

氏名	森 本 武 もり もと たけし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 79 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	<b>GALVANOMAGNETIC EFFECTS AND THE RELATED PHENOMENA IN BISMUTH AND ITS ALLOYS</b> (ビスマス及びその合金における電流磁気効果)
論文調査委員	(主 査) 教 授 高 村 仁 一 教 授 足 立 正 雄 教 授 村 上 陽 太 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、ビスマスおよびその二三の稀薄合金の電流磁気効果について基礎的な研究を行なったもので、6章からなっている。

第1章は緒言で、半金属として知られるビスマスの特異な性質は、伝導電子数が少くかつその有効質量が極わめて小さいことに起因し、このような特徴は縮退半導体に似ているが、絶対零度でも同数の電子と正孔をもつ伝導体であることが、その特徴であることを述べている。また著者によって見出された少量の錫を添加したビスマス多結晶の異常なホール係数の磁場依存性の解析から、軽い正孔帯の電流磁気効果における重要性が明らかとなり、これが軽い正孔を考慮に入れた著者の3-バンド・モデルの理論の端緒となったことを述べている。

第2章においては、いわゆるジョーンズのゾーンを用いて、ビスマス型格子と面心立方格子との関連性を構造因子の値から議論している。またサイクロトロン共鳴、異常表皮効果、ドハース・ヴァンアルフェン効果、電流磁気効果、超音波吸収等の実験から得られる純ビスマスのフェルミ面の知識の整理を、間瀬のバンド計算の結果を用いて行ない、極低温の電子比熱を説明するために導入された重い正孔の概念に対して批判的な見解を述べている。

第3章では、常温での純ビスマスのホール係数の磁場(H)依存性や磁気抵抗の  $H^2$  則からの外れを説明するために、著者により提案された3-バンド・モデルについて述べてある。このような常温でのホール係数の磁場依存性を説明するためには、従来の2-バンド・モデルでは伝導電子数が正孔数よりも僅かに多いことが必要とされ、そのため  $3 \times 10^{-4}$  程度の濃度のドナー不純物原子の存在を仮定しなければならなかった。しかし著者らの用いたビスマスは、少くとも 99.999999% 程度の高純度のもので、 $10^{-4}$  もの不純物が含まれているとする仮定は当を得ない。このような矛盾を解決するために、通常伝導に寄与している電子および重い正孔のほかに、伝導体のすぐ下にある軽い正孔(電子の静止質量  $m_0$  の 100 分の 1 程度)が熱励起によって伝導に寄与することを考慮した3-バンド・モデルを提案した。このモデルでは、

たとえ試料中に不純物が含まれなくとも、常温におけるホール係数の磁場依存性や磁気抵抗の  $H^2$  則からの外れがあらわれることを理論的に指摘したもので、本論文の中心の一つをなすものである。

第4章においては、極めて高純度に帯溶融精製されたビスマス，ならびにこれに0.2at.%Sn, 0.25at.%Pb, 0.07 および 0.25at.% Te をそれぞれ添加して，ゾーン・レベリングを行なった母材から歪再結晶法によってつくられた方位分散度のよい多結晶を作成し，電気抵抗や熱起電力の温度依存性の測定，ホール係数および磁気抵抗の  $77^\circ$  ならびに  $287^\circ\text{K}$  における磁場依存性の測定などの結果を述べ，これらに基づくエネルギー帯の解析と伝導機構の考察が与えられている。とくに  $77^\circ\text{K}$  では正孔のみが存在すると考えられる0.2at.% 錫添加ビスマスが，比較的弱磁場でホール係数ならびに磁気抵抗が，異常に大きな磁場依存性を示すことを始めて見出した。これは重い正孔のほかに軽い正孔を考慮した 2-バンド・モデルで合理的に説明されることを指摘し，熱起電力の解析と併せて，価電子帯に対する模型が描かれている。また0.2at.% 錫添加ビスマスについて，熱励起を伴う高温側における電気伝導度の温度依存性の解析から，エネルギー・ギャップの値が  $0.047\text{eV}$  程度であること，ならびに  $200^\circ\text{K}$  以下の温度では不純物散乱の機構が優先するが，それ以上の温度でみられる  $T^{-3.1}$  に比例するような著しい温度依存性が電子-正孔相互作用によるものであることなどを示唆している。そのほか添加元素のドナーあるいはアクセプターとしての効率，テルル添加ビスマスの輸送現象のパラメーターの解析，純ビスマスにおける塑性変形の影響などが述べられている。

第5章においては，前述のように電流磁気効果に大切な役割を果たす軽い正孔のフェルミ面についての詳細な知識をうるために，0.2at.% 錫添加ビスマス単結晶の弱磁場における電流磁気効果の12ヶの独立な全テンソル成分ならびに  $5\text{KOe}$  におけるその角度依存性を  $77^\circ\text{K}$  において測定し，その結果の詳細な解析がなされている。これにより，軽い正孔のフェルミ面は，その主軸が2回軸のまわりにほぼ  $13 \pm 3.5$  度傾きかつ  $k$ -空間で3回対称を示すような位置に配置されていることが明らかとなった。さらに易動度テルソルの数値計算から軽い正孔の有効質量テンソルの値が推定され，これにより対角化された有効質量の比が  $1:6:3$  であることや，状態密度有効質量の値がほぼ  $0.13m_0$  程度であることを指摘している。これらの結果と第4章の解析結果を総合して，錫添加ビスマスの価電子帯の定量的な模型を描いている。また比抵抗テンソルやホール係数テンソルの温度依存性が 3-バンド・モデルによって説明されており，磁場を3回軸方向にかけた場合のホール係数の符号が負値確定であること，また磁場を2回軸方向にかけた場合のホール係数の符号が高温で負から正に反転する条件が述べられている。最後に，これらの解析結果を用いて計算された反磁性帯磁率の値が実験値と比較されている。

第6章は結言で，本論文のオリジナルな内容が，低温弱磁場の下で錫を添加したビスマスが異常なホール係数の磁場依存性を示すことを発見したこと，種々の物理的性質の測定とそれらの結果の詳細な解析にもとづいて軽い正孔の存在やそのフェルミ面の異方性を明らかにしたこと，また純ビスマスの高温における電流磁気効果には熱励起による軽い正孔が重要な役割を果たすことなどを述べ，多結晶と単結晶試料では，その正孔数および易動度をさめる連立方程式の解の一意性に相違があることを注意している。最後に，反磁性帯磁率の非振動部分の実験結果が，理論値と著しく食い違っている点が問題として残されていることを指摘して結びとしている。

## 論文審査の結果の要旨

ビスマスは代表的な半金属として知られ、縮退半導体に似てその伝導電子数は少くかつ有効質量が非常に小さいが、絶対零度でも伝導体であり、同数の電子と正孔をもっているのがその特徴である。しかしそのエネルギー帯構造や伝導機構については、最近に至るまで精細な理解に欠けるところが多かった。本論文は主としてビスマス稀薄合金の電流磁気効果の研究に基づいて、これらの不明な点を追求したものである。

著者はまず高純度ビスマスに少量のテルルおよび錫を添加した多結晶の 77°K におけるホール係数の測定を行ない、電子のみが伝導に参与するテルル添加ビスマスではホール係数の磁場依存性は認められないが、正孔のみが存在する錫添加ビスマスではホール係数が著しく磁場に依存する異常現象を見出した。この異常ホール効果を説明するため、著者は重い正孔 ( $\sim 0.1m_0$ ) と軽い正孔 ( $\sim 0.01m_0$ ) との 2 種の正孔による 2-バンド・モデルの伝導機構を提案した。この軽い正孔帯は、伝導体の直下に 0.02 eV 程度の小さなエネルギー・ギャップをもって存在するため容易に熱励起により伝導に寄与しうることを著者は始めて指摘し、従来の電子と重い正孔のみによる電流磁気効果の理論を修正し、新たに軽い正孔をも考慮した 3-バンド・モデルの理論を定式化した。これにより純ビスマスの室温におけるホール係数の著しい磁場依存性や磁気抵抗の  $H^2$ -則からの外れを合理的に説明するのに成功している。

さらに価電子帯の構造を明らかにするために、0.2at.% 錫を添加したビスマス単結晶を用い、弱磁場における 12 種の独立な電流磁気効果テンソルの全成分の測定および 5 KOe におけるその角度依存性の測定を 77°K で行ない、易動度テンソルの数値計算に基づき、軽い正孔のフェルミ面の異方性や k-空間におけるその配置を詳細に解析している。なおこれらの実験に用いられた純ビスマスは 300°K と 1.5°K の抵抗比が 1180 という超高純度のものである。

以上要するに本論文は、ビスマスの電流磁気効果における軽い正孔の役割に対して独自の解釈を与えると共に、そのフェルミ面の異方性の詳細を始めて明らかにしたもので、反磁性帯磁率の非振動部分の実験値と理論との食い違いはなお問題として残されてはいるが、ビスマスの価電子帯の構造の研究に先駆的な寄与をなしたものである。また著者の提案する 3-バンド・モデルは半金属ばかりでなく多価金属の電流磁気効果の解析に対しても有用な指針を与えるものであって、学術上工業上寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。