元検出器は、なおその発展の途上にあるが、特定の目的にあったさまざまな二次元検出器について評価していく必要がある。

製品化されている二次元検出器は、大きく次の4つのタイプに分けられる。

- (1) 多線式比例検出器(multiwire proportional chamber, MWPC)[1]
- (2) テレビ型二次元検出器[2]
- (3) イメージングプレート[3]
- (4) 電荷結合素子(charge-coupled devices, CCD)[4]

これらの二次元検出器の比較は、Krause & Philipsによって高分子結晶を用いて行なわれている(1992)[5]。一方、我々が知る限りでは、二次元検出器を無機化合物の単結晶構造解析に使用した例は報告されていない。それゆえ、本研究では無機化合物の単結晶回折実験にCCDカメラを使用し、その有用性を調べた。

この研究では、まず最初に $C_{11}H_{10}O_2S$ という組成式をもつ有機結晶イリドについて回折実験を行ない、次に無機結晶 $CuInSe_2$ について実験を行なった。CCD回折計は、製造時に有機結晶の測定用にセットアップされている。有機結晶イリドを用いた実験によって、このCCDシステムの最大の性能を知り、無機結晶から得られた結果を評価した。回折データは、比較のため同一の試料を用いてCCD回折計と四軸型回折計を使用して収集した。

A.2 CCD回折計

本研究で使用した、CCD二次元検出器を備えた回折計 (Siemens SMART system) は図1の装置である。CCD本体は 1024×1024 のピクセルからなっており、1ピクセルの蛍光板上での空間分解能は最大 $60 \mu m$ である。ただしこの実験では、 2×2 ビンニング法 (binning technique)を用い、分解能は $120 \mu m$ に設定した。 $n \times m$ ビンニング法とは、隣接した $n \times m$ 個のピクセルに生じた電気信号を一まとめとして増幅し、デジタル信号へと変える手法である。この手法は、読み取りのノイズを減らし、低線量領域での量子効

率を高める効果があるといわれている[6]. 蛍光板は試料結晶から30mmの位置に置かれている. 検出器表面における有効面積はおよそ $61 \times 61 \text{mm}^2$ である. 読み取り時間は, 1ピクセルあたり20マイクロ秒である. 2×2 ビンニング法を用いるときには, 一枚の画像データは 512×512 ピクセルより構成されており, 読み取りに5秒かかる計算となる.

CCD回折計のゴニオメータは χ 軸は $\chi = 54.74^\circ$ に固定されている. ω 軸, ϕ 軸はそれぞれ, $-180^\circ \sim 180^\circ$ の範囲の角度値を, 2θ 軸は $-150^\circ \sim 120^\circ$ の範囲の角度値をとり得る. X線源としてはMo管球(最大出力:3.0kW)を用い, グラファイトモノクロメータを使用した. 回折計の動作制御は, 36MBのRAMを有するペンティアムPCによって行なった. 強度データは, 画像データを1枚得るごとに, 直ちにネットワークファイルシステムによってUNIXワークステーション(SGI Indy PC4600)へ転送した. 得られたデータは, 解析プログラムSMART, ASTRO, SAINTおよびSHELXTL (Siemens, 1995)によって処理した.

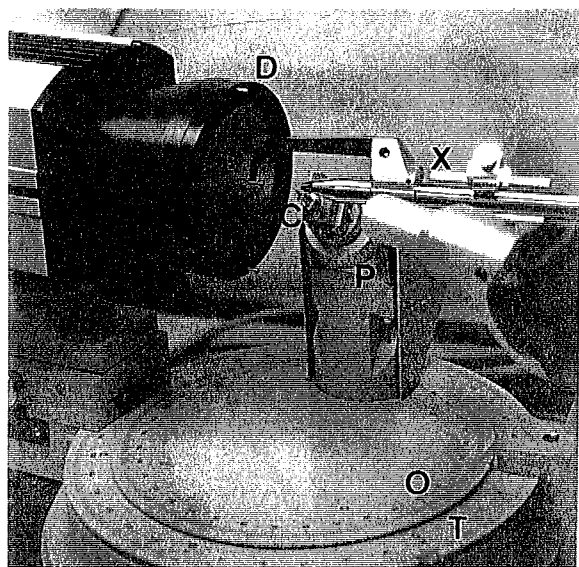
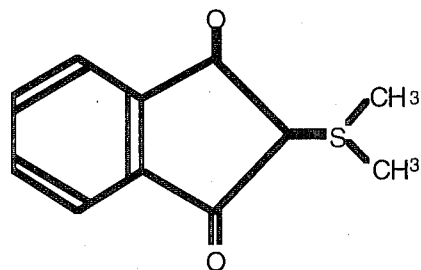


図 A.1 CCDカメラ回折計

D: CCDカメラ, X: 入射X線用コリメータ, C: ゴニオメータヘッドにマウントされた試料結晶, P: ϕ サークル, O: ω サークル, T: 2θ サークル



図A.2 イリドの分子構造

A.3 実験

A.3.1 CCD回折計を用いたイリドの解析

有機化合物イリドは明るい黄色をした結晶で、 $C_{11}H_{10}O_2S$ の組成を持ち、図A.2の分子構造をもつ。Siemens Industrial Automation, Inc. より提供された直径0.39mmの球形試料を、回折データ収集に使用した。

結晶をCCD回折計にマウントし、結晶性を確かめるために回転写真を撮影した。結晶は ϕ 軸角 $-180^\circ \sim 180^\circ$ の間を $720^\circ/\text{min}$ の一定速度で回転させ、この測定を2回繰り返した。回転写真を撮影するのに要した合計時間は60秒であった。結晶性を確かめた後、 ω スキャンスピード $1.8^\circ/\text{min}$ 、 ω スキャン範囲 $0^\circ > \omega > -4.5^\circ$ 、 ω スキャン幅($\Delta\omega$)= 0.3° として3シリーズの ω スキャン画像を得て、逆空間の予備的情報を得た。一シリーズ目の ω スキャンは、 $\phi=0^\circ$ 、 $2\theta=-30^\circ$ において、二シリーズ目の ω スキャンは、 $\phi=90^\circ$ 、 $2\theta=-30^\circ$ において、三シリーズ目の ω スキャンは、 $\phi=0^\circ$ 、 $2\theta=30^\circ$ において行なった。この操作は10分を要した。格子定数と方位マトリックスは、この3シリーズのスキャンによって観測された100個以上の反射より、自動的に決定された。 $C_{11}H_{10}O_2S$ の結晶は斜方晶系の空間群 $P2_12_12_1$ の対称性をもち、格子定数は後に述べるデータ収集過程で得られた2122この反射を用いて、 $a=5.955(1)\text{\AA}$ 、 $b=9.027(2)\text{\AA}$ 、 $c=18.372(4)\text{\AA}$ と決定された。空間群はプログラムSAINT、SHELXTLによって決定された。イリドの結晶学的データを、表A.1に示す。

二次元検出器を用いた反射の積分強度の測定手順は、一次元検出器とはやや異なっている。一シリーズの ω スキャン画像は、逆空間の一部のつなぎ目のない像となるよう撮影された。一つのブラッグ反射は通常、1画像内でのxおよびy方向に、複数のピクセルに渡って検出され、同時にz方向、すなわち次の画像内で検出される。一つのブラッグ反射の強度は、適当なプロファイル関数を仮定して、最初に画像内でのxおよびy法方向に沿って積分され、それからz方向に積分される。それゆえ、画像内でのピクセルの積分範囲と、おのおのの画像を得るためのスキャン幅は、積分強度を算出するための重要なパラメータとなる。イリドの強度データ収集では、CCDカメラは $2\theta=40^\circ$ の位置に固定し、測定を行なった。結晶と蛍光板への距離はおよそ30mmであるので、CCDはおよそ $2\theta=90^\circ$ までの反射をとらえることができた。回折データ収集時の実験条件を表A.2に示した。すべての測定にかかった時間は、約6時間であった。

計3910個の観測された反射強度はローレンツ因子と偏光因子によって補正し、等価な反射の強度を平均した。 $I_0 \leq 3\sigma(I_0)$ を満たす強度の弱い反射を除き、合計1422の独立な反射をその後の計算に用いた。SHELXTLプログラムパッケージの中のプログラムXSを用いて、フルマトリックス最小2乗法によって構造の精密化を行なった。2次消衰効果を補正し、数回のサイクルの後、信頼度因子 $R=0.0208$ で収束した。最終的に決定さ

れた原子座標とC, O, Sの各原子の異方性温度因子, H原子の等方性温度因子を表A.3に示した. また, イリドの結晶構造を図3に示した.

Table A.1 Crystal data for *ylid*

M.W.	206.27
Crystal system :	orthorhombic
Space group :	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z :	4
$\mu(\text{cm}^{-1})$:	2.81 (MoK α) (CCD) (four-circle)
Cell dimensions(Å) :	a=5.955(1) a=5.961(2) b=9.027(2) b=9.044(7) c=18.372(4) c=18.392(4)
Cell volume(Å ³) :	987.6(3) 991.5(9)
Density(g cm ⁻³) :	1.387

Table A.2 Experimental conditions of *ylid* using the CCD camera system

Temperature(K) :	298
Radiation :	MoK α (40kV-20mA)
Crystal size(mm) :	0.39(dia)
Monochromator :	graphite (002)
2 θ max(°) :	46.6 (sin θ / λ =0.56)
Scanning strategy :	
(1) 2 θ =40°, ϕ =0°, -41.0° $\geq\omega$ >-222.8°, $\Delta\omega$ =0.30°	No. of frames = 606
(2) 2 θ =40°, ϕ =88°, -36.0° $\geq\omega$ >-166.5°, $\Delta\omega$ =0.30°	No. of frames = 435
(3) 2 θ =40°, ϕ =180°, -38.0° $\geq\omega$ >-107.0°, $\Delta\omega$ =0.30°	No. of frames = 230
Scan mode :	ω
Scan speed(°min ⁻¹ in ω) :	0.30
No. of scans :	2
No. of observed reflections :	3910
No. of independent reflections ($I_o > 3\sigma(I_o)$) :	1422

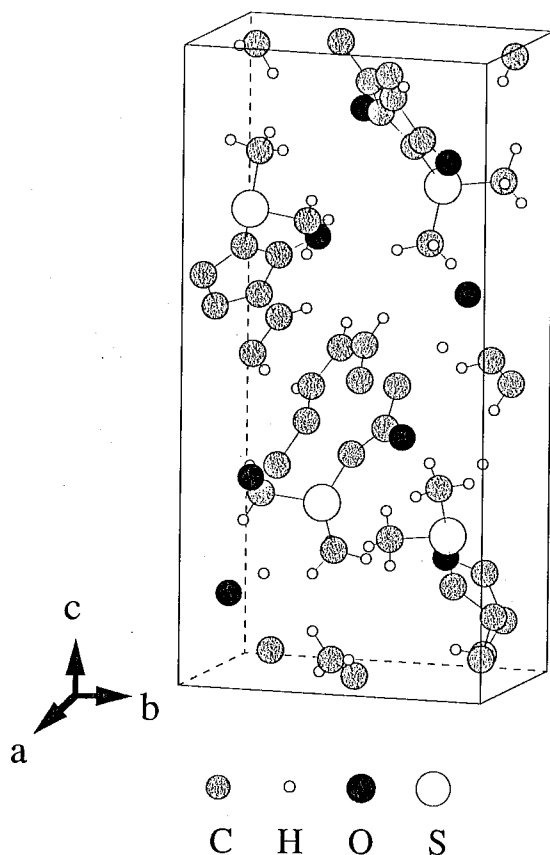


図 A.3 イリドの結晶構造

A.3.2 四軸型回折計を用いたイリドの解析

CCD による回折実験と同一の結晶を管球X線源の四軸型回折計にマウントした。25個の強度の強い反射を用いて結晶の方位と、格子定数を決定した。グラファイトによって単色化された MoK α 線を用い、 $(\sin \theta)/\lambda = 0.56 \text{ \AA}^{-1}$ までの範囲の逆空間の 1/2 空間について 3066 個の反射の積分強度を $2\theta - \omega$ スキャンによって測定した。データ収集を終えるまでにおよそまる一日を要した。

全部で、3066 個の強度が測定され、等価反射を合わせ、 $|F_o| \leq 4 \sigma(|F_o|)$ の弱い反射を除き、吸収補正を行なった 1351 個の独立な反射を構造因子の精密化に使用した。解析にはフルマトリックス最小 2 乗法プログラム LINKT[7]を用いた。2 次消衰効果補正を含め、数回のサイクルの後、信頼度因子 R は 0.0241 で収束した。最終的な座標と非等方性温度因子を表 A.3 に示す。

Table A.3 Final atomic parameters of ylid with CCD camera system (upper) and with four-circle diffractometer (lower) : all atoms at the 4a (xyz) sites.

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(1)	0.3106(3)	0.5015(2)	0.87466(8)	0.0439(9)	0.0321(8)	0.0353(8)	-0.0001(9)	-0.0008(9)	-0.0021(7)
	0.3104(5)	0.5011(3)	0.8746(1)	0.044(1)	0.031(1)	0.038(1)	0.003(1)	-0.001(1)	-0.003(1)
C(2)	0.5667(3)	0.6949(2)	0.85014(9)	0.0362(9)	0.0348(9)	0.0373(9)	0.0040(8)	0.0027(7)	-0.0015(8)
	0.5663(4)	0.6947(3)	0.8501(1)	0.037(1)	0.035(1)	0.039(1)	0.004(1)	0.003(1)	-0.002(1)
C(3)	0.8228(4)	0.6401(2)	0.9619(1)	0.046(1)	0.050(1)	0.049(1)	0.005(1)	-0.0070(9)	-0.0056(8)
	0.8231(5)	0.6401(3)	0.9618(1)	0.046(2)	0.048(2)	0.051(2)	0.004(2)	-0.005(2)	-0.005(1)
C(4)	0.3643(3)	0.6239(2)	0.82795(9)	0.0391(9)	0.0354(8)	0.0341(9)	0.0016(8)	-0.0028(7)	0.0033(7)
	0.3641(4)	0.6237(3)	0.8281(1)	0.039(1)	0.035(1)	0.036(1)	0.001(1)	-0.001(1)	0.003(1)
C(5)	0.4895(3)	0.5017(2)	0.93204(9)	0.049(1)	0.0314(9)	0.0343(9)	0.0059(8)	-0.0021(8)	-0.0024(7)
	0.4896(5)	0.5020(3)	0.9320(1)	0.050(2)	0.032(1)	0.036(1)	0.008(1)	-0.004(1)	-0.002(1)
C(6)	0.6421(3)	0.6142(2)	0.91748(9)	0.0388(9)	0.0375(9)	0.0356(9)	0.0080(8)	-0.0025(7)	-0.0048(7)
	0.6422(4)	0.6144(3)	0.9173(1)	0.039(1)	0.037(1)	0.034(1)	0.006(1)	-0.003(1)	-0.004(1)
C(7)	0.8499(4)	0.5490(2)	0.0224(1)	0.064(1)	0.059(1)	0.048(1)	0.012(1)	-0.023(1)	-0.007(1)
	0.8507(6)	0.5494(3)	0.0225(2)	0.066(2)	0.057(2)	0.049(2)	0.012(2)	-0.024(2)	-0.005(1)
C(8)	0.6990(5)	0.4386(2)	0.0373(1)	0.091(2)	0.048(1)	0.038(1)	0.015(1)	-0.017(1)	-0.0000(8)
	0.6991(7)	0.4382(3)	0.0375(1)	0.089(3)	0.048(2)	0.039(1)	0.015(2)	-0.015(2)	0.000(1)
C(9)	0.3499(4)	0.6759(2)	0.6773(1)	0.088(2)	0.055(1)	0.039(1)	0.003(1)	0.004(1)	0.0027(9)
	0.3509(7)	0.6762(4)	0.6771(2)	0.090(3)	0.055(2)	0.037(1)	0.003(2)	0.007(2)	0.003(2)
C(10)	0.5144(4)	0.4128(2)	0.9925(1)	0.073(1)	0.040(1)	0.039(1)	-0.000(1)	-0.005(1)	0.0026(8)
	0.5153(6)	0.4124(3)	0.9922(2)	0.075(2)	0.036(2)	0.042(2)	0.000(1)	-0.003(2)	0.001(1)
C(11)	0.1649(4)	0.8769(2)	0.7710(1)	0.050(1)	0.0381(9)	0.061(1)	0.009(1)	-0.013(1)	0.0012(8)
	0.1645(6)	0.8777(3)	0.7711(2)	0.047(2)	0.037(1)	0.066(2)	0.008(1)	-0.015(2)	0.000(1)
O(1)	0.6643(2)	0.8023(1)	0.82294(7)	0.0427(7)	0.0497(7)	0.0581(7)	-0.0094(7)	-0.0013(6)	0.0127(6)
	0.6641(3)	0.8023(2)	0.82300(8)	0.043(1)	0.050(1)	0.057(1)	-0.010(1)	-0.0018(9)	0.012(1)
O(2)	0.1584(2)	0.4110(1)	0.87064(7)	0.0600(8)	0.0446(7)	0.0521(7)	-0.0158(7)	-0.0085(7)	0.0087(6)
	0.1579(4)	0.4108(2)	0.87063(9)	0.060(1)	0.045(1)	0.052(1)	-0.016(1)	-0.008(1)	0.0074(9)
S	0.19021(7)	0.68150(4)	0.75958(2)	0.0407(2)	0.0350(2)	0.0404(2)	-0.0049(2)	0.0084(2)	0.0039(2)
	0.1902(1)	0.68139(6)	0.75962(3)	0.0415(3)	0.0345(3)	0.0415(3)	-0.0048(3)	-0.0078(3)	0.0038(3)
	x	y	z	U _{iso}					
H(1)	0.9239(4)	0.7160(2)	0.9519(1)	0.053(6)					
	0.918(5)	0.712(3)	0.951(2)	0.030(1)					
H(2)	0.9722(4)	0.5633(2)	0.0531(1)	0.057(6)					
	0.982(6)	0.560(3)	0.056(2)	0.033(1)					
H(3)	0.7203(5)	0.3796(2)	0.0782(1)	0.077(7)					
	0.713(5)	0.379(3)	0.082(2)	0.038(1)					
H(4)	0.373(2)	0.5747(2)	0.6631(4)	0.080(7)					
	0.374(6)	0.572(4)	0.664(2)	0.060(2)					
H(5)	0.492(1)	0.723(1)	0.6850(2)	0.074(8)					
	0.499(6)	0.719(4)	0.685(2)	0.056(2)					
H(6)	0.270(1)	0.727(1)	0.6395(2)	0.080(7)					
	0.265(6)	0.728(4)	0.643(2)	0.057(2)					
H(7)	0.4116(4)	0.3382(2)	0.0030(1)	0.059(6)					
	0.412(5)	0.335(4)	0.000(2)	0.047(1)					
H(8)	0.085(2)	0.8975(2)	0.8152(4)	0.068(7)					
	0.072(5)	0.896(3)	0.822(2)	0.041(1)					
H(9)	0.085(2)	0.9181(3)	0.7304(3)	0.064(7)					
	0.062(5)	0.912(3)	0.733(2)	0.035(1)					
H(10)	0.3118(4)	0.9204(2)	0.7736(7)	0.062(6)					
	0.312(6)	0.913(3)	0.776(1)	0.0265(9)					

Table A.4 Experimental conditions of *ylid* using the four-circle diffractometer

Temperature(K) :	298
Radiation :	MoK α (40kV-40mA)
Crystal size(mm) :	0.39(dia)
Monochromator :	graphite (002)
2 θ max($^{\circ}$) :	46.6 (sin θ / λ =0.56)
Scan mode :	2 θ - ω
Scan speed($^{\circ}$ min $^{-1}$ in ω) :	8
Scan width $\Delta\omega$ ($^{\circ}$) :	1.30+0.8tan θ
Maximum No. of scans :	5
No.of observed reflections ($I \geq 0$) :	3066
No.of independent reflections ($ F_o > 4\sigma(F_o)$) :	1351

A.3.3 CCD回折計を用いたCuInSe₂の解析

CuInSe₂は、その高い吸収係数と、 $\sim 1\text{eV}$ という適切なバンドギャップのため、薄膜太陽電池材料として注目を集めている[8]。CuInSe₂の結晶構造の概要はKnight[9]によって報告されている(1992)が、詳細は知られていない。CuInSe₂の結晶は東北大学工学部材料物性学科の野田泰稔助教授により提供されたもので、純In溶媒を用いてヒータ移動法 (THM法) によって成長させられたものである。結晶を直径0.12mmの球形に整形し、回折実験を行った。

Table A.5 Crystal data for CuInSe₂

F.W.	336.29
Crystal system :	tetragonal
Space group :	I $\bar{4}2d$
Z :	4
$\mu(\text{cm}^{-1})$:	157.9 (AgK α) 296.1 (MoK α) (CCD) (four-circle)
Cell dimensions(\AA) :	a=5.7852(1) a=5.7855(4) c=11.6254(4) c=11.627(1)
Cell volume(\AA^3) :	389.08(4) 389.18(7)
Density(g cm^{-3}) :	5.741

Table A.6 Experimental conditions of CuInSe₂ using the CCD camera system

Temperature(K) :	298	
Radiation :	MoK α (40kV-20mA)	
Crystal size(mm) :	0.12(dia)	
Monochromator :	graphite (002)	
2 θ max(°) :	70 (sin θ / λ =0.81)	
Scanning strategy :		
(1) 2 θ =40°, ϕ =0°, -41.0° $\geq\omega$ >-222.8°, $\Delta\omega$ =0.15°		No. of frames = 1212
(2) 2 θ =40°, ϕ =88°, -36.0° $\geq\omega$ >-166.5°, $\Delta\omega$ =0.15°		No. of frames = 870
(3) 2 θ =40°, ϕ =180°, -38.0° $\geq\omega$ >-107.0°, $\Delta\omega$ =0.15°		No. of frames = 460
Scan mode :	ω	
Scan speed(min^{-1} in ω) :	0.30	
No.of scans :	2	
No.of observed reflections:	2334	
No.of independent reflection ($ F_o > 3\sigma(F_o)$):	340	

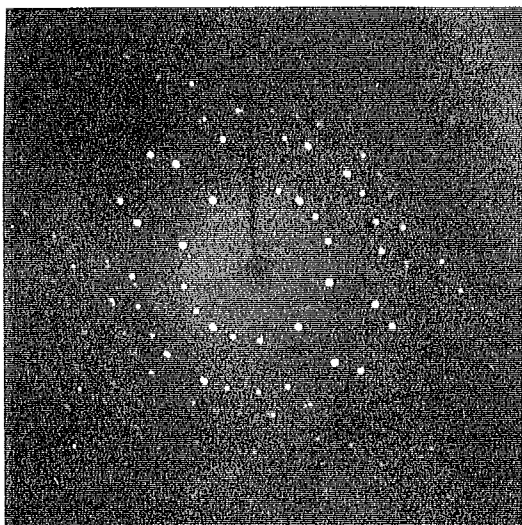


図 A.4 CuInSe₂ 結晶の回転写真

Table A.7 Final atomic parameters for CCD (CuInSe₂)

	site	x	site occupancy	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃
Cu	4a (0,0,0)	—	0.99(2)	0.019(1)	—	0.019(1)	—
			0.992(8)	0.0215(5)		0.0170(5)	
(U ₁₁ =U ₂₂ , U ₁₂ =U ₁₃ =U ₂₃ =0)							
In	4b (0,0,1/2)	—	1	0.0128(4)	—	0.0090(4)	—
				0.0132(2)		0.0104(2)	
(U ₁₁ =U ₂₂ , U ₁₂ =U ₁₃ =U ₂₃ =0)							
Se	8d (x,1/4,1/8)	-0.2252(2)	0.998(9)	0.0126(6)	0.0121(5)	0.0152(5)	0.0004(4)
		-0.2268(1)	0.998(5)	0.0116(2)	0.0128(2)	0.0154(3)	0.0007(2)
		(U ₁₂ =U ₁₃ =0)					

A.3.1節と同様の方法で撮影した結晶の回転写真を図A.4に示す。細く鋭い強度分布のため、回折線の正確な位置を得て格子定数と結晶方位を決定するには、 0.15° 以下の ω スキャン幅が必要であった。格子定数は1961個の反射から、 $a=5.7852(1)\text{\AA}$ 、 $c=11.6254(4)\text{\AA}$ と決定された。結晶学的データを表A.5に示す。また、実験条件を表A.6にまとめる。

$(\sin \theta)/\lambda \leq 0.81 \text{\AA}^{-1}$ の範囲の逆空間の1/2空間をカバーする、計2542枚の画像データを得て、それらから2334個の反射の積分強度が読みとられた。すべての測定には約12時間を要した。等価反射を合わせ、 $|F_o| < 3\sigma(|F_o|)$ を満たす弱い反射を除去し、340個の独立な反射を構造パラメータの精密化に用いた。解析にはプログラムLINKTを使用し、2次消衰効果を補正した。数回のサイクルの後、信頼度因子Rは0.0319となった。最終的に決定された、原子座標と非等方性温度因子を表A.7に記す。

A.3.4 四軸型回折計を用いたCuInSe₂の解析

CCD回折計による実験に用いたのと同じ結晶を、回転対陰極X線発生装置を有する四軸型回折計にマウントした。24個の強い反射によって、結晶方位と格子定数が決定された。グラファイト(004)モノクロメータによって単色化されたAgK α 線を用い、 $(\sin \theta)/\lambda \leq 0.81 \text{\AA}^{-1}$ の範囲の逆空間の1/4空間で、1024反射の積分強度を $2\theta/\omega$ スキャンによって測定した。すべての測定完了までにおよそ4日を要した。実験条件を表A.8に記す。

Table A.8 Experimental conditions of CuInSe₂ using the 4-circle diffractometer

Temperature(K) :	298
Radiation :	AgK α (60kV-180mA)
Crystal size(mm) :	0.12 (dia)
Monochromator :	graphite (004)
$2\theta_{\max}(\circ)$:	54 ($\sin\theta/\lambda=0.81$)
Scan mode :	$2\theta-\omega$
Scan speed($^\circ\text{min}^{-1}$ in ω) :	2
Scan width $\Delta\omega(\circ)$:	$1.35+0.5\tan\theta$
Maximum No. of scans :	6
No. of observed reflections (h,k \geq 0) :	1024
No. of independent reflections ($ F_o > 3\sigma(F_o)$) :	402

等価反射を平均し $|F_o| \leq 3\sigma(|F_o|)$ の弱い反射を除去して、吸収補正を施した402個の独立反射を構造パラメータの精密化に使用した。精密化はA.3.3節で述べた方法と同様の進められた。フルマトリックス最小2乗法計算の数回のサイクルの後に、R因子は

0.0171に収束した。最終的な座標，非等方性温度因子を表A.7に示す。

A.4 結果および考察

CCD回折計によるデータ，および四軸型回折計によるデータから求められた，イリドに関する座標パラメータおよび温度因子は良く一致していた。データ収集に要した時間を考慮すれば，CCD回折計からのデータのR因子は注目に値する。他方， CuInSe_2 については，CCD回折計および四軸型回折計，両者から得られた座標および温度因子はおおむね誤差範囲で一致しているものの，CCDからのデータはやや大きなR因子で収束した。原因は， CuInSe_2 については，CCD回折計と四軸型回折計実験で異なる波長のX線を使用したことにあるよう思われる。現に，Mo管球を有する四軸型回折計を使用し，同一の試料を用いた追加実験では， $\sin \theta / \lambda = 0.81 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で378個の独立反射を用いて，最終的なR因子は0.026となっている。重い原子を含む無機結晶に関しては，短い波長のX線を使用することは，精密な解析の妨害となる吸収と消衰効果の影響を押さえるために，一般的に有利である。

CCD回折計のデータについて，最終的な観測構造因子と計算構造因子を注意深く見ると，強度の弱い反射に関して不一致が目立つ。この原因は，強度測定の方法の違いにあると思われる。四軸型回折計による測定では，弱い反射は最大6回まで測定を繰り返している一方，CCD回折計による測定では，すべての反射は画像データとして2回ずつ測定された。加えて，ブラッグ反射のプロファイルは， CuInSe_2 の場合イリドより大変鋭い。鋭い回折線は，プロファイルを描くピクセルの数を減らし，積分強度の見積もりを不正確とする。この推測が正しければ，CCD回折計を無機化合物結晶の構造研究に用いるには，この問題を解決するにはいくつかの方法が考えられる。

一つの方法は，結晶と蛍光板との間の距離を長くすることによって，X線発生源やモノクロメータ，試料に由来するビームの広がりを利用することである。しかしながら，試料と蛍光板との間の距離を長くすれば，CCD検出器の立体角が小さくなり，それゆえ，以前と同じだけの逆空間領域をカバーするのに必要な画像数が急激に増えてしまう。別の方法は，量子効率はやや悪くなるが，より細かい空間分解能を選ぶことである。現在用いているCCD検出器は2×2ビンニングモードを採用している。このビンニング法は読み取りノイズを減らし，少ない線量領域において量子効率を高めるのに効果的である[6]。しかしながら，このビンニング法は数個のピクセルにしか広がっていないような，鋭いピークのプロファイルを見積もるのに不利となろう。

無機化合物結晶の単結晶X線回折において，CCD回折計は四軸型回折計に比べていくつかの有用性をもっている。つまり，(1)強い反射強度を正確に測定できる。(2)逆空間

における2次元強度分布を短時間で測定できる。(3) 高感度で弱い強度の反射を検出できる。無機結晶の積分強度は一般的に、有機結晶に比べて広いダイナミックレンジをもっているという点で(1)は重要となる。(2)は、無機結晶においては、しばしば超格子反射が観測されるため重要となる。また(3)については、管球X線源によって、およそ $10\mu\text{m}$ の大きさの小さな無機結晶からの反射を観測している。このような小さな結晶を用いれば、消衰が急激に減るため、無機結晶中の精密な電子密度分布を得ることが可能となる。

A.5 結論

CCDカメラを備えた回折計を用いて、単結晶X線回折実験を試みた。有機結晶イリドの解析結果は、正確さと迅速性の二つの点で、これまで回折実験の中心であった四軸型回折計に比較しての、CCD回折計の有用性を示した。無機結晶 CuInSe_2 についてのCCD回折計を用いた解析結果からは、四軸型回折計と同等の、より正確な積分強度を得るためには実験条件の最適化がなお必要であることがわかったが、おおむね満足なものであった。主な問題は無機結晶において共通に見られる、鋭い回折プロファイルの見積もりにあると思われる。無機結晶の構造研究にCCD回折計を使用することの有用性、これを明らかにするためにはいっそうの研究が望まれる。

「参考文献」

- [1] R. Hamlin, C. Cork, A. Howard, C. Nielsen, W. Vernon, D. Matthews, Ng. H. Xuong, and V. Perez-Mendez, *J. Appl. Cryst.* 14, 85 (1981).
- [2] U. W. Arndt, *Synchrotron Radiat. News*, 3, 17 (1990).
- [3] A. Shibata, *Rigaku J.* 7, 28 (1990).
- [4] M. Blum, P. Metcalf, S. C. Harrison and D. C. Wiley, *J. Appl. Cryst.* 20, 235 (1987).
- [5] K. L. Krause and G. N. Phillips Jr., *J. Appl. Cryst.* 25, 146 (1992).
- [6] M. W. Tate, E. F. Eikenberry, S. L. Barna, M. E. Wall, J. L. Lowrance, and S. M. Gruner, *J. Appl. Cryst.* 28, 196 (1995).
- [7] K. Tanaka and F. Marumo, *Acta Crystallogr.* A39, 631 (1983).
- [8] A. Rockett and R. W. Birkmire, *J. Appl. Phys.* 70, R81 (1991).
- [9] K. S. Knight, *Mat. Res. Bull.* 27, 161 (1992).

付録B 四軸型回折計上での試料のセンタリング法の提案

アンビルセルを用いた回折実験においては、回折計の中心に単結晶片を正しく位置させるのに技術的工夫を要する。結晶のセンタリングに際して、アンビルセル内の結晶はベリリウム製受け台に空けられた小さな穴から「ダイヤモンドを通して」しか目で見ることができないためである。すなわち、受け台の穴からの目視によって、ダイヤモンドアンビルのキュレット面の面内方向における位置については情報を得ることができるが、穴に対し垂直な方向からは結晶がまったく見えないため、キュレット面の垂直方向の位置については大ざっぱな見当をつけることしかできない。さらに面内方向での位置についても、光に対するダイヤモンドの大きな屈折率のため、正確な位置決めはキュレット面およびテーブル面に対しごく垂直方向からの観察によってしか達成できない。(ダイヤモンドの空気に対する屈折率は $n_{D,20} = 2.42$ であり、ダイヤモンドアンビルの高さを1.4mmとして、観察方向がテーブル面の法線方向に対し 5° 傾いているとき、実際の結晶の位置と「見える」位置とのずれは $70\mu\text{m}$ 、 10° 傾いていると $150\mu\text{m}$ となり、つまり結晶1つ分離れた位置に像を生じる。)

実際問題として、本研究で用いた装置の場合この垂直方向からの観察というのは困難であった。なぜならば、ヘッドに対するアンビルセルの取り付け角度のあいまいさと、セル本体に対するキュレット面の方位についての自由度のために、キュレット面の方位がゴニオメータと常に一定の関係をもつようにアンビルセルを回折計に載せることは難しかったからである。

King & Fingerは同一の反射を8とおりの四軸角でとらえ、回折強度が最大となる四軸角度値から、回折計中心からの試料のずれを算出する方法を報告している[1]。しかしながら、検出器の統計誤差等に起因すると思われる四軸角度値の測定誤差の方が大きく、現実にはこの方法ではセンタリングは容易ではない。

回折を観測できるのは、入射および回折X線ベクトルがダイヤモンドアンビルのキュレット面の垂直方向から開き角 45° 以内の範囲に含まれるときであるから、結晶をX線ビームへ完浴させ結晶全体からの回折を測定するためには、キュレット面内方向でのセンタリングのよしあしが、より問題となる。そこで、ここではキュレット面内方向での位置決めの工夫を記述する。

観察方向がキュレット面に対して傾きをもってしまうという前提のもと、この傾きの影響が等しくなるような χ , ϕ のセッティング間で位置合わせを行なう。また、以下の議論は2対のダイヤモンドのキュレット面およびテーブル面が厳密に平行であるという前提のもととなりたつ。(良好な加圧のためにはこれが実現されているはずである。)

	おもて側	うら側
$\chi = 90^\circ$	(1)	(2)
$\chi = -90^\circ$	(3)	(4)

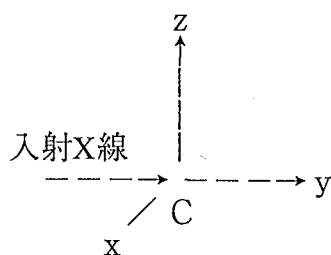
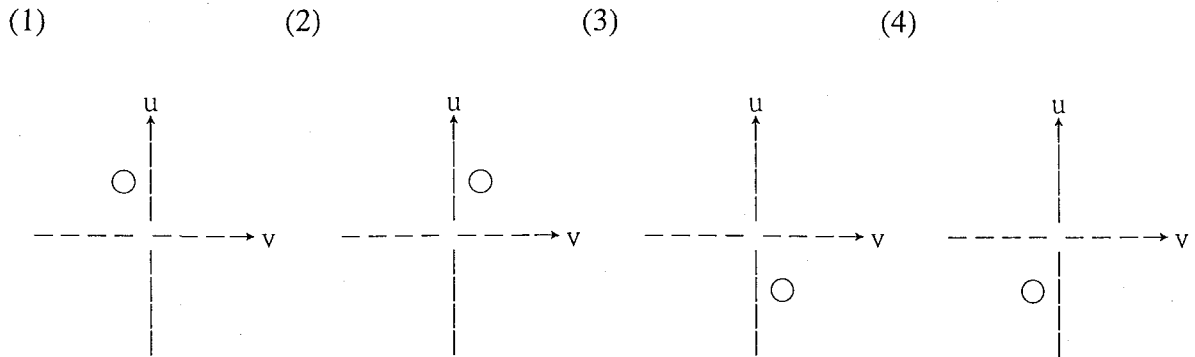


図 B.1 四軸型回折計のゴニオメータに対する直交座標軸

実験室に対する直交座標を，入射X線に平行なベクトルY，垂直方向にZ，これらに垂直で水平方向のXととると(図B.1)，Rigakuの四軸型回折計ではセンタリング用顕微鏡は， $\omega = 0^\circ$ のときその光軸がYZ面内にあるように設置されている（Y軸となす角およそ 20° である）．よって結晶の位置を目視できる χ ， ϕ 軸のセッティングは以下の4通りである．ここで，おもて側とは図1.6(a)上図の見えている側で，キュレット面になるべく垂直となるような方向から結晶を見るときである． ϕ 値はアンビルセルのゴニオヘッドへの取り付け向きおよび顕微鏡のY軸に対する角度に依存する．うら側とはおもて側より $|\Delta\phi| = 180^\circ$ 回転させた ϕ 値をとる向きである．

顕微鏡の視野内で結晶の「見える」位置は，センタリングが完了したとき以下の(χ ， ϕ)セットで一致する(図B.2参照)．

- (A) (1) = (2) u 軸方向($\chi = 90^\circ$ のときの ϕ 軸の向きに垂直な方向)で一致
- (B) (1) = (4) v 軸方向(ϕ 軸の向きに平行な方向)で一致
- (C) (3) = (4) u 軸方向で一致
- (D) (3) = (2) v 軸方向で一致



図B.2 センリング完了時，顕微鏡視野内での結晶の見え方 ((1)~(4)は本文中の (χ, ϕ) セットに対応)

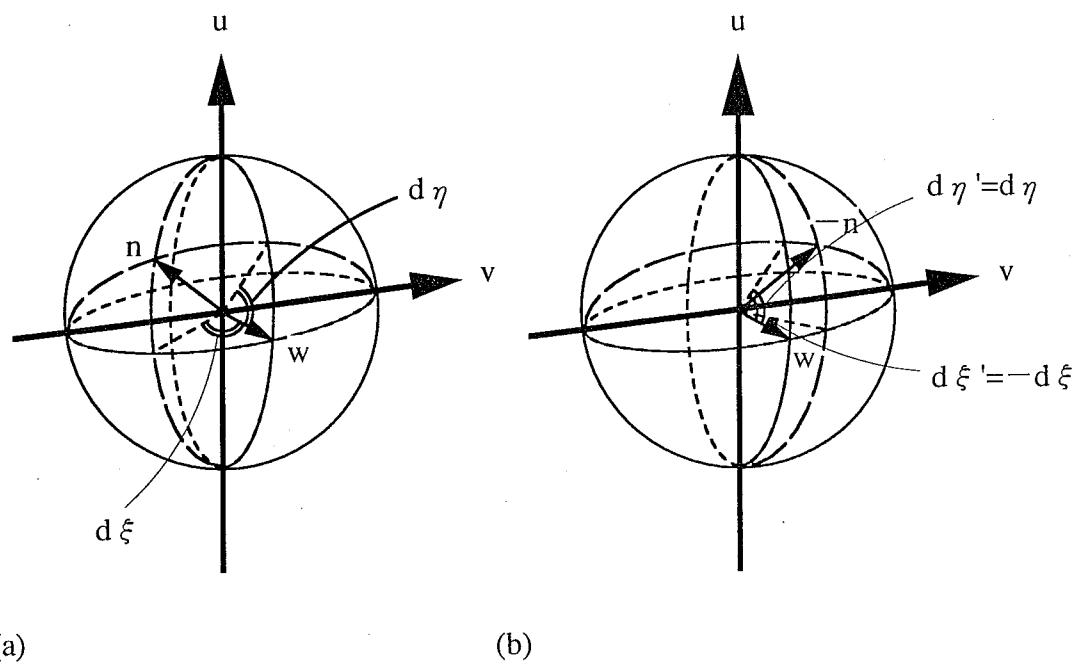
具体的に説明すると，

図B.3のようにある χ, ϕ 値をとっているときのキュレット面の法線 n の観察方向 w からの傾きを，上記の互いに垂直な2軸 u, v について，これらの軸のまわりに測った角度それぞれ ξ, η に分解して表す。

(A)の場合は，図B.3(a)に示すように(1) (90,おもて) のセッティングでキュレット面の法線の傾きが $d\eta, d\xi$ であるとするとき， $|\Delta\phi|=180^\circ$ の回転 (v を軸として 180° 回転させることに等しい) による(2) (90,うら) のセッティングでは，図B.3(b)に示すように法線 $-n$ の w に対する傾き $d\eta', d\xi'$ において $d\eta'=d\eta, d\xi'=-d\xi$ がなりたつ。つまり，キュレット面の傾きの v 軸のまわりに測った成分は変わらないので，屈折による結晶の見える位置の変位量は， u 方向成分において一致する。

(B)の場合は，(90,おもて) の位置から，まず $\Delta\chi=-180^\circ$ の回転によって(-90,おもて) の位置にもってくると， $d\eta'=-d\eta, d\xi'=-d\xi$ 。つぎに(-90,うら) の位置にもってくると， $d\eta''=d\eta'=-d\eta, d\xi''=-d\xi'=d\xi$ であるので，結晶の見える位置は v 方向で一致することになる。

よって，A, B, C, Dのセッティング間で位置あわせを行えば，キュレット面内方向でのセンタリングが可能となる。



図B.3 キュレット面の法線 n の観察方向 w からの傾き (w は uv 面に垂直, (a)は図B.2の(1)のセッティング, (b)は(2)のセッティングに対応)

参考文献

[1] King H. and Finger, L. W. : J. Appl. Cryst., 12, 374 (1979)

付録 C カルコパイライト型構造のパラメータ

C.1 構造パラメータ表

カルコパイライト型構造中における結合長，結合角，多面体体積の構造パラメータによる記述．I-III-VI₂族に対するものであるが，II-IV-V₂族の場合ももちろん同様である．

なお AgGaS₂ の常圧下におけるパラメータは， $a=5.7627(5)$ Å， $c=10.3128(9)$ Å， $V=342.27(7)$ Å³， $u=0.2905(1)$ である（第2章2.4節）．

1. 結合長

結合長	$f(u, a, c)$	$f(u, r, V)$	AgGaS ₂ (常圧下) / Å
I-VI	$\sqrt{(u^2 + \frac{1}{16})a^2 + \frac{c^2}{64}}$	$V^{\frac{1}{3}} \sqrt{(u^2 + \frac{1}{16})r^{-\frac{2}{3}} + \frac{r^{\frac{4}{3}}}{64}}$	2.5574(5)
III-VI	$\sqrt{(u^2 - u + \frac{5}{16})a^2 + \frac{c^2}{64}}$	$V^{\frac{1}{3}} \sqrt{(u^2 - u + \frac{5}{16})r^{-\frac{2}{3}} + \frac{r^{\frac{4}{3}}}{64}}$	2.2791(4)

2. 結合角

2a. I VI₄四面体

結合角	$f(u, a, c)$	$f(u, r)$	AgGaS ₂ (常圧下) / °
∠VII VI(1)	$\cos^{-1}(-\frac{c^2}{(64u^2 + 4)a^2 + c^2})$	$\cos^{-1}(-\frac{r^2}{64u^2 + 4 + r^2})$	104.72(2)
∠VII VI(2)	$\cos^{-1}(\frac{2c^2}{(64u^2 + 4)a^2 + c^2} - 1)$	$\cos^{-1}(\frac{2r^2}{64u^2 + 4 + r^2} - 1)$	119.46(1)

※∠VII VI(1)は2つのVI原子がc軸に平行な4回反軸によって映り，それに含まれる2回軸によっては映らない．同じ大きさの角は，1つのI VI₄四面体中に計4つある．
∠VII VI(2)は2つのVI原子がC面に平行な面内にあり，2回軸によって映る．計2つある．

2b. III VI₄四面体

結合角	$f(u, a, c)$	$f(u, r)$	AgGaS ₂ (常圧下) / °
∠VII VI(1)	$\cos^{-1}(-\frac{c^2}{(64u^2 - 64u + 20)a^2 + c^2})$	$\cos^{-1}(-\frac{r^2}{64u^2 - 64u + 20 + r^2})$	108.66(2)
∠VII VI(2)	$\cos^{-1}(\frac{2c^2}{(64u^2 - 64u + 20)a^2 + c^2} - 1)$	$\cos^{-1}(\frac{2r^2}{64u^2 - 64u + 20 + r^2} - 1)$	111.11(1)

※VI III VI(1)と∠VI III VI(2)の区別は上記2aに同じ．

2c. VI₁, III₂四面体

結合長	f(u, a, c)	f(u, r, V)	AgGaS ₂ (常圧下) / °
∠I VI	$\cos^{-1}\left(1 - \frac{8a^2 + 2c^2}{(64u^2 + 4)a^2 + c^2}\right)$	$\cos^{-1}\left(1 - \frac{8 + 2r^2}{64u^2 + 4 + r^2}\right)$	98.21(3)
∠III VI III	$\cos^{-1}\left(1 - \frac{8a^2 + 2c^2}{(64u^2 - 64u + 20)a^2 + c^2}\right)$	$\cos^{-1}\left(1 - \frac{8 + 2r^2}{64u^2 - 64u + 20 + r^2}\right)$	116.04(4)
∠I VI III (1)	$\cos^{-1}\left(\frac{(64u^2 - 32u + 4)a^2 - c^2}{D_1}\right)$	$\cos^{-1}\left(\frac{64u^2 - 32u + 4 - r^2}{D_2}\right)$	106.007(7)
∠I VI III (2)	$\cos^{-1}\left(\frac{(64u^2 - 32u - 4)a^2 + c^2}{D_1}\right)$	$\cos^{-1}\left(\frac{64u^2 - 32u - 4 + r^2}{D_2}\right)$	114.690(7)

ただし, $D_1 = \sqrt{16(16u^2 + 1)(16u^2 - 16u + 5) + 8(16u^2 - 8u + 3)a^2c^2 + c^4}$,
 $D_2 = \sqrt{16(16u^2 + 1)(16u^2 - 16u + 5) + 8(16u^2 - 8u + 3)r^2 + r^4}$ である.

3. 原子間距離(非結合)

3a. I VI₄四面体

距離	f(u, a, c)	f(u, r, V)	AgGaS ₂ (常圧下) / Å
VI⋯VI (1)	$\sqrt{(2u^2 + \frac{1}{8})a^2 + \frac{c^2}{16}}$	$V^{\frac{1}{3}}\sqrt{(2u^2 + \frac{1}{8})r^{\frac{2}{3}} + \frac{r^{\frac{4}{3}}}{16}}$	4.0502(7)
VI⋯VI (2)	$\sqrt{4u^2 + \frac{1}{4}}a$	$\left(\frac{V}{r}\right)^{\frac{1}{3}}\sqrt{4u^2 + \frac{1}{4}}$	4.4175(9)

※VI⋯VI(1)とVI⋯VI(2)の区別は上記2aに従う. VI⋯VI(1)では, 同じ大きさの距離は, 1つのI VI₄四面体中に計4つある. VI⋯VI(2)は計2つある.

3b. III VI₄四面体

	f(u, a, c)	f(u, r, V)	AgGaS ₂ (常圧下) / Å
VI⋯VI (1)	$\sqrt{(2u^2 - 2u + \frac{5}{8})a^2 + \frac{c^2}{16}}$	$V^{\frac{1}{3}}\sqrt{(2u^2 - 2u + \frac{5}{8})r^{\frac{2}{3}} + \frac{r^{\frac{4}{3}}}{16}}$	3.7590(8)
VI⋯VI (2)	$\sqrt{4u^2 - 4u + \frac{5}{4}}a$	$\left(\frac{V}{r}\right)^{\frac{1}{3}}\sqrt{4u^2 - 4u + \frac{5}{4}}$	3.7030(6)

3c. VI₁ III₂四面体

距離	f(a, c)	f(u, r, V)	AgGaS ₂ (常压下) / Å
I...I, III ...III, I ...III(1)	$\frac{\sqrt{a^2 + \frac{c^2}{4}}}{2}$	$\frac{V^{\frac{1}{3}}}{2} \sqrt{r^{-\frac{2}{3}} + \frac{r^{\frac{4}{3}}}{4}}$	3.8664(2)
I...III (2)	$\frac{a}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{V}{r} \right)^{\frac{1}{3}}$	4.0748(3)

4. 多面体体積

4a. 配位多面体

体積	f(u, a, c)	f(u, V)	AgGaS ₂ (常压下) / Å ³
I VI ₄ 四面体	$\left(u^2 + \frac{1}{16} \right) \frac{a^2 c}{6}$	$\left(u^2 + \frac{1}{16} \right) \frac{V}{6}$	8.385(5)
III VI ₄ 四面体	$\left(u^2 - u + \frac{5}{16} \right) \frac{a^2 c}{6}$	$\left(u^2 - u + \frac{5}{16} \right) \frac{V}{6}$	6.072(4)
VI I ₂ III ₂ 四面体	$\frac{a^2 c}{48}$	$\frac{V}{48}$	7.135(1)

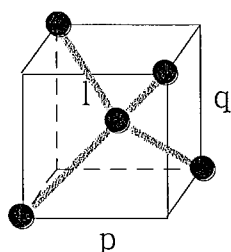
4b. 多面体空隙

体積	f(u, a, c)	f(u, V)	AgGaS ₂ (常压下) / Å ³
VI ₄ 四面体	$\left\{ -\left(u - \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{1}{8} \right\} \frac{a^2 c}{6}$	$\left\{ -\left(u - \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{1}{8} \right\} \frac{V}{6}$	7.041(2)
I ₂ III ₂ 四面体	$\frac{a^2 c}{48}$	$\frac{V}{48}$	7.135(1)
VI ₆ 八面体, I ₃ III ₃ 四面体	$\frac{a^2 c}{12}$	$\frac{V}{12}$	28.539(6)

C.2 四面体の変形と体積

結合長一定のもと四面体が歪むほど体積が小さくなることを、4回回反軸を持つ配位四面体に限って証明する。

8頂点のうち4つを配位原子が占めた直方体を考えると(下図), 配位数4の原子はこの直方体の中心にあるので, 結合長は体対角線の長さの1/2である. 4回回反軸があるので底面の四角形は正方形となり一辺の長さをp, 直方体の高さをq, 結合長をlとすれば,



$$l = \sqrt{2p^2 + q^2} / 2$$

$R = p/q$ とするとこれは四面体の歪み具合を表わす. $R = 1$ のとき正四面体となる.

四面体の体積 V は $V = p^2 \times q / 3$ であるので, l, R を使って V を表すと,

$$V = 8 \times l^3 / 3 / (2R^{-2/3} + R^{4/3})^{3/2}$$

$$dV/dR = 16 \times l^3 \times (1 - R^2) / 3 / (2 + R^2)^{5/2}$$

l が一定なら, V は $R < 1$ のとき増加し, $R > 1$ のとき減少することから, $R = 1$ で最大値をとることが明らかである. したがって, 結合長が一定なら四面体の体積は正四面体のときもっとも大きくなり, 四面体が歪むほど小さくなる.

なお, カルコパイライト型化合物の配位四面体では R は r と u を用いて表わされ,

$$\text{I VI}_4 \text{四面体} : R = r/4 / \sqrt{2(u^2 + 1/16)}$$

$$\text{III VI}_4 \text{四面体} : R = r/4 / \sqrt{2(u^2 - u + 5/16)}$$

となる.

付録D ダイヤモンドアンビルセルを用いて収集された強度データの吸収補正

使用したアンビルセルはメリルーバセット型に分類されるものである。アンビルセルによるX線の吸収補正は、アンビル材であるダイヤモンドによる吸収のみ考慮して行なった。各反射について強度測定時の四軸角度値から、入射X線ビーム、散乱X線ビームそれぞれが高圧セルの軸（キュレット面の法線）となす角 α_p , α_d を算出し、これらの角度値の関数としてダイヤモンドアンビルを通過する距離 (r_p , r_d とする) を求め吸収を計算した。

(i) 入射X線ビーム、散乱X線ビームが高圧セルの軸となす角 α_p , α_d の算出

実験室に固定した直交座標系を、入射X線に平行なY軸、垂直方向にZ軸、これらに垂直で水平方向のX軸とする。

ω , χ , ϕ がすべて 0° のときにセルの軸（方向ベクトルを単位ベクトル n とする）がX軸に平行になるよう、セルがゴニオメータにとりつけてあるとすると、ある四軸角でセルの軸 n は直交座標系XYZに対し、

$$n = \begin{pmatrix} \cos\omega & \sin\omega & 0 \\ -\sin\omega & \cos\omega & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\chi & 0 & \sin\chi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\chi & 0 & \cos\chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

と表わされる。ここで四軸角の取り方はRigakuの四軸型回折計にしたがっている。

一方、入射X線（方向ベクトルを単位ベクトル p とする）および散乱X線（方向ベクトルを単位ベクトル d とする）は、それぞれ

$$p = (0 \ 1 \ 0) \quad d = \begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ -\sin 2\theta & \cos 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

と表わされる。

入射、散乱X線がセルの軸となす角は、 n と p , d との内積によって表わされる。

$$\cos \alpha_p = (n \cdot p) \quad \cos \alpha_d = (n \cdot d)$$

なお、回折強度の測定は、 ϕ 固定モードではなく二等分法(bisecting setting)で行なった。

したがって、オリエンテーションマトリックス（セッティングパラメータ）

$$\begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix}$$

を用いて、

$$\begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x^* \\ y^* \\ z^* \end{pmatrix}$$

より四軸角は、

$$2\theta = \sin^{-1}(\lambda r^*/2), \quad r^* = (x^{*2} + y^{*2} + z^{*2})^{1/2}$$

$$\omega = \theta$$

$$\phi = \tan^{-1}(y^*/x^*)$$

$$\chi = \tan^{-1}\{z^*/(x^{*2} + y^{*2})^{1/2}\}$$

と算出された。

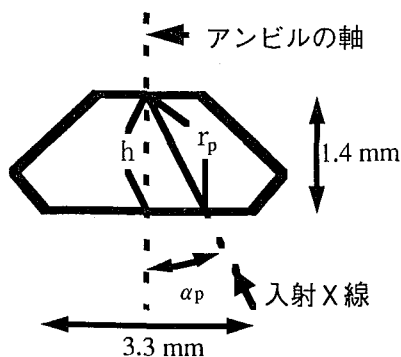
(ii) r_p , r_d の算出

アンビセルは、高さ $h=1.4\text{mm}$ 、テーブル面の直径 $=3.3\text{mm}$ ϕ のアンビセルを使用しており、反射が観測可能となる α_p , α_d の角度範囲の入射および散乱 X 線はすべてキュレット面を横切ると同時に、テーブル面を横切るとみなされる。

そうすると、 r_p , r_d は

$$r_p = h / \cos \alpha_p \quad r_d = h / \cos \alpha_d$$

と計算される。



謝辞

本研究を遂行するにあたって、始終丁寧なご指導を賜りました応用セラミックス研究所助教授石澤伸夫先生に深く感謝いたします。本研究の遂行中に有益なご指導を賜りました日本大学文理学部地球システム科学科教授（東京工業大学名誉教授）丸茂文幸先生に深く感謝いたします。カルコパイライト型化合物単結晶をご提供くださり、また結晶成長の立場から有益なご助言を賜りました東北大学工学部材料物性学科助教授野田泰稔先生に深く感謝いたします。

本論文をご審査いただき有益なご助言を賜りました応用セラミックス研究所教授澤岡昭先生，同教授近藤建一先生，同助教授佐々木聡先生，東京工業大学工学部金属工学科助教授中村吉男先生に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、また研究生活全般にわたり数々のご指導，ご助言を賜りました石澤研究室須田勝美技官に深く感謝いたします。

さらに本研究を始めた当初より実験手法をはじめ公私にわたって数々のご援助，ご助言を頂きました石澤研究室の皆様にご心よりお礼申し上げます。

平成10年 3月 江場宏美

「学会誌等における誌上発表」

- [1] Nobuo Ishizawa, Hiromi Kitahara, Takashi Komori, Yasutoshi Noda and Fumiyuki Marumo:
"Single-Crystal X-Ray Diffraction Study on Structural Change of AgGaS_2 with Increasing Pressure",
(単結晶X線回折法による AgGaS_2 の圧力増加に伴う構造変化の研究)
Proceedings of the 9th International Conference on Ternary and Multinary Compounds,
Yokohama, 1993, Japanese Journal of Applied Physics Vol.32, Supplement 32-3, pp. 171-172 (1993).
- [2] Hiromi Kitahara, Katsumi Suda and Nobuo Ishizawa:
"A CCD Camera System for X-ray Diffraction Studies of Single Crystals",
(単結晶X線回折用CCDカメラシステム)
Report of the Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology
No.21, pp. 13-19 (1996).
- [3] Hiromi Kitahara, Nobuo Ishizawa, Fumiyuki Marumo and Yasutoshi Noda:
"A New Phase of Chalcopyrite-Type AgGaS_2 under High Pressures",
(カルコパイライト型 AgGaS_2 の高圧力下における新しい相)
Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.20, pp. 719-722 (1996).
- [4] Hiromi Kitahara, Nobuo Ishizawa, Fumiyuki Marumo and Yasutoshi Noda:
"Pressure-Induced Phase Transition of AgGaS_2 ",
(AgGaS_2 の圧力誘起相転移)
International Union of Crystallography XVII Congress and General Assembly: collected
abstracts, Seattle, Washington, USA, August 8-17, 1996, Acta Crystallographica ; A52,
supplement, pp. c-538 (1996).
- [5] Katsumi Suda, Hiromi Kitahara, Nobuo Ishizawa and Yasutoshi Noda:
"Structure Refinement of CuInSe_2 by CCD Camera",
(CCDカメラによる CuInSe_2 の構造解析)
International Union of Crystallography XVII Congress and General Assembly: collected
abstracts, Seattle, Washington, USA, August 8-17, 1996, Acta Crystallographica ; A52,
supplement, pp. c-331 (1996).
- [6] Hiromi Kitahara, Nobuo Ishizawa, Fumiyuki Marumo and Yasutoshi Noda:
"Monoclinic high-pressure phase of AgGaS_2 ",
(単斜晶系をとる AgGaS_2 の高圧相)
Physical Review B, Vol.55, No.5, pp. 2690-2692 (1997).
- [7] Hiromi Kitahara, Nobuo Ishizawa, Fumiyuki Marumo and Yasutoshi Noda:
"Distorted chalcopyrite-type structure of AgGaS_2 under high pressure",
(高圧力下における AgGaS_2 の歪んだカルコパイライト型構造)
Elsevier Science –Frontiers of Materials Science and Engineering– 投稿中

「学会等における口頭発表」

- [1] Nobuo Ishizawa, Hiromi Kitahara, Takashi Komori, Yasutoshi Noda and Fumiyuki Marumo:
"Single-Crystal X-Ray Diffraction Study on Structural Change of AgGaS_2 with Increasing Pressure",
(単結晶X線回折法による AgGaS_2 の圧力増加に伴う構造変化の研究)
The 9th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Yokohama, Japan, Aug. (1993).
- [2] 北原宏美, 小森隆史, 石沢伸夫, 丸茂文幸, 野田泰稔:
"カルコパイライト型構造をとる AgGaS_2 の高圧力下における相変化",
日本岩石鉱物鉱床学会・日本鉱物学会・資源地質学会 平成5年度秋季連合学術講演会, 山形県, 10月 (1993).
- [3] 北原宏美, 須田勝美, 石沢伸夫, 野田泰稔, 丸茂文幸:
"カルコパイライト型 CuInSe_2 の結晶構造",
日本結晶学会平成7年度年会, 名古屋, 10月 (1995).
- [4] Hiromi Kitahara, Nobuo Ishizawa, Fumiyuki Marumo and Yasutoshi Noda:
"Single-Crystal X-Ray Diffraction Study of AgGaS_2 Under High Pressures",
(単結晶X線回折法による AgGaS_2 の高圧力下における研究)
2nd Conference of the Asian Crystallographic Association, Bangkok, Thailand, Nov. (1995).
- [5] Hiromi Kitahara, Nobuo Ishizawa, Fumiyuki Marumo and Yasutoshi Noda:
"A New Phase of Chalcopyrite-Type AgGaS_2 under High Pressures",
(カルコパイライト型 AgGaS_2 の高圧力下における新しい相)
日本MRSシンポジウム, 幕張, 5月 (1996).
- [6] Hiromi Kitahara, Nobuo Ishizawa, Fumiyuki Marumo and Yasutoshi Noda:
"Pressure-Induced Phase Transition of AgGaS_2 ",
(AgGaS_2 の圧力誘起相転移)
XVII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Seattle, Washington, USA., Aug. (1996).
- [7] Katsumi Suda, Hiromi Kitahara, Nobuo Ishizawa and Yasutoshi Noda:
"Structure Refinement of CuInSe_2 by CCD Camera",
(CCDカメラによる CuInSe_2 の構造解析)
XVII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Seattle, Washington, USA., Aug. (1996).
- [8] Hiromi Kitahara, Nobuo Ishizawa, Fumiyuki Marumo and Yasutoshi Noda:
"Distorted chalcopyrite-type structure of AgGaS_2 under high pressure",
(高圧力下における AgGaS_2 の歪んだカルコパイライト型構造)
The 3rd Okinaga Symposium on Materials Science and Engineering Serving Society, Makuhari, Chiba, Japan, Sep. (1997)
- [9] 北原宏美, 石沢伸夫, 丸茂文幸, 野田泰稔:
"放射光を用いたカルコパイライト型 AgGaS_2 の圧力誘起構造相転移の研究",
日本結晶学会平成9年度年会, つくば市, 11月 (1997).