

氏 名 (本 籍)	か とう み ち お (愛知県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 乙 第 136 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 58 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
審 査 研 究 科	物 理 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	<b>Sudy on the Structures of Pseudobinary Alloys of As—Sb Chalcogenide Glasses of Means of Optical Measurements</b> (光学的手法による擬似二元合金ヒ素—アンチモン—カルコゲナイドガラスとの構造に関する研究)
主 査	筑波大学教授 理学博士 新 井 敏 弘
副 査	筑波大学教授 理学博士 中 村 正 年
副 査	筑波大学教授 理学博士 島 内 輝
副 査	筑波大学教授 理学博士 澤 田 克 郎

## 論 文 の 要 旨

カルコゲナイド系非晶質半導体の局所構造の詳細を明らかにする目的で、構造最小単位と考えられているMX<sub>3</sub>ピラミダル分子の各頂点の原子を、同原子価の異種原子で置換した混晶ガラスを作り、その赤外吸収及びラマン散乱夫々の一次・二次スペクトラ、中性子散乱を測定した。

試料は、単独ではガラス化困難なAs<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>およびSb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>を、ガラス化容易なAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>やAs<sub>2</sub>S<sub>3</sub>と混合させたものである。赤外吸収及びラマン散乱が2モード型の変化をすることを利用して、単独では求まらないSbS<sub>3</sub>、SbSe<sub>3</sub>、AsTe<sub>3</sub>分子についての振動解析に成功した。更に各分子の力の定数、有効電荷を種々の理論式を用いて導出し、これら混晶中の一つのピラミダル分子中には同原子価の異種原子は含まれないことを説明した。

また古典振動子模型及びKramars—Kronig解析の詳細な検討を行い、反射スペクトルに分子模型では導出不可能な部分があることを確認し、分子模型の適当限界を示した。また、その部分は、より大きな構成単位を考えれば解決できることを示した。さらに中性子散乱実験を行ない、大きな構成単位を考えなければならない証拠を提出し、それが四つのピラミダル分子の集まりであろうと推定した。また大きな構成単位を考えねばならない傍証として、二音子吸収及び二音子ラマンスペクトラムの解析を示した。

ガラス固有の現象だろうと言われている低エネルギーの励起を調べるため、ラメラ型（フーリエ）分光器を自作し、 $20\sim 100\text{ cm}^{-1}$ 域の吸収を測定した。その結果は、波数の自乗に比例した吸収を得、これはおそらくデヴァイ型の吸収原因があるためと推定した。

## 審 査 の 要 旨

カルコゲナイド非晶質半導体の局所構造については数多くの研究がなされており、 $\text{Mx}_3$ 形（ $\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$ 等、 $\text{X}=\text{カルコゲン原子}$ ）のピラミダル分子が基本構成単位であると考えられて来た。一方単結晶は、このピラミダル分子が四個集まったものが構成基本単位である。著者は何故にこのような差があるのかに注目して、局所構造の研究を行なった。そのためにはピラミダル分子の各頂点の原子を同原子価の異種原子で置換して振動状態の変化を調べるのが、中距離秩序を調べるよい実験方法のない現在では一番よい方法であろう。

このような考え方に従って製作した試料の振動状態を、広波数領域に渡っての赤外吸収、反射、ラマン散乱で測定し、それらのスペクトルを多角的見地から解析し、一つのピラミダル分子中には同原子価の異種原子が含まれないことを結論すると共に、ピラミダル分子模型では第0近似でしかスペクトルを再現できず、正しくスペクトルを再現するためには四個のピラミダル分子の集まりを構造最小単位と考える必要のあることを見出した。

又単独では作り得ないSb系、Te系非晶質におけるピラミダル分子の力の常数、有効電荷などを近似的に求め、各非晶質間の結合力の差を比較論じた。

著者の求めた数々の結果は、ガラス状物質の局所構造の詳細を、はじめて明らかにしたものとして高く評価できる。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。