

黒燐の電子構造

東北大学理学部物理学科

森田 章、 朝比奈 秀夫

§ 1. はじめに

第 V 族元素のうちヒ素、アンチモン、蒼鉛は常温常圧ではヒ素型構造の半金属相をとるのに対して、燐は層状構造の半導体である黒燐が安定相である。黒燐は加圧すると約 50 kb あたりで半金属相のヒ素型構造に、さらに 110 kb あたりで単純立方構造の金属相に相転移し、この金属相は超伝導を示す。

1978 年頃我々のグループが黒燐のバンド構造や圧力誘起相転移の理論の研究を始めると間もなく、外国に先掛けて、我国で黒燐の単結晶の育成に成功した。そのため黒燐の物性研究が我国で急速に進展した。以下では、まず黒燐の結晶構造について簡単に説明し、次節でそのバンド構造の計算結果と関連する実験について述べる。

黒燐は層状構造をなしていて、基本胞は 4 個の原子を含む。一つの層は第一図の構造を持ち、各原子は 3 個の最近接原子と 3 p 軌道による共有結合をしている。このように層内では化学結合力が飽和していることから、黒燐の層と層の間の相互作用はファン・デル・ワールス的である。

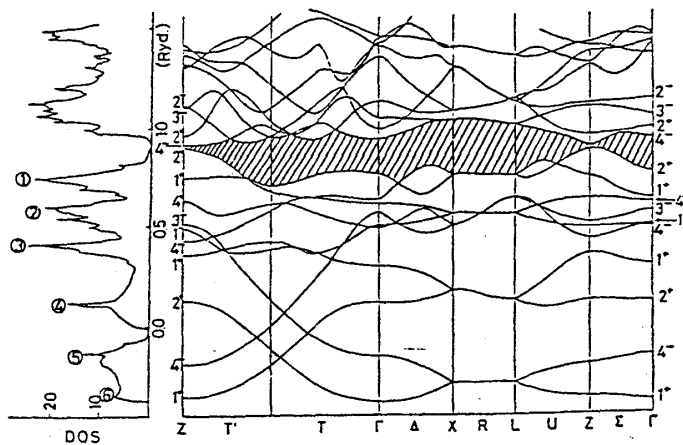
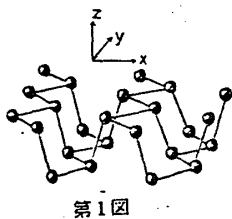
§ 2. バンド構造

グラファイトの場合に倣って、まず一つの層の 2 次元のバンドを考察してみるのが有益である。単一層の黒燐は Γ 点に約 2 eV の直接ギャップを持つ半導体である。その価電子帯の上部は 3 p 結合軌道に、伝導帯の下部は 3 p 反結合軌道に対応する。両者の平均ギャップ・エネルギーは約 4 eV で、燐原子間の一重共有結合の結合エネルギー 2.2 eV の略 2 倍になっている。

実際の黒燐のバンドは単一層の 2 次元のバンドに層間の相互作用による層方向の電子の運動が加わる。その結果、第 2 図に示されるように、Z 点に約 0.3 eV の狭い直接ギャップを持つ半導体になる。

この黒燐のバンド構造を調べる実験としてはこれまでにサイクロトロン共鳴、ギャップ・エネルギー近傍の赤外から真空紫外にかけての光学的反射率、内殻準位 (2s, 2p) の軟 X 線領域の反射率、角度分解光電子分光、UPS, XPS, K-発輝及び吸収スペクトルなど数多くの測定がなされてきた。これらの実験結果はいずれも上記のバンド計算の結果を用いて定量的ないし半定量的に説明できる。ここでは、第 1 表にサイクロトロン共鳴から求めた有効質量の実測値と理論値との比較を、第 3 図に UPS, XPS の測

定結果とバンド計算から求められたDOSとの比較を示す。 実験と理論との一致は大変良い。



第2図 黒炭のバンド構造と状態密度¹⁾。

第1表 黒炭のキャリアの有効質量

キャリアの種類	ホール			電子		
	結晶軸	a	b	c	a	b
実験値	1.027	0.128	0.0825	0.648	0.280	0.0761
有効質量 (m^*/m_0) 理論値	1.16	0.17	0.09	0.81	0.36	0.09

第3図
黒炭の価電子帯の
(a) 状態密度
(b) XPS 及び
(c) UPS のスペクトル²⁾。

