The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	単結晶黒燐の電気的光学的研究
Author(s)	赤濱, 裕一
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33776
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【77】

氏名・（本籍）	赤濱裕一（あかはまゆういち）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 6284 号
学位授与の日付	昭和59年1月24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	単結晶黒燐の電気的光学的研究
論文審査委員	（主査） 教授 成田信一郎 （副査） 教授 中村 伝　教授 藤田 英一　教授 山田 安定 教授 久米 昭一　助教授 遠藤 将一

論文内容の要旨

黒燐は，特別な層状構造をもつ単体のナローギャップ半導体であることから，最近新らしい半導体材料として期待されている。

黒燐は，燐の同素体の中で最も安定な構造をとる。しかし，燐の蒸気圧が高いために大きな単結晶の製作が難しくこれまで，この物質の物理的性質は全く未知であった。

本研究では，高温高圧の状態で，燐を完全に融解した状態からの結晶化により，黒燐の大きな単結晶の育成に成功した。出発物質の赤燐に10kbarの圧力をかけて，加熱すると，550℃程で赤燐は黒燐に変態し，さらに900℃程で黒燐は融解する。黒燐が完全に融解した後，徐冷し結晶化を行なった。不純物を入れない結晶はすべてp型の半動体であるが，あらかじめ出発物質の赤燐に不純物元素としてテルルをドープすることにより初めてn型の黒燐単結晶の育成にも成功した。

製作された単結晶のサイズは，5×5×10㎟程で結晶性と純度は，X線及び発光分光分析の結果から非常に良いことがわかった。

本研究では，この黒燐単結晶を使ってホール効果，電気抵抗，サイクロトロン共鳴吸収さらに赤外吸収等の基礎物性の研究を行なった。黒燐の単結晶は，電気的にも光学的にも異方性の強い半導体であることが予測されたが，まずp型，n型結晶のホール効果と電気抵抗の測定を行ない，電気伝導度とホール移動度の異方性を明らかにした。また，この実験によりエネルギーギャップとアクセプター及びドナーの活性化エネルギーを決定した。サイクロトロン共鳴吸収の測定より結晶中の電子と正孔の3つの結晶軸方向の有効質量を決定した。この有効質量は，電子，正孔ともに非常に異方的であった。この有効質量の値及び異方性は，既に発表された理論計算の値とよい一致を示した。また，サイクロトロン

共鳴ピークの半値巾の温度依存性及び磁場依存性から，キャリアの緩和時間が議論された。

さらに電気抵抗の圧力変化を150 kbarの圧力まで測定し3つの異常を18 kbar，42 kbarそして108 kbarの圧力で観測した。18 kbarの抵抗の異常は，電子構造の変化によると説明され，他の2つの異常は，orthorhombicからrhombohedral構造へ，さらにsimple-cubic構造への相転移によるものであることが明らかにされた。

また黒燐構造をもつ燐－砒素合金単結晶が，砒素の成分比20，50，70％に対して作られ，黒燐の場合と同様な電気的，光学的性質が測定された。

論文の審査結果の要旨

黒燐は安定な層状構造をもった単体のナローギャップ半導体で，その特殊性より新らしい半導体材料として注目されるが，今までは大きな単結晶を作ることが出来ず，得られていたものは毛髪状等の微細結晶のみであった。そのためこの半導体の基礎物性はほとんど未知であった。

本研究は超高圧実験施設の15,000トンプレスを用い，1万気圧のもと約550℃で赤燐を黒燐に変え約900℃で融解し徐冷することにより，種々の測定，応用に充分な大きさの単結晶を得ることに成功し，これを用いて，初めて基礎物性の測定を行った。またこれまで粉末，微細結晶等すべてp型であったが，Teを出発物質の赤燐に混合することにより初めてn型の黒燐単結晶を得ることにも成功した。この黒燐単結晶を用いて，ホール効果，電気抵抗を測定することによって，この半導体の電気伝導度，およびキャリヤーの移動度の異方性を明らかにすると共に，エネルギーギャップ，ドナー及びアクセプターの活性化エネルギーを決定した。またサイクロトロン共鳴吸収の測定より，結晶中の電子と正孔の3つの結晶軸方向の実効質量を決定した。これ等は共に非常に異方的であったが，先に理論計算より予測された実効質量の値ともよい一致を見た。

電気抵抗の圧力変化を150 kbarの圧力まで測定し，18 kbar，42 kbarおよび108 kbarで異常を観測した。18 kbarの抵抗異常は電子構造の変化により，他の2つはorthorhombicからrhombohedralへまたさらにsimple-cubicへの構造相転移によるものであることを明らかにした。

また黒燐構造をもつ燐－砒素合金単結晶を砒素の20，50，70％の成分比に対して作り，黒燐の場合と同様の電気的光学的性質の測定を行った。

黒燐に対して，種々の物性測定が可能な大きさの単結晶が作られたのは世界でも最初のことであり，それを用いてこの新らしい半導体の基礎物性が確立して来たことは画期的なことであり，博士論文として価値あるものと認める。