

重点産業利用課題報告書

[実施課題番号]

2007B1952

[実施課題名]

ボロン系アモルファス固体への遷移金属ドーブによる結合転換と局所構造に関する研究

[実験責任者所属機関及び氏名]

東京大学 新領域創成科学研究科 物質系専攻 木村薫

[使用ビームライン]

BL14B2 (割当シフト数: 1 シフト)

[実験目的]

Al系準結晶やB系固体は局所構造として正20面体構造を持ち(正20面体クラスター固体)、三中心の共有結合を形成したり、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多数有している。これら独特な構造・結合性の帰結として、正20面体クラスター固体は金属と半導体の中間的な性質を持ち、今後熱電材料・高抵抗チップ材料等への応用が期待されている。これまでに我々はアモルファスボロンに金属元素を添加した際の電気伝導の系統的な変化を測定してきた。その結果、電気伝導率が金属的な温度依存性に転換する臨界濃度が、Zrを添加した場合は多くの遷移金属添加アモルファスシリコンと同様に10at.%程度であるのに対し、Vの場合は3at.%程度と非常に小さいという特異な挙動を観測した。この挙動がアモルファスボロンの局所構造である正20面体クラスターの特異な結合性に起因する可能性があると考え、動径分布測定など局所構造に対する知見を得るべく実験を行ってきた。しかしアモルファスボロンは、結晶の周期性を持たないためにX線回折、MEM/Rietveld法などによる構造、結合の評価は困難である。今回、SPring-8を用いたXAFS測定を行うことにより、遷移金属を添加したアモルファスボロンの局所構造を明らかにし、正20面体構造と金属・非金属転移の臨界濃度との関係について考察を深めることを目的とした。

金属添加アモルファスボロンに対しては、ボロン単体が常温で高い比抵抗を持つことなどから、高抵抗チップ材料としての応用を期待している。今回の実験の結果は、金属添加アモルファスボロンの構造、化学状態を明らかにし、新規の高抵抗チップ材料の探索へとつなげるために重要な情報であると考えられる。

[実験方法]

実験はBL14B2ビームラインにおいて、イオンチェンバーを用いた標準的な透過法の実験レイアウトでXAFS測定を行った。分光器結晶はSi(111)面であった。測定試料は、電子ビーム蒸着法を用いて作成したB-V系アモルファス試料(V=1.0, 1.7, 3.5, 11 at.%)であり、これらの試料粉末(約4~30mg)を透過法によるXAFS測定に適した濃度になるようにBN粉末(約

150mg)と混合し、厚さ約 1 mm、直径 10mm のペレット状に成型し XAFS 測定を行った。標準試料として VB_2 、 V_2O_5 の試薬粉末を同様にペレット状に成型したものと V 箔も測定した。また、今後 B-V 系との比較として B-Zr 系アモルファス試料に対する XAFS 測定を行うことを視野に入れ、Zr 系標準試料についても測定を行った。従って測定吸収端は、V-K 端 (~5.5keV)、及び Zr-K 端 (~18.0keV) であった。

[実験結果]

測定した各試料の吸収係数は XANES の比較、EXAFS の解析のための前処理として、V-K 吸収端に関与しない成分(吸収端前から続く滑らかな吸収係数の変化)を直線で Fit しバックグラウンドとして除去、さらに吸収端後の吸収係数最大の点(main peak、図 1 中青点)を基準点として規格化を行った。図 1 に今回測定した各 V 系試料の規格化吸収係数を示す。今回取得できた測定データはグリッチ等による吸収係数の不連続点などは見当たらず、EXAFS 振動の解析を行い、V 原子周辺の局所構造の知見を得るのに問題ないデータが取得できたと考えている。XANES スペクトルにおいても V 原子に O、B 原子が配位することによる pre-edge 構造の変化などが一見して見てとれる。

EXAFS 振動の解析に関しては、図 1 の規格化吸収係数から、AutoBK アルゴリズムを用いて Background を除去し、FEFF を用いたカーブフィッティングを行っている。現在、V 原子周りの局所構造を定量的に推定すべく解析中であるが、構造推定に用いるモデル、パラメータなどの詳細を検討しつつ進行途中である。今後 V 原子周りの局所構造について解析を進め、a-B-V 系試料における電気伝導率変化と局所構造との関連について考察をまとめた

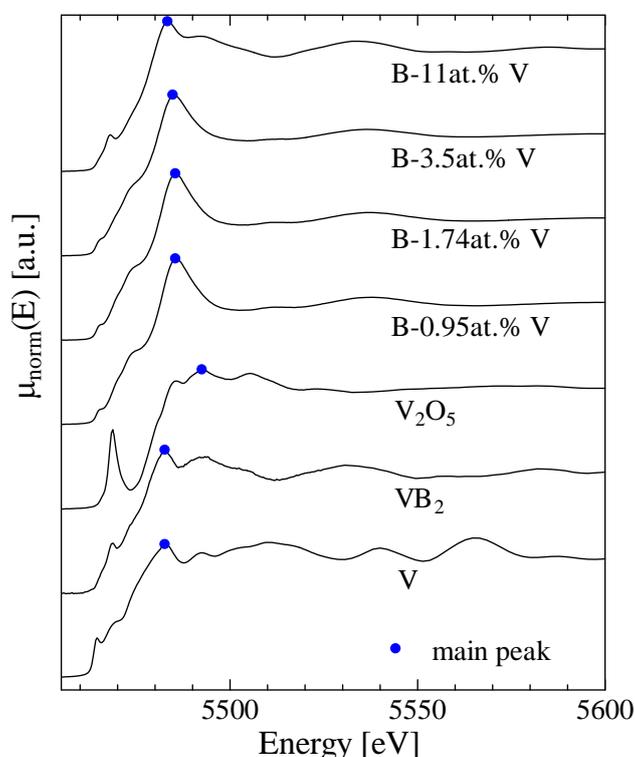


図 1. V 系試料の XAFS 測定結果