

黒燐についての最近の研究

東北大学理学部 森田章

§1. Introduction

黒燐は常温常圧での燐の同素体のうちで最も安定な構造で、その結晶構造は他のV族元素(Sb, As, Bi)とは異なってオ1図のような層状構造を持つ。各層内では燐原子はほぼ等距離にある3個の隣接原子と3p軌道による共有結合で結合し、化学的に飽和している。従って、層間の相互作用はファンデル・ワールス力である。黒燐と他のオV族元素のオA7構造との関係をオ2図に示す。両者はいづれも単純立方格子から導かれる。すなわち、A7構造は6配位の単純立方格子においてオ2図(a)の点線で示される結合を切った配位構造にすることはよって得られる。他方黒燐構造はオ2図(b)のように点線の結合を切ることよって配位構造になり、さらに偶(又は奇)数番目の層を奇(又は偶)数番目の層に相対的に(c)のように矢印だけ変位させることよって得られる。

黒燐は、1950~1960年頃に多結晶試料による研究から0.35eV程度の狭いギャップのp型半導体であることがわかっていた。¹⁾ 黒燐に圧力をかけると約55 kbarでA7構造の半金属相に、さらに110 kbar近傍で単純立方格子の金属相に相転移することが知られている。²⁾ この金属相は超伝導を示す。³⁾

上記のように黒燐には色々と面白い物性が期待されるが、その実験的・理論的研究は他の半導体に較べて大変遅れていた。その理由は単結晶としては針状微結晶しか得られなかったためである。我々はかねてから黒燐の物性研究の将来性に着目し、そのバンド構造と圧力による相転移の理論的研究を行うとともに、実験家は黒燐単結晶の育成の重要性を訴えた。これに対する反応は意外に早く、1980年に城谷(物性研)らが⁴⁾、ついで成田(阪大)らが黒燐単結晶の育成に成功した。⁵⁾ これらの成功を契機にして外国に先がけて我が国で黒燐の物性の理論的・実験的研究が急速に進展しつつある。以下では黒燐の研究の現状を理論サイドに重点を置いて紹介する。

§2. 黒燐の電子構造

(a) バンド構造 我々はtight-binding近似及びセルフコンシステント擬ポテンシャル法の2通りの方で黒燐のバンド構造の計算を行った。⁶⁾ 後者の方法による結果をオ4図に示す。ブリルアン帯域はオ3図に示してある。黒燐は単位胞当り20個の価電子を有

するので、10個の価電子帯が占有されている。価電子帯と伝導帯の間にはZ点の近傍を除いて約3~4 eVのギャップが存在する。Z点のとこではギャップは0.3 eV程度である。黒燐のこのようなバンド構造は次のように理解される。黒燐の層状構造の一つの層を考えると、各燐原子は3p軌道による3本の共有結合で化学的に飽和している。従って、2次元的な単一層のバンド構造は3pの結合軌道に由来する価電子帯とそこから燐原子のp-p結合の強さ2.2 eVの2倍程度のギャップをへだてて3pの反結合軌道に由来する伝導帯とを持つ。3p結合軌道の価電子帯の下には3s軌道の孤立電子対の価電子帯が存在する。3次元的な黒燐では層間の比較的弱い相互作用を通して層に垂直方向の電子の運動が生じ、このためにΓ-Z方向に沿って価電子帯の上端は上向き、伝導帯の下端は下向きの分散を示し、結局Z点に0.3 eV程度の狭い直接ギャップが生ずることになる。この事情を反映して価電子帯と伝導帯の状態密度(DOS)はギャップの近傍では比較的小さく、ギャップから1~2 eV程度離れたところから急激に大きくなっている。

オ5図は黒燐の価電子帯のX線及び紫外線光電子スペクトル(XPS, UPS)の結果とDOSとを比較したものである。⁷⁾ 理論と実験との一致は大変良好である。しかし詳しく見るとエネルギーの低い方から1番目と3番目のピークのエネルギー間隔が理論の方が実験よりも若干大きい。オ6図は角度分解型光電子分光法による黒燐のバンド構造の実験結果と理論との比較を示す。⁸⁾ 上記のDOSの場合と同様な喰い違いが認められる。

Z点でのキャリアの有効質量はサイクロトロン共鳴の実験で測定されている。オ1表に有効質量の理論値とホール移動度と有効質量の実験とを示す。⁹⁾ この表で注目されるのは層に垂直方向(b(z))の有効質量が意外に小さいことと、有効質量の異方性と移動度のそれとが、Z方向に関して一致しないことである。

オ7図は黒燐の劈開面の直線偏光E||y, E||zに対する反射率スペクトルの測定結果とバンド計算の結果から計算される誘電関数から求めた反射率スペクトルの理論結果とを示す。¹⁰⁾ 詳しい議論は省略するが、全体として実験結果の特徴的な振る舞いは理論によつてよく説明されている。上記の誘電関数の実部の零点から求まるプラズマ振動数は20 eVである。他方内殻2s, 2p準位の励起によるXPSの衛星線から求めたプラズマ振動数の実験値は20.1及び19.8 eVで、⁷⁾ 理論値とよく一致する。

オ1表 黒燐のキャリアの有効質量とホール移動度

結晶軸		C(z)	a(y)	b(z)
200Kでの ホール移動度 (cm ² /V.sec)	正孔	3300	1300	540
	電子	2300	460	400
正孔の有効 質量(m/m ₀)	実験	0.075	0.66	0.28
	理論	0.09	0.81	0.36
電子の有効 質量(m/m ₀)	実験	0.0825	1.027	0.128
	理論	0.09	1.16	0.17

(8) 圧力による相転移 我々は黒燐の圧力による相転移を調べる目的で色々の結晶構造に対する結晶エネルギーと密度の関数として計算した。⁶⁾ 計算は構造展開法を用いて擬ポテンシャルについて3次までの近似で行った。オ8図がその結果であるが、エネルギーは

価電子1個当りをリドベルグで表わしてある。原子状態のエネルギーは図の上部に水平線で、常圧での黒燐の結晶エネルギーと密度は点(d)で与えられる。従って黒燐の結合エネルギーは $2.6493 - 2.5988 = 0.0505 \text{ ryd/電子}$ である。この図からわかるように、密度を上げてゆくと半金属的なA7構造から金属的な単純立方に相転移することがわかる。この転移圧の計算値は約100 K barで実験値の110 K bar²⁾とよく一致する。計算では黒燐構造よりも常にA7構造の方が安定になっているが、摂動論的な3次の近似がギャップを持った半導体相の黒燐に対しては近似が悪いためである。この点を改善するには各密度のところで黒燐構造の構造パラメーターを変数としてバンド計算を行い、電子系のエネルギーと構造パラメーターの関数として求める必要がある。この計算は大変なもので、1 barでの実験値の密度と構造パラメーターに対してバンド計算の結果から結晶エネルギーを計算した結果が点(c)である。この結果は一応黒燐構造が最も安定であることと理論的に示す。結合エネルギーとしても 0.0474 ryd/電子 で上記の実験値 0.0505 ryd/電子 と割りと同じ一致を示す。

§3. 格子振動

黒燐の層内の原子間相互作用は強い共有結合力であるが、層間のそれは弱いファンデルワール力である。このような著しい異方性の構造を持った黒燐の格子振動はそれ自体としても興味があるが、キャリアの移動度の異方性との関連でキャリアと格子振動との相互作用の問題の上からも興味がある。また、黒燐はSiやGeと同じく単一原子からなる同極性結晶であるが、SiやGeとは異なって1個のフォノンによる赤外吸収が可能であり、さらに多フォノン過程による赤外吸収に顕著な偏光依存性が期待される点などが注目される。

我々は力定数モデルを用いて黒燐の格子力学の理論的研究を行った。¹⁾ オ9図は17個の力定数を用いて求めた格子振動スペクトラムである。¹²⁾

9本の光学的分枝のうち6本は主として共有結合ボンドの伸縮が関係し、ボンド間の角度変化が主に効いている他の3本の分枝よりも振動が高い。層状構造の効果は層に垂直方向の光学的分枝の分散がほとんど無いこと、層内方向の音響的分枝の横波の一つが下向きに凸の分散を示すことに現われている。オ2表には光学的 Γ -フォノンの振動数の実験値と理論値とを示してある。¹²⁾ オ10図は中性子非弾性散乱の実験結果と計算の音響的分枝の分散曲線とを比較したものである。¹³⁾

オ11図は格子振動スペクトラムからフォノン振動数分布を求め、それを用いて計算された格子比熱から求まる有効テバイ温度を温度の関数として図示したもので、図には実験の有効テバイ温度も示してある。¹⁴⁾

オ2表 光学的 Γ -フォノンの振動数

	実測値 (cm^{-1})	理論値 (cm^{-1})	
ラマン活性 モード	$\Gamma_1^+(A_g)$	471	470
	$\Gamma_1^+(A_g)$	365	362
	$\Gamma_2^+(B_{2g})$	436	439
	$\Gamma_2^+(B_{2g})$	230	232
赤外活性 モード	$\Gamma_3^+(B_{1g})$	195	197
	$\Gamma_4^+(B_{3g})$	441	441
不活性モード	$\Gamma_4^-(B_{3u})$	470	470
	$\Gamma_3^-(B_{1u})$	—	212
不活性モード	$\Gamma_1^-(A_u)$	—	410

黒燐の有効デバイ温度が他の多くの結晶と異なり温度とともに単調に増大するのは層状構造のためである。

ここには立入らないが、フォノン分散の計算結果を用いて2次のラマンスペクトラム⁽¹²⁾や多フォノン過程による赤外吸収スペクトル⁽¹⁵⁾特にその偏光依存性などの実験の解析が可能であるが割愛する。またキャリアと格子振動との相互作用についても割愛する。

§4 まとめ

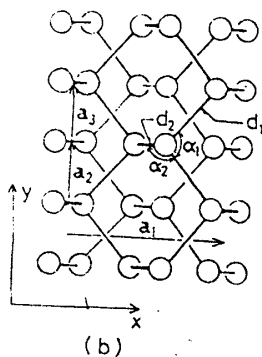
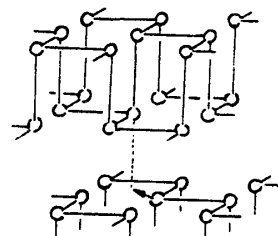
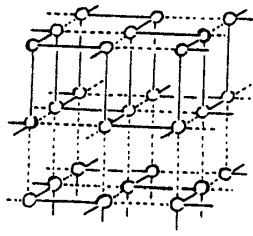
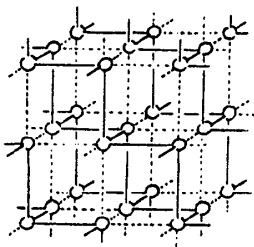
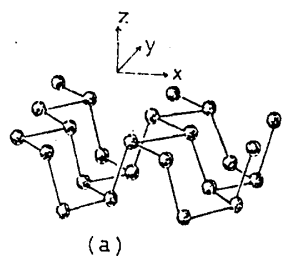
又上において黒燐の研究の現状を理論を中心に紹介してきたが、これまで理論が先行し、その結果を実験が立証すると言う経過をたどってきた。しかしこれからは次第に実験に先行するようになってゆくであろう。今後の研究の重点としては、黒燐のインターカレーションの可能性、As などの合金の研究、半導体的諸物性の圧力依存性などが考えられる。いずれにせよ黒燐についての組織的研究は始まったばかりである。

文献

- 1) R. W. Keyes : P. R. 92 (1953) 580; D. Warschauer : J. Appl. Phys. 34 (1963) 1853.
- 2) J. C. Jamieson : Science 139 (1963) 129; T. Kikegawa and H. Iwasaki : Acta Cryst. B39 (1983) in press.
- 3) I. V. Berman and N. B. Brandt : JETP Letter 7 (1968) 323.
- 4) 城谷一民 ほか : 日本化学会誌 1981年 No. 10, 1604.
- 5) S. Endo et al : JJAP Letter 21 (1982) L482.
- 6) H. Asahina, K. Shindo and A. Morita : JPS Jpn. 49 (1980) Suppl. A. 85 ; *ibid.* 51 (1982) 1193 ; Y. Takao, H. Asahina and A. Morita : JPS Jpn. 50 (1981) 3362.
- 7) Y. Harada et al : Solid State Commun. 44 (1982) 877 ; T. Taniguchi et al : *ibid.* 45 (1983) 59 ; A. Morita and H. Asahina : Extended Abstract of Conf. on Semiconductor in VUV, BESSY (1982).
- 8) T. Takahashi et al : Solid State Commun. in press.
- 9) S. Narita et al : Proc. of 16th ICPS, Montpellier (1982) in press ; Y. Akahama, S. Endo and S. Narita : JPS Jpn. to be published.
- 10) H. Asahina, Y. Mameyama and A. Morita : Proc. of 16th ICPS, Montpellier (1982) in press.
- 11) C. Kameta, H. Katayama-Yoshida and A. Morita : Solid State Commun. 44 (1982) 613 and Proc. of 16th ICPS, Montpellier (1982).
- 12) I. S. Lammin and B. V. Shanabrook : Inst. Phys. Conf. Ser. 43

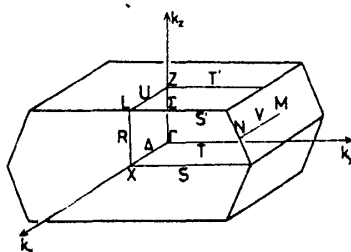
(1979) 643; S. Sugai, T. Ueda and K. Murase: JPS Jpn. 50
(1981) 3356.

- 13) Y. Fujii et al: Solid State Commun. 44 (1982) 579.
- 14) K. Pankov et al: Zh. Fiz. Khim. 43 (1969) 1385
- 15) M. Ikezawa, Y. Kondo and I. Shirotsami: JCP Jpn. to be published.

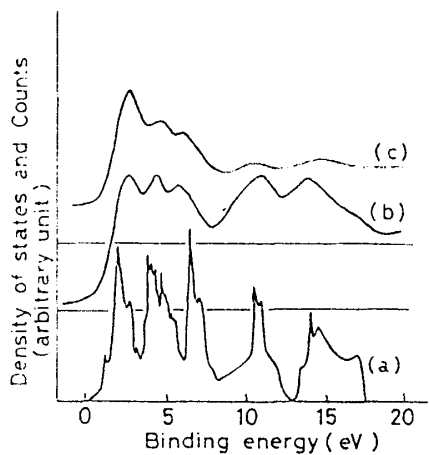


才1图

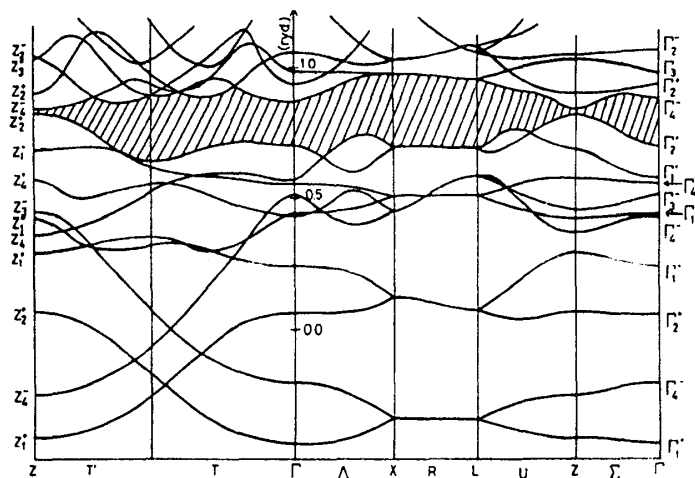
才2图



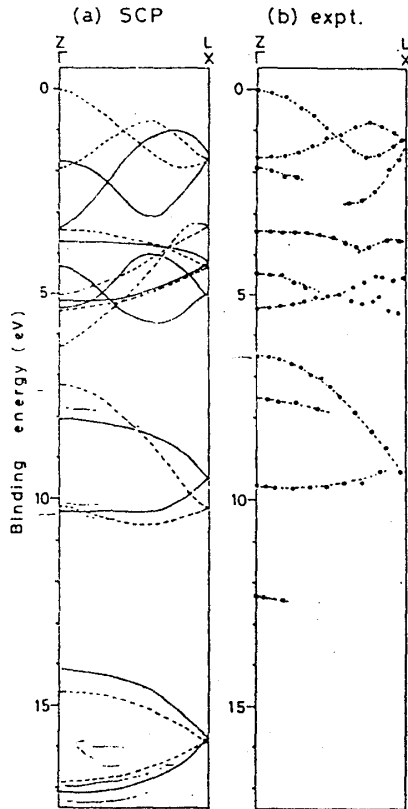
才3图



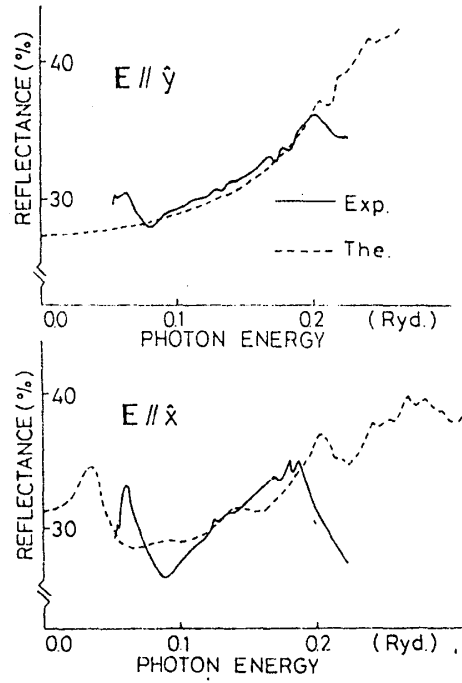
才5图 a) DOS, b) XPS,
c) UPS.



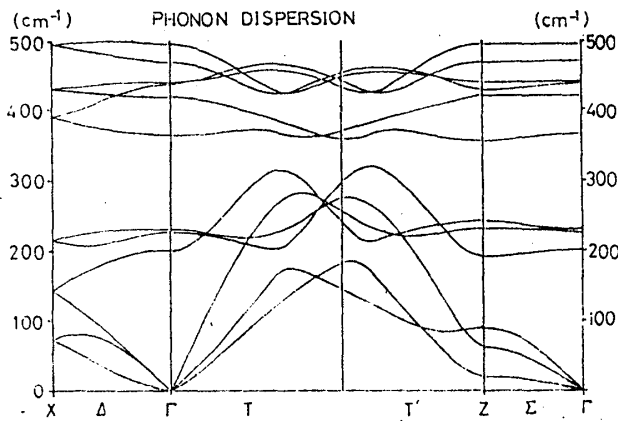
才4图



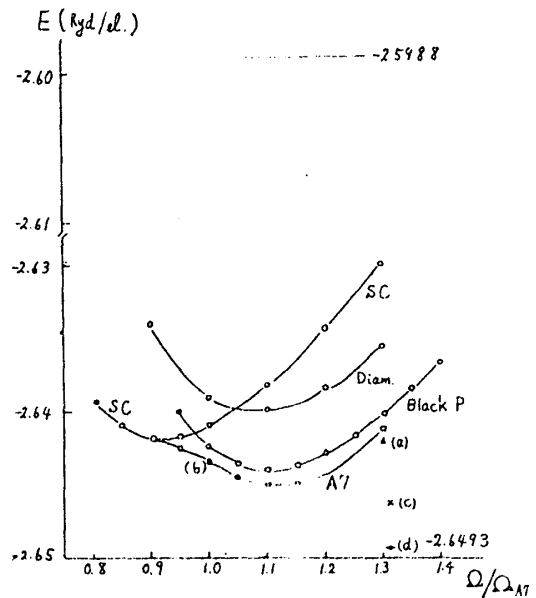
オ6図



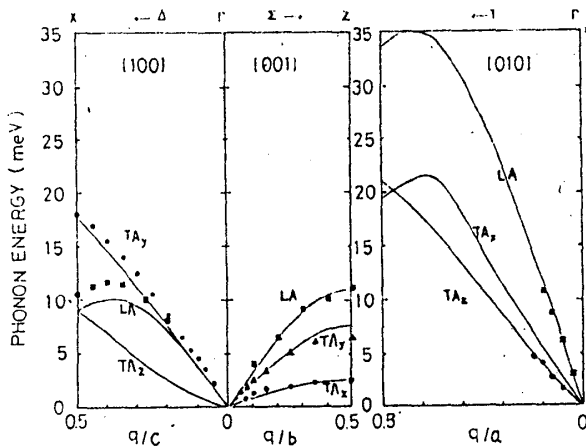
オ7図



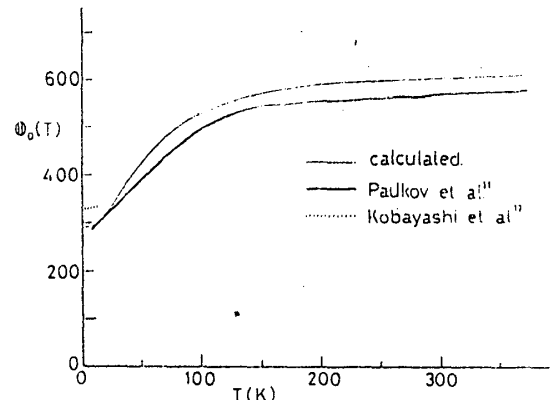
オ9図



オ8図



オ10図



オ11図