



Title	Single crystal preparation of LaB <sub>6</sub> and related borides and their electronic structures
Author(s)	Tanaka, Takaho
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/24347">http://hdl.handle.net/11094/24347</a>
DOI	
rights	
Note	

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏名・(本籍)	た 田	なか 中	たか 高	ほ 穂
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	5 4 8 1	号	
学位授与の日付	昭和 56 年 12 月 15 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	LaB <sub>6</sub> と関連するホウ化物の単結晶育成とそれらの電子構造			
論文審査委員	(主査) 教授 河合 七雄			
	教授 小泉 光恵	教授 千原 秀昭	教授 菅	宏

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 1. 序論

ホウ素過剰相の金属ホウ化物は金属的伝導を示す高融点耐熱材料である。それらの価電子帯構造は定性的に議論されていたが、電子的性質と伝導帯構造の研究はほとんどなく、それに必要とされる単結晶育成の研究も少なかった。本研究の目的はLaB<sub>6</sub>を中心とし、六ホウ化物、二ホウ化物の、(1)高純度単結晶の育成、(2)ドハース・ファンアルフェン効果を用いたフェルミ面構造の決定、(3)LaB<sub>6</sub>の結合と格子振動の関係、(4)電子構造と結合、について知見を深めることである。

### 2. 単結晶育成

2500℃以上の融点を持つ六ホウ化物 (LaB<sub>6</sub>, CeB<sub>6</sub>, SmB<sub>6</sub>, EuB<sub>6</sub>, GdB<sub>6</sub>)、二ホウ化物 (ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>) 単結晶育成を浮遊帯域法を用いて行い、融帯からの蒸発抑制のため加圧ガス雰囲気 (Ar~1.5×10<sup>6</sup> Pa) とした。融帯安定条件の解析により、LaB<sub>6</sub>の3回帯域精製に成功した。LaB<sub>6</sub>単結晶は定比組成を持ち、残留抵抗比が平均450にもなる高純度単結晶である。

他の六ホウ化物、二ホウ化物の浮遊帯域法もLaB<sub>6</sub>に準じて行った。非調和融解化合物のGdB<sub>6</sub>、二ホウ化物は定比固相と共存する液相をもって融帯とすることにより定比単結晶の育成に成功した。

### 3. MB<sub>6</sub>, MB<sub>2</sub>の電子的性質

ドハース効果を用いLaB<sub>6</sub>, ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>のフェルミ面を決定した。

LaB<sub>6</sub>はブリルアン領域内X点に中心を持つ楕円体状α-フェルミ面が[110]方向を持つ細いネットワークで結ばれた多重連結フェルミ面を持つ。α-フェルミ面の電子有効質量は約0.6m<sub>0</sub>であり、フェルミ面体積から求めたLaB<sub>6</sub>の電子濃度は単位胞あたり1.0個であった。

ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>のフェルミ面は楕円体状フェルミ面 6 個を伴う K 点のまわりの環状電子フェルミ面と A 点にある異方性を持つ垂鈴状正孔フェルミ面 (ZrB<sub>2</sub>のみ観測) からなる。電子 (正孔) 濃度は単位胞あたり ZrB<sub>2</sub>, 0.04 個, TiB<sub>2</sub>, 0.02 個であり共に半金属である。

上記実験結果とバンド計算との対応から, LaB<sub>6</sub>の伝導帯は La-5d が中心で, B-2s2p が混成しバンド巾を広げている。価電子帯は B-2s2p が中心で La-6s が混成し, La-B 間に共有結合の要素が含まれる。La からホウ素格子へ単位胞あたり約 1.5 個の電子移動があること, 及び IV 族遷移金属二ホウ化物の主要な結合は従来言われていた B-B 結合ではなく, M-B 共有結合であり, 電子移動もないことがわかった。

LaB<sub>6</sub>のホウ素格子は高い格子振動数を持ち, 他方特に低い振動数 ( $\theta_E=150\text{K}$ ) を持つ La-B 相対振動モードが, 低温格子熱容量の見かけ上の低いデバイ温度と, 電気抵抗における電子の光学フォノンによる散乱の原因として寄与することを見出した。

#### 4. 結論

六ホウ化物, 二ホウ化物の定比, 高純度単結晶を育成した。LaB<sub>6</sub>, ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>のフェルミ面構造を決定し, 電子構造について知見を深めた。

### 論文の審査結果の要旨

金属ホウ化物は硬く融点が高く, 電気性質は金属的であり, 結合状態は共有性とイオン性, 金属性結合が共存していると考えられてきた。このために, 高純度試料の合成が困難であり, また化学結合についても定性的な理解にとどまっていた。

本論文の主な目的は, 高融点金属ホウ化物の高純度単結晶を育成し, その電子構造を解明することである。単結晶の育成の難しさは, この種の化合物が高融点であること, 融体の蒸気圧が高く化学的に活性であることによる。そこで高圧下のフローティングゾーン法を用い, さらにゾーン精製を繰り返すことによって, 一連の金属ホウ化物の高純度単結晶を育成することに成功した。六ホウ化ランタンと金属二ホウ化物単結晶を用いて, ドハース・ファンアルフェン効果の実験を行い, フェルミ面の構造を決定した。実験的に決めたフェルミ面に基づいたバンド計算の結果をも参照して, 持異な高融点物質の結合状態と金属的電気伝導の原因を解明した。さらに弾性定数, 比熱, 電気伝導と熱伝導の測定を行い。これらの実験結果をホウ素原子間の結合状態にもとづいて説明した。

以上の内容は, 理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。