

氏 名	中 西 章 なかにし あきら
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 614 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学位論文題目	<V>族化合物における結合型軌道モデル

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

<V>族化合物というのは周期表のⅣ族原子とⅥ族原子が 1:1 の比で作る化合物で、特に本論文では PbS, PbSe, PbTe, SnTe, GeTe の 5 つの物質を対象にしている。これらの化合物は狭いエネルギー・ギャップ Eg をもつ半導体で、赤外線検出器や可変波長レーザ用の素材として応用が注目されてきた。最近では上記の 5 種の化合物の中 SnTe, GeTe はある温度で構造転移をおこない、高温相で NaCl 型構造、低温相では NaCl 構造を [III] 方向に歪ませた A-7 構造をとることがわかり、低温における超電導性と併せてその特異な性質が注目されている。申請者の主論文の興味を中心は何故これら 5 種の化合物に共通の、あるいは特別な性質が現われ、<Ⅳ>族半導体と区別されるのかということ、化合物を構成する原子の性質から大局的に理解することである。

今まで最も詳しく研究された半導体は四面体結合をする半導体、すなわち<Ⅳ>族化合物であるが、これらの半導体に対しては、最近構成原子の属性からすべての<Ⅳ>族半導体の性質を統一的に説明する理論的試みがなされ、大きな成功を収めている。申請者は<Ⅳ>族の場合と同じ精神で<V>族化合物の統一理論を建設することを試み、特に<Ⅳ>族で成功している Harrison らの結合型軌道モデル (Bond Orbital Model, 以下略して BOM と記す) に範を求めた。しかし<Ⅳ>族の場合、 sp^3 混成軌道が主役を果すのに対し、<V>族では 3 つの直交する p_x, p_y, p_z 軌道が主役を演ずるという点で大きな相異があり、<Ⅳ>族の場合とは非常に異なる BOM 法を考える必要が生じた。申請者はこの点をよく調べて、<V>族化合物に適した BOM を創造するのに成功している。その要点は、第 0 近似で相互作用のない 3 つの直交した方向に走る p 軌道電子から、3 次元的網目をなす結合型軌道を作り、それに高次の相互作用や、結晶の歪に伴う振動も考慮して、結晶の凝集エネルギー、有効電荷、イオン性度など興味ある物性を計算する方法を作るのである。理論はバンド計算の結果を大体再現するような 5 つのパラメータを各化合物の基礎情報として仮定するだけで、先に挙げた 5 種の化合物の物性量が求められるように組み立てられており、この理論を基礎にして構造相転移の問題その他を統一的に扱うことが可能である。

実際一つの応用例として、 $Pb_xSn_{1-x}Te$ あるいは $Pb_xGe_{1-x}Te$ 型混晶の構造相転移が議論されている。

これらの混晶では $x \sim 1$ では相転移がなく転移温度 T_c は x に強く依存することが実験的に知られているが、申請者の BOM を応用した理論では、何故 T_c が x に非線型に依存するかその 1 つの理由を明らかにしている。

参考論文 3 篇は金属微粒子の融解の理論、不純物を含む超電体の NMR の理論、VI 族本金属の電子状態のモデルなど多数にわたっている。

論文審査の結果の要旨

申請者が主論文において $\langle V \rangle$ 族化合物に試みた結合型軌道モデル (BOM と略す) の原型は、Harrison 一派が $\langle IV \rangle$ 族化合物について sp^3 混成軌道を基に組み立てたもので素材原子の属性を基にして $\langle IV \rangle$ 族化合物の性質を原理的に理解しようとした試みである。Harrison の BOM は $\langle IV \rangle$ 族化合物には大きな成功を収め、この族の性質全般について深い洞察を得ることが可能になった。

同じ試みがかもしも $\langle V \rangle$ 族化合物に対し可能ならば、 $\langle V \rangle$ 族化合物は $\langle IV \rangle$ 化合物にも増して興味ある性質を持つから、それは極めて有益な理論になると誰しも考えるが、申請者はこの問題を取り上げ、一応所期の目的を達成している。

といっても $\langle IV \rangle$ 族の BOM をそのまま $\langle V \rangle$ 族化合物に移せるのではなくて、申請者の独創を必要とする部分がかいくつか現われる。 $\langle IV \rangle$ 族化合物では比較的良好に局在した結合型軌道が作られたが、 $\langle V \rangle$ 族では 1 次元的に走る結合型軌道が主役でそれらの 3 次元的網目で結晶が構成されるよう理論は組み立てられる。この軌道の差異がまた $\langle IV \rangle$ 族、 $\langle V \rangle$ 族化合物の差を説明し、A-7 構造への構造相転移の駆動力になることが、主論文の中で明快に示されている。

主論文の大きな魅力の一つは、バンド計算に合うようにきめた少数のパラメータだけで、化合物の多くの性質が簡単な解析的理論式を通して統一的に理解できることで、例えば何故 SnTe, GeTe には構造相転移が起り得て、PbS, PbSe PbTe には起り得ないかについて一つの解釈が与えられる点などはその一例である。申請者が示した上記 5 種の化合物のいくつかの性質の計算値と、実験値との比較は現在必ずしも非常によいとは言えないが、大局的な傾向はよく主論文で再現されており、今後この理論をさらに改良すれば $\langle IV \rangle$ 族化合物に対する Harrison の理論と同様に $\langle V \rangle$ 族化合物あるいは類似物質の統一的理解に大いに役立つものと思われる。

以上主論文は $\langle V \rangle$ 族化合物の物性を第一原理的にその構成原子の属性から統一的に理解する一つの試みを示したもので、この種の問題に新しい知見を与え、この分野の発展に寄与するところが大きい。

また参考論文はいずれも申請者が固体物性論の広い分野にわたって豊富な知識と優れた研究能力をもっていることを示すものである。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。