

氏 名	藤 本 勲 ふじもと いさお
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 497 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 9 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	Temperature and pressure dependence of the Si (222) forbidden reflection and the vibration of the bonding charge (シリコン (222) 禁制反射の温度及び圧力依存性と結合電荷の振動)
論文調査委員	(主 査) 教 授 浅井健次郎 教 授 中井祥夫 教 授 端 恒 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は共有結合に与る電子の拡舞を、強力なX線源を用いて、回析現象から明らかにしようとしたものである。

対象とした結晶は硅素 (Si) で、その構造はダイヤモンド型格子である。従ってこれからの回析X線は、面心立方の消滅則に従うことになる。しかし、各原子は共有結合で結ばれているため、この線上に電子分布を生じ、弱い禁制反射が認められる。申請者は、この温度依存性を調べることにより、熱振動における結合電子の振舞を明らかにすることを考えた。しかし、この微弱な回析X線を測定するのは通常の方法では精度の高い結果を得ることは困難である。

申請者は回転対陰極型の強力X線発生装置 (50 kV, 400 mA) からの放射線を、Si 単結晶のモノクロメーターで単色化した後、欠陥の極めて少ない Si 単結晶の試料にあて、その回析線の強度を波高分析器と組合わせたシンチレーション計数管により計測し、確度の高いデータに基づいて現象を解析している。

前記の禁制反射を調べるにあたって、申請者は通常の方法によって積分強度を測定すると共に、別途、透過波と回析波との干渉によって生ずる所謂 Pendel 縞の強度を測定し、より精度の高い結果を得て、前者の測定精度を評価している。

得られた結果を要約すれば、先づ (222) 禁制反射の構造因子 $|F_{222}|$ は、従来得られた実験値は 0.90 から 1.78 の広い範囲に亘っているが、申請者は Pendel 縞の測定から 1.50 ± 0.015 の値を得、また積分強度の測定からは、 $\text{AgK}\alpha_1$ に対して 1.51 ± 0.02 、 $\text{CuK}\alpha_1$ に対しては 1.48 ± 0.02 の値を得ている。この二つの方法で得られた結果のよい一致は、この測定精度の高さを示すものであり、以下の実験の基礎となっている。

次にこれに基づいて $|F_{222}|$ の温度依存性を、室温から 900 K の範囲で調べた。同時に観測した $|F_{333}|$ の温度依存性によって実験精度を確認すると共にデバイ温度を $540 \pm 20 \text{ K}$ と定め、これを用いて $|F_{222}|$ に対する検討を行なった。この際熱膨張による格子常数の変化の影響を補正するため、5.2 Kbar までの

圧力依存性を同じ $|F_{222}|$ について調べている。この圧縮に対する格子常数の変化の割合は、上記の温度範囲のそれに対応するものである。

実験結果を解析するためのモデルとしては、結合電子は点電荷と考え、常に ion core の中間にあるものとしてその座標を決め、core の熱振動の各 mode に対応する結合電子の平均二乗振幅を計算した。即ち、X線散乱に関する Debye-Waller 因子につき、core に対するものを M_c 、結合電子に対するものを M_b とし、その比を求めた所、 M_b/M_c として 0.74 ± 0.05 の値を得た。実測結果の検討に当っては、core の振動の非対称性を、Keating によって得られた中性子回析のデータによって補正している。

このような補正の結果、実験値としては $M_b/M_c = 0.90 \pm 0.10$ の値を得ている。計算と実験との差を生じた理由については、計算に当って、結合電子を点電荷として扱っているためと考えられる。実際にはそのように局在化せずに分布を持ち、core に近い部分はより強くその振動の影響を受けるため、 M_b/M_c は大きくなり、実験値に近くなると考えられる。これらのことを考慮に入れると、実験値と理論値との一致はかなりよいものと言えよう。 $|F_{222}|$ の値に対する信頼度の高い結果と共に、本論文において共有結合電子の振舞に関する信頼度の高い結果が得られている。これはこのような結晶における分極機構の研究等にも重要な手がかりを与えていると言えよう。

論文審査の結果の要旨

ダイヤモンド構造を持つ結晶の誘電的一光学的性質については、その結合に与る電子の振舞に関し多くの理論的研究がなされている。その際考えられるモデルとしては、結合電子が、これを除く ion core の部分と強く結びつけられているとする rigid ion model があり、これからくる難点を解決するため、外側の電子が core に対し弾性的に結合し分極可能の構造をとるとする shell model が提唱され、更にまた Phillips は共有結合の中間に点電荷を置いたモデルによる理論を立てている。

従来、これらに対する実験的検証は、格子振動、即ち、core の運動に関する部分に対して行なわれ、結合電子の振舞を直接の対象としたものはなかった。

申請者は、共有結合から成るダイヤモンド型の Si の結晶について、その 222 禁制反射が、結合に与る電子によってもたらされることに着目し、その温度依存性を通じて結合電子と core の結びつきの強さを明らかにすることを計画した。しかし、この禁制反射は、反射に関与する電子数の少ないことから、得られる回析線強度は微弱なものとなり、これまで得られた構造因子 $|F_{222}|$ の値も広い範囲にちらばり、確度の高い結果は得られていない。

申請者は回転対陰極型の強力X線源を用いて、回析X線の強度を高め、単色X線による精度の高い値を $|F_{222}|$ に対して得ている。これは別途、より精度の高い方法である Pendel 縞の強度測定から得られた値とよい一致を示し、実験精度の高さを示している。

このような結果を基として $|F_{222}|$ の温度依存性を 300~900 K の範囲で求め、これに対する Debye-Waller 因子を決定した。この際 core 部分の熱振動が、結合方向に関して非対称であることを考慮し、Keating による中性子回析の結果を用いて補正し、一方熱膨張による格子常数の変化が与える効果を差引くため、5.2 Kbar までの圧力範囲において構造因子の圧力依存性を求めて補正を行なっている。

これらの手続を経て、core に対する Debye-Waller 因子、 M_c と結合電子に対するそれ M_b との比を求めてみると $M_b/M_c=0.90\pm0.10$ となり、結合電子の平均二乗振巾が、core 部分のそれに相当近いことを示している。

一方、結合電子を点電荷と仮定して、二つの原子の中間にその位置を求め、core の熱振動の各モードに対する結合電子の平均二乗振巾を、core 部分に対して比較すると、 $M_b/M_c=0.74\pm0.05$ という結果になる。この結果は計算において用いたモデルに含まれる近似を考慮に入れると相当よい一致で、実験精度の高さと相俟って、結合電子の熱振動に関し重要な結論を出していると言える。即ち、shell model から予想されるものとは異なり、結合電子は、core 部分に相当近い振巾を以て振動していることになる。

共有結合結晶において、結合に与る電子が、core の部分に相対的にどのような振舞をするかを明らかにすることは、冒頭に述べたような点で、物性物理学の上で興味深い問題であり、結合電子を直接の対象として得られた申請者の仕事はこの方面の研究に多大の寄与をなすものと考えられる。この様な手法を発展させることにより、誘電性、光学特性の研究上多くの知見が加えられるであろう。

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。