

# 論文内容の要旨

## 論文題目

### ボロン系アモルファス固体の金属結合—共有結合転換 に関する研究

氏名 田邊 健治

#### 1. 緒言

ボロン系固体の多くは、正 20 面体型の  $B_{12}$  クラスタを構造の基本にもつ半導体である。正 20 面体構造はⅢ族元素に特徴的な構造であり、我々はこのような固体を総称してⅢ族正 20 面体クラスタ固体(ICS)と呼んでいる。Ⅲ族 ICS はその構造の複雑さとも関連して、同一固体内で金属結合と共有結合が共存したり、骨格構造の変化なしに結合性が転換したりするなど、その結合性に興味深い性質を有しており、金属と半導体の中間的な性質を持つ。

ボロン系 ICS では、安定な単体結晶相の一つである $\beta$ -B に対して金属元素をドーピングした研究がこれまでに多数報告されている。 $\beta$ -B は可変領域ホッピング(VRH)型の電気伝導を示す半導体だが、 $\beta$ -B に V や Cr をドーピングした場合、 $B_{12}$  クラスタに囲まれた  $A_1$  サイトを占有し、1at.%程度で電気伝導率の絶対値が飛躍的に上昇し、温度依存性も小さい金属的な状態に近づく [1]。それに対し、Zr などの  $A_1$  サイトを占有しない元素を 1at.%ドーピングしても電気伝導率はあまり上昇せず、半導体的な性質のままである [2]。V や Cr をドーピングした際の振る舞いは、V や Cr と  $A_1$  サイト周辺の B の軌道が混成し、周囲の  $B_{12}$  クラスタの共有結合が金属結合的に転換するという、 $B_{12}$  クラスタの金属結合—共有結合転換という特異な結合性に由来する現象であると考えられている [3]。実際、V ドーピング $\beta$ -B では、電子密度分布測定などにより、充填率の高い  $A_1$  サイトに V が入ることで、周囲の  $B_{12}$  クラスタの共有結合性が低下することなどが報告されている [4, 5]。

アモルファスボロン(a-B)は VRH 型の電気伝導率を示すアモルファス半導体であるが、金属添加 a-B の金属—絶縁体転移についての報告は非常に限られている。a-B の局所構造は、 $B_{12}$  クラスタを基本とし、 $B_{12}$  クラスタ同士の結合様式が $\beta$ -B に近いと報告されており [6]、a-B においても $\beta$ -B の  $A_1$  サイトに類似した  $B_{12}$  クラスタに囲まれた環境が存在することが期待される。

即ち、 $\beta$ -BにおいてA<sub>1</sub>サイトにドーピングされる原子をa-Bに添加することで、 $\beta$ -Bと同様にクラスターの結合性の転換に由来して金属転移する可能性が予測される。従って、a-BにVとCr、並びに比較対象としてZrを添加した試料を作製し、電気伝導率測定と局所構造解析を行い、この予測を検証することが本研究の目的である。

高抵抗チップ用材料には、比抵抗の高さとその温度依存性(TCR)の小ささの両立という金属と半導体の中間的な性質が求められる。金属添加a-Bは、ボロン単体が常温で10の8乗[m $\Omega$ ・cm]という高い比抵抗を持つこと、金属添加a-Bの組成領域の広さなどから、これらの要求を達成する可能性があると考え、作製試料に対して比抵抗とTCRの算出を行い、高抵抗チップ用材料としての可能性を検討した。これが本研究のもう一つの目的である。現在の目標値は比抵抗10[m $\Omega$ ・cm]、TCR $\pm$ 50[ppm/K]である。

## 2. 実験方法

試料作製では2元同時電子ビーム蒸着法を使用し、各種基板上に金属添加a-Bの薄膜を作製した。X線光電子分光法(XPS)による深さ方向の組成分布測定、Cu-K $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折(XRD)による相同定、表面粗さ計を用いた膜厚測定などの試料評価を行った。

また、低温電気伝導率測定を行い、電気伝導率の温度依存性を解析することで金属-絶縁体転移の臨界となる金属濃度を決定した。

作製した試料の局所構造を調べるために、a-B-V系試料に対しては、Mo管球を用いたXRD測定より、動径分布関数の導出を行った。また、a-B-V系およびa-B-Zr系試料に対しては、SPring-8のBL14B2ビームラインにおいてX線吸収微細構造測定(XAFS)を行い、金属原子周辺の結合状態、局所構造について測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 試料作製

作製試料の深さ方向組成分布測定結果では、一部の試料を除きおおむね均一な組成の試料が作製できていることを確認した。以後、試料の金属濃度は膜中の平均組成で記述する。膜中のC、O不純物としてはa-B-V系で約0.5at.%C、0.1at.%Oと見積もられた。XRDによる相同定の結果(図1)、作製試料はブロードなハローパターンを示し、アモルファス相であることが確認できる。しかし30%近い高濃度試料では微結晶の析出は否定できない。

### 3.2 低温電気伝導率測定結果と金属-絶縁体転移の臨界濃度の決定

図2に例としてa-B-V系の各試料の低温電気伝導率測定結果を示す。a-B-V系、a-B-Zr系、a-B-Cr系のいずれにおいても金属濃度の上昇に伴い、電気伝導率は上昇し、温度依存性の小さい金属的な電気伝導率へと変化した。温度依存性の解析の結果、a-B-V系における金属転移の臨界濃度は2.9~3.7at.%Vの間であった。また、a-B-Zr系では11~14at.%Zr、a-B-Cr系では4.5~7.0at.%Crであった。

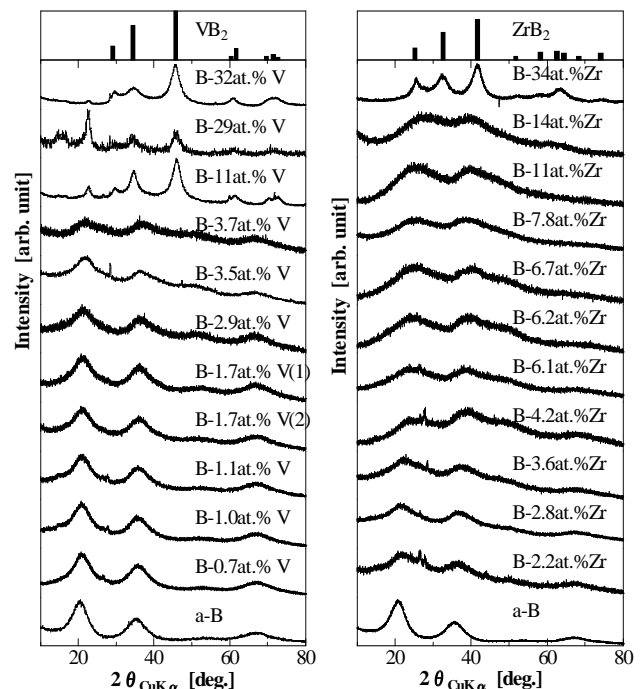


図1. 作製試料のXRDによる相同定結果。  
(a)左: a-B-V系、(b)右: a-B-Zr系

金属添加アモルファス半導体の金属転移濃度については、アモルファスシリコン(a-Si)系における研究が多数報告されているが、様々な添加金属で共通して10at.%以上の金属濃度を要し、また金属転移の際に、局所構造が4面体配位から、より充填率の高い局所構造へと大幅に変化することが報告されている(a-Si-V系[7]など)。a-B-V系およびa-B-Cr系での金属転移濃度、特にa-B-V系での約3at.%という濃度は、極めて低濃度であり、VやCrがB<sub>12</sub>クラスターに囲まれた位置に入ることによる結合性の転換に由来する金属転移であることが示唆された。

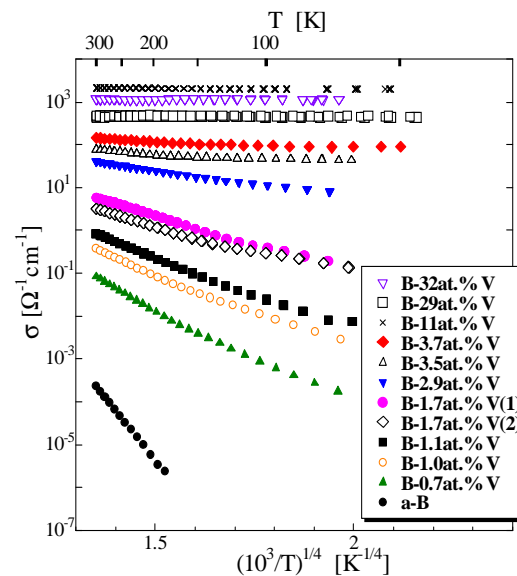


図2. a-B-V系試料の電気伝導率測定結果

### 3.3 局所構造解析結果

a-B-V系試料に対して、動径分布関数を求めた結果を図3に示す。金属転移の臨界濃度付近であるB-3.5at.%Vの動径分布関数は、B<sub>12</sub>クラスターに由来するピーク(~0.18nm, ~0.3nm)が残っており、B<sub>12</sub>クラスターの骨格構造が保たれていることが示唆される。また、標準試料であるVB<sub>2</sub>とVドープβ-B(V<sub>1</sub>B<sub>105</sub>)、並びにB-3.5at.%V試料でのXAFS測定結果を図4, 5に示す。V<sub>1</sub>B<sub>105</sub>のXANESにはVと周囲のB<sub>12</sub>クラスターとの軌道混成によって生じる特徴的な3つのpre-edge peakが確認できる。B-3.5at.%VのXANESにおいても、この3つのpre-edge peakが確認できる。また、B-3.5at.%VのEXAFSには、VB<sub>2</sub>のV-V配位に相当するピークが存在せず、VB<sub>2</sub>よりもV<sub>1</sub>B<sub>105</sub>に近い局所構造であることが分かる。図5中の破線は、V<sub>1</sub>B<sub>105</sub>のA<sub>1</sub>サイト周辺を切り出した局所構造を仮定し、カーブフィッティングを行った結果であり、B-3.5at.%Vのスペクトル形状がA<sub>1</sub>サイト周辺の局所構造で説明できることが確認できる。以上の結果より、金属転移の臨界濃度であるB-3.5at.%Vにおいては、V原子周りの局所構造は、Vドープβ-BのA<sub>1</sub>サイト周辺の局所構造に近い、V原子がB<sub>12</sub>クラスターに囲まれた環境であることが分かる。

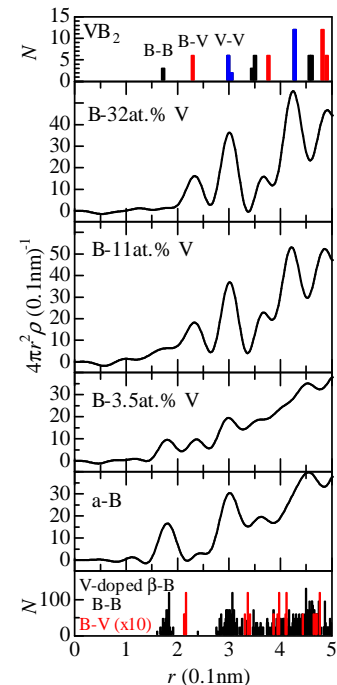


図3. a-B-V系試料の動径分布関数測定結果

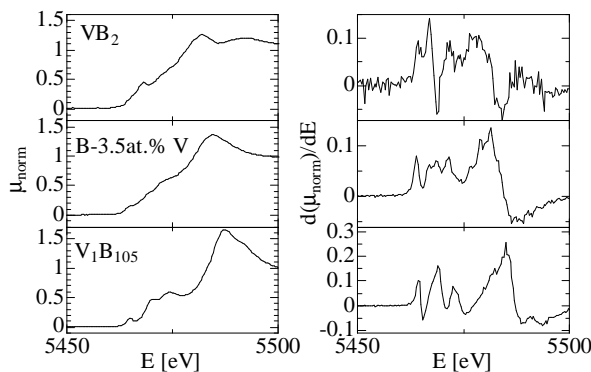


図4. 標準試料とB-3.5at.%VのXANES(左)とその微分形(右)

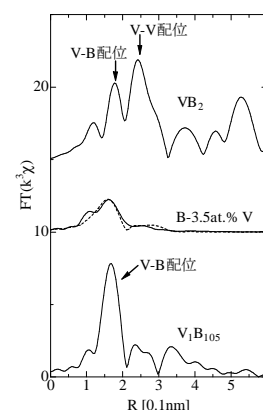


図5. 標準試料とB-3.5at.%VのEXAFS(図中破線はモデルを用いたフィッティング結果)

### 3.4 高抵抗チップ用材料としての特性評価

作製試料の比抵抗 $\rho$ (300K)を求め、TCR(300-200K)を算出した(表 1)。今回作製した試料では目標値を満たすものは無く、他材料と比較して高抵抗チップ用材料として優位であると言える結果は得られていない。従来材料の中で最も良特性な Cr-Al-B-Oなどを参考に今後添加元素を増やした 3 元系などを検討することで目標値を満たす可能性が考えられる。

表 1. 作製試料の比抵抗と TCR

試料名	$\rho$ [ $m\Omega \cdot cm$ ]	TCR [ppm/K]
B-29at.%V	2.2	-150
B-23at.%Cr	0.54	26
B-17at.%Cr	0.74	-33
Cr-Al-B-O	2	$\pm 25$
目標値	10	$\pm 50$

### 4. 結言

a-B に対して V, Zr, 及び Cr を添加した試料を作製し、電気伝導率の温度依存性の解析より、金属-絶縁体転移の臨界濃度を決定した。その結果、a-B-Zr 系では多くの金属添加 a-Si と同様に 10at.%以上の金属濃度で金属転移するのに対し、a-B-V 系、a-B-Cr 系ではより低濃度で金属転移が起きることが確認された。とりわけ、a-B-V 系においては、動径分布関数測定、XAFS 測定により、金属転移の臨界濃度付近において、V 原子が B<sub>12</sub> クラスタに囲まれた環境に存在することが分かる結果を得た。この結果は a-B-V 系における低濃度での金属転移が、局所構造の大幅な変化を伴わずに、V 原子の周囲の B<sub>12</sub> クラスタの結合性が金属的に転換することで起きていることを示している。また、作製試料の高抵抗チップ用材料としての特性評価を行ったところ、目標値を達成する試料は無く、今後 3 元系などを検討する必要がある。

### 参考文献

- [1] H. Matsuda *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, **57** (1996) 1167.
- [2] T. Nakayama *et al.*, J. Solid State Chem., **154** (2000) 13.
- [3] K. Kimura *et al.*, J. Solid State Chem. **133** (1997) 302.
- [4] 細井慎、博士論文、東京大学大学院 新領域創成科学研究科 (2008).
- [5] M. Yamaguchi *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser., **176** (2009) 012027.
- [6] M. Kobayashi, J. Mater. Sci., **23** (1988) 4392.
- [7] U. Mizutani *et al.*, J. Phys. Condens. Matter, **9** (1997) 5333.