

液体セレンにおける光誘起現象  
— 光誘起半導体—金属転移の可能性 —

坂口 佳史・田村剛三郎

広島大学総合科学部

Photoinduced Phenomena in Liquid Selenium  
— A Possibility of the Photoinduced Semiconductor-metal Transition —

Yoshifumi SAKAGUCHI and Kozaburo TAMURA

*Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University,  
Higashihiroshima 739, Japan*

**Abstract :** In order to study the dynamics of the semiconductor-metal transition in liquid selenium, we have measured the transient absorption spectra of liquid selenium after illuminating with a pulsed laser. We have observed the disappearance of the optical gap when the pulsed laser with the intensity of 15 mJ/pulse illuminates liquid selenium at 350°C, which means that the photoinduced semiconductor-metal transition occurs. The time variation of the spectra after the illumination suggests that the structural change occurs accompanying the semiconductor-metal transition.

キーワード：液体セレン、半導体—金属転移、過渡吸収スペクトル

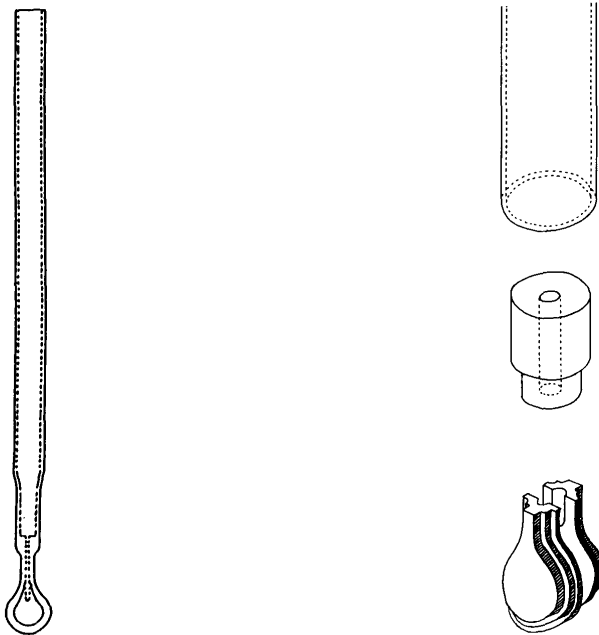
I. はじめに

セレンは、融点直上では、 $10^5$ 個もの原子が二配位共有結合で結ばれた鎖状高分子液体となっており、半導体的性質を示す。しかしながら、温度を上昇させていくと次第に鎖は切断され、同時に電気伝導度が増加し、光学ギャップは減少していく[1]。圧力をかけ、液体領域を広げながらさらに温度を上げていくと、臨界点近傍で遂に金属へと転移する[2]。NMRの測定結果[3]によれば、鎖の切断が進行し、鎖が10個程度の原子を含む長さになったとき金属への転移が起こるとされている。また、近年、Tamura等が行なったX線回折、EXAFS測定の結果[4,5]からは、この転移が構造転移であり、しかも、二配位共有結合が保たれたまま結合長が短くなる、すなわち、共有結合性を強めながら金属になるという非常に特異な変化を示すことが報告されている。このように、液体セレンにおける半導体—金属転移は、非常に長い鎖から短い鎖へと変化し、ついには結合距離の異なる別種の鎖が形成されるという、液体セレンのもつ構造柔軟性と密接な関係をもつことがわかる。したがって、ここで、セレンの鎖構造の不安定化が何によってもたらされるかについて考えることは、転移のメカニズムを明らかにする上で非常に重要なこととなる。結晶セレンの場合、セレン鎖はらせん鎖構造を持ち、結合に関与しない孤立電子対がらせん鎖構造を安定化させるため

に重要な役割を果たしていると考えられている[6,7]。また、孤立電子対軌道が形成するバンド(LPバンド)は価電子帯の最上部に位置し、反結合軌道の形成するバンド( $\sigma^*$ バンド)との間にバンドギャップが存在するため、結晶セレンは半導体として振舞う。融点直上の液体セレンにおいても、このような構造は基本的には保たれていると考えられていることから、孤立電子対が熱的に反結合軌道へと励起されることによって、鎖内における結合の強さや鎖のコンフォメーション、鎖間の相互作用に変化が生じることが考えられる。半導体-金属転移もこのような孤立電子対の熱的励起が引金となって、鎖構造に不安定化が生じて起こった可能性が強い。本研究では、この孤立電子対の役割を明らかにするため、レーザー光を用いて孤立電子対を励起し、その後の過渡吸収スペクトルの測定を行い、特に光誘起半導体-金属転移が起こるかどうかが、その可能性を探った。

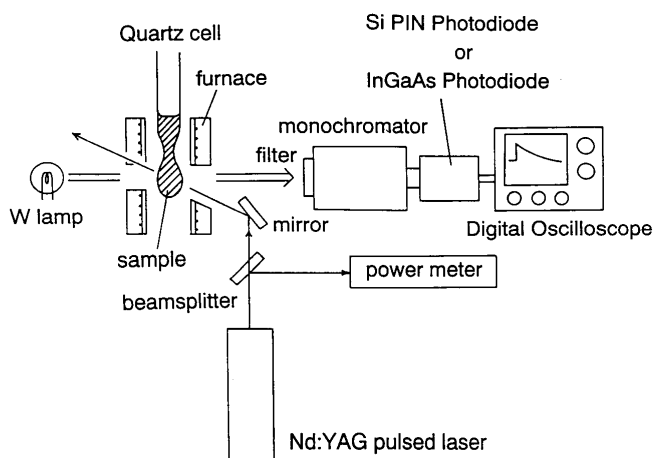
## II. 実験方法

光吸収の測定から半導体-金属転移が生じたかどうかを調べる為には、バンド間遷移を反映する高吸収領域を測定しなければならず、このため試料厚みを数 $\mu\text{m}$ 以下に保つ必要がある。また、レーザー光の侵入できる深さが限られており、試料全体に対するレーザー光の影響を受けた部分の割合を大きくする上でも、また、レーザー照射に伴う熱的影響を小さくするためにも、できるだけ試料厚みを薄くすることが望ましい。このことがこの実験を遂行する上で最も重要でありかつ困難な点であるが、我々はこのように極めて薄い液体試料を閉じ込めることが可能な石英ガラス製光学セルを開発してきた[8]。第1図に石英ガラスセルの全体図ならびに構成図を示す。今回は、試料厚みを $1.0\mu\text{m}$ に保つ石英ガラスセルを自作し、測定に用いた。



第1図 石英ガラス製光学セル (a) 前面から見た全体図。(b) 構成図。しゃもじ型をした石英板二枚と、図のような石英棒の真ん中をくりぬいて作った石英管、および通常の石英管からなる。二枚の石英板の間に試料の入る薄い隙間を作る。上の石英管の内側が試料だめとなる。

第2図に測定装置のブロックダイアグラムを示す。励起光源としては、Nd:YAG パルスレーザーの第2高調波(波長:532nm、パルス幅6-7nsec、繰返し周期10Hz)を用いた。これはエネルギーに換算して2.33eVの光であり、液体セレンの光学ギャップ(温度300℃において1.85eV)より大きい。従って、このレーザー光を照射することによって、液体セレンの価電子帯の最上部を占める孤立電子対を伝導帯の最下部にある反結合軌道が形成するバンドに励起することができる。レーザー光は、試料に照射する前にビームスプリッターで透過光強度:反射光強度=1:1となるように分けられる。一方は試料に照射し、一方をレーザー光強度測定のためのモニター光として用いた。レーザー光照射による試料の変化をみるためのプローブ光源としてはタングステンランプを用いた。試料を通った後のプローブ光は、分光器で分光され、Si PIN フォトダイオードもしくはInGaAs フォトダイオードで受光、光電変換され、最終的には、デジタルオシロスコープでその電気信号が検出される。今回、Si PIN フォトダイオード、InGaAs フォトダイオードで測定した波長領域は、それぞれ、700-1000nm、950-1650nmであった。デジタルオシロスコープでデータを取り込む際には、256回分のデータを積算し、その平均値を用いた。

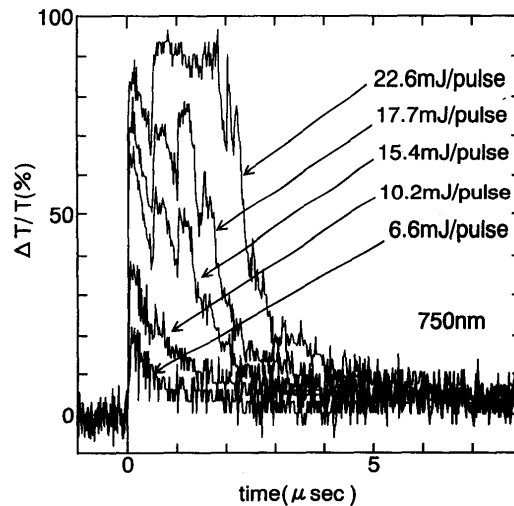


第2図 測定装置のブロックダイアグラム

### Ⅲ. 結果および考察

#### (Ⅲ-1) 液体セレンにおける光誘起現象

第3図に、分光器の波長を750nmに保ち、温度350℃の液体セレンにレーザーパルス照射した際の透過光強度の時間変化を光誘起吸収 $\Delta T/T$ で表した結果を示す。ここで、 $\Delta T/T$ はレーザー照射によって減少した透過率の値( $\Delta T$ )をレーザー照射前の熱平衡状態における透過率( $T$ )で規格化した値を示す。透過光が減少した場合、 $\Delta T/T$ は正の値をとり、透過率が増加した場合、 $\Delta T/T$ は負の値をとる。また、横軸の時間0は、レーザーパルス照射した時間である。6.6mJ/pulseのレーザーパルス照射した場合、照射後、透過光が約20%減少し、数 $\mu\text{sec}$ の時間で大きく減衰しているのが観測される。これは、いわゆる光黒化現象である。照射直後の $\Delta T/T$ の値は、レーザー光強度とともに増加していくが、22.6mJ/pulseの場合では、80%にも及ぶ。さらに、その後の緩和の様子に着目すると、10mJ/pulse以下とそれ以上とは大きく異なる。すなわち、10mJ/pulse以下のレーザーパルス照射した場合、 $\Delta T/T$ が急激に増大した後、単調に減少し緩和していくが、レーザー光強度が10mJ/pulseを超えると、 $\Delta T/T$ 値が極大値をとってから



第3図 試料温度350℃、測定波長750nmにおける $\Delta T/T$ の時間変化。上から順にレーザー光強度が、22.6、17.7、15.4、10.2、6.6mJ/pulseのときのデータを示す。横軸の0はレーザーパルス照射した時間を表わす。

約0.5  $\mu\text{sec}$ 後に再び急激に増加するという現象が観測される。この急激な増加が起こった後の $\Delta T/T$ の値は照射するレーザー光強度が大きいほど大きくなるが、22.6mJ/pulseの場合では、約90%という非常に大きな値を示す。さらに、このような急激な増加が現れた後は、約0.5  $\mu\text{sec}$ 周期の振動があって、その後緩和するという特異な振舞いが観測される。振動中心の $\Delta T/T$ 値はレーザー光強度が大きいほど大きく、振動を起こしている時間はレーザー光強度が大きいほど長くなる。しかしながら、振動周期は、レーザー光強度が違っていてもほぼ同じである。また、振動が終わるとき、特に20mJ/pulse以上では、 $\Delta T/T$ の急激な減少が観測される。

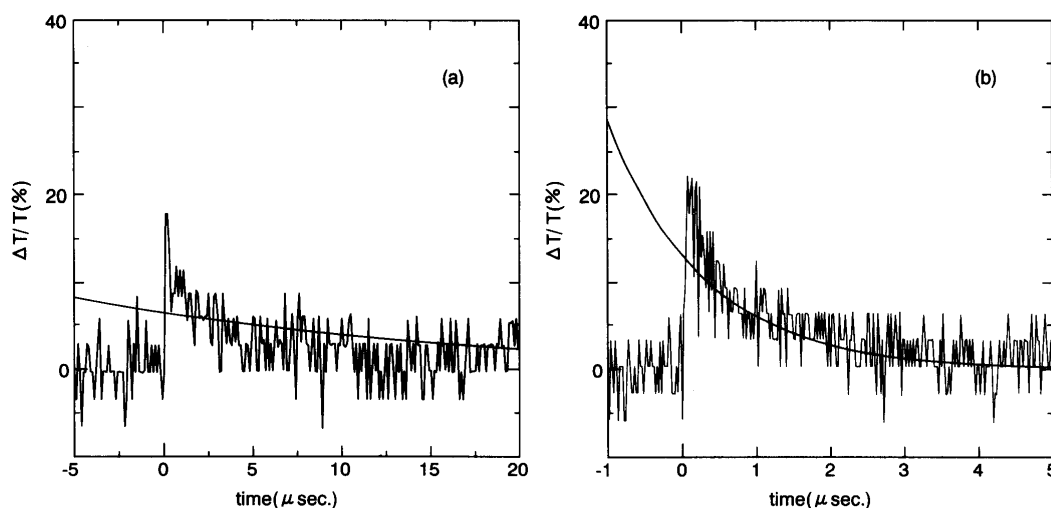
ところで、レーザーパルス照射から約0.5  $\mu\text{sec}$ 後に現れる振舞いは、あまりにも特異であり、実際に光の吸収を見ているのではなく、何らかの散乱体が生成し、それによって光散乱が生じて透過光が減少したとも考えられる。そこで、分光器に入射される側のスリット幅を変えて測定を行い、 $\Delta T/T$ の値が変わるかどうかが調べてみた。その結果、 $\Delta T/T$ の値は同じであることが確認された。このことは、得られた変化が吸収量の変化として捉えられるものであることを示す。また、蛍光による影響を調べる為、プローブ光を隠した状態でレーザー光を照射し、測定を行ったが、得られたデータには蛍光の影響は含まれていないことが確認された。

このように、孤立電子対の光励起によって $\Delta T/T$ の大きな変化が観測されたが、液体セレンにおける孤立電子対の役割を明らかにする為には、さらに、この変化が孤立電子対の光励起そのものが引金となって生じたものなのか、あるいは、孤立電子対励起後、もとの状態に戻る過程で生じた熱によってもたらされたものなのかについて明らかにする必要がある。いま仮に、照射したレーザーパルスのエネルギーすべてが、レーザーパルスの侵入長（試料表面からレーザー光強度が試料に入射される前の $1/e$ の強度になるところまでの距離、約0.1  $\mu\text{m}$ ）までの温度を上げるための熱的エネルギーとして使われたとすると、その部分の試料温度は、20mJ/pulseの場合、約2400℃上がると見積もられる[9]。また、侵入長分だけではなく、1  $\mu\text{m}$ の試料全体の温度を上げる為に使われたとすると、約240℃温度が上がると見積もられる。もちろん、これらの値は試料温度が上がったとして考えた場合の上限ではあるが、このような大きな値は、光を照射したからといって、そこで生じた現象が即、光の効果によって生じた現象であると言い切れる程、樂觀視できないことを示し

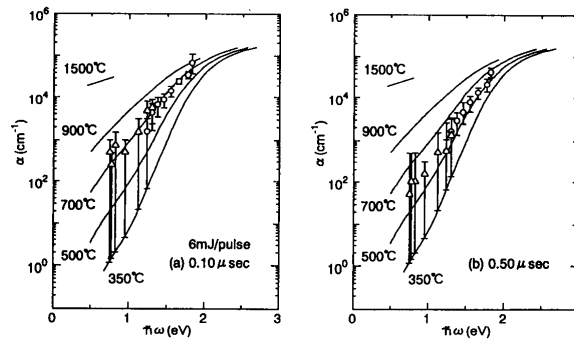
ている。しかしながら、我々はこれまで、同じカルコゲンの液体イオウを対象として過渡吸収スペクトルの測定を行ない、光の効果によって重合転移が起こること、さらに、レーザー光強度が20mJ/pulse以上になると、光特有の現象が観測されることを明らかにしており[8, 10]、液体セレンの場合においても、光による効果が期待できると考え、慎重に検討を行った。

### (Ⅲ-2) 10mJ/pulse以下のレーザーパルス照射した場合の光誘起現象

第二の吸収が現れる場合は複雑であるので、我々はまず、第二の吸収が現れない、10mJ/pulse以下の比較的弱いレーザーパルス照射した場合に生じる現象について詳しく検討を行った。第4図に、6.6mJ/pulseを照射した場合の測定波長750nmにおける $\Delta T/T$ の時間変化、並びにこれに指数関数フィットさせた結果を示す。このうち(a)は、レーザーパルス照射後、 $\Delta T/T$ が増大し、極大値をとった後の時間から、20 $\mu$ secまでの時間のデータ点を用いてフィットさせた結果である。図からわかるように、 $\Delta T/T$ の時間変化はおおよそ指数関数的に単調に減少するが、全体を一つの指数関数でフィットさせるには無理があることがわかる。特に、4 $\mu$ secより短い時間では、フィットさせた指数関数曲線から大きく外れる。このときの指数関数曲線から得られる緩和時間 $\tau$ は、20 $\mu$ secである。次に、5 $\mu$ secより短い時間領域におけるデータ点を用いて指数関数フィットさせた結果を(b)に示す。この指数関数曲線から得られる緩和時間 $\tau$ は、1.3 $\mu$ secである。しかし、1 $\mu$ secより短い時間では、指数関数曲線からなおも外れる。このように、10mJ/pulse以下の弱いレーザーパルス照射した場合、 $\Delta T/T$ はおおよそ指数関数的に減少するが、単一の指数関数で記述できるような単純な減衰ではなく、減衰の度合は、単一の指数関数的減衰と比べて、はじめ速く、時間が経過するにつれて遅くなるという振舞いを示す。一方、レーザー加熱によって試料温度が瞬時に上がり、その後温度が指数関数的に下がっていくと仮定し、そのときの $\Delta T/T$ の時間変化を計算すると、減衰の度合は単一の指数関数的減衰と比べて、はじめ遅く、時間が経過するにつれて速くなるという振舞いがみられる。このことから、我々の観測した現象は、単なる熱的現象を見てい

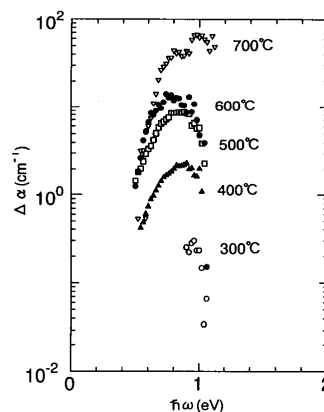


第4図 温度350°Cの液体セレンに6.6mJ/pulseを照射した場合の $\Delta T/T$ の時間変化、並びにこれに指数関数フィットさせた結果。測定波長は750nm。(a)レーザーパルス照射20 $\mu$ sec後までの変化。(b)レーザーパルス照射5 $\mu$ sec後までの変化。横軸の0はレーザーパルスを照射した時間を表す。



第5図 温度350°Cの液体セレンに6mJ/pulseのレーザーパルス照射した際の光誘起吸収スペクトルの時間変化。(a) レーザーパルス照射0.1 $\mu$ sec後。(b) レーザーパルス照射0.5 $\mu$ sec後。○はSi PIN フォトダイオードを用いて得られたデータを、△はInGaAs フォトダイオードを用いて得られたデータを示す。実線は熱平衡状態における液体セレンの光吸収スペクトル (Hosokawa と Tamura [1])。

次に、構造上どのような変化が起こっているかを明らかにする為、レーザー光強度を6 mJ/pulse で一定に保ち、種々の波長で透過光強度の時間変化を測定し、侵入長を考慮して、6 mJ/pulse を照射した際の光誘起吸収スペクトルの時間変化を求めた。得られた結果を第5図に示す。○はSi PIN フォトダイオードを用いて得られたデータを、△はInGaAs フォトダイオードを用いて得られたデータを示す。図中の実線はHosokawa と Tamura [1]によって得られた熱平衡状態における液体セレンの光吸収スペクトルである。熱平衡状態におけるスペクトルをみると、0.5eV - 1.0eV のエネルギー範囲の低吸収領域でスペクトルに膨らみがあるのがわかる。この膨らみは、セレン鎖の切断に伴って鎖の端に生成されたダングリングボンドによる吸収と考えられている。いま、この吸収の様子を明らかにするため、Hosokawa と Tamura [1]によって得られた熱平衡状態における液体セレンの光吸収スペクトルのデータを用いて、膨らみのある領域より高エネルギー側の直線領域 (Urbach tail とよばれる) から外挿線を引き、この外挿線と低吸収領域のスペクトルの差、すなわち差スペクトル $\Delta\alpha$ をプロットすると第6図のようになる。差スペクトルのピーク位置は、温度を上げて大きく変わらず約0.85eVであり、ピークの大きさは温度の上昇に伴い大きくなっているのがわかる。レーザー照射後のスペクトルを熱平衡状態におけるスペクトルと比べると、高エネルギー領域ではおおむね温度変化させた場合の熱平衡状態におけるスペクトルとよく一致しており、また、低エネルギー領域においても、エラーバーの範囲内においてはあがるが、この

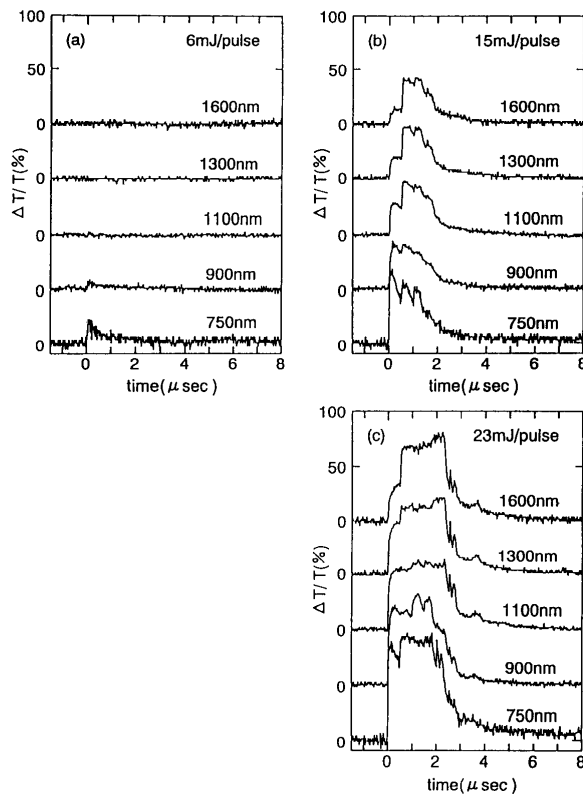


第6図 低吸収領域における差スペクトルの温度変化。(Hosokawa と Tamura [1]のデータを用いた)。

種の吸収があるようにみえる。このことから、温度変化させた場合と同じように、光照射によって鎖が切断され、その後元の長さの鎖に戻るという変化が起こっているのではないかと考えられる。今後さらに測定精度を上げることによって、吸収ピークの存在、さらには温度変化させた場合のスペクトルとのピークの位置、幅、大きさの違いが明らかにされることが期待される。

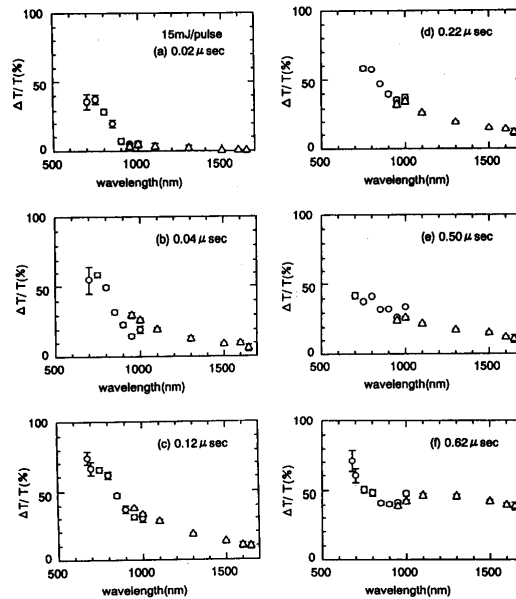
### (Ⅲ-3) 10mJ/pulse 以上のレーザーパルス照射した場合の光誘起現象

第3図で見てきたように、10mJ/pulse 以上のレーザーパルス照射した場合、 $\Delta T/T$  の時間変化の振舞いは単純ではないが、検出する透過光の波長を変えると、興味深い振舞いが観測された。第7図に、レーザー光強度を6,15,23mJ/pulse に固定して、種々の波長における $\Delta T/T$  の時間変化をプロットした結果を示す。6mJ/pulse の場合、750nm ではレーザー照射直後、 $\Delta T/T$  が20%も増加しているのに比べ、波長が長くなるほどその増加が小さくなり、1300,1600nm では変化が見られない。これに対し、レーザー光強度が15mJ/pulse になると、照射直後、長波長側の1600nmにおいても、約10%の増加が観測される。そしてさらに驚くべきことに、レーザー照射から約0.5 $\mu$ sec後に、750nm の場合と同じように第二の吸収が現れるが、この大きさは、レーザー照射直後に現れる第一の吸収における値を遥かにしのぎ、40%にまで及ぶ。また、第二の吸収が現れるまでの時間変化に着目すると、短波長側では第一の吸収後、 $\Delta T/T$  は時間の経過に伴って小さくなっていくのに対し、長波長側では、逆に大きくなっていく。同様の傾向は、23mJ/pulse でも観測される。このような、測定波長による $\Delta T/T$  の時間変化の振舞いの違いは、スペクトルの形状が時間の発展に伴い、大きく変化していることを示す。



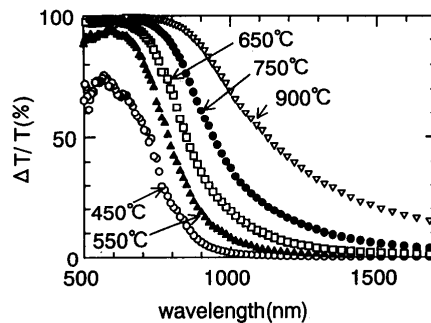
第7図 種々の波長における $\Delta T/T$  の時間変化。(a) レーザー光強度6mJ/pulse。(b) レーザー光強度15mJ/pulse (c) レーザー光強度23mJ/pulse。横軸の0はレーザーパルスを照射した時間を表わす。

第8図に第二の吸収が現れるまでの、 $\Delta T/T$ の波長変化の時間発展を示す。図からわかるように、まず、レーザーパルス照射から $0.02 \mu\text{sec}$ 後では、 $950\text{nm}$ より短い波長領域で $\Delta T/T$ が大きく変化する。その後、短波長側での増加と共に長波長側の $\Delta T/T$ も増加し始め、 $0.12 \mu\text{sec}$ 後には、短波長側の $\Delta T/T$ の増加は頂点に達する。 $0.12 \mu\text{sec}$ 後から $0.50 \mu\text{sec}$ 後にかけては、短波長側の $\Delta T/T$ は減少していくが、これに対し、長波長側の $\Delta T/T$ はむしろ増加していく。そして第二の吸収が始まるや否や、 $800\text{nm}$ から $700\text{nm}$ にかけて鋭い立ち上がりをもった $\Delta T/T$ の増加が現われ、同時に $800\text{nm}$ から今回測定した長波長側の検出限界である $1650\text{nm}$ にいたるまでの長い波長領域においても、約 $1200\text{nm}$ にピークをもちながら $40\%$ 以上の $\Delta T/T$ の増加が観測される。



第8図 温度 $350^\circ\text{C}$ の液体セレンに $15\text{mJ/pulse}$ のレーザーパルス照射した際の $\Delta T/T$ の波長変化の時間発展。○はSi PIN フォトダイオードを用いて得られたデータを、△はInGaAs フォトダイオードを用いて得られたデータを示す。

ここで、単に試料温度が上がった場合のスペクトル変化と比べる為、Hosokawa と Tamura [1] が測定した熱平衡状態における液体セレンの光吸収スペクトルの温度変化のデータを用い、温度 $350^\circ\text{C}$ における透過率からのある温度における透過率の減少分 $\Delta T/T$ の波長変化をプロットすると、第9図のようになる。図からわかるように、この波長領域では温度の上昇に伴い $\Delta T/T$ は増加し、減少することはない。これに対し、レーザーパルス照射 $0.12 \mu\text{sec}$ 後から $0.50 \mu\text{sec}$ 後にかけての

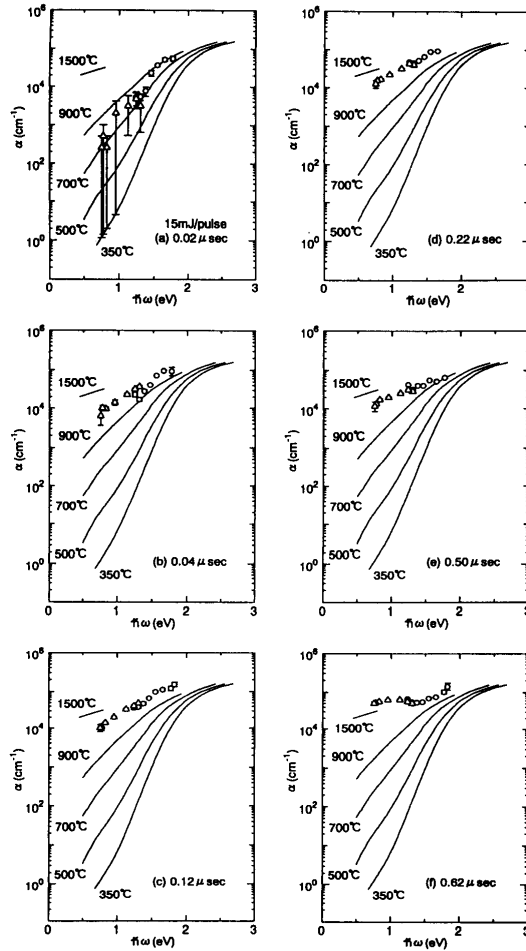


第9図 温度を変化させた場合の $\Delta T/T$ の波長変化。(Hosokawa と Tamura [1]のデータを用いて計算した)。



$\Delta T/T$  の波長変化に着目すると、短波長側で  $\Delta T/T$  が減少しながら長波長側で  $\Delta T/T$  が増加する。このような振舞いは、試料温度が上昇して、その後下降すると想定したのでは説明がつかない。

さらに侵入長を考慮し、光吸収係数に換算した結果を第10図に示す。○は Si PIN フォトダイオード、△は InGaAs フォトダイオードで測定した結果を示す。レーザーパルス照射  $0.02 \mu\text{sec}$  後のスペクトルは、低エネルギー側のデータにばらつきがあるものの、温度変化させた場合のスペクトルと異なり、温度変化させた場合のスペクトルと比べると、 $1.5\text{eV}$  付近の吸収が大きい。この領域のスペクトルはいわゆる高吸収領域のスペクトル、すなわちバンド間遷移を反映したスペクトルと考えられることから、温度変化させた場合とは違ったバンド構造の変化があったものと想像される。

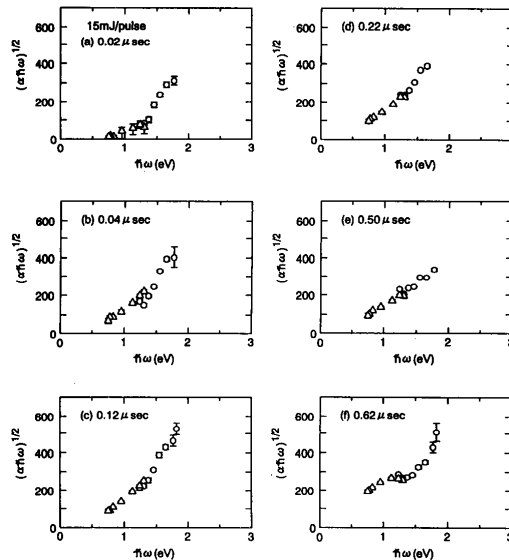


第10図 温度 $350^\circ\text{C}$ の液体セレンに $15\text{mJ/pulse}$ のレーザーパルスを照射した際の吸収スペクトルの時間発展。○は Si PIN フォトダイオードを用いて得られたデータを、△は InGaAs フォトダイオードを用いて得られたデータを示す。実線は熱平衡状態における液体セレンの光吸収スペクトル (Hosokawa と Tamura [1])。

その後、 $0.04 \mu\text{sec}$  から  $0.12 \mu\text{sec}$  にかけては、高エネルギー側の吸収係数が引き続き増大するとともに、低エネルギー領域における吸収係数の急速な増大が観測される。 $0.12 \mu\text{sec}$  におけるスペクトルをみると、 $1 \text{ eV}$  もしくはそれ以下のところにピークがあるようにみえることから、この低エネルギー領域における吸収が、第6図でみたような、鎖の切断に伴って生じたダングリングボン

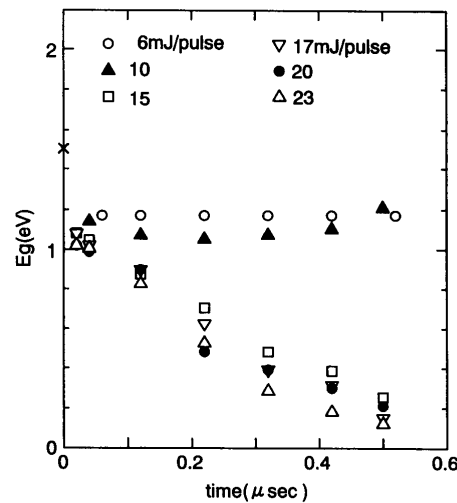
ドによる吸収である可能性が考えられる。また、 $0.12 \mu\text{sec}$  から  $0.50 \mu\text{sec}$  にかけては、高エネルギー側の吸収係数が小さくなりながら、低エネルギー側では尚も吸収係数が増大している。その結果、スペクトルの傾きは小さくなり、形状も直線的なものになっている。そして、 $0.62 \mu\text{sec}$  になると、高エネルギー側では  $10^5 (\text{cm}^{-1})$  程度の高い吸収係数を、低エネルギー側でも約  $1 \text{ eV}$  にピークをもちながら  $3 \times 10^4 (\text{cm}^{-1})$  を超える高い吸収係数をもつ、単に温度変化させた場合には観測されない、非常に特異なスペクトルが観測される。

次に、ここで得た吸収係数を用いて、指数  $n$  を  $1/2$  として  $T_{\text{auc}}$  プロットした結果を第11図に示す。



第11図 温度 $350^\circ\text{C}$ の液体セレンに $15\text{mJ/pulse}$ のレーザーパルス照射した際の各時間における  $T_{\text{auc}}$  プロットの結果。

$n$  の値については、より高吸収の領域を測定して決定するのがよいのであるが、ここでは得られた範囲が限られており、また、スペクトルの時間変化によって変わることも考えられるので、光照射後のスペクトルに最も近い $900^\circ\text{C}$ の熱平衡状態でのスペクトルを Tamura と Hosokawa [1]が解析する際に用いた  $n$  の値である  $1/2$  を採用し、各時間におけるプロットを行った。光学ギャップは、高吸収領域で得られる直線部分を外挿した際の  $x$  切片の値として求められるが、特に  $0.12 \mu\text{sec}$  から  $0.50 \mu\text{sec}$  にかけては、よい直線性を示す。このことは、指数  $n$  を  $1/2$  としたことがほぼ妥当であるといえることを示すとともに、バンド端の形状がおおむね放物線的なものとして記述できることを表している。第12図に種々のレーザーパワーについての光学ギャップの時間変化を示す。各点は  $\pm 0.15\text{eV}$  のエラーバーをもつ。図中  $\times$  で示した点は、 $n = 1/2$  として求めた熱平衡状態にある  $350^\circ\text{C}$  における光学ギャップの値である。レーザーパワーが  $6 \text{ mJ/pulse}$  の場合、光学ギャップはレーザーパルス照射後、すぐさま減少し、その後時間の経過とともに増加し、もとの大きさに戻っていかうとする。一方、レーザーパワーが  $15\text{mJ/pulse}$  以上の場合、光学ギャップはレーザーパルス照射後、時間の経過に伴い小さくなっていき、 $0.50 \mu\text{sec}$  において光学ギャップがほぼ  $0$  となる。 $0.50 \mu\text{sec}$  という時間は第二の吸収が現われる直前の時間であり、その後、吸収スペクトルは急激に第10図(f)で示した  $0.62 \mu\text{sec}$  におけるスペクトルの形状へと変化する。この急激な変化は、光学ギャップが閉じることによって生じた新しい変化、すなわち、孤立電子対が  $\sigma^*$  バンドに自由に励起でき、空



第12図 温度350℃の液体セレンにレーザーパルス照射後の光学ギャップの時間変化。横軸の0はレーザーパルス照射した時間を示す。各記号に対応するレーザー光強度は図中に示してある。各データ点のエラーバーは±0.15eVである。

間的に広がれるようになったことを契機として、金属セレンとしての安定な新しい構造が急速に形成されたことを予想させる。さらにこのようにして考えると、第10図(f)のスペクトルにおける低エネルギー側での $3 \times 10^4 (\text{cm}^{-1})$ を越える大きな吸収は、金属セレンとしての新しい構造形成を反映した、フェルミレベル上における新しいバンドの生成によって生じたものと考えられる\*。以上の実験結果をもとに、液体セレンにレーザーパルス照射した後の変化について、試みとして次のようなシナリオを描いてみた。すなわち、レーザーパルス照射後、時間の経過に伴い、次のような変化が生ずる。

- (i)  $\sigma^*$ 軌道に電子が励起されることによって、 $\sigma$ 結合が弱まり、 $\sigma^*$ バンドの重心が低エネルギー側へシフトする。これによって、光学ギャップが小さくなる。
- (ii) その後、鎖が切れて行き、鎖の端の不対電子による欠陥バンドが成長し、同時に $\sigma^*$ バンドの重心の低エネルギー側へのシフトも進行する。
- (iii) 鎖の切断は尚も進行するが、 $\sigma^*$ バンドは、重心が移動するというより、重心における状態密度を小さくしながら、裾を低エネルギー側に広く広げていくように変化していく。これにより、光学ギャップはさらに減少する。
- (iv) 遂に光学ギャップが閉じる。
- (v) 光学ギャップが閉じたことによって、孤立電子対が $\sigma^*$ バンドに自由に励起でき、空間的に広がるようになる。これを契機として、金属セレンとしての新しい構造が形成され、同時に、バンド構造そのものが大きく変化する。

#### IV. ま と め

我々は、温度上昇させると鎖が切断され、臨界点近傍では構造転移を伴う半導体-金属転移が生じる液体セレンの構造柔軟性に着目し、これに孤立電子対が何らかの役割を果たしているのではないかと考え、これを実験的に明らかにする試みとして、レーザー励起過渡吸収スペクトルの測定を

行った。その結果、レーザーパルス照射し、孤立電子対を励起することによって、光学ギャップが減少し、遂には、0となることを観測することができた。また、スペクトルの時間変化を細かく分析することによって、このとき起こった変化が単に試料温度が上昇し下降しただけの変化ではなく、光特有の効果として生じた現象であると考えられること、さらに、半導体-金属転移がまさに起こる際のダイナミカルな構造上の変化をスペクトルの変化として捉えている可能性があることがわかった。今後は、直流電気伝導度、EXAFS、ESR等の他の測定手段を用いて、これを時分割で測定し、今回得られた結果から想定される変化を検証する必要があると思われる\*\*。

## 謝 辞

本研究を進めるに当たり、広島大学の乾雅祝、渡部三雄、星野公三先生、中国科学院のLi Chen-xi先生からは有益な議論をしていただいた。この研究は文部省科学研究費基盤研究(B)(2)、文部省科学研究費補助金(特別研究員奨励費)、池谷科学技術振興財団助成金を受けて行われたものである。

## 参 考 文 献

- [1] S. Hosokawa and K. Tamura: Optical absorption spectra of fluid selenium near the nonmetal-metal transition region. *J. Non-cryst. Solids* 117-118 (1990) 489-492.
- [2] H. Hoshino, R. W. Schmutzler and F. Hensel: The high temperature vapour pressure curve and the critical point of liquid selenium. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80 (1976) 27-31.
- [3] W. W. Warren, Jr. and R. Dupree: Structural and electronic transformation of liquid selenium at high temperature and pressure:  $A^{77}\text{Se}$  NMR study. *Phys. Rev. B* 22 (1980) 2257-2275.
- [4] M. Inui, T. Noda, K. Tamura and C. Li: X-ray diffraction and small-angle scattering measurements on expanded fluid selenium. *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) 9347-9351.
- [5] K. Tamura: Structural changes and the metal-non-metal transition in supercritical fluids. *J. Non-cryst. Solids* 205-207 (1996) 239-246.
- [6] H. Fukutome, Charge Density Wave-Soliton Model for Se and Te. *Prog. Theor. Phys.* 71 (1984) 1-15.
- [7] W. A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980) p.93.
- [8] Y. Sakaguchi and K. Tamura: Photoinduced polymerization and relaxation in liquid sulphur. *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 4787-4801.
- [9] 計算するにあたっては、以下の文献にある比熱のデータを用いた。  
F. Grønvd: Heat capacities and thermodynamic properties of hexagonal and liquid selenium in the range 298 to 1000K. Enthalpy and temperature of fusion. *J. Chem. Thermodynamics* 5 (1973) 525-531.
- [10] Y. Sakaguchi and K. Tamura: Photo-induced structural changes in liquid sulfur. *J. Non-cryst. Solids* 205-207 (1996) 115-119.

\*金属化に伴うこのようなバンドの出現は、Tamura [5] によって提唱されている。

\*\*予備的な結果ではあるが、我々は過渡直流電気伝導度の測定を行い、温度580℃で20mJ/pulseのレーザーパルス照射することによって、電気伝導度に換算して、 $6.8 \times 10^{-4} (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$  から  $1.2 \times 10^{-1} (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$  への4桁以上の増大を観測している。