

論文審査の結果の要旨

氏名 兵藤 宏

本論文は単体ボロンの結晶であるボロン正 20 面体クラスター固体が、Li または Mg ドープによるリジッドバンド的な電子ドープに対して、自己補償が生じる固体であることを明らかにしたものである。また、本論文で確立したステンレス管を用いた Li ドープ法は、従来用いられている石英管を用いた手法よりも高濃度の Li ドーピングが可能な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。

本論文は 8 章からなる。第 1 章は序論であり、ボロン正 20 面体クラスター固体の特異な結合と構造について概観し、本研究の目的、本論文の構成について述べている。単体のボロン結晶は、 B_{12} 正 20 面体クラスターを構造単位としているが、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、より効率的な結合を必要とすることに由来している。ボロン正 20 面体クラスター固体は、単位胞の大きな複雑構造固体であり、多数の侵入型ドープサイトに構造を保ったまま数%の他元素ドープが可能であるが、ドーピングに対する挙動は複雑で、良く理解されていない。そこで、本研究の目的は、特異な結合と構造を有しているボロン正 20 面体クラスター固体にリジッドバンド的な電子ドープが期待できる Li または Mg ドープを行うことで、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。

第 2 章は研究背景であり、研究対象である β 菱面体晶ボロン (β -B) とボロンナノベルト (BNB) の構造と物性、およびそれらへの金属ドープについて、既往の報告を概観している。ただし、BNB は分かっていることが非常に少ないため、バルク体でほぼ同様の構造をとっている α 正方晶ボロンについての報告も併せてまとめている。さらに、様々な半導体のドーピングに対する挙動について、ドーピングによる電気伝導制御が可能かどうか注目に注目して概説している。

第 3 章は試料作製と評価であり、 β -B と BNB への Li または Mg ドープ方法、粉末 X 線回折実験、Rietveld 解析、原子吸光分析、及びそれらの結果について述べている。特に高濃度の Li または Mg ドーピングが、どのような改良を行うことで達成されたのか、従来のドーピング法と比較して述べている。

第 4 章では、Mg ドープ β -B の構造解析、電気伝導性と磁氣的性質の測定を行い、高濃度の Mg ドープにより B_{28} クラスターの一部である B4 サイトに欠陥が生じること、B4 サイトの欠陥に由来する局在準位内にフェルミ準位が存在しているため、高濃度の Mg ドープを行っても電気伝導制御ができないことを明らかにしている。

第 5 章では、Li ドープ β -B の構造解析、電気伝導測定を行い、Li ドープ β -B の構造と物性については、Mg ドープ β -B とほぼ同じ描像で理解できること、すなわち Li の高濃度ドープでも B4 サイトに欠陥が生じ、それに由来する局在準位内にフェルミ準位が存在するため、高濃度のドーピングを行っても電気伝導制御ができないことを明らかにし

ている。

第 6 章では、BNB の構造解析を行い、BNB の結晶構造が、理論的に予測されていた欠陥のない構造ではなく、侵入型のボロンを有した構造であることを明らかにしている。また、Li または Mg ドープ BNB の電気伝導測定を行うことで、 β -B 同様、Li または Mg ドープを行っても電気伝導制御ができないことを明らかにしている。

第 7 章では、 β -B と BNB への Li または Mg ドープの構造と電気伝導性の変化について得られた知見をまとめることで、リジッドバンド的な電子ドープにより、これらの固体で自己補償が起きていることを明らかにしている。電子ドープ量に対応して侵入型のボロンの脱離、及び骨格構造を形成するボロンの欠陥が生じていた。 β -B は電子不足の B_{12} クラスタと電子過剰の B_{28} クラスタの複合体であり、ドープ前でも侵入型サイトと欠陥により電子不足と電子過剰が、それぞれ補償されている特異な固体である。自己補償は β -B と BNB が複雑構造固体であり、不安定なサイトの存在に由来していると考えられている。単体の結晶半導体で自己補償が生じる固体は他に例が無いとしている。

第 8 章は結論である。

なお、本論文の第 3、4、5、7 章は、荒明聡、細井慎、根津暁充、曾我公平、木村薫、等との、第 3、6、7 章は、桐原和大、曾我公平、清水禎樹、川口建二、佐々木毅、越崎直人、木村薫、等との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上本論文は、ボロン正 20 面体クラスタ固体が、単体の結晶半導体で初めてリジッドバンド的な電子ドープに対して自己補償が生じる特異な固体であることを解明した点で、物質科学の発展に寄与するところが大きく、よって博士（科学）の学位を授与できると認める。