

氏名(本籍)	まきのとしはる 牧野俊晴(岡山県)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第1,693号		
学位授与年月日	平成9年3月24日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	工学研究科		
学位論文題目	光学的手法によるCdS超微粒子の圧力効果の研究		
主査	筑波大学教授	理学博士	大成誠之助
副査	筑波大学教授	理学博士	田崎明
副査	筑波大学教授	理学博士	大嶋建一
副査	筑波大学助教授	理学博士	小島誠治
副査	石巻専修大学教授	理学博士	新井敏弘

論文の内容の要旨

サイズが数 nm から数十 nm である半導体超微粒子における構造相転移の有限サイズ効果の問題は非常に興味深い。有限サイズ効果あるいは表面効果は低圧(低温)相と高圧(高温)相の間のエネルギー差を変化させ、その結果として半導体超微粒子の相安定性に影響を及ぼし相図を変化させる。これにより半導体超微粒子ではバルクには見られない相が出現する可能性がある。これまで有限サイズ効果はイジング模型等によく調べられているが、これは極めて限られた系であり理論的にも実験的にもまだあまり定量・定性的な説明が与えられていないのが現状である。そのような状況下、本研究では三種類の異なる方法で作製したCdS超微粒子(ブレイクダウン法で作製したCdS超微粒子、SiO₂フィルム中に分散させたCdS超微粒子、GeO₂ガラス中に生成、成長させたCdS超微粒子)を研究対象とし、分光学的手法を用いて圧力誘起構造相転移を観測することにより有限系での相安定性に関する知見を得ることを目的とした。詳細は以下のようなものである。

ラマン散乱による光学フォノンの圧力依存性の測定から構造相転移を反映したラマン強度の急激な減少が観測された。この相転移圧力は微粒子サイズの減少に伴い増加し、またいずれの微粒子サイズにおいてもバルクCdSの構造相転移圧力である2.7GPaより高いことがわかった。

ブレイクダウン法により作製したCdS超微粒子の大気圧での粉末X線回折測定の結果、各回折線プロファイルの幅の広がりから微粒子内部に欠陥や不均一歪が誘起されていること、また微粒子は誘起された欠陥により約30nmのサイズの結晶子に分割されていることが明確にされた。CdS超微粒子の微粒子サイズの減少に伴いこの不均一歪は増大することから、微粒子内部の結晶性の低下が相転移圧力の増加に影響を及ぼしていることが示唆された。

表面エネルギーに関する熱力学的考察から超微粒子における構造相転移圧力の増加は微粒子サイズの逆数に比例することが予想されるが、SiO₂フィルム中に分散させたCdS超微粒子では単純にこの効果だけでは相転移圧力の増加を説明することができず、GeO₂ガラス中に生成、成長させたCdS超微粒子との比較から加圧下のマトリックスの構造柔軟性も影響を及ぼしていることが示唆された。

ラマン散乱、光学吸収、発光測定からGeO₂ガラス中に生成、成長させたCdS超微粒子において非常に長い緩和時間を持った時間に依存した構造相転移を観測した。これはEXANESによるGe-Oボンド長の圧力依存性の

結果から、加圧下の GeO_2 ガラスの構造緩和の時間依存性を反映したものであると解釈された。また構造相転移後に大気圧まで減圧しても高圧相がかなり安定に保持されるのが観測されたが、これは加圧過程における GeO_2 ガラスの不可逆的な高密度化が減圧過程における CdS 超微粒子の構造相転移を抑制しているためと解釈された。

審 査 の 結 果 の 要 旨

サイズが数 nm から数十 nm である半導体超微粒子における構造相転移の有限サイズ効果の問題は非常に興味深い。これまで有限サイズ効果はイジング模型等によく調べられているが、これらは極めて限られた系であり理論的にも実験的にもまだあまり定量・定性的な説明が与えられていないのが現状である。そのような状況の下、本研究では三種類の異なる方法で作製した CdS 超微粒子(ブレイクダウン法で作製した CdS 超微粒子, SiO フィルム中に分散させた CdS 超微粒子, GeO_2 ガラスに生成, 成長させた CdS 超微粒子)を研究対象とし、分光学的手法を用いて圧力誘起構造相転移を観測することにより有限系での相安定性に関する知見と成果を得ている。研究の独創性および、この分野の発展に寄与した点に関して、評価できる。

よって、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。