

氏名	かた やま よし のり 片 山 芳 則
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 1335 号
学位授与の日付	平 成 3 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学位論文題目	孤 立 カ ル コ ゲ ン 混 合 鎖 の 光 誘 起 現 象

論文調査委員 (主 査)
教授 遠藤裕久 教授 福留秀雄 教授 石黒武彦

論 文 内 容 の 要 旨

セレン、テルルなどのカルコゲン結晶は、2配位共有結合でつながった原子からなる螺旋鎖がc軸方向に平行に並んだ構造を有する。最外殻の4個のp電子のうち2個は σ 結合軌道に入り共有結合に寄与し、残りの2個はlone pair (LP) 軌道を占め価電子帯の最上部を形成する。また、伝導帯は空の σ^* 反結合軌道から成る。鎖間の結合はLP軌道をこれと向かい合う隣接鎖の σ^* 軌道との混成による。この鎖間の相互作用は結晶カルコゲンの物性に密接に関わっていることが知られている。

本論文は、隣接鎖間相互作用を取り除いたカルコゲン鎖及びカルコゲン混合鎖を作成し、その構造と光学的性質について基礎的立場から検討したものである。申請者はモルデナイト結晶の直径6.7Åの一次元細孔中にカルコゲン鎖を閉じ込め、カルコゲン孤立鎖のX線吸収微細構造(EXAFS)、光音響分光(PAS)、ESRの測定を行っている。その結果、孤立セレン鎖の共有結合長は結晶より短く、その螺旋構造は、結晶の3回螺旋とは異なり、3.5回であることを明らかにしている。また、セレン-テルル混合鎖では各原子が格子上にランダムに分布するが、セレン-イオウ混合鎖では同種原子から成る結合を作り易いことを見出している。次に、セレン孤立鎖の光吸収スペクトルから光学ギャップを2.3eVと決定し、結晶の値1.85eVに比べ増加していることを見出している。また鎖間相互作用がより強いテルルでは孤立化により光学ギャップが0.3eVから1.7eVへと著しく増加することを見出している。

申請者は更に、光照射に伴う孤立カルコゲン鎖の格子および電子状態の変化を詳しく調べ、以下の興味ある結果を得ている。(1) 低温でバンドギャップより高いエネルギーを持つ光を照射すると、2つの新しい吸収帯がギャップ内に出現する(光誘起吸収)。(2) 光照射前にはESR信号はほとんど観測されないが、光照射により新しいESR信号が出現する(光誘起ESR)。(3) これらの変化は室温でアニールすることにより消失し、低温での光照射により再現される。(4) ふたつの光誘起吸収帯はそれぞれの吸収帯に対応するエネルギーの光を照射するとき、フォトブリーチングをおこす。以上の結果をもとに、申請者は光誘起吸収と光誘起ESRは同じ欠陥に由来すると考え、欠陥を同定するため、ESR線形のシミュレ

ーションを行い g 値を導出している。得られた g 値は自由電子の値より大きく、著しい異方性がある。理論計算より求められた g 値との比較から、観測された信号は主として鎖端のダングリングボンド欠陥によるものであると結論している。

参考論文は主論文の先駆けとなるもので、孤立カルコゲン鎖の熱的安定性等について検討したものである。また、参考論文2では、ゼオライト中のアルカリ金属マイクロクラスターの ESR 測定を行い、その電子状態を原子個数との関連において調べたものである。

論文審査の結果の要旨

共有結合でつながった鎖状構造を持つセレン、テルル等カルコゲンの光学的性質は隣接する鎖間の相互作用に大きく支配される。即ち2個の p 電子で占められ価電子帯を形成する lone Pair (LP) 軌道と、これに向かい合う隣接鎖の空の反結合 σ^* 軌道との間に強い混成がある。申請者はカルコゲンの隣接鎖間相互作用と、電子状態および欠陥状態との相関を基礎的な立場から理解するため、モルデナイトのマイクロな細孔を利用して孤立した1本のカルコゲン鎖を作成することを試みている。申請論文は、この細孔中に閉じ込められたカルコゲン鎖の光学的性質および光誘起現象を詳細に調べたものである。鎖間の結合を断ち切った状態を実現し、その物性を調べようとする新しい試みは申請者の独創性を示すものとして高く評価される。

モルデナイト母体は複雑な構造をもつため、その細孔中に閉じ込められたカルコゲンの原子配列を通常の X 線回折実験から決定することは困難である。申請者は、高エネルギー物理学研究所の強力放射光源を利用して EXAFS 測定を行うことにより、細孔中の孤立カルコゲンの原子配列について検討を加えている。例えば、孤立一次元セレン-テルル混合鎖ではセレン、テルル各原子がランダムに分布しているが、セレン-イオウ混合鎖では同種原子から成る結合を作り易いこと等、興味ある結果を得ている。

申請者は使用したモルデナイト人工粉末試料の光学的性質を調べる手段として光音響分光法 (PAS) を採用し、液体ヘリウム温度域まで測定可能なセルを開発している。PAS は低吸収領域まで測定可能な新しい分光手段として、近年注目されているが、粉体試料の PAS 信号に対する解析法はまだ確立されていない。申請者はモルデナイト中のカルコゲン担持量が光吸収係数と比例関係にあることに着目し、PAS 信号から光吸収係数を導出することに成功している。その結果、鎖間相互作用を取り除いた孤立カルコゲン鎖の光学ギャップは結晶に比べ、著しく増加することを見出している。これは、結晶での光学的性質に鎖間相互作用が大きく関わっていることを明確にしたもので重要な結果である。また、低温で照射することによりギャップ内に新しい吸収帯が出現すること及び光黒化が起こることを見出している。照射光依存性、温度依存性、フォトリージングの効果等を詳細に調べ、これらの吸収帯および黒光黒化の性格を明らかにしている。さらに、光照射にともなって異方性の強い ESR 信号が誘起されることを見出し、その ESR 信号の解析から、申請者は光誘起吸収および光誘起 ESR が、鎖端の中性ダングリングボンド欠陥によるものであることを明らかにしている。これはアモルファス等の光誘起現象を考察する上でも重要な知見として評価すべき成果である。

以上のように申請者は総合的判断に基づいて多角的立場からカルコゲンの光学的性質と光誘起現象につ

いて検討を行い、貴重な知見を得ている。半導体物性の分野に貢献すること大である。よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と判定した。