

| | |
|---------|---|
| 氏名 | 田村剛三郎 たむらこうざぶろう |
| 学位の種類 | 理学博士 |
| 学位記番号 | 理博第300号 |
| 学位授与の日付 | 昭和48年11月24日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5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 | The Structural and Electronic Properties of Amorphous Ge and its Alloys (非晶質ゲルマニウム合金の構造と物性に関する研究) |
| 論文調査委員 | (主査) 教授 恒藤敏彦 教授 松原武生 教授 端 恒夫 |

論 文 内 容 の 要 旨

X線回折，電気抵抗，X線光電子分光法等の手段を用いて，非晶質 Ge およびその合金のイオン構造および電子構造を明らかにすることを試み，特にこれらの物質の高圧力下における電子状態の変化を追求しているのが申請者の主論文である。

申請者は，Drickamer 型高圧発生装置を用い，温度範囲として室温から He 温度，圧力 150 Kbar までの非晶質薄膜試料の電気伝導度測定技法を開発している。なお試料に加わる圧力の絶対値の高精度な決定には特に留意がなされている。

申請者は，雲母下地上に真空蒸着法によって作製した非晶質 Ge の電気抵抗が 60 Kbar の圧力下で突如減少し金属的振舞を示すことを見出した。一方，結晶 Ge の試料は約 100 Kbar のより高い圧力でダイヤモンド構造から β 錫型の結晶構造へ相転移しこのとき半導体から金属への転移を伴う。

非晶質 Ge の電気伝導度，その温度依存性あるいは光学的性質等の物理的性質は試料の製作条件，熱処理の仕方等によって著しく影響を受けることがよく知られているが，この非晶質 Ge における半導体-金属転移の出現する圧力はこれらの試料の処理法に全く無関係に常に一定の圧力で起こることを詳細な実験により明らかにしている。非晶質 Ge における半導体から金属への転移が極めて急激に起こり，しかも転移圧力が結晶のばあい比べて著しく低い圧力で引き起こされるという重要な結論に加えて，60 Kbar 近傍で転移した Ge の原子構造も非晶質であることも確かめている。このようにして，申請者は非晶質 Ge に圧力を加えることにより非晶質半導体から非晶質金属への転移が起こると指摘している。

申請者はまた，この転移の機構を明らかにするため非晶質 Ge に，Sn, Si 等の同族元素を添加していったときの転移圧力の変化を調べている。非晶質 Ge-Sn, Ge-Si 合金において Sn, Si 原子は，Ge の原子位置と置換する原子配列をとることをX線回折の実験から明らかにし，また，Sn, Si の添加によって非金属-金属への転移圧力が各々 10 at. % Sn で 10 K bar, 10 at. % Si で 20 K bar 増加することを明らかにし，この非金属-金属転移がいわゆる局所的な共有結合様式と深いかかわり合いを持つことを指摘し

ている。

一方、非晶質 Ge-Ni 合金では、Ni 原子は Ge の原子位置とは無関係にそれらの間隙にランダムに侵入する。30 at. % Ni 以上の濃度領域では原子配列が液体 Ge-Ni 合金の構造に類似していることを X 線回折の実験結果から明らかにしている。また密度、電気抵抗の値も液体合金の値に近くなる。

申請者はまた、非晶質 Ge-Ni, Ge-Fe, Ge-Au 等の合金系における電子状態密度の変化を X 線光電子分光の手段を用いて詳細に検討している。これら非晶質合金の Ni, Fe, Au に起因する d 電子状態が Ge の濃度に対して著しい変化をすることを見出し、状態密度の濃度変化は Ni, Fe, Au 等の d 電子と Ge の s, p 軌道電子との混成が起こることによると結論している。

参考論文 I は非晶質 Ge の圧力誘起半導体-金属転移と高圧下における超伝導に関する報告、また、参考論文 II, III は非晶質 Ni が強磁性体であり、その飽和磁化およびキュリー点が結晶 Ni に比べて減少することを見出し、強磁性共鳴の実験により、その裏づけを行なった非晶質金属の磁性に関する論文であり、他に液体金属に関する解説がある。

論文審査の結果の要旨

非晶質半導体に関する理論的実験的研究はここ十数年来数多くなされている。しかしながら、実験的には製作試料の不完全性、不安定性等のためその原子構造あるいは電子状態に対する描像が未だ明確でないのが現状である。申請者は最も典型的な非晶質半導体として非晶質 Ge を試料に選び、非晶質 Ge と液体 Ge の物理的差異に着目し両者の対比という新しい観点に立ち、しかも高圧下における非晶質 Ge の電子状態の研究という初めての試みを行なっている。

申請者は真空蒸着法によって製作した薄膜の電気伝導度を、固体圧縮法を用いて 150 K bar の高圧まで測定する応用範囲の広い一般的技術を開発することに成功している。

この方式により非晶質 Ge が 60 K bar の高圧下において極めて急激に半導体から金属へ転移することを見出した。結晶 Ge の場合には約 100 K bar の圧力でダイヤモンド構造から β 錫型の結晶構造をもつ金属状態へ相転移するが、それに比して非晶質 Ge における半導体から金属への転移が著しく低い圧力で起こること、しかも熱処理等の試料製作条件によって転移圧力が不変であること、さらにこれが非晶質半導体から非晶質金属への転移であることを指摘している。これらの事実はこの転移が非晶質 Ge 固有の原子構造と電子状態に根ざす新しい現象であることを意味する。

さらに申請者は Ge に Sn, Si 等の同族元素を添加することによりこれらの非晶質合金が典型的な非晶質半導体の構造を保持することを X 線回折の実験から明らかにし、また高圧下における半導体から金属への転移圧力が上昇することを高精度で決定し、この転移が局所的な共有結合様式と相関のあることを見出すことによって、転移機構に対する知見を得ようとしている。

また非晶質 Ge-Ni 合金に関する X 線回折、電気伝導度、密度あるいは高圧下における電気伝導度等の測定結果は、非晶状態と液体状態との差異ならびに類似性を実験的に明確に捉えた顕著な例として高く評価される。さらに、液体状態における電子状態密度を調べることは技術的に困難であるが、申請者は液体状態に類似な Ge-Ni, Ge-Fe, Ge-Au 等の非晶質合金の状態密度を X 線光電子分光法により決定するこ

とによってその困難を克服する新たな方向を打出している。これら合金の Ni, Fe, Au に起因する d 電子状態が Ge の濃度に対して著しい変化をすることを見出し、この変化が d 電子と Ge の s, p 軌道電子との混成によるという結論を得ている。

以上この研究は圧力下で非晶質 Ge および合金の非晶質非金属-非晶質金属転移が著しく低い圧力で出現すること、またその転移圧力が非晶質中に含まれている種々の空孔や欠陥等によらず常に一定であることを見出し、その転移圧力を高精度で決定した最初のものである。また Ge に Sn, Si 等を添加することにより結合状態の変化に対応して転移圧力が変化することを明らかにしたこと、非晶質 Ge-Ni 等の合金においてその物理的性質が液体状態に類似になり、X線光電子スペクトルから得られる非晶質合金の電子状態密度は液体状態におけるそれに類似なものと考え得ることを示唆している。

このように申請者は、非晶質というその微視的構造が明確でない複雑な系において単純でしかも顕著な現象を発見し、その原子構造ならびに電子状態を解明する重要な手掛りを与えたのであり、そのすぐれた卓見と研究能力がうかがわれる。

参考論文には、非晶質 Ge の圧力誘起半導体-金属転移と高圧下における超伝導に関する報告で本論文の予備的研究にあたるもの(参考論文 I)、また、非晶質 Ni が強磁性であり、その飽和磁化およびキュリー点が結晶 Ni に比べて著しく減少することを見出し、強磁性共鳴の実験により、さらに裏づけを行なった論文(参考論文 II, III)、他に液体金属に関する解説(参考論文 IV)等があり、何れも申請者がこの分野における広い学識を有していることを示すものと考えられる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。