

β 菱面体晶ボロンへの V ドープによる

金属結合-共有結合転換の観測

The observation of metal-covalent bonding conversion in V doped β -rhombohedral boron

木村 薫、岡田純平、金 泓基、細井 慎、濱松健仁、高田昌樹^A、加藤健一^A

*K. Kimura, J. T. Okada, H. K. Kim, S. Hosoi, T. Hamamatsu, M. Takata^A, K. Kato^A

東京大学新領域創成科学研究科、^AJASRI/Spring-8, CREST/JST

Dept. of Advanced Materials Science, Univ. of Tokyo, ^AJASRI/Spring-8, CREST/JST

正 20 面体クラスターを固体中に持つ β 菱面体晶ボロンへ 1at.%程度の V を添加することで、電気伝導率の温度依存性を半導体的なものから金属的に近いものに変化させることが可能である。V ドープにおけるこの傾向は、同じく正 20 面体構造を持つアモルファスボロンに対しても観測され、V 添加は正 20 面体構造の共有結合ネットワークに結合性の変化をもたらすものと考えられる。そこで、我々は β 菱面体晶ボロンおよびそれに V を添加した固体について MEM/Rietveld 解析を行い、電子密度をひとつの指標として、共有結合ネットワークの変化の観察を試みた。

β -rhombohedral boron changes the temperature dependence of its conductivity from semiconductor-like to metallic by the only 1at.% V-doping. The same tendency is observed in the amorphous boron, which has icosahedral cluster. We considered that the V-doping cause some bonding conversion in the covalent networks among boron icosahedra. Hence we obtained electron density distributions of pure and V-doped β -boron by MEM/Rietveld analysis in order to observe the changing of the bonds in the two compounds.

背景・目的

正 20 面体クラスターはボロンをはじめとするⅢ族元素からなる固体中に多く見られる特徴的な構造である。当グループでは正 20 面体クラスターを構成要素とする固体を「正二十面体クラスター固体(Icosahedral Cluster Solids: ICS)」と総称し、その物性の理解に努めている。Ⅲ族のボロンとアルミは周期律表

上でちょうど金属元素と非金属元素の境界に位置しているが、ICS の電気伝導もまた、金属と半導体の中間的な位置にあると考えられる。Al 系 ICS においてクラスターの中心に金属原子の配置された $Al_{12}Re$ と、中心に金属原子のない Al_{12} から構成される Al-Re-Si 近似結晶を比較した場合、電気伝導性は前者が金属的、後者が半導体的になる。また、

MEM/Rietveld 解析による電子密度の描画から、後者にのみ共有結合の存在が観察され、結合性も異なることが確認された[1,2](Fig.1)。このように、ドラスティックな構造変化を伴わず、中心原子の有無のみで結合性が転換する現象は非常に興味深い。我々はこのような現象、金属結合-共有結合転換 (metallic-covalent bonding conversion: MCBC) は Al 系のみならず ICS の普遍的な特徴ではないかと考え、ボロン系 ICS における MCBC を観測することを目標に今回の研究を行った。

今回の実験では、MEM/Rietveld 法による電子密度分布解析を、 β -菱面体晶ボロン(β ボロン: Fig2)とそれに V をドーピングした系に対して行った。この系を選んだ理由として、前述の Al 系 ICS の場合と同様に、電気伝導性が変化していくことが挙げられる。一般に軽元素からなる系の電子や結合に関与する電子を X 線回折から電子密度図を描画して評価することは難しいとされている。われわれは以前の課題において、 α -菱面体晶ボロンおよびその派生結晶の電子密度解析を行い、その特異な結合形態を明らかにした[3]。またそれは、ボロン系固体においても電子密度分布から結合の評価が可能であることを意味している。V は β ボロンの A_1 サイトに選択的にドーピングされ、占有率が上がるにつれ電気伝導率は金属的になっていく。同様の傾向は同じく正 20 面体クラスターを固体中に持つとされるアモルファスボロンにおいても確認されており、正 20 面体クラスターの共有結合ネットワークに V ドーピングが何らかの結合性の変化をもたらすことが予想される。

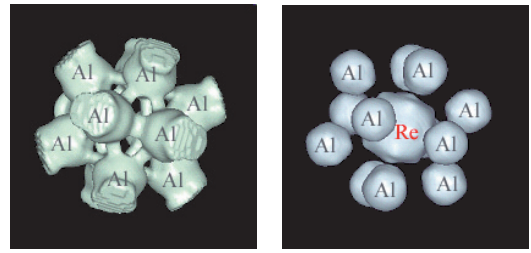


Fig.1 中心原子のない AlReSi ($\text{Al}_{75.7}\text{Re}_{17.7}\text{Si}_{6.6}$) の 1st Shell(左)と中心原子がある Al_{12}Re (右)の Al_{12} における等電子密度面の違い($0.35\text{e}/\text{\AA}^3$)。中心原子のない AlReSi の方には共有結合性の Bond が見える。 Al_{12}Re は金属結合性が強く、電子密度は全体的に広がり Bond は見えない。

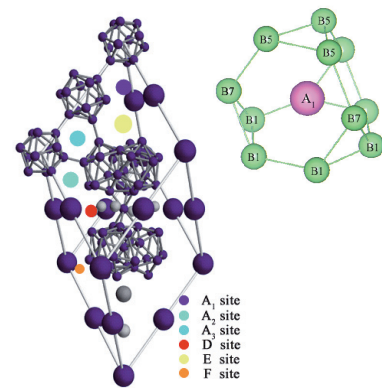


Fig.2 β ボロンおよび A_1 サイトの構造。

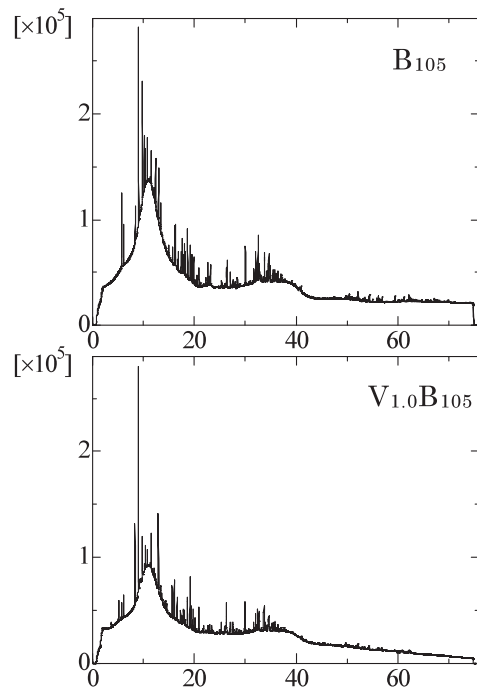


Fig.3 β ボロンおよび V 添加したものの X 線回折データ。

実験

BL02B2 ビームラインにおいて、IP を検出器としたデバイ・シェラー光学系を用い、常温・常圧下、波長 $0.8\text{\AA}$ で粉末 XRD データを採取した (Fig.3)。このデータに対し、結合性の変化を調べるため、MEM/Rietveld 法を用いて A_1 サイト周りの電子密度分布を描画する。解析は現在進行中である。

結果・考察

現在までに分かっている範囲での情報をまとめておく。

A_1 サイトの周辺には B16 という進入型サイトが存在しており、約 1/4 の占有率でボロンが配置されている。電子密度分布にもこのボロンに所属する電子密度を観察することができるが、このサイトの占有率は V ドープ後もゼロにならず、V の等電子密度面上に突起となって現れる。V の結合状態を評価するためには V の価数の評価が重要となるが、B16 と V の重なりはこの判定を非常に難しくさせている。MEM/Rietveld 法のみならず、XAFS や XPS といった方法との併用も視野に入れている。

参考文献

- [1] K. Kirihaara et al., Phys. Rev. Lett. **85**(2000)3468
- [2] K. Kirihaara et al., Phys. Rev. B **68**(2003) 014205
- [3] S. Hosoi et al. (submitted)