

論文審査の結果の要旨

氏名 田邊 健治

本論文は、正 20 面体クラスターを構造の基礎とするアモルファスボロン(a-B)に金属元素を添加した際の金属-非金属転移に着目し、低温電気伝導率の温度依存性より金属転移の臨界金属濃度を、粉末 X 線回折測定と X 線吸収微細構造(XAFS)測定より局所構造を求め、クラスターの特異な結合性に基づく特異な金属転移の振る舞いを明らかにしたものである。Ⅲ族元素からなる正 20 面体クラスターの特異な結合性が、非晶質相においても物性の予測・理解を可能にすることを明らかにし、金属添加 a-B の高抵抗チップ用材料としての可能性も検討している。論文は 6 章からなる。

第 1 章は序論であり、背景となる従来の研究について概観し、本研究の目的、本論文の構成について述べている。Ⅲ族元素からなる固体には、正 20 面体クラスターを構造の基礎とする固体群が存在し、クラスター固体と呼ばれる複雑な構造の固体を形成する。この正 20 面体クラスター固体では、クラスターの中心や周囲での原子の有無などによって、クラスターの結合性が金属結合的にも共有結合的にもなり得る。a-B も正 20 面体クラスターを構造の基礎としており、非晶質相である a-B においてもこのクラスターの金属結合-共有結合転換が起きるかどうかが興味深い。また、他元素添加による結合性の転換は、金属と半導体の中間となる物性を実現する可能性があり、高抵抗チップ用材料として期待できる。そこで、本研究では、金属添加 a-B における金属-非金属転移に着目し、金属転移の臨界濃度とその際の局所構造の変化を電気伝導率の温度依存性と X 線回折・X 線吸収分光から測定し、これまでに報告されている多数の金属添加アモルファスシリコン(a-Si)と比較することで、クラスターの結合転換を検証すること、また、金属添加 a-B の高抵抗チップ用材料としての特性評価を行うことを目的としている。

第 2 章は試料の作製・評価結果であり、本研究で用いた V, Cr, Zr 添加 a-B の薄膜試料作製方法と粉末 X 線回折を用いた相同定、X 線光電子分光法を用いた組成分析について述べている。2 元同時電子ビーム蒸着法により深さ方向に組成の均一なアモルファス薄膜が作製できていることを確認している。

第 3 章では、作製試料の低温電気伝導率の温度依存性を測定し、可変領域ホッピング伝導理論や弱局在理論より導かれる理論式を用いた解析によって、金属転移の臨界濃度を決定している。Zr 添加 a-B においては、多くの金属添加 a-Si と同様、10at.%以上の金属濃度での金属転移であったのに対し、V 添加 a-B、Cr 添加 a-B においてはより低濃度で、特に V 添加 a-B においては約 3at.%という顕著な低濃度で金属転移が起きていることを明らかにし、金属添加 a-Si とは異なる特異な金属転移が起きていることを示した。

第 4 章では、主に V 添加 a-B において、Mo-K 線を用いた X 線回折からの動径分布関数の算出と放射光を用いた XAFS 測定より、V 原子周辺の局所構造を明らかにしている。V 添加 a-B において、金属転移の臨界濃度付近では V 原子が 4 つの B の正 20 面体クラ

スターに囲まれた位置に存在していることを確認した。結晶 β -菱面体晶ボロン(β -B)にドーピングしてもクラスターに囲まれた位置に入らない Zr を添加した a-B では金属添加 a-Si と同様の臨界濃度であったこと、 β -B に V をドーピングした際に、V が正 20 面体クラスターに囲まれた位置に入ることによって周囲のクラスターに結合転換が起きることが報告されていること、と合わせて考察することにより、V 添加 a-B の特異な低濃度での金属転移がクラスターの結合転換に由来する現象であることを明らかにした。

第 5 章では、作製した金属添加 a-B 試料の比抵抗とその温度依存性(TCR)を算出し、金属添加 a-B の高抵抗チップ用材料としての特性を評価している。従来使用されてきた各種抵抗材料や金属添加 a-Si、V ドープ β -B などと特性を比較した結果、現時点では金属添加 a-B の優位性は確認されず、O 濃度を増加させるなど添加元素を増やした多元系の検討が必要であることを示した。

第 6 章は、総括である。

なお、本論文第 2、3、4、5 章は、暮橋正人、細井慎、大隅一聡、山口秀史、曾我公平、木村薫、宇留賀朋哉、等との共同研究であるが、論文提出者が主体となって測定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、III 族元素からなる正 20 面体クラスターの特異な結合性が非晶質相においても特異な物性の起源となっていることを明らかにし、非晶質相での正 20 面体クラスターの性質に基づいた材料設計の可能性を示した点で、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。