

## ボロン正 20 面体クラスター固体の自己補償性の検証

課題番号:2010B1684, 利用ビームライン: BL02B2

住吉 篤朗 (東京大学 新領域創成科学研究科 博士課程 2 年)

### 1. 背景

単体の結晶を含め、ボロン系固体には  $B_{12}$  正 20 面体クラスターを構造の基本とするものが多く存在し、それらはボロン正 20 面体クラスター固体 (Boron Icosahedral Cluster Solids; B-ICSs) と呼ばれている [1, 2]。Fig. 1(a)に B-ICSs の代表格である  $\beta$  菱面体晶ボロン ( $\beta$ -B) の結晶構造を示す。 $\beta$ -B は B の多形のうち、常温常圧下で最も安定な固体であり [3-6]、4 つの  $B_{12}$  クラスター ( $B_{48}$  クラスター) と、 $B_{12}$  クラスターが面を共有して形作られる  $B_{28}$  クラスター 2 つと孤立 B ( $B_{57}$  クラスター) から成り立っている。 $\beta$ -B の特徴として、大量の構造欠陥を有することが挙げられる。 $B_{57}$  クラスター内の B13 サイトの占有率は 75 %程度であり (図 1. (b))、侵入型サイトである B16 サイトの占有率は 25 %程度である (図 1. (c))。さらに占有率 5-10 %程度の 4 つの侵入型サイトが存在している [7]。従って、理想的には単位胞内に 105 個の B 原子が存在するが、正確には単位胞内に 106.6 個の B 原子が存在している。

$\beta$ -B にこのように大量の欠陥が存在している原因は、クラスターの電子の過不足を補うためであることが電子状態計算から明らかになっている。 $B_{48}$  クラスターは電子不足であり、それを補うために電子を供与する侵入型の B (B16 サイト) が存在している。一方、 $B_{57}$  クラスターは電子過剰であり、それを補うために電子を奪う部分占有の B (B13 サイト) が存在していると考えられている [8-12]。バンド計算から、これらの欠陥がキャリアドープとほぼ同じ役割を果たしていること、これらの欠陥の導入により  $\beta$ -B が安定化することが示されている [3, 4, 5, 12]。

$\beta$ -B は構造内に  $A_1$ , D, E, F, H など多数の侵入型サイトを持ち、正 20 面体クラスター固体としての構造を保ったまま他元素を数 at% ドープできる。リジッドバンド的に電子を供与することが予想される Mg を  $\beta$ -B に大量にドープした結果、B16 サイトのボロンの脱離が観測された [13]。B16 サイトと近接する  $A_1$  サイトを Mg は占有していなかったことから、Mg から  $\beta$ -B に電子を供与することで、 $B_{12}$  クラスターの電子不足が解消され、B16 サイトから  $B_{12}$  クラスターに電子を供与する必要がなくなったために、B16 サイトの B が脱離したのだと考えられる。また、この試料では、Mg の大量ドープにより B4 サイトの B の脱離も確認された [14, 15]。このように、キャリアドープに対してドープの効果を打ち消すように構造が変化す

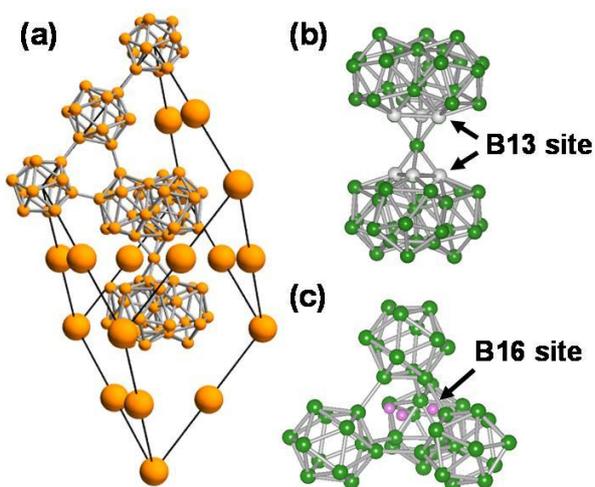


Fig. 1. (a)  $\beta$ -B の結晶構造。大球は  $B_{12}$  クラスターを示している。(b) B13 サイト周辺の構造。(c) B16 サイト周辺の構造。

る現象は自己補償と呼ばれており、ZnO や GaN へのホールドーピングなどの際に観測されることが知られている。しかしながら、単体の結晶半導体で自己補償が観測された系は  $\beta$ -B が初めてである。自己補償は、結晶全体の電子状態を変化させるよりも、局所的に欠陥を生成したほうが安定であるために生じる。 $\beta$ -B は複雑構造固体であるため、化合物半導体のように欠陥の生成エネルギーが小さいサイトが存在し、自己補償が生じたのだと考えられる。

自己補償により、電子ドーピングに対して  $\beta$ -B には系全体の電子数を常に一定に保つように欠陥が生じていると考えられる。しかし、B は軽元素であり、実験室系の XRD では B の欠陥サイトの占有率を正確に求めることは困難であるため、現状では以前 SPring-8 で測定した Mg を高濃度にドーピングした  $\beta$ -B で B16 サイト、B4 サイトの脱離が見つかっているだけである [13, 14]。

B4 サイトの脱離は F サイトの Mg との置換型ドーピングともみなせるため、D サイト、E サイトに Mg がドーピングされた場合に構造的に欠損するはずがない B13, B16 サイトの占有率が電子ドーピング数に対して系統的に減少し、系の電子数が一定に保たれた場合、Mg ドーピングにより  $\beta$ -B の自己補償が生じたということが確認できる。

そこで今回の実験の目的は、 $Mg_2B_{105}$ ,  $Mg_3B_{105}$ ,  $Mg_4B_{105}$  とドーピング数を変化させた Mg ドーピング  $\beta$ -B の B の部分占有サイトの占有率の Mg ドーピング数依存性を正確に求め、 $\beta$ -B の自己補償性を確認することである。

## 2. 実験方法

### Mg ドーピング $\beta$ -B の作製方法

試料の仕込み組成を  $Mg_2B_{105}$ ,  $Mg_3B_{105}$ ,  $Mg_4B_{105}$  とし、Mg 顆粒（純度 99.95 %、2 mm 以下）と  $\beta$ -B 粉末（純度 99 %、粒径 45  $\mu$ m 以下）を入れた六方晶ボロンナイトライド (h-BN) 坩堝をステンレス管に入れ、ステンレスの蓋をした。これを真空アーク炉内に移し、 $2 \times 10^{-3}$  Pa 程度の真空度まで油拡散ポンプで真空引きをした後、高純度 Ar 雰囲気下 (-35 mmHg) でステンレス管と蓋を溶接し、試料の封入を行った。そして、これを 3 rpm で回転させながらシリコニット炉を用いて 1000  $^{\circ}$ C、10 時間熱処理を行い、 $\beta$ -B を Mg の蒸気に晒すことで、 $\beta$ -B への Mg ドーピングを行った。このとき、試料の回転を促進するために、h-BN の欠片 (1-2 mm 角) を 3 個程度粉末試料と一緒に入れた。

作製した  $Mg_2B_{105}$ ,  $Mg_3B_{105}$ ,  $Mg_4B_{105}$  をデカンテーションして得られた上澄みをリンデマンガラスキャピラリーに封入し、Spring-8 の BL02B2 ビームラインにおいて粉末 X 線回折測定を行った。イメージングプレートと大型デバイシェラーを用いた BL02B2 の標準的なレイアウトで測定を行い、解析に用いた 2 $\theta$  範囲は 4 $^{\circ}$ ~74 $^{\circ}$  とし、室温で測定を行った。測定波長は  $Mg_2B_{105}$ ,  $Mg_4B_{105}$  については 0.8  $\text{\AA}$  とし、 $Mg_3B_{105}$  については 0.78  $\text{\AA}$  とした。また、露光時間は  $Mg_2B_{105}$ ,  $Mg_3B_{105}$ ,  $Mg_4B_{105}$  それぞれに対して、6 時間、5 時間、6 時間とした。得られた XRD パターンに対して、プログラム Rietan-2000 を用いて Rietveld 解析を行い、Mg, B の占有率を求めた [16]。

## 3. 結果と考察

$Mg_2B_{105}$ ,  $Mg_3B_{105}$ ,  $Mg_4B_{105}$  の仕込み組成で作製した試料の XRD データと、今の時点での Rietveld 解析の結果を fig. 2 に示す。また、Rietveld 解析から得られた B の部分占有サイトの占有率の Mg ドーピング量依存性を fig. 3 に示す。ここで、Mg ドーピング数は Rietveld 解析から得られた占有率を元に

単位格子あたりの Mg 数を算出した結果であり、図中の赤丸は同試料を実験室の XRD で解析した結果である。Slack が解析した単結晶  $\beta$ -B、細井らが SPring-8 の BL02B2 ビームラインで解析した 3 N  $\beta$ -B 粉末の解析結果も併せて示した [7, 13]。

Mg ドープにより系統的に B16 サイトの占有率が減少することがわかった。Mg が占有している D サイト、E サイトと B16 サイトは比較的離れており、置換型でドープされているわけではない。B16 サイトの侵入型の B の役割は B<sub>12</sub> クラスターの電子不足を補うことであり、電子ドープによって B<sub>12</sub> クラスターの電子不足が解消された結果、侵入型の B が脱離しているのだと考えられる。これは、侵入型の B の脱離によって電子ドープの効果が相殺されていることを意味しており、Mg ドープにより自己補償が起こっていたことが確認できた。自己補償により、Mg ドープ  $\beta$ -B では、系全体の価電子数がほとんど変化しておらず、金属転移をするよりも構造欠陥を生成して半導体のままでいる方が安定であるため、自己補償が生じているのだと考えられる。

高濃度の Mg ドープでは、B13 サイトの脱離が系統的なものであるかどうかわからなかったが、今回の結果より、B13 サイトの B も B16 サイトの B 同様、Mg ドープによる自己補償のために脱離していたことがわかった。また、B13 サイトが B16 サイトよりも先に脱離していることが示唆された。

試料ごとに 5 - 10 % 程度 B の占有率にバラつきが生じており、仕込み組成

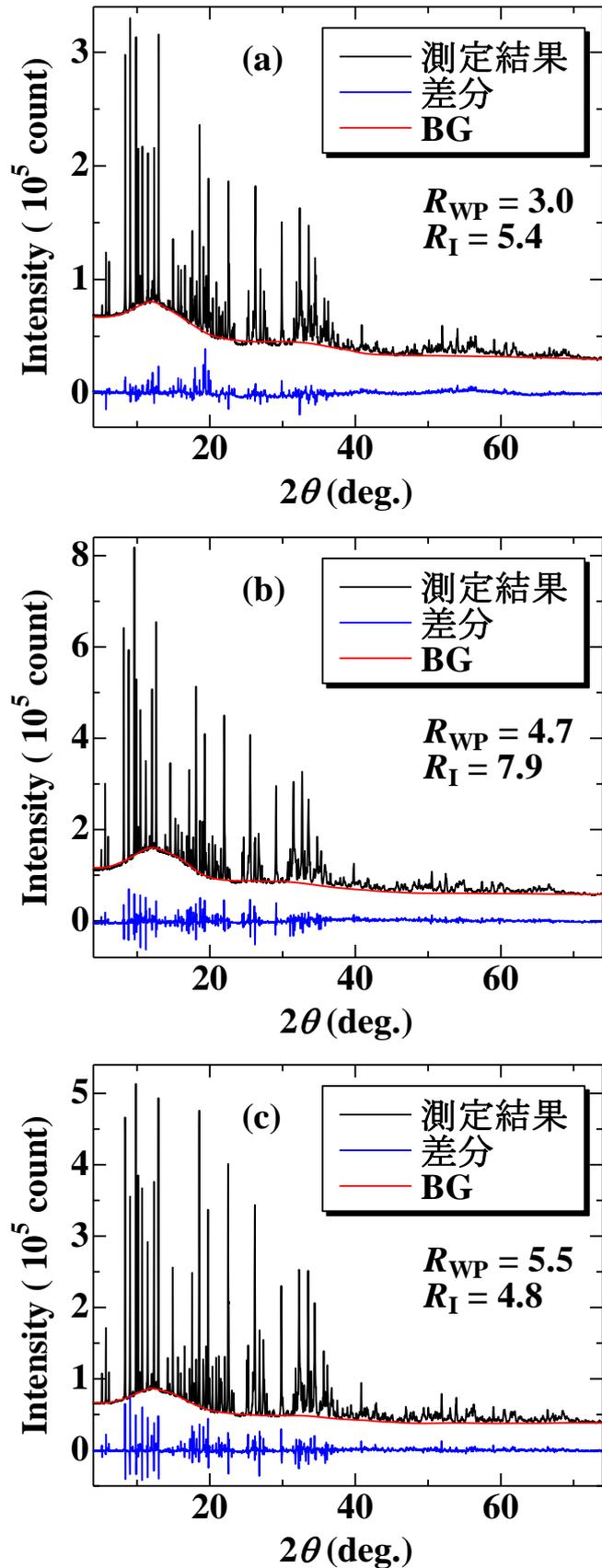


Fig. 2. (a) Mg<sub>2</sub>B<sub>105</sub>, (b) Mg<sub>3</sub>B<sub>105</sub>, (c) Mg<sub>4</sub>B<sub>105</sub> の XRD パターンと Rietveld 解析結果

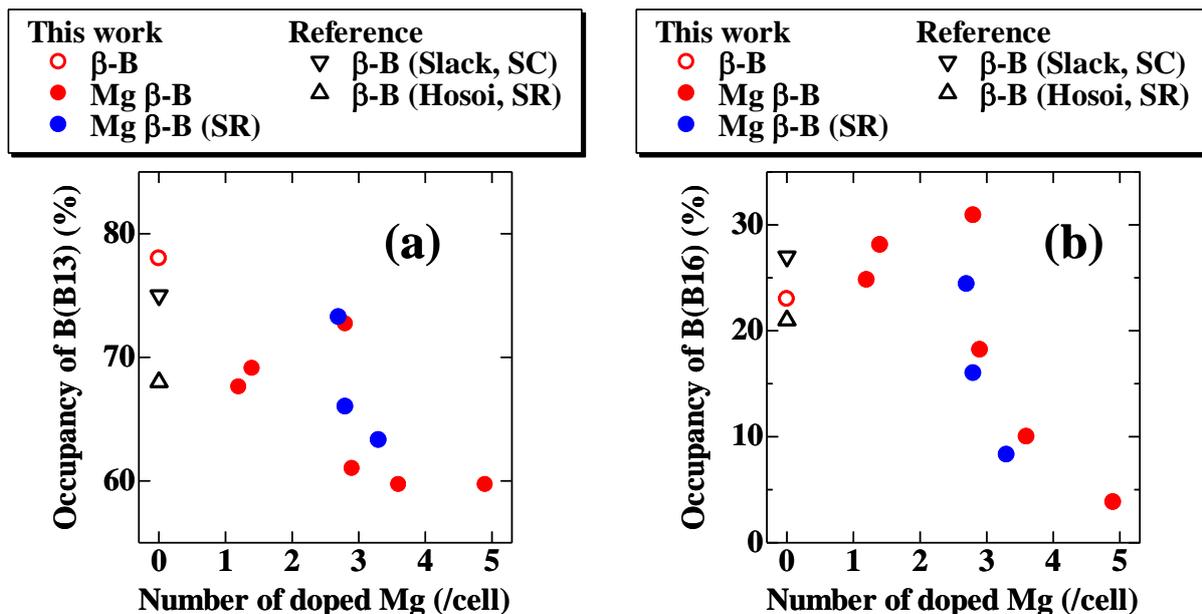


Fig. 3. (a) B13 サイト、(b) B16 サイトの占有率の Mg ドープ量依存性。赤丸は同試料を実験室の XRD で解析した結果である。Slack が解析した単結晶  $\beta$ -B、細井らが SPring-8 の BL02B2 ビームラインで解析した 3 N  $\beta$ -B 粉末の解析結果も併せて示した [7, 13]。

とのズレも存在しているが、これは、複雑構造固体である  $\beta$ -B の構造が、アモルファス固体のように作製条件に強く依存するため、今回のように熱処理条件を精密に制御していない場合、作製する試料ごとにわずかに欠陥構造が異なるのだと考えられる。Pure  $\beta$ -B は、アモルファス固体の性質と似ていること、欠陥構造を変化させても全エネルギーがわずかしか変化しないことが知られており [3, 5]、実際に  $\beta$ -B の欠陥構造は作製方法により異なる [7, 13]。Mg ドープは 1000°C という高温での熱処理により行っているため、再安定構造ではなく多数存在する欠陥構造のうち、比較的安定な構造の一つに落ち込んでいると考えられる。

#### 4. まとめ

BL02B2 にて取得した  $\text{Mg}_2\text{B}_{105}$ ,  $\text{Mg}_3\text{B}_{105}$ ,  $\text{Mg}_4\text{B}_{105}$  の XRD データに対して Rietveld 解析を行うことで、Mg ドープ量が増加するにつれて、 $\beta$ -B の部分占有サイトである B13 サイトと侵入型サイトである B16 サイトの B が系統的に脱離することがわかった。これより、 $\beta$ -B は軌道混成のない電子ドープにより自己補償が生じる唯一の単体半導体であることが明らかになった。

- [1] I. Higashi, AIP Conf. Proc. 140, 1 (1985).
- [2] ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎と応用, 第 16 回ホウ素・ホウ化物および関連物質国際会議組織委員会 著, シーエムシー出版 (2008).
- [3] M. J. van Setten, M. A. Uijtewaal, G. A. de Wijs, and R. A. de Groot, J. Am. Chem. Soc. 129, 2458 (2007).
- [4] M. Widom and M. Mihalkovic, Phys. Rev. B 77, 064113 (2008).
- [5] T. Ogitsu, F. Gygi, J. Reed, Y. Motome, E. Schwegler and G. Galli, J. Am. Chem. Soc. 131, 1903 (2009).
- [6] T. Ogitsu, F. Gygi, J. Reed, M. Udagawa, Y. Motome, E. Schwegler and G. Galli, Phys. Rev. B 81,

020102 (2010).

- [7] G. A. Slack, C. I. Hejna, M. F. Garbaskas and J. S. Kasper, *J. Solid State Chem.* 76, 52 (1988).
- [8] D. W. Bullen, *J. Phys. C* 15 415 (1982).
- [9] R Schmechel and H Werheit, *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 6803 (1999).
- [10] E. D. Jemmis and M. M. Balakrishnarajan, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 4324 (2001).
- [11] D. L. V. K. Prasad, M. M. Balakrishnarajan and E. D. Jemmis, *Phys. Rev. B* 72, 195102 (2005).
- [12] E. D. Jemmis and D. L. V. K. Prasad *J. Solid State Chem.* 179, 2768 (2006).
- [13] 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).
- [14] 兵藤 宏, 博士論文, 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 (2009).
- [15] H. Hyodo *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 024515 (2008).
- [16] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum* 321, 198 (2000).