

氏名	おかの きよひさ		
授与学位	岡野 清久 博士(工学)		
学位授与年月日	平成13年3月26日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料化学専攻		
学位論文題目	硫化カドミウム超微粒子の電子状態に関する研究		
指導教官	東北大学教授 宮本 明		
論文審査委員	主査	東北大学教授 宮本 明	東北大学教授 黒川 洋一
		東北大学教授 戒能 俊邦	

論文内容要旨

第1章 緒言

本章では、本研究の背景、既往の研究、その問題点および本研究の目的について述べた。高度情報化社会への展開の中で、物質（非線形光電子材料）の非線形光学特性を利用した光による情報処理技術の開発が社会的要請となっている。非線形光電子材料の開発も国家プロジェクトとして実施されている。非線形光電子材料の一つとしてCdS等の半導体超微粒子が注目されており、筆者は有力な材料であるCdS超微粒子分散ポリマーの研究開発に関与した。半導体超微粒子では、光学的特性に関係する電子状態および励起状態緩和過程は、表面における原子欠陥の存在、およびその化学的処理などにより著しい影響を受けるされている。CdS超微粒子分散ポリマーの開発においても、応答速度が遅いという問題に直面した。これは超微粒子表面の原子欠陥による影響と推測された。このような表面欠陥などの微視的な構造の影響を解析するには、分子軌道法が最も適しているが、半導体超微粒子に適用した研究例は見当たらなかった。そこで本研究では、超微粒子系に対して始めて分子軌道法を適用することによって、CdS超微粒子の電子状態に対する微視的構造の影響を解明することを目的とした。具体的な研究課題は、超微粒子解析システムを開発すること、CdS超微粒子の詳細な電子構造を明らかにすること、表面（あるいは内部）に存在する原子欠陥が電子状態に及ぼす影響を明らかにすること、そして表面化学処理の効果および機構を明らかにすることである。以上の研究を通して、表面における置換の効果、特定サイトの化学反応性など、半導体超微粒子の表面に係わる分子設計への道が開けるものと考えられる。

第2章 CdS クラスターの電子状態および分子軌道法の適用性に関する検討

CdS 超微粒子は、約 1,000 原子に及ぶ非常に大きな系であり、高精度な方法の適用は困難である。そこで本章では、CdS 超微粒子の良質なモデルと考えられる CdS クラスターを対象として、その電子状態の計算に対する半経験的分子軌道法 (CNDO/2 法) の適用性について検討した。

Cd 原子数が 4, 10, 17, 20 および 32 の 5 種類の CdS クラスターを検討の対象とした。Cd10 (Cd 原子数が 10 のクラスター) を標準モデルとして検討した。その結果、原 CNDO/2 法そのものでは実測スペクトルデータとの十分な一致は得られなかった。分子軌道法パラメータの影響について検討したところ、結合パラメータ (とくに S 原子) の影響が大きいことが判明した。そこで、本研究では、このパラメータに対して独自の改良を加えることを試みた。すなわち、Cd10 において、CNDO/2 より得られる電荷分布が、精度の高い密度汎関数法により得られる電荷分布と一致するように結合パラメータを決定した。その結果、他の CdS クラスターに関しても電子スペクトルを精度良く予測することができた。以上から、CdS クラスターに関して、独自の改良を加えた CNDO/2 法の適用性が確認された。

また、HOMO（最高被占軌道）～LUMO（最低空軌道）間のエネルギーギャップに対してクラスターサイズ効果が確認されたことから、より大きな系へ適用の可能性が推測された。

第3章 超微粒子解析システムの開発

本章では、CdS 超微粒子解析システムの開発について述べた。開発したシステムは、主に二つのサブシステムによって構成されている。第一は、約 1,000 原子に及ぶ非常に大きな系を扱うことができる大規模分子軌道法プログラムである。プログラムの配列および共通データ域の再構成、電子反発積分計算モジュールの改良、高性能な固有値問題ソルバーの導入、穏やかな SCF プロセスの採用、そして並列処理の適用などの積み重ねによって、システムの開発を実現した。第二は、CdS 超微粒子のモデリングシステムである。内部構造は実験結果に基づいてモデル化した。とくに不明な点の多い表面の構造に関しては、CdS クラスターの結合状態を参考にしてモデル化した。試行錯誤を重ねてモデリング方法を確立した。また、固有値問題の数値解、超微粒子の電荷分布および構造などに関して、システムの計算方法の妥当性を検証した。

第4章 CdS 超微粒子の電子状態

本章では、超微粒子解析システムを適用して、CdS 超微粒子の電子状態について明らかにした。解析結果から、独自の方法で決定した結合パラメータが CdS 超微粒子に対しても有効であることが確認された。超微粒子解析システムの適用によって、最大で数 1,000 に及ぶ CdS 超微粒子の分子軌道を算出することができた。現実のサイズの CdS 超微粒子を一つの分子として扱い、その電子構造を決定する実用的システムが始めて確立された。

本章の解析により、CdS 超微粒子の詳細な電子構造が明らかとなった。最も低エネルギーのバンドは 3s(S)-4d(Cd) state であった。HOMO 付近は 3p(S) state であった。LUMO 付近は 5s-5p(Cd) state であった。また、表面に存在する不飽和な Cd の影響について検討した結果、LUMO 付近の空軌道が著しく影響を受けることが明らかとなった。電子状態に対する原子レベルの構造の影響が検出できる可能性が確認された。HOMO～LUMO 間のエネルギーギャップ (ΔE) は、粒子サイズが小さくなるにつれて増大する傾向が見られ、超微粒子化に伴ういわゆる量子サイズ効果が確認された。電子遷移エネルギーの計算を行い実測データと比較した結果、 ΔE の値についての予測性は良好であることが確認された。また、定性的ではあるが、振動子強度についても量子サイズ効果が確認された。

第5章 CdS 超微粒子の電子状態に対する原子欠陥の影響

本章では、CdS 超微粒子の表面（あるいは内部）の原子欠陥が全体の電子状態に対して及ぼす影響について明らかにした。まず、欠陥サイトの構造および電子状態との関係を明らかにした。基礎的検討の結果、S 空孔 (sulfur vacancy) が欠陥サイトとして作用し、電子状態に対して大きな影響を及ぼすことが明らかになった。S 空孔により生成した不飽和な Cd (residual Cd) は、もともとの LUMO より低いエネルギーの新たな空軌道を生み出す。この低エネルギー空軌道は residual Cd に局在化しており、欠陥サイトと電子状態とが直接関係付けられた。この欠陥サイトに局在化した空軌道は、いわゆるトラップ準位に相当するものであると推定された。新たな LUMO が局在化する欠陥サイトは求核的反応に対して高い反応性を示すであろうことが推測された。

つぎに、孤立した表面欠陥が電子状態に及ぼす影響について系統的に検討した。表面欠陥として、3種類の S 空孔 (S(i)、S(ii)および S(iii)) を導入した。S 空孔により生成する低エネルギー空軌道によって、 ΔE が狭められることが確認された。S(i)および S(ii) 空孔は、 ΔE の減少が比較的小さい、浅い S 空孔であった。S(iii) 空孔では、 ΔE の減少は広範囲にわたっていた。 ΔE の減少は比較的大きく、深い S 空孔であった。この広範囲にわたる ΔE の減少の原因は、residual Cd の結合状態にあることが判明した。内部の S 空孔によっても、同じように ΔE が減少することが確認された。

第6章 CdS 超微粒子に対する表面化学処理の効果

CdS 超微粒子では、NH₃ などの試薬による処理によって、バンド端発光の強度が増大することが観

測されている。本章では、この表面化学処理の効果について原子レベルで明らかにした。S 空孔を表面欠陥サイトとして、この位置に処理剤分子を実際に配置して表面化学処理モデルを作成した。処理剤として NH_3 および OH^- (一部、比較のため O^{2-}) を使用した。表面化学処理モデルの電子状態について検討した結果、S 空孔に由来する低エネルギー空軌道が消滅し、狭められていた ΔE が回復していることが明らかとなった。さらに、 NH_3 と OH^- とでは、 ΔE の回復量が異なることが分かった。また、同じ処理剤でも、表面欠陥の種類によって効果が異なることが判明した。処理剤の種類によって ΔE の回復量が異なることに関して、実験データと比較して検討した。その結果、 NH_3 の場合は ΔE が部分的にしか回復しない、一方 OH^- の場合は ΔE がほぼ完全に (一部を除いて) に回復するという計算結果は、実験データと定性的によく一致することが明らかとなった。

第7章 表面化学処理における相互作用の機構

本章では、表面化学処理における表面欠陥サイトと処理剤分子との相互作用の機構について明らかにした。まず、CdS 超微粒子と処理剤分子とが孤立した状態および結合した状態の2つの状態における分子軌道の比較を行い、定性的な解析を実施した。その結果、欠陥サイトと処理剤分子との相互作用は、超微粒子の LUMO (欠陥サイト) と処理剤分子の HOMO (中心原子の p 軌道) との求核的相互作用であることが明らかとなった。

つぎに、欠陥サイトと処理剤分子との間の結合次数 (Wiberg index) を算出し、相互作用の大きさについて定量化を試みた。その結果、処理剤中心原子の p 軌道と欠陥サイトとの間の Wiberg index と処理効果 (ΔE 回復量) とに相関が見られることが分かった。Index の大きさは、 $\text{NH}_3 < \text{OH}^- < \text{O}^{2-}$ の順であり、処理効果の大きさの順とよく一致した。処理剤中心原子の p 軌道が使われることから、分子構造の面からも、 NH_3 は不利であり、 $\text{NH}_3 < \text{OH}^- < \text{O}^{2-}$ の順に有利である。Cl は OH^- より有効と考えられる。さらに、処理剤分子から CdS 超微粒子へ移動する電荷量を算出し、処理剤の電子供与性能と処理効果との関係について解析した。その結果、電荷移動量の大きさと処理効果との間に相関が見られることが確認された。電荷移動量の大きさは、 $\text{NH}_3 < \text{OH}^- < \text{O}^{2-}$ の順であり、処理効果の大きさの順とよく一致している。Cl の電荷移動量は O^{2-} に比べると小さいことが確認された。これらの結果から、処理剤の処理効果は、その電子供与性能によって決まるものと考えられる。

CdS 超微粒子の表面化学処理における処理剤に関しては、つぎのようなことが要約される。 NH_3 は、表面処理剤としての効果は限られている。Amine 類もほぼ同様であると推測される。 OH^- は、電子供与性能の面から、表面処理剤としてより効果的である。Cl は、分子構造の面から OH^- に比べより効果的と考えられる。しかしながら、 OH^- および Cl は、ある種の S 空孔に対しては効果は限られている。実際には、熱処理などの他の処理方法との組み合わせを考慮していくことも必要である。

第8章 総括

本論文の内容を各章毎にまとめ、その結論を要約した。

論文審査結果の要旨

次世代の情報技術を担う非線形光電子材料として、CdS等の半導体超微粒子が注目されている。半導体超微粒子の電子状態は、表面欠陥等の存在によって大きく影響され、非線形光学性能も制約を受けるとされている。本研究は、超微粒子系に分子軌道法をはじめて適用して、表面欠陥等を有するCdS超微粒子の電子状態の解明を試みたものである。本論文は、解析システムの開発、表面欠陥等の微視的構造の影響、および表面化学処理の効果・機構に関する結果がまとめられており、全編8章から成る。

第1章は緒言であり、研究の背景および目的を述べている。

第2章では、CdS分子クラスターを対象として、独自の方法でCd-S系に有効な分子軌道法パラメータを決定し、分子軌道法(CNDO/2法)の適用性を実証している。

第3章では、約1,000原子に及ぶ巨大分子であるCdS超微粒子を解析する大規模分子軌道法システムの開発について記述している。また、CdS超微粒子表面のモデリング方法を確立している。

第4章では、解析システムを適用して、実際のCdS超微粒子の電子構造を明らかにしている。量子サイズ効果を確認し、また、バンドギャップに対応するエネルギーギャップ(ΔE)が精度良く予測できることを示している。

第5章では、超微粒子表面の原子欠陥が電子状態に及ぼす影響について明らかにしている。Sulfur vacancy modelを導入し、欠陥によって低エネルギー空軌道が生成し、 ΔE が減少することを明らかにしている。また、励起電子のトラップサイトとの対応を明らかにしている。

第6章では、表面化学処理の効果について明らかにしている。欠陥サイトと処理剤との相互作用によって、低エネルギー空軌道が消滅し ΔE が回復すること、また、処理剤の種類によって効果が異なることを見出している。

第7章では、表面化学処理における相互作用の機構を明らかにしている。処理剤の効果は、その電子供与性能に依存することを見出している。

第8章は総括である。

以上、要するに本論文は、大規模な系に対する原子レベルの解析を可能にして、CdS超微粒子の表面欠陥およびその化学処理等の材料実用化に係わる問題を解明し、その表面あるいは材料設計への実際的方法を確立したものであり、材料化学・材料工学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として合格と認める。