



Title	静水圧下における黒リンの弹性的性質の超音波法による型究
Author(s)	神月, 靖
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36455
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

氏名・(本籍)	こう 神	づき 月	やすし 靖
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	8 6 9 7	号
学位授与の日付	平成元年	3月	24日
学位授与の要件	基礎工学研究科物理系専攻		
	学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	静水圧下における黒リンの弾性的性質の超音波法による型究		
論文審査委員	(主査) 教 授 遠藤 将一		
	(副査) 教 授 藤田 英一 教 授 望月 和子 教 授 鈴木 直		

論文内容の要旨

黒リンはリンの同素体の1つであり、常温常圧下で最も安定であり、0.3eVのエネルギーギャップを持った半導体である。室温下で圧力を加えることによって半導体(斜方晶)から、4.2GPaで半金属(菱面体相), 10GPaで金属(立方晶)へと相転移を起こす、斜方晶は異方性の大きな層状構造を持っている。そのような構造自体への興味や、圧力誘起の相転移における動的な機構に関する興味に基づいて多くの理論的、実験的研究が行われてきた。そのうちの1つとして、高圧下での中性子の非弾性散乱と超音波法による音速測定の実験がある。その結果によるとX軸方向の縦波の音速が常圧にくらべてソフト化するとされている。しかし、これらの実験は測定精度に問題があったり、測定圧力範囲が低いなどの問題があった。本論文ではより高い圧力で精度の高い測定を行うことによって、相転移に関する情報を得ることを目的として実験を行った。試料としては単結晶が必要であり、従来報告されていた合成方法を発展させることによって測定に必要な大型単結晶を合成した。測定装置に関しては、静水圧であることが決定的に重要であると考え、2つの装置を開発し用いた、1つはガスを圧力媒体に用いた、ピストン・シリンダー型装置で、3.3GPaまでの測定に使用した。それより高い圧力範囲では、新しい思想に基づいた固体液体混成方式による液圧セルを開発し用いた。中性子の実験によれば、1.5GPa下でX方向の縦波が15%ソフト化するとされていたが、今回の実験によれば常圧での値に対して、ほとんど変らないか、わずかしか減少しないことが示された。これは音速変化の定量的な値を与えるものであり、X線による圧縮データと合わせることによって弾性定数への圧力効果をも議論できる。他の方向、Y、Z方向についても測定を行い、圧力に対してY方向の縦波音速が顕著にソフト化することが新たにわかった。Z軸に関してはハード化するが、3GPa附近から飽和する傾向にある。同じ装置を用いて黒リンの電気抵抗変化をも測定し、從

来得られている 1.7 GPa でのエネルギー・ギャップの消失に伴う抵抗異常を検出し、それらが音速測定においても異常を示していることがわかった。これらの結果は電子格子相互作用に基づいた黒リンの理論的研究に対して重要な知見を与えるものである。また、新たに開発された純静水圧発生装置は音速測定ばかりではなく、従来よりも高い圧力範囲での物性測定を可能とするものである。

論文の審査結果の要旨

V 族元素であるリンの多数の同素体のうち、黒リンは常温常圧で最も安定な相であり、0.3 eV のナロー・ギャップ半導体である。結晶は 2 種類の共有結合を含む特異なジグザグ層がファン・デル・ワールス力で上下に重なる層状構造をなしていて、層内及び層間の異方性を反映する弾性的性質の高圧下の挙動に多大な関心がもたれてきた。フォノンの分散の圧力依存性について理論的研究がすすめられる一方、中性子非弾性散乱 (1.5 GPa) や超音波 (0.7 GPa) による測定が行われてきたが、精度に問題があるとともに、圧力領域も低かった。

今回は圧力媒体にガスを用いて 3.3 GPa、液体を用いて斜方晶→菱面体晶転移が起こる圧力である 4.2 GPa まで静水圧下での超音波法による音速測定を実施した。すでに確立されている合成方法を発展させて測定に必要な大きさの単結晶を育成するとともに、圧力シール、測定リードの取り出し等に多くの工夫をこらした。縦波のうち層内のジグザグ方向である X 方向の音速については、圧力によりほとんど変化しないか、わずかな減少を示す結果が得られ、中性子実験による 1.5 GPa での 15 % のソフト化とは一致しない。Y 方向については顕著にソフト化することが、Z 方向（層に垂直方向）については逆にハード化が観測された。1.7 GPa でいずれの方向についても、特に Y 方向において、顕著な異常が得られた。すでに、この圧力では、エネルギー・ギャップの消失に伴う金属転移（結晶の対称性の変化を伴わない）が確認されているとともに、共有結合距離、角度等にも異常が見出されている。

以上のとおり、本論文は高圧下における黒リンの弾性的性質を明らかにするとともに、電子格子相互作用について新しい知見を与えており、学位論文として価値あるものと認める。