

氏名(本籍)	伊藤 聡 (東京都)
学位の種類	工学博士
学位記番号	博甲第305号
学位授与年月日	昭和60年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
審査研究科	工学研究科 物質工学専攻
学位論文題目	Theoretical study on electronic states of structural defects in sulfur and selenium. (硫黄及びセレン中の構造欠陥の電子状態に関する理論的研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 岡崎 誠
副査	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 小松原 武美
副査	筑波大学助教授 工学博士 井上 雅博
副査	筑波大学助教授 理学博士 中尾 憲司

## 論 文 の 要 旨

非晶質半導体は、乱れた系として物性物理の興味ある対象であるが、同時に応用上重要な材料として、世界的にも盛んに研究されている。非晶質物質中には、構造欠陥とよばれる結晶の場合とは異なる配位数の原子配置が多数存在する。カルコゲナイドガラスの物性には、構造欠陥に起因すると考えられるものが多く、欠陥にかかわる電子構造の定量的理論が現在特に必要となっている。本論文は、カルコゲン(S, Se)物質中の構造欠陥の電子状態を、クラスターモデルにより非経験的な方法で計算し、その性質を明らかにしたものである。

第1章は序論であり、問題の背景とカルコゲナイドガラスの電子状態に関するこれまでの理論を概観している。

第2章では、電気的に中性な構造欠陥を調べている。欠陥の電子状態の計算では、原子の変位に伴うエネルギー変化(格子緩和の効果)を無視できない。そのため著者は、化学擬ポテンシャル法で局在軌道関数を基底とする方法を採用している。まず硫黄とセレンの結晶(2配位)のクラスターモデルとして、15原子のらせん状鎖に周期的境界条件を課したものをとり、電子状態を計算した。全電子系のエネルギーが最小になるという条件から、原子配置を決め、原子間距離、凝集エネルギー、状態密度を計算し、実験値とよい一致を得た。これは、この方法が信頼できるものであることを示している。

構造欠陥としては1配位と3配位の場合を考察した。1配位欠陥のモデルとして、16原子のらせん状鎖の両端を用い、3配位欠陥のモデルとしては3本の9原子の鎖が平面上で $120^\circ$ の角で結合した配位を用いて、結晶の場合と同じ手法で計算を行った。その結果、1配位、3配位の両者について、欠陥に由来するエネルギー準位がバンドギャップ内に現われ、その値は格子緩和によってあまり変わらないことが示された。また1配位準位の方が深く、安定であることが分った。これは、現在多くの研究者によって採用されているKastnerによる定性的な見積りとは逆の結論である。さらに著者は、共有結合軌道を基底とする方法を展開し、上の問題に応用して同様な結果を得ている。この方法は永年方程式を解かずに凝集エネルギー等を計算できるという利点をもっている。

第3章では、電荷をもった欠陥を取扱っている。現実の物質では、欠陥の近くで電荷の一部が移動した状態の方が、中性状態よりもエネルギー的に安定であると考えられている。このような系を定量的に調べるには自己無撞着な計算が必要となる。著者は各原子のポテンシャルに最適化された数値的局在関数を価電子の数だけ基底として用い、エネルギーと電荷分布に真の値を与える擬ポテンシャルについて自己無撞着な計算を行った。この方法は、方法論としても乱れた構造、格子緩和、電荷移動の効果を非経験的かつ定量的にとり入れるものとして特に注目される。

この方法の有効性は、硫黄、セレンの結晶に応用して原子間距離、凝集エネルギーがよい精度で得られたことによって確かめられている。1配位と3配位の荷電欠陥の計算は、2章で扱った配位モデルに電荷の初期値を与えて行った。その結果、両者の場合ともに初めの子測とは逆に中性の状態に収束することが示された。また欠陥準位はバンドギャップ内に現われること、1配位の方が3配位より安定であることが示された。この結論は、1配位と3配位の欠陥が近くに存在する場合に、両者のエネルギー差と電子相関の大きさによって3配位から1配位へ電荷が部分的に移った複合体となりうることを示唆しており、カルコゲン物質の示す種々の興味ある物性を解明する基礎を与えるものと評価できる。

## 審 査 の 要 旨

非晶質半導体の構造欠陥の電子状態を自己無撞着に計算する手法として、最適化された数値的局在基底関数と、エネルギーと電荷分布に真の値を与える擬ポテンシャルを用いる方法を開発したこと、また、この方法を用いて、カルコゲナイドガラス(S, Se)中の1配位および3配位欠陥の電子状態を定量的に明らかにしたこと、これらの点でこの論文は高く評価できる。

欠陥のモデルに単純化が行われていること、現実の物質では、欠陥が孤立せず複合体として存在する可能性がある点は、まだ今後の問題として残るが、著者の得た結果は応用上も重要な非晶質物質の電子物性の解明に重要な寄与を与えるものである。

よって、著者は工学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものとみとめる。