



Title	III-VおよびII-VI族化合物の高圧合成に関する研究
Author(s)	小林, 俊雄
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32912">https://hdl.handle.net/11094/32912</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	小林 俊雄
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 5128 号
学位授与の日付	昭和 55 年 12 月 22 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	III-V および II-VI 族化合物の高圧合成に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 小泉 光恵 (副査) 教授 舛林 成和 教授 庄野 利之 教授 三川 札 教授 桜井 洋 教授 塩川 二朗 教授 幸塚 善作

### 論文内容の要旨

本論文は常圧では合成が困難な新材料である III-V 族化合物の立方晶窒化ホウ素およびリン化ホウ素、II-VI 族化合物の岩塩型硫化カドミウムを高圧力を利用して合成した結果についてまとめたものであり、7 章からなる。

第 1 章では、緒言として、高圧合成に関する研究の背景を記述している。

第 2 章では、高圧合成実験の方法および合成試料の評価法について述べている。本研究では新たにガードル型高圧発生装置の改良を行ない、発生圧力の上昇および高圧発生部の大型化を図っている。

第 3 章では、立方晶窒化ホウ素の高圧合成について記述している。本研究では水を添加することによって立方晶窒化ホウ素が容易に合成されることを見い出し、さらにこの結果を発展させて、尿素をはじめ各種のホウ酸塩、フッ化物等多種類の物質が立方晶窒化ホウ素の高圧合成に対して有効な触媒として作用することを明らかにしている。この結果、これらの新しい触媒を用いることにより、合成に必要な圧力温度条件を大幅に緩和することに成功している。また、立方晶窒化ホウ素の生成機構を検討することにより、合成の下限圧力が存在する原因を究明している。さらに、合成した立方晶窒化ホウ素微粉末を原料に用いて、高压焼結の検討をも行なっている。

第 4 章ではリン化ホウ素の高圧合成について記述している。本研究では高圧力を印加することにより、リンの蒸発およびリン化ホウ素の分解を防ぎ、温度勾配法を用いて、リン溶液からリン化ホウ素単結晶が育成できることを明らかにしている。

第 5 章では岩塩型硫化カドミウムの高圧合成について記述している。本研究ではカドミウムよりイオン半径の大きい金属の硫化物が硫化カドミウムと固溶体を形成し、岩塩型相を安定化することを明

らかにしている。安定化した岩塩型固溶体  $Cd_{1-x} Ca_x S$  および  $Cd_{1-x} Pb_x S$  の半導体的性質を測定し、純粹な岩塩型硫化カドミウムの性質を推定している。

第6章では総論として、以上の結果に基づいて、Ⅲ-VおよびⅡ-VI族化合物の高圧合成に関して得られた知見を記述している。

第7章では総括として、各章で得られた結果をまとめている。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、常圧では合成が困難な新材料である立方晶窒化ホウ素、リン化ホウ素および岩塩型硫化カドミウムを高圧力をを利用して合成し、高圧合成反応過程を明らかにすると同時に、生成物の焼結特性および電気的性質について行った研究成果をまとめたものであり、その主要な成果は、次の通りである。

1. 従来知られている金属触媒とは異なる水、尿素、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸、フッ化アンモニウム等の非金属物質が立方晶窒化ホウ素を合成する際に有効な触媒として働くことを見い出し、これら非金属触媒を用いることによって、従来の金属触媒法より、500～700℃も合成温度を引き下げることができることを明らかにしている。
2. 非金属触媒を用いることにより、従来法の1/50以下の粒径をもつ微粉末立方晶窒化ホウ素を得ることに成功し、得られた微粉末を用いて、立方晶窒化ホウ素の高压焼結を行ない、添加物を加えない立方晶窒化ホウ素単味の焼結体として、理論密度の98%の密度をもつ粒子間が自己結合している焼結体を作成することにはじめて、成功している。
3. 非金属触媒を用いた立方晶窒化ホウ素の高圧合成に際して、窒化ホウ素に酸素が固溶すると、立方晶一六方晶窒化ホウ素の合成領域には下限圧力が生ずることを見い出し、B-OおよびB-Nの化学結合の立場より下限圧力の存在を説明している。
4. CaS、PbS等の硫化物が岩塩型硫化カドミウムを合成する際に安定剤として働くことを見い出し、合成した岩塩型硫化カドミウムの電気的性質を調べた結果、1.7～1.8eVのバンドギャップをもち、光導電性を示すことを見出している。
5. 高圧下でリンの蒸発を抑制することにより、リン溶液中からリン化ホウ素単結晶を育成する方法を試み、特に温度勾配法を適用することによって(111)面に囲まれた赤かっ色透明の単結晶を育成することに成功している。

以上のように本論文は高圧力技術の応用により、従来の方法では合成不可能な化合物の合成を試みた結果、新しい触媒や高圧相安定剤を見出し、高圧合成反応過程を明らかにすると同時に、高圧合成法で得られた新物質の新しい超硬材料あるいは半導体材料としての利用に対する指針を与えたものであり、高压科学技術および新しい機能性無機材料科学の分野に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。