

論文内容の要旨

論文題目 III 族元素が作る化学結合の電子密度分布測定による評価

氏名 細井 慎

ボロン (B)・アルミニウム(Al)等が属する III(13,3B)族元素は周期律表で金属元素と非金属元素の中間の位置にある。これらの元素を主として構成される物質では、物性や化学結合も金属・非金属の中間的な性質を示す事例がしばしば確認される。今日では、電気伝導性は第一原理計算などを利用したバンド構造から理解されることが多いが、特にクラスター構造を有する固体などの複雑構造固体ではバンド構造の決定要因を知ることは容易ではなく、局所的な化学結合の状態を知ることがバンド構造や物性を理解するためには有益な情報となろう。化学結合の状態を実験的に観察する手法としては、電子密度分布を X 線回折 (X-Ray Diffraction: XRD) パターンから求める、という方法が挙げられる。従来 XRD は結晶の構造解析手法として用いられてきたが、近年高輝度の軌道放射光を物性研究に利用できるようになり、ボロンのような軽元素が主要な構成元素である物質に対しても精密な電子密度分布を得られるようになった。特に Sakata, Takata らによって開発された MEM/Rietveld 法は、単結晶の作製が難しい試料であっても、粉末 XRD の実験的データから結合電子を含む詳細な 3 次元電子密度分布を明瞭に示すことが出来るため、大きなインパクトを与えた。Al 正 20 面体クラスター固体の場合では、MEM/Rietveld 法によって得られた電子密度分布の形状が電気伝導性とうまく対応しており、金属的な Al_{12}Re では Al 周辺の電子密度分布が等方的になるのに対し、半導体的な $\alpha\text{-AlReSi}$ の場合には Al 間に共有電子が観察された。我々のグループでは、このように結晶構造に同一性が認められながら、結合性が金属結合と共有結合の間で転換する現象を、金属結合-共有結合転換 (Metallic-Covalent Bonding Conversion: MCBC) と呼び、そのメカニズムを追求してきた。本研究では、以下に示すような III 族元素が特徴的な化学結合を形成すると考えられる系について、実験的に電子密度分布を求めることを目的としている。電子密度分布は粉末 XRD パターンに対する MEM/Rietveld 解析によって得た。

電子密度測定をしたサンプルは、 $\alpha\text{-B}_{12}$ 系が $\alpha\text{-B}_{12}$, B_4C , B_{12}P_2 の3種、 $\beta\text{-B}_{105}$ 系がドーピングしていない $\beta\text{-B}_{105}$ のほか、V, Li, Mg, Cr, Fe をドーピングした6種である。V ドーピング $\beta\text{-B}_{105}$ に関しては、バンド構造やVの結合状態に関する相補的な情報を得るため、X線吸収端構造 (XANES) 測定を行った。また、 $\alpha\text{-Ga}$, Al_3V の2物質については電子密度と状態密度を、FLAPW法を用いた密度汎関数法パッケージWien2kによって計算し実験との比較を試みた。

(1) 擬ギャップの形成起源としての金属結合と共有結合の共存

III 族元素を主要な構成要素とする固体には、状態密度のギャップが完全に開かない擬ギャップ状態を持つものが多くあり、バンド構造にも金属と半導体の中間性が表れているといえる。擬ギャップ構造を持つ固体は熱電変換材料として有望視されており、その起源のひとつのモデルとして共有結合と金属結合の共存が考えられる。このことを確認するため、金属元素のみからなるにもかかわらず、深い擬ギャップ構造を持つことが計算から予測されている $\alpha\text{-Ga}$, Al_3V の2物質について、電子密度分布測定を行った。特に $\alpha\text{-Ga}$ については、第一原理計算によって最近接原子間に共有結合が存在し、“分子金属”になっている可能性が示唆されている。いずれの系も電子密度分布を実験的に示した例は無いため、

MEM/Rietveld 法を用いた詳細な電子密度分布の描画を試みた。図1, 2に α -Ga と Al_3V の結晶構造と電子密度分布を示す。両物質とも金属原子のみからなっているにもかかわらず、 α -Ga では 100 面の最近接 Ga-Ga 間、 Al_3V では 001 面の Al-V 間に共有電子が確認された。とくに Al_3V の場合は単体の Al、V と比較すると、典型的な金属結合をしている場合との違いが明らかである。 α -Ga の Ga-Ga 間の共有電子は実験では $0.28\text{e}/\text{\AA}^3$ であり、 $0.40\text{e}/\text{\AA}^3$ である計算の方が大きい。これは有限温度下の測定では原子振動によって電子密度分布が平均化され、低融点の Ga では特にこの影響が大きかったことに由来すると思われる。定性的な形状に関しては非常によく一致している。 Al_3V に関しては面内の共有結合の形状は計算結果と定量的にもよく一致し、弱いながらも共有結合の存在が明らかになった。このように、擬ギャップを作る III 族元素の系においては、金属結合と共有結合が共存しており、擬ギャップ形成の主たる起源であると考えられる結果を得た。

(2) ボロン系固体における共有結合の特殊性と金属結合-共有結合転換

α 菱面体晶ボロン (α - B_{12}) には 3 中心の共有結合などの特殊な形状を持つ共有結合の存在が計算・実験の両面から指摘されてきたが、 B_4C などの派生結晶や単位胞の大きい β -菱面体晶ボロン (β - B_{105}) の結合の形状は未知であった。電子密度解析の結果、図 5 に示したとおり、クラスター内にはいずれも 3 中心結合が表れており、クラスター内の 3 中心結合はボロン系正 20 面体クラスター固体の普遍的な性質であることが明らかになった。また、 α - B_{12} において既往の研究によって明らかになっている屈曲結合に関しては、菱面体の格子軸と正 20 面体クラスターの擬 5 回軸との方向が異なることによるものと予想される。実際に図 6 を見ると、角度の大小関係の逆転に対応した屈曲方向の逆転が見られ、前述の予想を支持する結果となった。

ボロンの常温常圧相である β - B_{105} は図 3(b) に示したとおり、正 20 面体クラスターを局所的に有する非常に複雑な構造で、多数のドーピングサイトを有している。この固体にバナジウム(V)をドープした場合、1at.% 程度のドーピングで電気伝導率が飛躍的に上昇し、温度依存性もフラットになっていくのに対し、リチウム(Li)やマグネシウム(Mg)をドープした場合、ドープ量は 7~8at.% に達するにもかかわらず、電気伝導性の上昇はそれほど大きくならず、温度依存性も半導体的なままである(図 4)。V のドープにより周辺の結合性が金属結合的なものにシフトし、MCBC を起こした可能性があるが、化学結合性については直接調べられていない。また、Li, Mg ドープに関してはそのドープ位置についても統一的理解が得られていない。そこで、V をドープした場合と Li, Mg をドープした場合ではドープ位置や電子密度分布にどのような差が出てくるのかを MEM/Rietveld 解析を用いて考察した。

V はドープした原子のほとんどが A_1 サイトを占有するのに対し、Li, Mg は占有する原子の数が多く様々なサイトを占有することがわかった。Mg に関しては、近年大量ドープのサンプルにおいて新たなサイト H の存在が示唆されているが、本研究においても Rietveld 解析の結果は H サイトの占有を示唆するものであった。

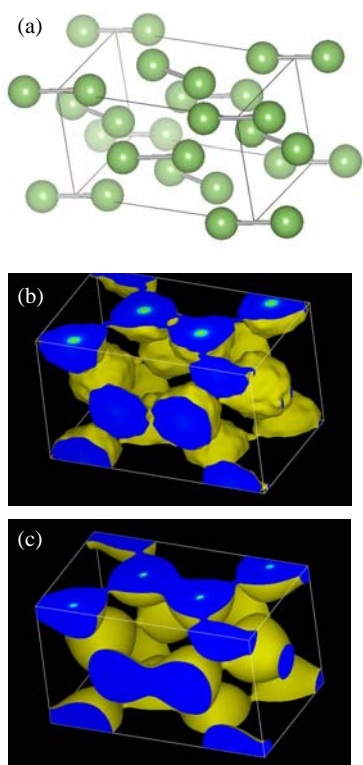


図 1: α -Ga の (a) 結晶構造と (b)(c) 電子密度分布 ($0.28\text{e}/\text{\AA}^3$)。 (b) は MEM/Rietveld 法による実験的な電子密度分布であり、 (c) は Wien2k による第一原理計算の結果。定性的には非常に近い。

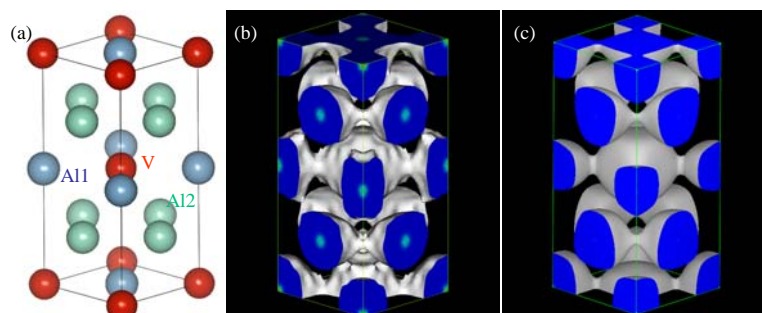


図 2: Al_3V の (a) 結晶構造と (b)(c) 電子密度分布 ($0.25\text{e}/\text{\AA}^3$)。 (b) は MEM/Rietveld 法による実験的な電子密度分布であり、 (c) は Wien2k による第一原理計算の結果。同一面内の Al1-V, Al2-Al2 間に共有結合的な電子密度が存在し、定量的にも実験と計算がよく一致した。

そもそも純 β -B₁₀₅のバンド構造には未知の部分が多くあるが、光誘起吸収の実験等から価電子帯と伝導帯の間に電子8個程度を収容する内因性アクセプター準位(Intrinsic Acceptor Level: IAL)が存在すると考えられている。我々は図4のような電気伝導の変化は、Li、Mgドープにおいてはイオン結合的に価電子がIALに供給されるのに対し、Vドープの場合はA₁サイト周辺でMCBCを起こすことによってバンド構造自体が変化し、金属的なものになるという違いに由来すると考えた。実際に電子密度分布を見るとVのA₁サイトへのドープの場合、周辺のボロン原子と共有結合を形成しているような非等方的な電子密度分布を観察することができる(図7)。それに対し、MgをEサイトへドープした場合、Eサイトの占有率はVドープの場合のA₁サイトの占有率より高いにもかかわらず電子密度分布は等方的である(図8)。この電子密度分布の形状は、イオン結合的な前述のモデルと矛盾していない。次に、図9のように特定サイト周辺のボロンの原子間距離とボロン原子間の電子密度の極値を散布図でプロットすると、Vドープの場合にA₁サイト周辺の共有結合性が大きく下がっている様子が明らかになった。共有結合性の強さの序列と電気伝導率の序列は一致しており、A₁サイト周辺の共有結合性と伝導性には強い相関があることが分かった。Eサイト周辺ではLi、Mgドープの場合に共有結合性が上昇しており、これもVドープの場合と明瞭な差があることがわかった。図10のようにドーピングのバンド構造に与える影響の違いが現れているものと考えられる。

XANES 測定では、VK 吸収端付近にお

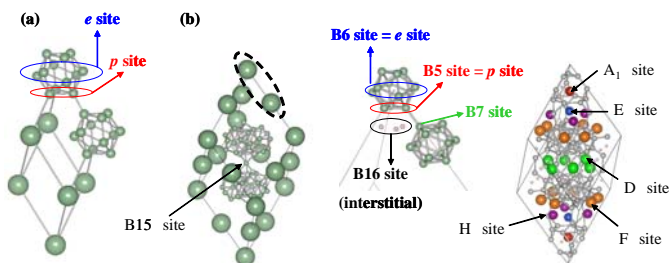


図3: (a) α -B₁₂ (b) β -B₁₀₅の結晶構造。大きい球は正20面体クラスターB₁₂を表す。 α -B₁₂にはp,eの2サイトが存在し、 β -B₁₀₅のB5,B6に対応する。

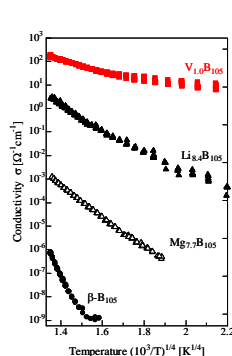


図4:金属ドープによる電気伝導率の上昇。Vドープの場合に飛躍的に上昇が大きい。

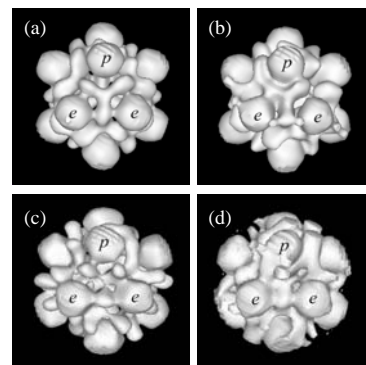


図5:p-e-e面方向から見たB₁₂クラスターの等電子密度面。(0.62e/Å³)クラスター内に3中心結合が観測できる。(a) α -B₁₂, (b)B₄C, (c)B₁₂P_{1.8}, (d) β -B₁₀₅。

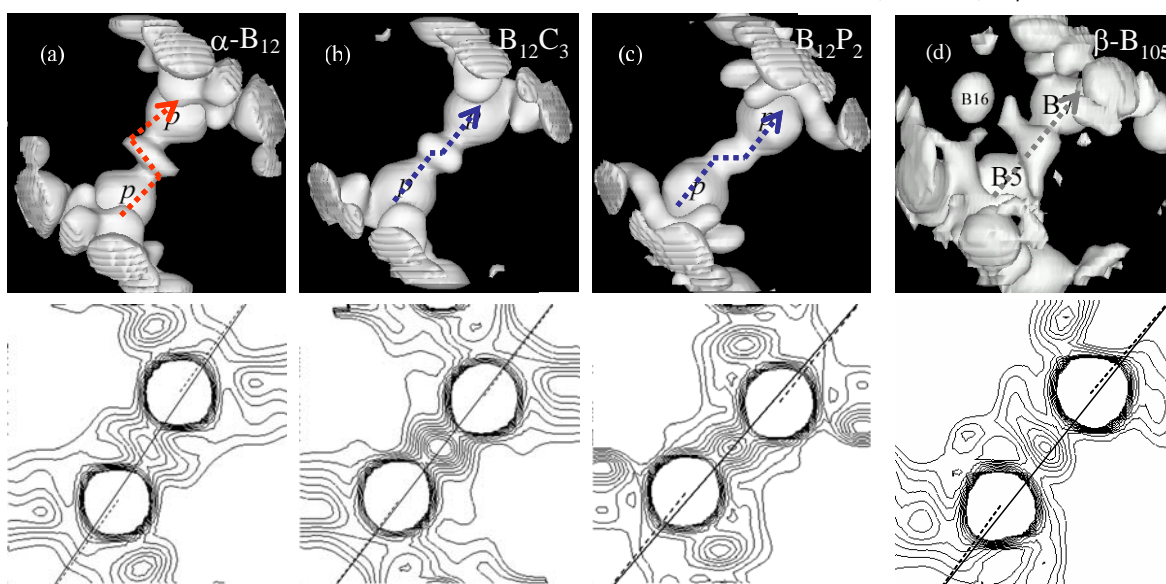


図6:B₁₂クラスター間の結合周辺における等電子密度面(0.69e/Å³)と六方晶110面上の等密度線。実線は菱面体格子軸、点線は擬5回軸であり、これらの相対的な位置関係が結合の屈曲方向を規定していることがわかる。(a) α -B₁₂, (b)B₄C, (c)B₁₂P_{1.8}, (d) β -B₁₀₅。

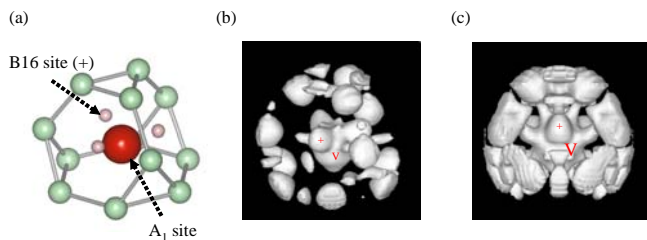


図 7: V ドープの場合、A₁ サイト周辺の(a)結晶構造と等電子密度面 (b)(0.80e/Å³) (c)(0.55e/Å³)。V から周辺の B 原子に向かって共有結合的な分布の指向性が見える。

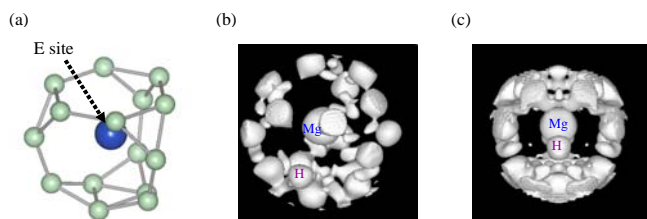


図 8: Mg ドープの場合、E サイト周辺の(a)結晶構造と等電子密度面 (b)(0.80e/Å³) (c)(0.55e/Å³)。Mg 周辺に共有結合的な分布はなく、球状の等方的な分布である。

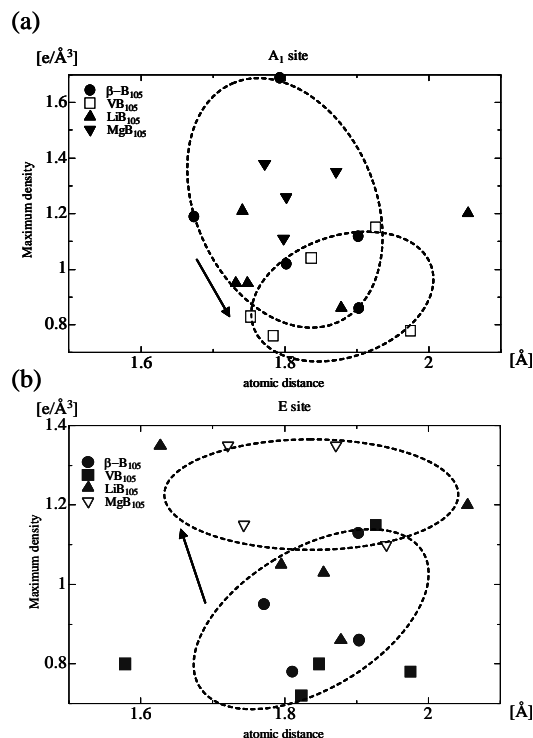


図 9: ボロン原子間距離に対するボロン間の電子密度極大値の変化。(a)A₁ サイト周辺では V ドープによって共有結合性が低下するが、(b)E サイトでは Mg ドープによって共有結合性が上昇する。

けるピーク位置の移動から、ドープされた V は +3 価にイオン化している可能性が高いことがわかった。プリエッジ部分の形状は A₁ サイトを V が 2 個占有したモデルで計算した第一原理計算の結果と非常によく一致し、状態密度の変化から V と周辺の B の間に共有結合を示唆された。これは電子密度分布の形状から推察された結果と一致している。A₁ サイト周辺の原子について部分状態密度を見ると、伝導帯の遍歴化とエネルギーの相対的低下が見られ、これが MCBC に対応するものと考えられた。第一原理計算の結果は図

10 のようなバンド構造の変化を示しており、Mg ドープと遷移金属ドープの場合では明らかに状態密度の変化が異なり、当初の予想と一致していた。このように、V ドープ B₁₀₅ において実験と計算の両面から MCBC を示唆する結果が得られた。

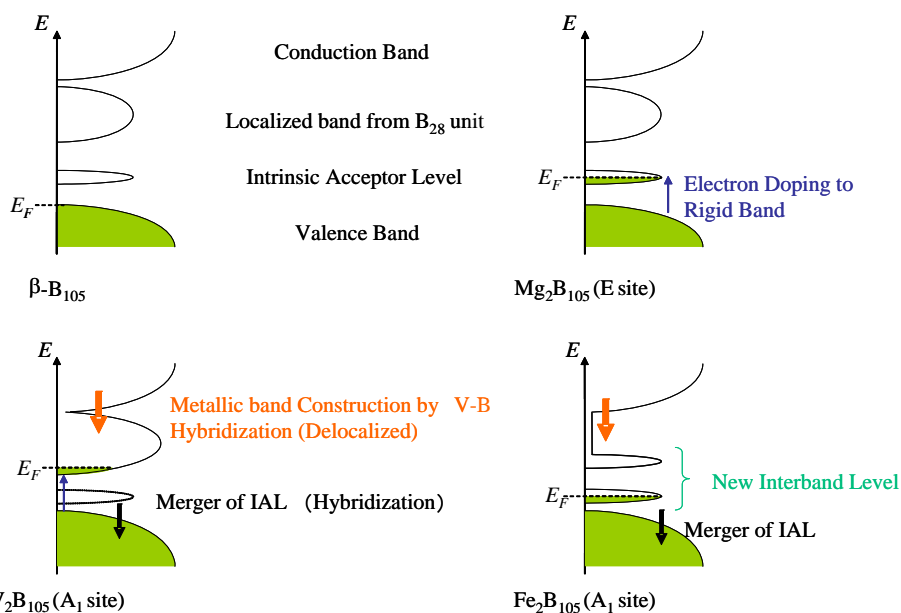


図 10: 第一原理計算から求めた、B₁₀₅ に各金属原子をドープした場合の状態密度変化の模式図。バンド間に存在する IAL が遷移金属ドープで生じた共有結合によって価電子帯に吸収されるが、Mg ドープの場合はリジッドバンド的に IAL を埋める。