

氏名・(本籍)	さ さ き たい ぞう 佐々木 泰 造
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 1038 号
学位授与年月日	昭和 62 年 6 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	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻
学位論文題目	リン金属相のバンド構造と構造安定性
論文審査委員	(主査) 教 授 立 木 昌 教 授 都 築 俊 夫 教 授 岩 崎 博 助 教 授 新 関 駒 二 郎

論 文 目 次

第 1 章 序 論

第 2 章 結晶構造とこれまでの実験と理論

- §1 結晶構造
- §2 半金属 VB 族元素の構造安定性の理論
- §3 リンの A7-SC 転移に関する実験
- §4 リンの A7-SC 転移に関する理論

第 3 章 リン金属相のバンド構造と A7-SC 転移

- §1 計算方法
- §2 total energy の計算結果
- §3 リン金属相のバンド構造
- §4 A7-SC 転移の機構
- §5 リンと他の VB 族元素の A7-SC 転移
- §6 Chang-Cohen による計算

第 4 章 まとめと今後の展望

論文内容要旨

第1章 序論

リンは常温常圧で黒リンとして知られる同素体を安定に取る。黒リンは層状物質で約0.3 eVのエネルギー・ギャップをもつナロー・ギャップ半導体である。この黒リンは静水圧下で次のような構造相転移を示すことが知られている。すなわち5.5 GPa でヒ素型 (A7) 構造を持つ半金属相に転移し、10.0 GPa では、半金属相から単純立方(SC)構造を持った金属相に転移する。ここで A7 構造は他の VB 族元素 (As, Sb, Bi) が常圧で取る結晶構造である。また、実験は60 GPa の静水圧下でも SC 相が安定であることを示している。

リン金属相の SC 構造は、極めて希な結晶構造である。リン原子の価電子が s, p 電子よりなることから、金属相は単純金属と考えられる。しかし、単純金属は一般に方向性を持たない金属結合により凝集しており、bcc や fcc, hcp といった充填度の高い結晶構造をとる。この点で、リン金属相の凝集機構に興味を持たれる。一方、他の VB 族元素を見ると常圧では Peierls 不安定性のために SC 構造が不安定となり、A7 構造が安定化することが知られている。従って高压下でリンの A7-SC 転移がどのような機構により起こるのか問題となる。また高压下ではヒ素は約30 GPa まで加圧して初めて SC 相が現れ、アンチモンとビスマスでは SC 構造が見られず、より充填度の高い bcc 相が出現することが実験的に知られている。すなわちリンの SC 相は他の VB 族元素に比較して出現する圧力が低いという特徴を持っている。この様なリンの特異性の起源について興味を持たれる。

以上の点を踏まえて本研究では、リン金属相 (SC 相) の凝集機構と A7-SC 転移の機構を理論的に解明するとともに、他の VB 族元素に比べて SC 相が現れる圧力が低い原因を調べることを目的とする。

第2章 結晶構造とこれまでの実験と理論

前章で述べた A7 構造は、三方晶系に属し、その基本胞には2個の原子が含まれている。また配位数は3である。この A7 構造は、SC 格子を2つの fcc 副格子に分け、[111] 方向に互いに変位させると同時に同じ方向へせん断歪みを加えることによって得ることができる。このとき前者の変形によって配位数は6から3に減少する。Cohen らの理論によると常圧においてヒ素など他の VB 族元素が常圧で A7 構造を安定にとる事は、前者の格子の変形によって得る共有エネルギーの利得が静電エネルギーの損失を上回ることによる。

リンの A7-SC 転移に関する実験は Kikegawa らによって行われ、次の様なことが明らかにされている。A7 相は加圧によって結晶構造が SC 構造へと近づいていくが、10 GPa で SC 相へ1次転移によって転移する。

この様な転移の様子を理論的に説明しようとする試みはこれまでに Schiferl 及び Asahina らにより行われた。何れの理論も経験的擬ポテンシャル法を用いた摂動理論で、前者は2次ま

で、後者は3次までを考慮している。Asahina らはこの計算において total energy に対する3次の摂動項の重要性を指摘した。しかし、これらの理論には、用いられた擬ポテンシャルが実験結果に依存した経験的擬ポテンシャルであることや、摂動計算における収束が確かめられていないといった問題点がある。さらに計算の性格上、バンド構造との対応が不明瞭になっている。本研究では、以上の点から第1原理に立脚したバンド計算に基礎を置く、total energy の計算によって転移の説明を行う。

第3章 リン金属相のバンド構造と A7-SC 転移

本研究における計算は、密度汎関数法に基づく局所密度近似によるノルム保存擬ポテンシャル法によって行う。ノルム保存擬ポテンシャルは、all electron による原子についての計算結果(軌道エネルギー、殻外領域での波動関数)を再現する様に決められた非局所的な擬ポテンシャルである。以上の方法により、リンに対して SC 構造と A7 構造の total energy の計算を行う。

計算の結果、SC 相と A7 相の total energy の体積依存性は図1のような結果となり、両相の平衡体積や体積弾性率等に関する実験結果をおおよそ説明することができた。また $12.6 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ の体積以下で SC 構造は A7 構造への結晶の変形に対して安定となり、両相の間の転移圧として 15.8 GPa という値が得られた。

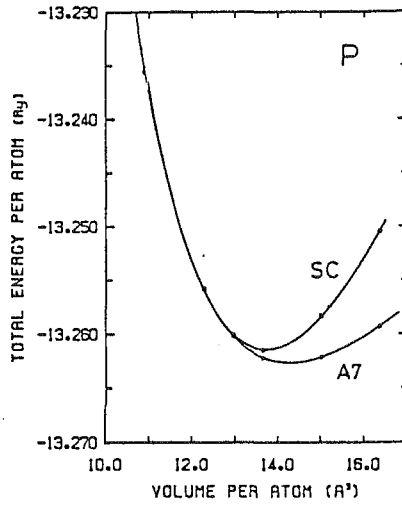
SC 相についてのバンド計算の結果から、フェルミ準位以下の状態は主に3本のバンドからなり、さらに M 点の周りに1個のポケットが存在していることがわかった(図2左部分)。また、バンド計算から状態密度として図2の右部分における実線のような結果が得られた。フェルミ準位以下に2つの山があり、フェルミ準位自身は下から2番目の山と3番目の山の間にできた谷の底にある。図2の右部分における破線と1点鎖線、2点鎖線は、波動関数を各原子の周りの Wigner-Seitz 球内で部分波に展開して得られる部分状態密度を示したもので、それぞれ s, p, d 成分を表している。これから状態密度における一番下の山が3s 軌道より作られていることがわかる。また2番目の山は、3p 軌道の結合状態に対応しており、3番目の山は3p 軌道の反結合状態と3d 軌道から作られていることがわかる。このとき、フェルミ準位以下に d 成分が相当程度存在していることが注目される。この様なバンド構造を反映して各原子の周りの電荷密度分布は、異方的となっており、最近接原子間に結合電荷の体積が認められる。この事からリン金属相は、3p 軌道を主としつつも3d 軌道が関与した共有結合性の強い結合によって凝集していると結論される。

A7-SC 転移の低圧側に相当する体積 ($13.63 \text{ \AA}^3/\text{atom}$) における SC 構造と A7 相の total energy の差は、 0.73 mRy/atom となる。このうち 0.71 mRy/atom は、fcc 副格子の間の相対変位によるもので、リンの場合にもヒ素同様、この格子の変形が A7 構造の安定化において重要であることがわかる。この点から同じ体積での SC 構造に対するバンド構造を調べた結果、格子の変形に対し、フェルミ面が強く nesting していることがわかった。すなわち、低圧側での SC 構造の不安定性はヒ素同様 Peierls 不安定性による。一方、高圧側では、この nesting に関係し

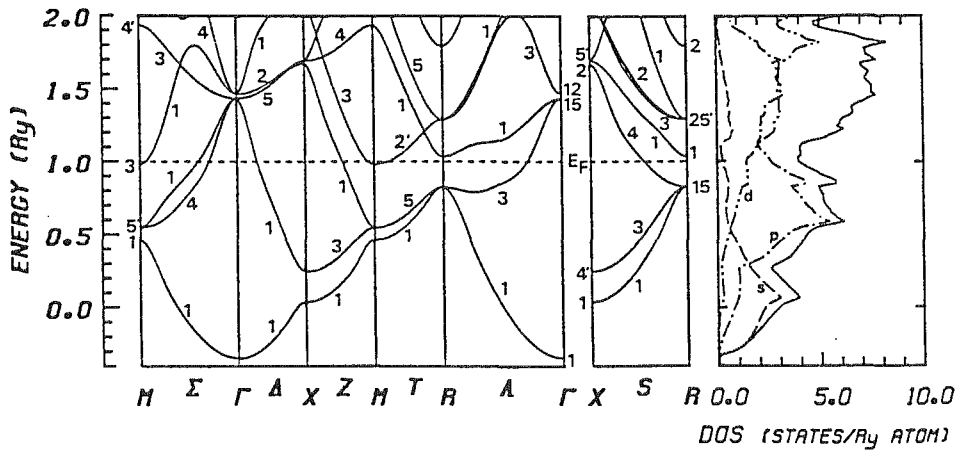
たバンドの分散は増大し、nesting が弱くなっている。このために SC 構造が A7 構造に対し安定化する。部分状態密度による解析からは、この nesting の強弱は、占有状態に対する d 成分の変化によることがわかった。

リンの A7-SC 転移の他の VB 族元素に対する特異性の起源を考察するためにこれらの元素の原子構造の比較を行ってみると次の様なことがわかる。すなわち、何れの原子も価電子が s, p 電子よりなることは共通であるが、他の VB 族元素にみられる d 軌道がリンの場合には存在しないという違いがある。内殻 d 軌道の有無は擬ポテンシャル理論では波動関数の d 成分に対する直交化斥力の有無として表される。実際、リンとヒ素で擬ポテンシャルを比較すると、波動関数の s, p 成分に働く擬ポテンシャルの違いに比べて d 成分に働く擬ポテンシャルがリンの場合には著しく深くなっている。そこで擬ポテンシャルの違いが結晶の total energy にどのような差をもたらすかを調べる目的で、リンの d 成分に働く擬ポテンシャルにヒ素の直交化斥力を置いてバンド計算とそれに基づく total energy の計算を行った。その結果は図 3 に示したようになる。図中の実線が上記の斥力を置いたときに得られた SC 構造の total energy で、点線は、リンの SC 構造の total energy を表している。この結果から、d 成分に対する強い斥力のために total energy が 0.1 mRy/atom 上昇していることがわかる。それに伴って平衡体積は増加し、同一の体積を得るのに必要な圧力の増加が見られる。バンド構造の変化についての考察から、この total energy の上昇は強い直交化斥力のためにフェルミ準位の上にある d-バンドが押し上げられ、占有状態への 3d 軌道の混成が弱まったことによると考えられる。一方、A7 構造に対する SC 構造の安定化は、 $12.27 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ と $15.00 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ の間で起こり、リンの場合と比較して安定化が起こる体積に著しい変化は見られなかった。しかし、SC 構造の total energy の計算結果から $15.00 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ における圧力を評価すると 24 GPa となり、A7-SC 転移の転移圧が 24 GPa 以上であることが示された。すなわち内殻 d 軌道の作る直交化斥力は、A7-SC 転移の転移圧を上昇させることがわかった。従って、リンの場合に転移圧が低いことは、リン原子が内殻に d 軌道を持たないことによると結論される。なお、アンチモン及びビスマスの高圧相に見られる BCC 構造についても total energy の計算を行った結果、SC 相から BCC 相への転移が起こる可能性のあることが示された。計算から得られた転移圧は、未だ実験の行われていない圧力である 135 GPa である。

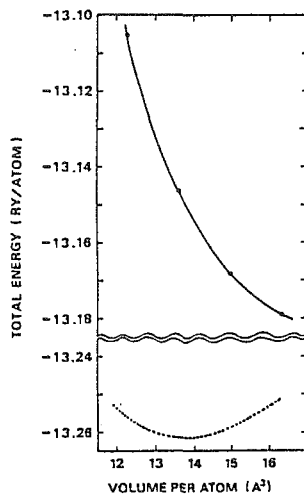
⊗ 1



⊗ 2



⊗ 3



論文審査の結果の要旨

リンの高圧相としては、5.5 GPa から10.0 GPa まで安定な半金属相 (A7 構造) と10.0 GPa 以上で安定な金属相 (単純立方構造) の2つがある。このうち、金属結合によって結びついていると考えられる金属相が単純立方構造 (以下 SC 構造とする) という充填度の低い構造をとることは非常に不思議な事実である。また、SC 構造の低圧側の相である A7 構造は SC 構造を歪ませた構造となっているが、SC 構造が低圧側で不安定化して歪むのはなぜかという問題がある。他方、他の VB 族元素では As が30 GPa という高圧で SC 構造をとることが知られているが、Sb と Bi では A7 構造の高圧側の相は体心立方構造などの充填度の良い構造である。従ってリンの場合に何故に SC 構造が低圧で出現し、しかも広い圧力範囲で安定になるのかという問題がある。

佐々木君の論文では、これらの問題をノルム保存擬ポテンシャルと局所密度汎関数法を用いて調べ、次に述べるような解答を得た。

まず、SC 構造は金属であるにも拘らずその結合は3p 軌道を主とした強い共有結合性を持つことが明らかにされた。これは単純金属としては初めての例である。

SC 構造は低圧になる (従って原子体積が増大する) に従ってフェルミ準位近傍の状態に対する3d 軌道の混入の割合が低下する。そのためフェルミ面のネスティングが強くなり、それがある限度を超えたところでパイエルズ型の転移を起こす。これが SC 構造が低圧側で A7 構造によって置き替えられる原因である。この結果は本論文の中での最大の成果である。

リン原子は他の VB 族元素と違って内殻に d 軌道を持たないため3d 軌道に対する擬ポテンシャルの引力が強い。そのためリンの SC 相と A7 相の平衡原子体積は As や Sb の対応する相の平衡体積に比して目出でて小さくなっている。これがリンの場合に低圧で SC 相が表われる原因であることが計算結果の精密な分析によって明らかにされた。

これらの結果は、非金属典型元素 (IV B—VII B 族元素) の圧力下での振舞を全般的に理解する上での重要な成果とすることができる。これらの成果は博士論文として十分な内容と言える。

論文の内容及び論文発表会に於ける態度から見て、本申請者が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することが認められる。よって佐々木泰造君提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。