The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	（Ge，Sn）カルコゲナイド・ガラス半導体の中距離構造とガラス形成難易度
Author(s)	福永，敏明
Citation	大阪大学，1982，博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33349
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【4】

氏名・(本籍)	福永敏明（ふくながとしあき）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 5790 号
学位授与の日付	昭和57年9月30日
学位授与の要件	理学研究科 物理学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**(Ge,Sn)カルコゲナイド・ガラス半導体の中距離構造とガラス形成難易度**
論文審査委員	(主査) 教授 邑瀬 和生 (副査) 教授 國富 信彦 教授 伊達 宗行 教授 櫛田 孝司 助教授 鈴木 勝久

論文内容の要旨

中距離構造に関する知見を得ることと，ガラス形成の機構を解明することは，非晶質系において基本的に重要な課題である。本研究で取り上げる(Ge, Sn)カルコゲナイド・ガラス半導体は，結晶では得られない数多くの興味ある現象を示し，その基礎物性の解明には，応用の側からも大きな期待が持たれている。これらの物質は，その巨視的な性質の再現性がよく，短距離構造も確立しており，基礎物性の研究対象として特に優れている。本研究では，遠赤外反射やラマン散乱の組成及び圧力依存性の実験によって振動スペクトルを調べ，光学的吸収端の組成と圧力依存性による結果と併せて，中距離構造とガラス形成難易度に対する知見を得ることができた。

$Ge_{1-x}Se_x$ 系ガラス（$0.67 < X_1 < 1$）には，$GeSe_2$ ガラスにおける原子のつながりを持つ「$GeSe_2$ クラスター」，Se鎖，及びSe鎖を交差させるGe原子が存在することを確認した。Se鎖は，「$GeSe_2$ クラスター」間の結合にかかわっている事を指摘した。化学秩序を乱すボンドが存在する組成域は，$0.6 < X < 0.69$ であることがわかった。層状結晶 $GeSe_2$ の振動スペクトルは，大局的に見て，$GeSe_2$ ガラスのものとよく対応する。以上の結果から，原子のつながり方は $GeSe_2$ 結晶と類似しているが，結晶に比べて歪みの緩和されたクラスターが，$Ge_{1-x}Se_x$ 系ガラスの構成要素であるものと推測できる。$Ge_{1-x}S_x$ 系ガラスにおいては，従来の考え方とは違って，S鎖と S_8 環が共存すること及び，S鎖を交差させるGe原子が，事実上ないことを明らかにした。$Ge_{1-x}(S\ or\ Se)_x$ 系ガラス（$0.67 < X < 1$）で，$Ge(S\ or\ Se)_4-A_1$ モードの圧力依存性が，Ge原子の組成の増大につれて減少していくことを見出した。「$Ge(S\ or\ Se)_2$ クラスター」の構造が低次元であると仮定すれば，この減少は，「クラスター内のボンド電荷が，クラスター間のボンドへ移動する。」という機構で理解で

きる。光吸収端の圧力依存性も，このような電荷移動と，クラスターの次元性及び，その配置によって決まることを議論した。Phillipsらによって提案されている，ポリマー状の一次元鎖モデルに基づいて，振動スペクトルの解析を行なった。層状結晶Ge(S or Se)$_2$のポリマ状断片を構造緩和させて原子位置を求め，最近接原子間の相互作用を取り入れて，振動状態密度を計算した。計算結果は，Ge(S or Se)$_2$ガラスの中・高エネルギー振動スペクトルの主要部分を非常によく再現する。細部の比較によって，GeSe$_2$ガラスの鎖の横幅は，Ge S$_2$ガラスのものより広いことがわかった。

(Ge, Sn)－Se系ガラスにおいても，この一次元鎖モデルが有効であることを示した。

本研究で，(Ge, Sn)－Se系のガラス形成域を初めて決定し，化学結合論的考察とPhillipsの短・中距離的な着想を用いて，このガラス形成域の由来を定性的に説明した。ガラス域では，Snが4配位を取ることと，Se過剰ガラスで，Ge－Snボンドを含まない化学秩序構造を取ることを明らかにした。最後に，本研究で得られた知見及び最近の他のグループの仕事をもとにして，(Ge, Sn)－(S or Se)系ガラスの中距離構造について議論した。短距離的な結合軌道モデルにより，その化学結合及び電子帯構造に関する考察を行なった。

論文の審査結果の要旨

ガラス半導体の電子構造，熱力学的性質や光誘起構造変化などの基礎物性を解明するには，原子結合による網目構造の秩序形態を知ることが基本的に重要である。とりわけ，中距離構造の知見を得ることが核心の課題である。福永君は(Ge, Sn)－(Se, or S)系の典型的ガラスを対象に，振動スペクトルを調べ中距離構造の秩序形態を明らかにした。Ge－(Se, or S)系の短距離秩序は確定していたが，中距離秩序をしめす具体的な網目トポロジーは究明されていなかった。福永君はまず，(Ge, Sn)－Se系でガラス形成域を決定し，ガラス形成難易度について論じた。Snを含むガラスが中距離秩序を知る上に都合のよいことを見出した。遠赤外反射およびラマン散乱スペクトルの組成依存性を系統的に研究し，(Ge, Sn)カルコゲナイド・ガラスの中距離構造を次々と解明した。Snはカルコゲンとほぼ正4面体的に結合し，(Ge, Sn)－(Se, or S)$_{4/2}$クラスターとして取り込まれていることがわかった。化学定比のGe(Se, or S)$_2$ガラス内のクラスターに関し，Phillipsによって提案されたOutrigger Raft(OR)模型に基いて，162個の原子を含むORの振動エネルギー密度を計算し，〝偏光解消〟ラマン・スペクトルの主要部を再現した。この計算により，はじめてOutriggerのカルコゲン－カルコゲン結合によるスペクトルを同定し，梯子型ポリマー模型を現実のものにした。さらに，ラマン・スペクトルの圧力依存性を電子エネルギー帯と関係づけ，中距離秩序の次元性を論じた。

以上のように，本研究はガラス半導体の中距離秩序に関する種々の知見をもたらしたもので，この結果はガラスの基礎物性の進展に貢献するばかりでなく，応用面でも，レーザー・アニーリングの過程やアモルファス・シリコンの構造の解明にも重要な示唆をあたえるもので，理学博士の学位論文として大変価値あるものと認める。