

氏名	いぬい 乾 まさ 雅 のり 祝
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第1149号
学位授与の日付	平成元年1月23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	EXAFSによるセレン-テルル混合鎖の構造に関する研究

(主査)  
論文調査委員 教授 遠藤裕久 教授 石黒武彦 教授 福留秀雄

### 論文内容の要旨

セレン、テルル等カルコゲン半導体は、2配位共有結合でつながった螺旋状の鎖構造を有する。最外殻の4個のp電子のうち2個は $\sigma$ 結合軌道にはいり共有結合に参加する。残りの2個はlone pair (LP) 軌道にはいり価電子帯の最上部を形成する。注目すべきことは、LP軌道にある電子が螺旋状鎖構造とその安定性に大きく関わっていることである。即ちLP軌道が互いに反平行スピンを持つ2個の電子により占有されているため鎖内の隣接するLP軌道との重なりを小さくするように交換斥力が働き、螺旋状の鎖構造が出現する。またLP軌道は隣接鎖にある近接原子の方向に伸び、その近接原子の反結合 $\sigma^*$ 軌道と混成するため隣接鎖間にはVan der Waals力に比べかなり強い相互作用が働き、trigonal構造が安定化される。

申請者は鎖内及び鎖間の相互作用がどのようにカルコゲンの鎖状構造に反映されるかを解明するため、ゼオライトの一種であるモルデナイト結晶のミクロな一次元細孔(有効径6.7 Å)中にセレンを閉じ込め、その原子配列の様相を結晶及びアモルファス状態に関する結果と対比して検討を行っている。通常のX線、中性子線などの回折実験では、母体のモルデナイトからの強い散乱が回折パターンに加わるため細孔中に閉じ込めたセレンの構造に関する詳細な情報を得ることは困難である。申請者はEXAFS(広範囲X線吸収微細構造)の手法を用いて、注目するセレン原子のK吸収端近傍の微細構造を解析しセレン周辺の原子配置を求めている。観測されたEXAFSデータから原子間距離や配位数を正確に決定するためには、X線吸収により内殻から励起された光電子の波数、光電子の周辺原子による後方への散乱振幅を正しく見積もる必要があるが、申請者は結晶やアモルファス状態についての測定データもあわせ考慮することにより信頼度の高い解析処理方法を確立している。導出された結果は細孔中に孤立したセレンの結合長が2.34 Åで結晶(trigonal相)の結合長よりも短いこと、また結合角 $102^\circ$ 、二面角は $75^\circ$ で、結晶の3回螺旋構造とは異なり細孔中のセレンは螺旋軸方向に7原子進んで2回まわる、いわば3.5回螺旋構造をとることを示す。申請者は1本の孤立セレン鎖ではLP軌道から隣接原子の $\sigma^*$ 軌道への鎖間荷電移動がないため、結晶に比べ鎖内の共有結合が強められ、螺旋のピッチが収縮すると結論している。

次に申請者はセレンを同族であるテルルに置換した孤立セレン-テルル混合鎖の原子配列について検討を行っている。光電子が隣接原子から散乱される時セレンとテルル原子で後方の散乱振幅の波数依存性が著しく異なることを利用して、セレンに隣接するセレンとセレンに隣接するテルルの分布及び配列を個別に求めることに成功している。結果として混合鎖中のセレン-テルル結合距離はセレン-セレン結合距離に比べて長いこと、またセレンをテルルに置換していく時セレン-テルル結合距離はほとんど変化しないが、セレン-セレン結合距離は増大すること等興味深い知見を得ている。これはテルルの波動関数がセレンに比べ空間的により広がっているため、テルル原子のLPから近接するセレンの $\sigma^*$ への荷電移動が誘起されることに起因すると指摘している。更に申請者は光音響分光の測定からセレン-テルル混合鎖の光学ギャップがテルル濃度と共に減少することを見出し、EXAFS測定から得た結合距離の変化との相関を議論している。

以上申請者は孤立したセレン鎖及びセレン-テルル混合鎖における原子配列をEXAFS測定より決定し、LP電子が鎖構造に及ぼす影響を明確にしている。参考論文にはモルデナイト細孔中の孤立セレン鎖の光黒化現象など光学的性質を調べたものと、 $^{125}\text{Te}$ 核のメスバウアー分光測定からテルル-セレン混合鎖における結合の異方性を論じたものがある。

#### 論文審査の結果の要旨

共有結合でつながった鎖構造をもつセレン、テルルの鎖間の結合は2個のp電子で占められた lone pair (LP) 軌道とこれと向かい合う隣接鎖の空の反結合 $\sigma^*$ 軌道との混成による。このためセレンやテルルの半導体的性質は隣接鎖間の距離に強く依存する。

申請者はセレン、テルルの半導体特性に密接に関わる隣接鎖間相互作用と鎖構造の相関を基礎的立場から理解するため、モルデナイトのミクロな細孔を利用して孤立した1本のセレン鎖及びセレン-テルル混合鎖を作製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セレン及びセレン-テルル混合鎖の原子配列の様相を結晶及びアモルファス状態に関する結果と比して詳細に調べたものである。鎖間の結合を断ち切った鎖状態を実現し、その原子配列の様相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。また申請者は注目するセレン原子の周辺の原子配置を抽出する最も有効な手段としてEXAFS分光法を採用している。EXAFSは新しい構造解析の手段として近年注目されているが、その解析には困難な点も多い。申請者は解析法を注意深く検討し信頼度の高い解析処理方法を確立すると共に、セレンとテルル原子で後方散乱振幅の波数依存性が著しく異なることに着目して、セレン-テルル混合鎖のセレンに隣接するセレンとセレンに隣接するテルルの分布を個別に求めることに成功している。これはEXAFSによる混合系における部分構造決定の数少ない成功例の1つでもある。

データの解析から、申請者は1本の孤立したセレン鎖では結晶セレン鎖に比べ鎖内の共有結合距離が短く螺旋のピッチが収縮し3.5回螺旋構造をとること、テルルを添加するときセレン-セレンの結合距離が伸びること等種々の新しい興味深い結果を得ている。これは価電子帯の上部を形成するLP電子の鎖内、鎖間への荷電移動が螺旋状鎖構造を決める重要な因子であることを明確にとらえた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構造と電子状態について検討

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。よって本論文は理学博士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、合格と認めた。