

氏名・(本籍)	岩 沢 芳 夫
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 2 0 7 号
学位授与年月日	昭和43年7月17日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和38年3月 東北大学大学院理学研究科修士課程物理学専攻修了
学位論文題目	ドハース・ファンアルフェン効果によるアンチモン 及び砒素の電子帯構造に関する実験的研究
論文審査委員	(主査) 教授平原栄治 教授袋井忠夫 教授森田章

論 文 目 次

- I 緒 論
 - 1. ドハース・ファンアルフェン効果と半金属アンチモン及び砒素
 - 2. 従来のアンチモンと砒素のフェルミ面の研究
 - 3. 研究の目的
 - 4. 論文の構成
- II 第 一 部
 - ドハース・ファンアルフェン効果による純アンチモン及び錫又はテルルをドーブしたアンチモンのフェルミ面
 - § 1 試 料
 - § 2 ドハース・ファン・アルフェン効果の測定
 - § 3 実験結果と考察
 - § 4 結 論
- III 第 二 部
 - 純砒素及びゲルマニウムをドーブした砒素のドハース・ファンアルフェン効果
 - § 1 試 料
 - § 2 ドハース・ファンアルフェン効果の測定装置
 - § 3 実験結果
 - § 4 考察と結論

論 文 内 容 要 旨

I 緒 論

1. ドハース・ファンアルフェン効果と半金属アンチモン及び砒素

ドハース・ファンアルフェン効果は、フェルミ面の研究には、最も有力な手段の一つである。ドハース・ファンアルフェン振動の周期 P と、磁場方向に垂直なフェルミ面の最大または最小断面積 S とは $P = eh/cS$ なる関係にある。従ってその周期の角度依存性を調べることにより、フェルミ面の形状・大きさを決定することができる。さらに振動振巾の温度依存性を解析することにより有効質量が得られる。

Sb と As の結晶構造は菱面体構造で、これらの半金属性は、Bi と同じく、第五番目と第六番目の電子帯とが、わずかに重疊している電子帯構造に由来している。よって半金属の特性は電子と正孔とが同数個共存することにある。Sb と As は高純度試料が得られること、易動度が大きいことのためにドハース・ファンアルフェン効果の実験には、最も適当な試料の一つである。

2. 従来のアンチモンと砒素のフェルミ面の研究

Sb のフェルミ面については、三回軸方向より 53° 傾いた楕円体フェルミ面と、バイセクトリックス軸より数度傾いたフェルミポケットとが見いだされているが、フェルミ面の形状・大きさについては、なお問題がある。さらにキャリア符号も、はっきりしない。

As については、 10^5 G^{-1} と 10^7 G^{-1} の周期のドハース・ファンアルフェン振動が観測されているが、フェルミ面の形状は、かなり複雑で、データの集積が必要である。

3. 研究の目的

(1) アンチモン

- (i) 純 Sb のフェルミ面の形状・大きさの決定。
- (ii) Sb に Sn または Te をドーピングすることによるフェルミ面の変化より、電子帯構造についての新しい知見を得ること。
- (iii) キャリア符号を決定すること。

(2) 砒 素

- (i) 純 As 及び Ge をドーピングした As のドハース・ファンアルフェン効果を観測し、フェルミ面の形状を決定すること。
- (ii) キャリア符号についての情報を得ること。

4. 論文の構成

本論文は、第一部「ドハース・ファンアルフェン効果による純アンチモン及び錫又はテルルをドーピングしたアンチモンのフェルミ面」、第二部「純砒素及びゲルマニウムをドーピングした砒素のドハース・ファンアルフェン効果」の二部よりなる。

II 第 一 部

「ドハース・ファンアルフェン効果による純アンチモン及び錫又はテルルをドーブしたアンチモンのフェルミ面」

§ 1. 試料

Sbの単結晶は、99.9999%の精製したインゴットよりとりだした。Sn(Te)をドーブしたSbの単結晶は、ブリッジマン法(温度800℃, 温度勾配4°C/cmの炉内を8mm/hで降下)により育成された。試料の方位は、劈開面に垂直な方向が三回軸(z軸), 劈開面内の腐蝕線の方向が二回軸(x軸), 隣り合う二回軸のなす角の二等分線の方向がバイセクトリックス軸(y軸)である。

§ 2. ドハース・ファン・アルフェン効果の測定

測定には次の方法が用いられた。

1) トルク法

零点法のトルク計を用いて、信号を自動的に記録する。トルク計は、磁性薄膜用のトルク計を改良したものである。

2) 磁場変調法

定常磁場をsin関数的な交流磁場で変調し、ピックアップコイルに誘起される電圧を同調増巾・位相検波することにより、信号を検出するもので、新しく装置を製作したものである。測定装置は、ピックアップコイルとその補償コイル、磁場変調用コイルとそれらに附随した電子回路よりなる。この方法によるドハース・ファンアルフェン効果の測定は我が国では最初である。

§ 3. 実験結果と考察

3-1 純アンチモン

10^6 G^{-1} のオーダーの2種類の振動周期を観測した。その一つは、傾きの大きいポケット(large-tilt pocket, α と名づける)に、他の振動は、y軸よりわずかに傾いたポケット(small-tilt pocket, β と名づける)に対応するものである。

(1) 振動周期

α ポケットに関しては、観測した周期の角度依存性は、yz面内で傾いた楕円体モデルでほぼ説明できる。傾き角度(長軸とz軸のなす角度)は 53° である。しかし周期の角度依存性を詳細に検討することにより、楕円体からのずれが見いだされている。i) $H // y$ 軸での周期が、観測値 $P = 1.390 \times 10^{-6} \text{ G}^{-1}$, 計算値 $P = 1.335 \times 10^{-6} \text{ G}^{-1}$ とで異なる。ii) $H // yz$ 面でのnon-principal branchに対応する周期に最もよく合うように最小自乗法で決められた計算曲線は周期極小の方向で負になる。

β ポケットでは、周期の角度依存性は、傾いた楕円体モデルでよく説明される。傾き角度はz軸よりy軸の方へ 88° である。

(2) キャリヤ密度とポケットの数

楕円体フェルミ面を仮定すると、キャリヤ密度は、一個の楕円体につき、

$$n = \frac{8}{3} \frac{1}{h^3 \pi^{\frac{1}{2}}} \left\{ \frac{e h^{\frac{3}{2}}}{c} \right\} \frac{1}{(P_1 P_2 P_3)^{\frac{1}{2}}} / cc$$

ここで P_1, P_2, P_3 は楕円体の主軸方向での周期である。αポケットでは、 $n_{\alpha} = 0.91 \times 10^{19} / cc$ βポケットでは、 $n_{\beta} = 1.83 \times 10^{19} / cc$ 、さらに $n_{\beta} / n_{\alpha} \cong 2.0$ である。Rao らのSbのホール効果の測定より得られたキャリヤ密度は、電子・正孔に対して $N = 4.93 \times 10^{19} / cc$ である。従ってβポケットの数は $4.93 \times 10^{19} / 1.83 \times 10^{19} \cong 2.7$ に近い整数3個となる。またSbでは電子と正孔が compensation しているのであるからαポケットの数は6個となる。

3-2. 0.1% Sn-Sb, 0.2% Te-Sb

(1) 0.1% Sn-Sb

αポケットの周期は、純Sbにくらべ、約13%減少し、βポケットの周期は、約5%増加した。傾き角度は、α、βポケットとも変化していない。

(2) 0.2% Te-Sb

αポケットの周期は増加した。即ち $H \parallel z$ では、純Sbの $P = 1.03 \times 10^{-6} G^{-1}$ が $P = 1.11 \times 10^{-6} G^{-1}$ に増えた。

(3) キャリヤ符号の決定

SbにSnをドープすることにより、αキャリヤのフェルミ面は膨張し、βキャリヤのフェルミ面は収縮した。これらのフェルミ面の変化は主にフェルミエネルギーの増減で説明される。このことは、αキャリヤは正孔で、βキャリヤは電子という carrier assignment になることを示す。この結論は、Datars-Dexter (Phys. Rev. 124, 75 (1961)) の円偏光波を用いたサイクロトロン共鳴の実験結果とは相反する。

(4) フェルミ面の非楕円体性

i) αキャリヤのフェルミ面は、0.1%のSnをドープすることにより膨張したが、その増え方は一様ではない。即ち $\Delta P / P_b$ ($\Delta P = P_{0.1\%Sn-Sb} - P_b$) の角度依存性は、z軸方向で最小値、-0.08、yz面の周期最大の方向で、-0.13と差が大きい。これは電子帯の dispersion law が方向により異っていることを示す。

ii) $S/2\pi m^*$ (Sは最大または最小断面積) は、フェルミ面が楕円体で、電子帯が parabolic なら、フェルミエネルギーに等しく、方向に依存しない量である。実験データを用いて計算された $S/2\pi m^*$ の値は、αキャリヤではyz面内の周期最大の方向で 122 meV、周期最小の方向で 91 meV、βキャリヤでは、yz面内の周期最大の方向で 88 meV、周期最小の方向で 155 meV と差は大きい。

§ 4. 結 論

1) Sbのフェルミ面は、6個の傾きの大きい、ゆがんだ楕円体 (傾き角度 53° 、αポケット) と

- 3 個の傾きの小さい楕円体（傾き角度 88° , β ポケット）よりなる。
- 2) Sb に Sn をドーブすることにより, α キャリヤのフェルミ面は膨張し, β キャリヤのフェルミ面は収縮した。従って α キャリヤは正孔, β キャリヤは電子である。
- 3) 純 Sb と 0.1 % Sn - Sb の周期の角度依存性は, α キャリヤ（正孔）のフェルミ面は非楕円体であることを示している。
- 4) $S/2\pi m^*$ の強い方向依存性は, β キャリヤのフェルミ面は楕円体からずれていることを示している。

III 第 二 部

「純砒素及びゲルマニウムをドーブした砒素のドハース・ファンアルフェン効果」

§ 1. 試 料

測定には, 純 As 及び 0.6 % Ge - As の単結晶を用いた。

§ 2. ドハース・ファンアルフェン効果の測定装置

Sb の実験と同じ装置を使用した。

§ 3. 実験結果

3-1 純 砒 素

$10^{-7}G^{-1}$ のオーダーの周期の 2 種類の振動と $10^{-5}G^{-1}$ のオーダーの周期の振動が観測された。

(1) 短周期 ($\sim 10^{-7}G^{-1}$)

短周期振動のうち, yz 面, xz 面で観測されるものの大部分は, 傾きの大きいフェルミ面 (large-tilt pocket, α と名づける) に関する振動で, それは楕円体フェルミ面から大きくずれている。傾きの角度は z 軸より y 軸の方へ 36.4° である。

xy 面で観測された振動は, 他のフェルミ面 (small-tilt pocket, β と名づける) に対応するもので, Lin・Falicov の As の電子帯構造の計算結果によるとゆがんだ楕円体フェルミ面である。 xy 面に於いても, 周期極大の方向 (y 軸) より, はなれるにしたがって, 観測した周期は, 楕円体モデルで得られた計算値より大きくなっている。

(2) 長周期 ($\sim 10^{-5}G^{-1}$)

長周期振動は, 細長い双曲面体のフェルミ面でよく説明される。傾き角度は, z 軸より y 軸の方へ 8.8° である。

3-2 0.6 % Ge - As

As に 0.6 % の Ge をドーブすることにより, 長周期及び α ポケットの短周期は, 各々約 38 %, 5 % 減少した。第一近似として, フェルミ面の形状・傾き角度は変化していない。さらに, z 軸方向での α ポケットのサイクロトロン質量と, yz 面で z 軸より 10° 傾いた $\theta = -10^\circ$ での長周期フェルミ面のサイクロトロン質量は, 0.6 % の Ge をドーブしても, 実験誤差の範囲内で変化していない。従って 0.6 % Ge - As での長周期及び α ポケットの短周期の減少は, もし rigid

band を仮定すれば、フェルミエネルギー ϵ_F の増加に帰せられる。しかも ϵ_F の増加量は、 α ポケットでは (6.0 ± 1.5) meV, 長周期フェルミ面では (7.5 ± 0.2) meV と実験誤差の範囲内で一致している。

§ 4. 考察と結論

- 1) ① α ポケットのフェルミ面が楕円体より大きくずれていること。② 長周期フェルミ面が双曲面体をなし、neck の性質をおびていること。③ Ge をドーブすることにより α ポケットのフェルミ面と、長周期のフェルミ面は、共に膨張すること等の実験結果は、同じキャリア符号をもつ α ポケットと長周期のフェルミ面とが連結していることを示している。最近の Lin・Palicov の As の電子帯構造の計算結果は、6 個の α ポケットのフェルミ面と、6 個の双曲面体のフェルミ面とが交互に連結して多重連結フェルミ面を形成していることを示した。このモデルは上記の実験結果をよく説明する。
- 2) β ポケットのフェルミ面は、xy 面で観測されたが、楕円体よりずれていることがわかった。
- 3) キャリヤ符号について

As に Ge をドーブすることにより、 α ポケットと長周期フェルミ面は、共に膨張した。従って、もし rigid band を仮定するならば、多重連結フェルミ面は正孔であると結論される。

後 記

この研究は

- Y. Ishizawa et al. J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 1278
Y. Ishizawa et al. J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 1744
Y. Ishizawa et al. J. Phys. Soc. Japan 21 Suppl. (1966) 662
Y. Ishizawa J. Phys. Soc. Japan 25 No. 1 (1968)
Y. Ishizawa J. Phys. Soc. Japan 25 No. 1 (1968)

に掲載された。

論文審査結果の要旨

本論文はアンチモン及び砒素の電子帯構造特にフェルミ面の性格形状をドハース・ファンアルフェン効果の実験的方法を用いて観測研究したものである。アンチモン及び砒素はビスマスと共に代表的半金属物質あり、純良試料が得られ、易動度の異なる試料につきて精度の高い実験が行われるため半金属の物性の研究、特にフェルミ面の研究には好適の物質である。その故に内外の多くの研究者が理論的及び実験的研究に篇をけつっている分野である。著者が本研究を初めた当初はアンチモン及び砒素についてはキャリアの本性、フェルミ面の形状等の本質的物性が可成り不明であった。これら本質的物性を解明する目的で本研究は行われたのである。競争の烈しいこの分野での実験的研究には先づ精度の高い技術の実験が要求されるが、著者はドハース・ファンアルフェン効果の測定法として、高感度のトルク計を用い、更に我国では未だ開発されていなかった定常磁場を交流磁場で変調する磁場変調法なる新しい技術を取入れた測定装置を自作して測定を行った。使用されたアンチモン及び砒素は何れも99.9999%の高純度のものである。

本論文にて得られた主な成果は大体次の如きものである。

アンチモンについては α -キャリアーと β -キャリアーと呼ばれる二種類のキャリアーが観測され、 α -キャリアーのフェルミ面は大体楕円体であり、その長軸は Z -軸(trigonal axis)より 53° 傾いている。 β -キャリアーは従来そのフェルミ面が楕円体、カボチャ型又は星型等種々提唱されていたが本研究により細長い楕円体面であることが明確になった。その長軸は Z -軸より 88° 傾いて殆んど y -軸(bisectory axis)に沿っていることが明らかにされた。尚Sn或はTeの少量をアンチモンに添加してその周期の変化、即ちフェルミ面の変化を観測することによりて α -キャリアーは電子孔であり、 β -キャリアーは電子であることを決定した。尚、キャリアー数を各フェルミ面に配分することより、 α -キャリアーのフェルミ面は6個、 β -キャリアーのフェルミ面は3個であることを示した。その他 α -キャリアーのフェルミ面が楕円体面より歪んでいることも指摘している。

砒素については、 α -キャリアーと γ -キャリアーと呼ばれる二種類のキャリアーを観測し、 α -キャリアーのフェルミ面は担当歪んだ楕円体面で、その長軸は Z -軸より 36.4° 傾いていること、 γ -キャリアーは細長い双曲面体のフェルミ面をもち、その長軸は殆んど Z -軸に沿うてこれと 8.8° 傾いていること等を明らかにした。又Geを少量砒素に添加して振動周期の変化、即ちフェルミ面の変化を観測することによって、 α -及び γ -キャリアーは共に電子孔であることを確め決定した。最近のLin-Falicovによる砒素の電子構造の理論的計算の結果は本研究の実験的結果を良く支持している。

本論文の内容は半金属の電子構造の研究分野に貢献する新規なる成果を含むものであることを認める。尚、著者の提出された参考論文は6篇あり一部本研究の内容を含むものであるが何れも固体物理学の分野に貢献するものである。

以上により、石沢芳夫提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。