

氏 名	石 田 郁 二 いし だ いく にじ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 510 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 1 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	Negative Thermal Expansion Coefficient of Diamond Structure Crystal (ダイヤモンド構造の負膨張係数の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 松 原 武 生 教 授 富 田 和 久 教 授 恒 藤 敏 彦

論 文 内 容 の 要 旨

通常固体は温度の上昇とともに体積は膨張するが、ある温度域で温度が昇ると却って体積が減少する例外的な物質も存在する。その顕著な例がダイヤモンド構造をもつ半導体であって、Debye 温度の約 $\frac{1}{10}$ にあたる温度付近で特に大きい負の膨張係数を示すことで注目されてきた。

主論文はこの特異な現象を説明するために、対象を Si にしぼり、その電子構造にまでさかのぼって、凝集機構、格子振動、比熱をも考慮しながら、現象の微視的理論による最終的解釈を与えようとしたものである。

まず負膨張係数の説明を直接する代りに、Grüneisen 定数 γ を次式で導入する。

$$\gamma = \alpha \cdot \Omega / C_D \cdot K$$

ここで Ω は結晶の体積、 K は温度圧縮率、 C_D は定積比熱、 α は体膨張係数である。右辺において α を除く他の量はすべて正值の量であるから、膨張係数が負になることと Grüneisen 定数が負になることと同等である。つぎに γ を格子振動の各基準振動からの寄与の和として表わす。

$$\gamma_j(q) = -d \ln \omega_j(q) / d \ln \Omega$$

によって波数ベクトル q をもつ j 番目の基準振動の振動数 $\omega_j(q)$ を、体積で対数微分したものの負の量を定義すると、 γ は $\gamma_j(q)$ を各基準振動の比熱を重価として平均したもので与えられることが証明できる。通常は、 $\gamma_j(q) > 0$ であるから、 $\gamma < 0$ になるためにはいくつかの基準振動に対して $\gamma_j(q) < 0$ あるいは

$$\frac{d\omega_j(q)}{d\Omega} > 0$$

とならなければならない。そこで申請者は Si の負の膨張係数の温度変化の実測値から $\gamma_j(q) < 0$ となる基準振動を探し、それが音響型横波 (TA モード) の短波長端でなければならないことをつきとめていく。一方 Si の格子振動の理論の中で、現在もっとも成功をおさめている Martin の理論に注目すると、上記の短波長 TA モードの振動数は、いわゆるボンド電荷に比例するという結論が得られている。ボン

ド電荷というのは、ダイヤモンド構造をつくるために、2原子を結ぶ化学結合手の中間に集った電子による電荷のことで、この構造に特徴的な量である。従って結晶の体積を増したときボンド電荷も増すことが言えれば Si の負膨張係数は説明されるはずであるというのが申請者の理論的見通しである。この見通しに立って、主論文での §2 においてボンド電荷モデルによる格子振動の振動ポテンシャルを導いている。ボンド電荷をはじめから仮定するのではなく、イオン—電子の多体系の一般論から、どのようにしてボンド電荷モデルに相当するものが導かれるか、その概略を示し、論文の付録において6次の摂動論による基礎づけをおこなっている。この定式化を通してボンド電荷がはっきりと定義され、その体積変化を計算する基礎が与えられる。ついでイオン電子間のポテンシャルとして Shaw 型のものを選び、§2 に与えた定式化に沿って格子振動の基準振動の分散関係、ボンド電荷等を詳細に求めている。特に分散関係は中性子の非弾圧性散乱から得られる実測曲線と比較して今までの理論の中でもっともよい一致が得られることが示されている。こうして採用したモデルの信頼性をたしかめた上で、各基準振動の Grüneisen 定数を計算し予想通り TA-モードの Grüneisen 定数が長波長 (Γ 点付近) で正、短波長側で負になることを確かめている。ついで分散関係から、基準振動の振動数分布を求め比熱を計算して実験値と非常によい一致が得られることを示している。そして最後に γ の温度変化を理論計算して実験と比較している。 γ の計算値は純理論的に求めると完全には合わないが、調整でばるパラメータの一つ持ちこんでそれを適当に選ぶことによって実測値とよい一致が得られている。

参考論文1はガラス状の構造の乱れをもつ一次元物質の格子振動のスペクトルを二通りの近似で計算して比較したもの、参考論文2は主論文の速報である。参考論文3は参考論文1の速報、参考論文4は参考論文1でなされた計算を別になされた計算機実験の結果と詳細に比較したものである。参考論文5は表面に2種の原子が乱雑分布する金属の電子状態、特に表面に局在する電子状態を計算し、表面の乱雑分布が表面電子状態にどのような影響を与えるか、また逆に表面電子状態が乱雑分布にどんな効果をもつかを調べた研究である。

論文審査の結果の要旨

Diamond 構造あるいは Zincblende 構造（以下併せて diamond 型構造と略称する）をもつ結晶が低温で負の膨張係数をもつことは古くから知られていた。しかし液体ヘリウム温度での膨張係数の正確な測定ができるようになった1960年代に明らかになったことは、diamond 型構造をもつ半導体の中でイオン性の比較的少ない共有結合のものは、Debye 温度の約 $\frac{1}{10}$ の温度領域で膨張係数が負の極小をもち、絶対零度に近づくとつれ、再び膨張係数は正の値にもどるということである。この事実は未だに完全には理論的に説明されていない。

一方 diamond 型構造をもつオン結晶の低温における負膨張係数の理論は古く Blackman によって与えられている。彼は古典的イオン結晶論にもとづいて、diamond 型構造のイオン結晶はすべてある温度以下で負の膨張係数をもつことを示したが、この理論では絶対零度近くで膨張係数が正值にもどることはあり得ない。また原子間の力の定数をパラメータとして与えて格子振動を取扱い、それから Grüneisen 定数 γ をもとめることも古典的格子振動論においてなされて来たが、 γ が負になるようにパラメータを選ぶ

と絶対零度近くで γ が再び正になるようにすることはどうしてもできない。このように Si, Ge などの負膨張係数の振舞いは簡単には説明のつかない固体論の一つの謎であった。

申請者は主論文においてこの問題を取り上げ、対象を Si にしぼって、その Grüneisen 定数の温度変化、中性子非弾性散乱実験から得られている基準振動の分散関係を検討してこの問題を解く鍵を見出し、それを固体電子論にもとづく近代的な格子振動論によって具体化して懸案の問題の一つの解答を与えている。

まず Si の負膨張係数の極小のおこる温度領域から、短波長の TA モードが現象に本質的な役割を果していることをつきとめたのは申請者の卓見である。TA モードの Grüneisen 定数が長波長で正、短波長で負になっておれば現象はすべて理解される可能性がある。ついで Martin の格子振動の理論との対比から短波長 TA モードの振動数は主としてボンド電荷の大きさできまることに注目している。そこでボンド電荷モデルを基礎づけそれから予想されるような Grüneisen 定数の振舞いを導くことが試みられている。擬ポテンシャルを用いた半導体の電子論の枠組の中から、どのようにしてボンド電荷なる量が定義されるかを random phase approximation の範囲でまず示し、さらに 6 次の摂動論によっても同様の結論が得られることを付録で示している。こうしてボンド電荷モデルにもとづく格子振動論を展開し、擬ポテンシャルを与えて基準振動の分散関係および Grüneisen 定数を計算する定式化を完成し、それにもとづいて詳細な数値計算を実行している。この理論で注目されることは、理論の中に調整できるパラメータをほとんど含まれていないということである。選んだ少数のパラメータは分散関係と比熱の計算値が実測値と非常によい一致を示すことで適当なものであることが認められる。以上の準備のもとで最終目標の γ の温度変化が計算され実験値と比較されているが、申請者の最初の予想通り、定性的にこの特異な現象をよく説明できている。定量的な一致を得るためには調整するパラメータを一つつけ加えなければならない。これは Grüneisen 定数が体積微分を含む量で、そのため近似の誤差が拡大される傾向から止むを得ないことかも知れない。申請者の周到に用意された龐大な計算にはなみなみならぬ努力が認められるが、数値計算の結果に対して直観的な解釈を与えることも忘れていない。申請者の研究結果は未解決だった問題の一つの解答を与えたものとしてその意義は大きい。

以上のように主論文は diamond 型構造の負膨張係数の現われる原因を電子論的に解明したものとして固体物理学の発展に寄与するところが少なくない。なお参考論文は申請者が固体物理学と統計物理学の分野に豊富な知識と研究能力を持っていることを示している。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。