

氏名・(本籍)	かね た ち お こ 金 田 千穂子
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 897 号
学位授与年月日	昭 和 60 年 3 月 26 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	黒燐の格子振動の理論
論文審査委員	(主査) 教 授 森 田 章 教 授 立 木 昌 助 教 授 新 関 駒 二 郎

論 文 目 次

第 1 章 序論

第 2 章 黒リンの結晶構造及び格子振動に関する実験

2-1 黒リンの結晶構造

2-2 黒リンの格子振動に関する実験

2-2-a 光学的測定

2-2-b Inelastic Neutron Scattering による測定

2-2-c 超音波測定

2-2-d 圧縮率の測定

2-2-e 比熱の測定

第 3 章 Force Constant Model による格子振動の理論

3-1 Force Constant 及び Force Constant に対する制約

3-1-a 結晶の対称性から導かれる条件

3-1-b 原子位置安定の条件

- 3-1-c 結晶全体の並進・回転に対する potential と力の不変性
- 3-1-d Stress Free の条件
- 3-2 Dynamical Matrix
- 第4章 Valence Force Field Model による計算
 - 4-1 Valence Force Field Model 及び Axially Symmetric Force Model の黒リンへの適用
 - 4-1-a Valence Force Field Model (VFFM)
 - 4-1-b Axially Symmetric Force Model (ASFM)
 - 4-1-c Force Constant に対する制約
 - 4-2 計算方法
 - 4-2-a 最小2重法による Force Constant の決定
 - 4-2-b 種々の物理量の計算
 - 4-3 計算結果及び実験との比較
 - 4-3-a Force Constant
 - 4-3-b Γ 点, X 点, Z 点での Phonon 振動数
 - 4-3-c Phonon Dispersion
 - 4-3-d 圧縮率
 - 4-3-e Phonon Density of States
 - 4-3-f Two-Phonon Density of States
 - 4-3-g 有効 Debye 温度
 - 4-4 問題点
- 第5章 Bond Charge Model による計算
 - 5-1 Bond Charge Model の黒リンへの適用
 - 5-1-a Bond Charge Model (BCM)
 - 5-1-b Force Constant に対する制約
 - 5-2 計算方法
 - 5-3 計算結果と実験及び VFFM の結果との比較
 - 5-3-a BCM のパラメータ
 - 5-3-b Γ 点, X 点, Z 点などでの Phonon 振動数
 - 5-3-c Phonon Dispersion
 - 5-3-d 音速, 圧縮率
 - 5-3-e Phonon Density of States
 - 5-3-f Two-Phonon Density of States
 - 5-3-g 有効 Debye 温度
 - 5-4 議論

第6章 まとめ

謝 辞

Appendix A

Appendix B

Appendix C

Appendix D

Appendix E

Appendix F

References

論文内容要旨

リンはいくつかの同素体をもっているが、常温・常圧の下で最も安定な構造が黒リンである。黒リンは層状構造をなしており、層内では各リン原子は、ほぼ等距離にある3ヶの隣接原子と結合している。これは主として3*p*軌道による共有結合である。こうして各リン原子の化学結合力は層内で飽和しており、層内は比較的弱いファン・デル・ワールス力で結合している。また、単一層は“puckered layer”をなしており、層に垂直な方向ばかりでなく、層内にも強い異方性をもっている。常圧では、黒リンは、約0.3eVのエネルギー・ギャップをもつ通常は*p*型の半導体であるが、圧力をかけていくと、黒リン構造(半導体)→A7構造(半金属)→単純立方構造(金属)のように変化し、金属相は起伝導を示すことが知られている。このように興味深い性質をもつにもかかわらず、これまで黒リンは、多結晶、あるいは針状のごく小さい単結晶として得られるのみだったため、その物性に関する研究は、それほど進んでいなかった。しかし、1980年に城谷らが、ついで成田らが大きな単結晶の育成に成功してから、黒リンの諸物性に関する研究は急激に進展しつつあり、その格子振動に関しても、種々の興味ある性質が明らかにされている。

本研究の目的は、異方性の強い物質である黒リンの格子振動の機構を、黒リンの構造と化学結合の様式から理解し、これまでに行なわれている黒リンの格子振動に関する種々の実験(1次及び2次のラマン散乱, 1及び2フォノン過程による赤外吸収, 中性子非弾性散乱によるフォノン状態密度(DOS)及び音響的フォノンの測定, 線形圧縮率, 超音波による音速の測定, 格子比熱の測定など)を統一的に説明することにある。

このような目的のために、本研究では、前半において、黒リンが層内は共有結合、層間はファン・デル・ワールス的な結合をしていることを考慮して、層内の相互作用に対してはValence Force Field Model (VFFM)、層間に対してはAxially Symmetric Force Model (ASFM)を適用した計算を行なった。VFFMは、共有結合結晶であるダイヤモンド、Si、Geなどの格子振動に適用されて、比較的少ないパラメータで満足いく結果を与えているモデルである。このモデルでは、原子の変位による結晶のエネルギーの変化は、ボンドの長さの変化及びボンド間の角度の変化の2次形式で与えられる。一方、層間のファン・デル・ワールスの相互作用は、2体の中心力ポテンシャルの和で表わされると仮定し、ASFMを用いた。

この計算では、パラメータとして14ヶの力定数が導入された。そして、これらは、1次のラマン散乱、赤外吸収及び中性子非弾性散乱の実験結果を再現するように、最小2乗法によって決定された。次に、これらの力定数を使って、フォノン分散、音速、静水圧に対する圧縮率、1及び2フォノンDOS、有効デバイ温度などを計算し、実験と比較した。

VFFMによるこれらの結果は、赤外活性モード Γ_3^- を除けば、黒リンの格子振動に関する種々の実験を全体としてよく説明していた。しかし、この赤外活性モード Γ_3^- に関しては、実験値 130cm^{-1} に対して計算値は 213cm^{-1} で、両者の間には大きなくい違いが残った。このくい違い

は、フォノン DOS の低振動数部分における実験と計算との間の部分的なくい違いの原因にもなっている。VFFM の範囲内で、他の実験結果を再現し、同時に Γ_3^- の実験結果をも再現することは、力定数の大小関係に関して、かなり不自然な仮定を導入しない限り困難である。

赤外活性モード Γ_3^- の取り扱いに対する VFFM のこのような失敗の原因は、このモデルが赤外活性モードに伴う分極を記述する自由度を全く含んでいない点にあると考えられる。そこで、本研究の後半では、この難点を解決するために、分極の自由度を取り入れることのできるモデルである Bond Charge Model (BCM) を用いて黒リンの格子振動の計算を行なった。

BCM は、VFFM と同様、ダイヤモンド、Si、Ge などの共有結合性結晶の格子振動に適用され、満足のいく結果を与えているモデルである。このモデルでは、共有結合性結晶においてボンド上に結合電荷が局在していることに注目して、これらをボンドの中心に点電荷として配置する。また、これらのボンド電荷は、格子が変形していない場合には隣接する 2 つのイオンの中点に安定位置をもつが、格子が振動する場合には、イオンの運動に断熱的に追従するものと考えられる。このモデルで考慮される相互作用は次のようなものである。

- (1) イオン及びボンド電荷間に働くクーロン力
- (2) イオン-イオン間に働く 2 体の中心力
- (3) イオン-ボンド電荷の相対距離の変化に対する復元力
- (4) ボンド電荷-イオン-ボンド電荷のなす角の変化に対する復元力

BCM の計算では、13 個のパラメータを導入し、VFFM による計算と同様に、それらの値を最小 2 乗法によって決定した。BCM の結果は、黒リンの格子振動に関する種々の実験事定をよく説明し、しかも、VFFM で説明できなかった赤外活性モード Γ_3^- をもよく説明することができた。このことに対しては、分極をボンド電荷の変位として考慮したことが本質的である。更に、これによって、フォノン DOS の低振動数部分での実験と計算の部分的な不一致も解決された。

本研究の結果は、次のようにまとめることができる。

- (1) 典型的な共有結合結晶である。ダイヤモンド、Si、Ge の格子振動の対しては、VFFM と BCM は、どちらも満足のいく結果を与えることが知られているが、黒リンの場合、はじめて、BCM が優れていることが明らかにされた。
- (2) 同極性結晶であるにもかかわらず、黒リンは赤外活性モードをもっているが、これは BCM によって適切に取り扱えることが示された。
- (3) 黒リンの格子振動の特徴と、その結晶構造及び化学結合の性質との関係が明らかにされた。
- (4) 黒リンの格子振動に関する種々の実験(1次及び2次のラマン散乱、1及び2フォノン過程による赤外吸収、中性子非弾性散乱によるフォノン DOS 及び音響的フォノン分散の測定、線形圧縮率の測定、格子比熱の測定など)を BCM によって統一的によく説明することができた。

論文審査の結果の要旨

黒燐は我が国で単結晶が合成されるようになった為その物性の実験的研究が盛んに行なわれるようになり、最近注目されている単体の半導体である。その結晶構造は異方的な層状構造であるが、層内方向にも強い異方性を持っている。このような異方的な結晶の格子振動は興味ある問題であるが、実験的にも黒燐の格子動力学に関係した数多くの興味ある測定結果が報告されている。

金田千穂子提出の本論文の目的は黒燐の格子振動の機構をその特異な結晶構造と化学結合の様式の立場から明らかにし、かつ格子振動に関係した種々の実験事実を統一的に説明するような格子振動の理論を確立するにある。方法論としては典型的な共有結合結晶であるダイヤモンド、シリコン、ゲルマニウムにおいて成功を収めている共有結合力場モデル (Valence force field model, 以下 VFFM と略記) とボンド電荷モデル (Bond charge model, 以下 BCM と略記) とを用いて研究が行なわれている。金田は計算の結果、黒燐の場合には VFFM はあまり適当でなく、BCM の方が勝れていること、その理由は黒燐においてその存在が注目されている赤外活性光学的フォノンが VFFM では正しく記述されないことにあり、その原因はこれらのモードが持っている分極を表わす自由度が VFFM には含まれていないことにあることを具体的な解析をとうして明らかにしている。ついで金田は BCM による黒燐のフォノンの詳細な計算と解析とを行い、1) 原子間相互作用に関して得られたパラメーターの値は黒燐の層内の原子間共有結合がダイヤモンド型結晶の場合の sp 混成軌道とは異なった p 軌道によるものであるとして理解されること、2) フォノン・スペクトラムの全体的特徴がその特異な結晶構造と化学結合の様式とから良く説明できること、3) 同極性結晶としては初めて Lyddane-Sachs-Teller 分離が理論的に計算され、実験的にも追認されたこと、4) 計算されたフォノン・スペクトラムは格子振動に関する多くの実験を統一的によく説明することなどを明らかにしている。

以上のことは著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を示すものである。よって金田千穂子提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。