

氏名（本籍）	かた	うら	ひろ	みち	道（栃木県）			
学位の種類	工	学	博	士				
学位記番号	博	甲	第	4	5	6	号	
学位授与年月日	昭	和	62	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							
学位論文題目	高圧力下におけるカルコゲナイド系非晶質半導体の光学的性質							
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	作	道	恒	太	郎	
副査	筑波大学教授	理学博士	小	川		泰		
副査	筑波大学助教授	理学博士	大	成	誠	之	助	
副査	筑波大学助教授	工学博士	井	上	雅	博		

## 論 文 の 要 旨

非晶質体は巨視的に見れば立方体であるが、微視的に見ればその近距離秩序のために異方体であり、その中間距離秩序は系のネットワークの次元性と深い相関を持つ。著者の属する研究室での層状非晶質において、層内と層間で中間距離秩序の長さが異なることが見出されている。本論文はこの点に着目し、2次元性の強いAs-S系、3次元性の強いと思われるGe-S系およびその混晶であるAs-Ge-S系をとりあげ、それら物質の基礎吸収端、屈折率、音速、低周波ラマン散乱等の圧力依存性を測定し、次元性による各物理量の変化の特徴を見つけ出している。

加圧系としてはダイヤモンドアンビルセルを用い、測定光を試料上に結像したものをスクリーン上で検査し、アライメントを正しくする等、測定精度の向上に工夫が払われている。

測定全試料に於て基礎吸収端 $E_0$ は加圧によって低エネルギー側にシフトし、屈折率は増加する。この変化から求めたグリューナイズン定数は3次元性の強いもの程大で、2次元性の増加と共に減少する。カルコゲナイド系固体の価電子帯の頂上附近はカルコゲン系原子の孤立P電子対からなり、その下に結合状態が続いている。従ってその電気感受率 $\chi$ は、結合状態から反結合状態（伝導帯）への電子遷移（平均ギャップ $E_2$ ）と非結合状態（孤立P電子）から反結合状態へ

の電子遷移（平均ギャップ  $E_1$ ）との2成分によって決定される。従って  $\chi$  に対するグリーンアイゼン定数  $\chi'$  も2成分で定まる。3次元ネットワーク固体では加圧により結合原子間の距離がちぢまり相互作用が増加するので  $\chi' < 1$  になるのに対し、低次元ネットワーク固体では加圧により、層間や分子間のファンデルワールス結合の所の距離がちぢむので、孤立電子対間の相互作用が増加しバンド巾がひろがり、 $E_1$  が小すなわち  $E_0$  が小になるので  $\chi' > 1$  となる。この考察よりグリーンアイゼン定数が系の次元性のよいパラメータになることを示した。

$(\text{GeS}_2)_x (\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$  で  $x > 0.5$  の試料では、20Kbar 付近で  $E_0$  の急激な減少がおき、この変化は減圧によっても回復せず大きなヒステリシスを示すことを見付けた。この現象を、 $\text{GeS}_2$  結晶の低温相が3次元であり構造中に大きな空隙を持っていることとの相関で説明した。すなわち  $\text{GeS}_2$  ガラスのすくなくともある部分は3次元ネットワークを組んでおり、加圧によりその中の空隙がつぶれ2次元的構造（ $\text{GeS}_2$  結晶の高温相構造に対応）に変化することによる変化である。この変化は熱処理により元に戻る。この構造変化を高波数域のラマン散乱によっても確認した。

更に他の試料では高波数域のラマン散乱は加圧によってあまり変化しないが、低波数域のポゾンピークは高波数側へシフトし、強度が著しく減少することを見付け、この変化をパルスエコー法から求めた音速変化を考慮して解析し、中間距離秩序が試料が等方的になることにより減少することを示した。

## 審 査 の 要 旨

吸収端の加圧効果を測定し、そのグリーンアイゼン定数の大きさが非晶質固体のネットワーク構造の次元性を示すよりパラメータになることを実証したことは、今まで観念的にしかとらえられていなかった事を実証したもので、大切な結果である。更に  $\text{GeS}_2$  系のガラスで3次元から2次元への構造変化を発見、通常の  $\text{GeS}_2$  系ガラスが熔融冷却法で制作されたにもかかわらず、すくなくとも一部に3次元構造（低温相）をもつことを示した。又音速および低波数ラマン散乱の測定より中間距離秩序を求め、加圧により異方性が減少することを示した。これらの結果は、いづれも非晶質固体の構造の理解を一步前進させたものとして高く評価される。

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認める。