

# 論文内容の要旨

## 金属ドーピングボロン正 20 面体クラスター固体の 構造と物性に関する研究

氏名 兵藤 宏

### 1. 緒言

単体のボロン結晶は、 $B_{12}$ 正 20 面体クラスターを構造の基本とする結晶構造をとり、それらはボロン正 20 面体クラスター固体 (B-ICS) と呼ばれている。これはボロンが 3 価であり、通常の共有結合では電子が不足しているため、より効率の良い特異な結合を必要とすることによって由来している。また、B-ICSの持つ多数の侵入型サイトに数at. %の他元素ドーピングが可能であるが、ドーピングによるB-ICSの電気伝導制御は難しく、良く理解されていない。本研究の目的は、特異な結合と構造を有するB-ICSである $\beta$ 菱面体晶ボロン ( $\beta$ -B) と $\alpha$ 正方晶構造を有するボロンナノベルト (BNB) [1]に、リジッドバンド的な電子ドーピングが期待できるLi, Mgドーピングを行うことで、電気伝導制御の可能性を検討し、電子構造とドーピング特性を明らかにすることである。

$\beta$ -Bの構造を図 1(a)に示す。 $B_{12}$ クラスターと $B_{28}$ クラスターを構造単位とし、理想的には $(B_{12})_4(B_{28})_2B$ 、つまり $B_{105}$ の組成で表されるが、実際には部分占有のサイトと侵入型のBが存在し、単位胞内に 106.6 個のBが存在する。また、バンドギャップ内に内因性アクセプター準位 (IAL) と呼ばれる局在準位が存在しており、過去に行われた電子 8 個までのLi, Mgドーピングでは、フェル

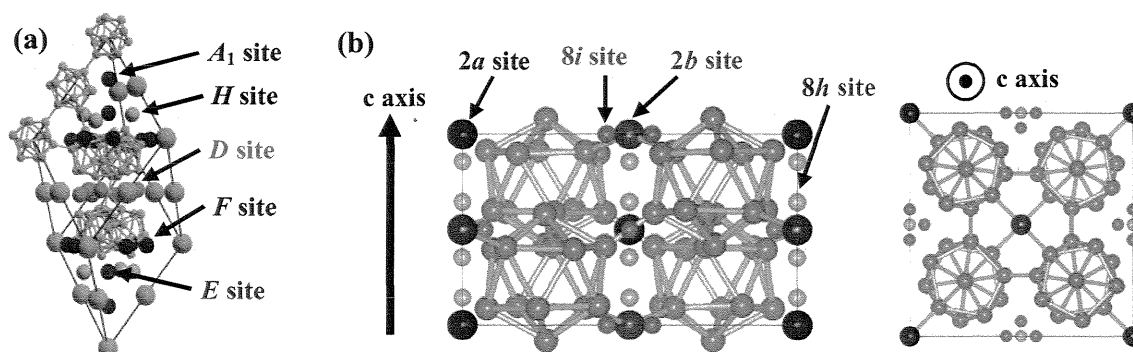


図 1. (a)  $\beta$ -Bの結晶構造とドーピングサイト。大きい球は $B_{12}$ クラスターを表している。実際にはこれ以外にも侵入型のBが存在している。(b) バルク体の $\alpha$ -t-Bの結晶構造と侵入型のBのサイト (小球)。

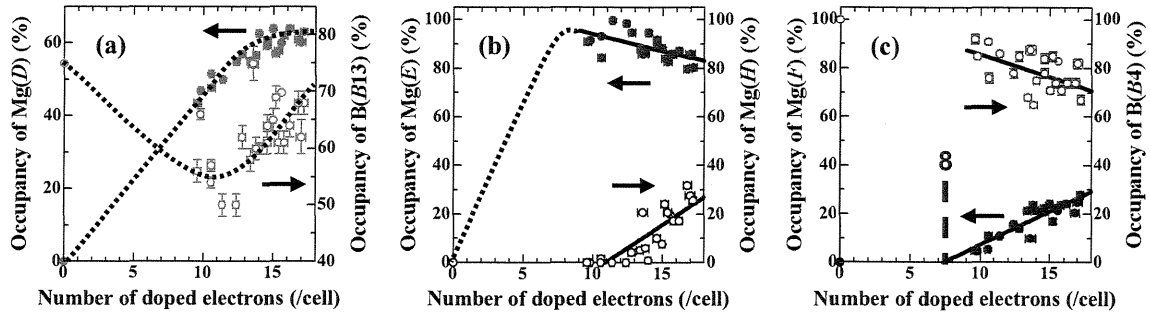


図2. 電子ドーパ数とMg, Bが部分的に占有しているサイトの占有率の関係。D-B13, E-H, F-B4 はそれぞれ近接しているサイトである。電子ドーパ数はMgが $Mg^{2+}$ になっていると仮定して計算した。

ミ準位がIALを埋めるにとどまり電気伝導制御はできなかった[2,3]。IALを全て埋め、さらに電子ドーパを行った場合に電気伝導制御が可能であるかどうかは分かっていない。図1(b)に $\alpha$ 正方晶ボロン( $\alpha$ -t-B)の構造を示す。4個の $B_{12}$ クラスターを持ち、理想的には $B_{48}B_2$ の組成で表されるが、バルク体では侵入型のBとC, N置換(2bサイト)がなければ安定に存在できない( $B_{48}C_2B_2$ ,  $B_{48}N_2B_2$ )。一方、BNBは欠陥を持たない $B_{48}B_2$ である可能性があり、その構造を求めることは興味深い。また金属ドーパにより $\alpha$ -t-Bの電気伝導性がどのように変化するかは全く知られていない。

## 2. 実験方法

$\beta$ -B粉末とMgをBN坩堝に入れて石英管に真空封入し、熱処理を行うことでMgドーパを行った。Liドーパでは、石英管の代わりにステンレス管への封入を行った。一部の試料では電気伝導率を測定するために、焼結体の作製を行った。作製した試料は粉末XRD、Rietveld解析を用いて格子定数、Mgドーパ量を求め、電気伝導率、磁化率の測定を行った。また、原子吸光分析法を用いてLiドーパ濃度を求めた。

BNBはパルスレーザーアブレーション法により作製した。Li, Mgドーパは石英管およびステンレス管に封入し、熱処理することで行った。SPring-8のビームラインBL02B2でXRDパターンを取得し、Rietveld解析を用いて格子定数、BNBの構造を求めた。電子線描画装置を用いて微細電極加工を行い、ナノベルト一本の電流-電圧特性を測定した。

## 3. 結果と考察

Mgドーパ $\beta$ -Bでは、 $1000^\circ\text{C}$ 以下で熱処理することでSiの混入を防ぎ、単位胞あたり8.6個までの高濃度のMgドーパに成功した。図2に電子ドーパ数とMg, Bが部分的に占有するサイトの占有率の関係を示す。MgによるFサイトの占有により、骨格構造を形成するB4サイトのBが脱離していた。図3にLiドーパ $\beta$ -Bの単位胞あたりのLi濃度と格子容積の関係を示す。格子容積はLi濃度に対して線形に増加しており、原子吸光分析で観測されたLiは不純物の生成なしに、全て $\beta$ -Bにドーパされていることがわかった。単位胞あたり17.8個までの高濃度のLiドーパに成功した。これは、 $\beta$ -Bへの過去最高の金属ドーパ量である。ステンレス管へ封入し、石英管とLiとの反応を防ぐことで高濃度のLiドーパが実現できた。

高濃度のLi, Mgドーパ $\beta$ -Bの電気伝導率の温度依存性を図4に示す。ドーパ前の $\beta$ -B同様、可変領域ホッピング伝導(VRH伝導)を示しており、IALを越える8個以上の電子ドーパを達成した試料でさえフェルミ準位は局在準位内にあり、電気伝導制御ができないことがわかった。図5にLi, Mgドーパ $\beta$ -Bの電子ドーパ数と図

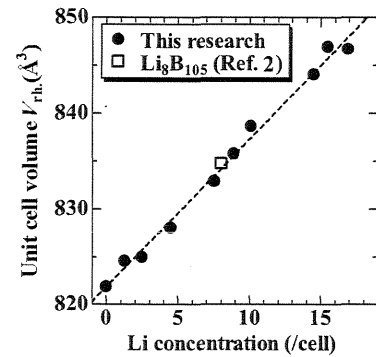


図3. 原子吸光分析から求めたLi濃度と格子容積の関係。

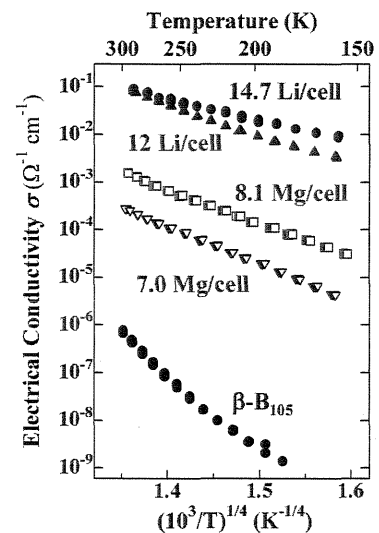


図4. Li, Mgドーパ $\beta$ -Bの電気伝導率の温度依存性。

4の傾きから求めたフェルミ準位付近での状態密度

( $N(E_F)$ ) の関係を過去の結果と併せて示す。Mgドーブでは、IALを占有した電子ドーブ数8個以上の領域で $N(E_F)$ は増減の振る舞いを示していたが、これはIALの上にもう一つの局在準位が存在していることを示唆している。図2(c)に示すように、8個以上の電子ドーブによりB4サイトに欠陥が生じていたが、これはフェルミ準位がIALを埋め、局在準位を占有し始めた電子ドーブ数と一致している。従って、この局在準位はB4サイトの欠陥準位である可能性が高い。LiドーブでもB4サイトに欠陥ができていることから、やはりB4サイトの欠陥準位内にフェルミ準位が存在している可能性が高い。Mgドーブとの $N(E_F)$ の違いは、Liが未知のサイトを占有しており、B4サイト以外にも欠陥が生じているからだと考えられる。

Mgドーブでは、電子ドーブ数8個の時点で、D、Hサイトがまだ占有可能なにもかかわらず、B4サイトに欠陥を作ったままFサイトを占有していた。これより、 $\beta$ -Bは電子ドーブにより金属化するよりも、欠陥を導入し半導体のままでいるほうが安定である、つまり構造を変化させずに電子状態を変化させるよりも、電子状態をほとんど変化させずに構造のうち最も不安定であるサイトを変化させたほうが安定であるのだと考えられる。この結果はドーブの効果が母体元素の欠陥の消滅や生成により打ち消される自己補償が起こっていると解釈することができる。また、放射光を用いた精密構造解析の結果から、電子ドーブにより侵入型のBであるB16サイトの脱離が観測されているが、これも自己補償であると考えられる。バンド計算から示されているようにIALの電子収容数は2個程度に過ぎないが、B16サイトの脱離が電子ドーブを補償したため、電子8個まで収容できるように見えたのだと考えられる。ドーブ前の $\beta$ -Bでも、B<sub>12</sub>クラスターの電子不足とB<sub>28</sub>クラスターの電子過剰が欠陥により補償されている。

$\beta$ -Bは単体の結晶半導体で自己補償が生じる初めての例である。 $\beta$ -Bは複雑構造固体であり、Bのサイトが20種類も存在するため、不安定なサイトが存在し、ドーピングに対して自己補償が生じているのだと考えられる。

表1, 2にそれぞれBNBのBの占有率、格子定数を示す。バルク体同様、侵入型サイトである2a, 8i, 8hサイトにBが存在していた。バルク体と原子配置はほぼ同じであるため、格子定数の違いはCの有無に由来すると考えられる。これより、BNBの構造は理想的なB<sub>48</sub>B<sub>2</sub>ではなく、欠陥を有するB<sub>48</sub>B<sub>2</sub>B<sub>2</sub>であることが明らかになった。この構造はバルク体のB<sub>48</sub>C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>の構造とほとんど同じである。B<sub>12</sub>クラスターの電子不足を補償するために理想的なB<sub>48</sub>B<sub>2</sub>ではなく、侵入型のBを有した構造をとっているのだと考えられる。

表2にMg<sub>4</sub>B<sub>50</sub>, Li<sub>6</sub>B<sub>50</sub>の格子定数を示す。これらの値は仕込み組成である。Mg<sub>4</sub>B<sub>48</sub>C<sub>2</sub>[4]以上の格子定数の伸びが観測されたことから、BNBへの高濃度ドーブに成功したと考えられる。特に

表1. BNBのBの占有率。

2a, 8h, 8i サイトはBの侵入型サイト。

Sample	Accurate composition	Occupancy (%)			
		2b	2a	8h	8i
BNB	B <sub>48</sub> B <sub>1.8</sub> B <sub>2.4</sub>	93	11	2	24
Idealized a-t-B	B <sub>48</sub> B <sub>2</sub>	100	0	0	0
B <sub>50</sub> C <sub>2</sub> (Bulk)	B <sub>48</sub> C <sub>1.8</sub> B <sub>1.9</sub>	91 (C)	13	11	10

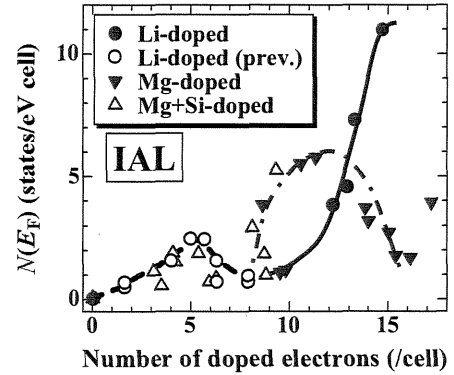


図5. 電子ドーブ数と $N(E_F)$ の関係。過去のLiドーブ、MgとSiの共ドーブの結果も併せて示した[2,3]。電子ドーブ数はLi, Mgがそれぞれ1, 2個、Bと置換してドーブされるSiが1個とした。

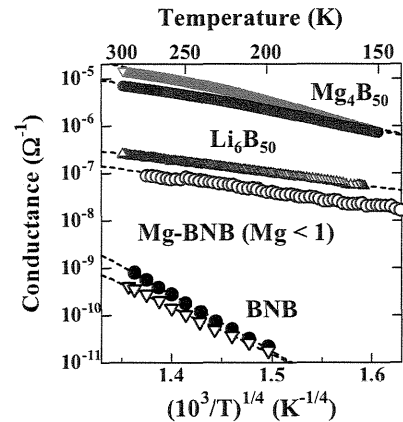


図6. Li, MgドーブBNBのコンダクタンスの温度依存性。

表 2. BNB および Li, Mg ドープ BNB の格子定数とその伸び率。

Sample	Compo- sition	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta c/c$ (%)
				(due to doping)	
<b>BNB</b>	<b>B<sub>48</sub>B<sub>1.8</sub>B<sub>2.4</sub></b>	<b>8.8079</b>	<b>5.0465</b>	-	-
<b>Mg<sub>4</sub>B<sub>50</sub></b>		<b>9.074</b>	<b>5.1015</b>	<b>2.8</b>	<b>1.9</b>
<b>Li<sub>6</sub>B<sub>50</sub></b>		<b>9.00</b>	<b>5.09</b>	<b>2.2</b>	<b>0.86</b>
B <sub>50</sub> C <sub>2</sub> (Bulk)	B <sub>48</sub> C <sub>1.8</sub> B <sub>1.9</sub>	8.753	5.093	-	-
Mg-doped B <sub>50</sub> C <sub>2</sub> (Bulk)	Mg <sub>4</sub> B <sub>48</sub> C <sub>2</sub>	8.9391	5.0745	2.1	-0.36

Mg<sub>4</sub>B<sub>50</sub>は大きな格子定数を示しており、高濃度のMgドープが示唆されている。図6にこれらの試料と石英管を用いて作製した低濃度のMgドープBNBのコンダクタンスの温度依存性を示す。Mg<sub>4</sub>B<sub>50</sub>以外の試料ではドープ前のBNBと同様、VRH伝導を示していたが、Mg<sub>4</sub>B<sub>50</sub>では熱活性化型の伝導を示していた。β-B同様、α-t-Bもギャップ内に欠陥に由来する局在準位 (IAL) があり、そこにフェルミ準位が存在しているのだと推測される。Li<sub>6</sub>B<sub>50</sub>は電子ドープ数が少ないために、IALが完全に埋まらず、VRH伝導が観測された。Mg<sub>4</sub>B<sub>50</sub>では大量のMgドープにより、電子不足が解消されたために侵入型のBが消失し、IALが完全に埋まったが、さらなる電子ドープにより、B<sub>12</sub>クラスターをつなぐ2bサイトに欠陥が生じ、浅い局在準位ができたために熱活性化型の伝導が観測された可能性がある。電子ドープに対して、α-t-Bでもβ-Bのように電子不足に由来する侵入型のBの消失と骨格構造を形成するBの脱離という、2種類の自己補償が起きていると考えられる。

#### 4. 結言

β-B、α-t-Bへ大量のLi, Mgドープを行うことに成功し、他元素添加による電子ドープに対して、自己補償が起こるため電気伝導制御ができないことが明らかになった。自己補償はB-ICSであるβ-Bとα-t-Bが、単体の結晶でありながら複雑構造固体であることに由来している。単体の結晶半導体で自己補償が起こる系は他に例が無い。また、ステンレス管を用いたLiドープ法は、従来の手法よりも高濃度のLiドープが可能で非常に有効な方法であり、様々な系への応用が期待できる。

#### 参考文献

- [1] Z. Wang *et al.*, Chem. Phys. Lett. **368**, 663 (2003).
- [2] H. Matsuda, *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 6102 (1995).
- [3] K. Soga, *et al.*, J. Solid State Chem. **177**, 498 (2004).
- [4] V. Adasch *et al.*, J. Solid State Chem. **179**, 2150 (2006).