

「ホウケイ化イットリウム」に関する研究
Study on Yttrium Borosilicide

2003

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第4号

AML/NIMS Reports No. 4

目 次

英文アブストラクト

1.	研究概要および構成	1
1.1	はじめに	1
1.2	研究の概要	1
1.3	研究グループ構成員	2
1.4	研究会	3
1.5	執筆担当	3
2.	新しい希土類多ホウ化物の探索	4
2.1	はじめに	4
2.2	ScB ₁₉ , ScB ₁₉ Si _{0.2}	4
2.3	ScB _{14-x} C _x	5
2.4	ホモロガス相多ホウ化物	6
2.5	RE _{1-x} B ₁₂ Si _{3.3-δ}	8
2.6	Sc-B-C 三元系多ホウ化物	9
2.6.1	ScB ₁₇ C _{0.25}	10
2.6.2	ScB ₁₅ C _{0.8}	12
2.6.3	ScB _{12.5} C _{0.8}	14
2.6.4	Sc _{3.67-x} B _{41.4-y-z} C _{0.67+z} Si _{0.33-w}	16
2.7	多ホウ化物の単結晶育成	18
3.	高融点単結晶の育成	21
3.1	はじめに	21
3.2	育成速度	21
3.3	結晶性	22
3.4	フラックス育成における結晶の形態	23
3.5	おわりに	25
4.	ホウ化物のバルク物性	27
4.1	はじめに	27
4.2	クラスターホウ素化合物	27
4.2.1	クラスターホウ素化合物の磁性	27
4.2.2	ホウ素クラスターエルビウム化合物における近赤外発光	31
4.3	ホウ素系層状化合物	31
4.3.1	新種の[B/C]GIC	31
4.3.2	その他に進めた[B/C]層状化合物の研究	33
5.	ホウ化物の表面研究	36
5.1	高分解能電子エネルギー損失分光による遷移金属二ホウ化物の表面フォノン分散の研究	36
5.1.1	はじめに	36
5.1.2	清浄表面の作成	37
5.1.3	ZrB ₂ (0001)表面のフォノン分散	37

5.1.4	NbB ₂ (0001) 表面のフォノン分散	38
5.2	ZrB ₂ (0001)表面へのガス吸着	39
5.2.1	水素吸着	39
5.2.2	酸素吸着	41
5.2.3	一酸化炭素吸着	41
5.3	まとめ	42
6.	ホウ化物表面およびホウ素クラスターの構成に関する研究	43
6.1	はじめに	43
6.2	HfB ₂ (0001)表面の構造解析	43
6.2.1	はじめに	43
6.2.2	実験方法	43
6.2.3	実験結果	44
6.2.4	まとめ	45
6.3	直衝突イオン散乱分光法(ICISS)スペクトルの新しい計算法	45
6.3.1	はじめに	45
6.3.2	理論	46
6.3.3	応用例	47
6.3.4	まとめ	48
6.4	原子内包正 20 面体ホウ素クラスター(AB ₁₂)の構造安定性	48
6.4.1	はじめに	48
6.4.2	計算方法	49
6.4.3	結果および考察	49
6.4.4	まとめ	52
7.	低圧誘導結合プラズマによるナノクリスタルダイヤモンドの合成と評価	54
7.1	はじめに	54
7.2	低圧 ICP によるナノクリスタルダイヤモンドの合成	54
7.2.1	実験方法	54
7.2.2	表面モルフォロジーの観察	55
7.2.3	結晶性の評価	56
7.2.4	考察	56
7.3	ラマン分光法によるナノクリスタルダイヤモンドの評価	57
7.3.1	実験方法	57
7.3.2	結果	57
7.3.3	考察	59
7.4	HREELS によるナノクリスタルダイヤモンドの評価	59
7.4.1	実験方法	59
7.4.2	結果	60
7.4.3	考察	60
8.	Growth and luminescence of rare-earth-doped N-rich boron nitride thin film growth	63
8.1	Introduction	63
8.2	Experiments	63
8.3	Structural properties	63

8.4	Luminescent properties	64
8.5	The dependence of PL intensities on sputtering parameters	64
8.6	Conclusion	64
9.	残された問題と将来展望	66
10.	研究成果	67

Study on Yttrium Borosilicide

Abstract

During the investigation for developing an YB₆₆ single crystal soft X-ray monochromator, two new binary boron-rich borides of YB₂₅ and YB₅₀ were found. Other heavy rare earth element atoms can replace yttrium of both YB₂₅ and YB₅₀. A single crystal of YB₅₀ could be successfully grown as YB₄₁Si_{1.2} by the floating zone method with adding a small amount of Si. Based on this background we started a group for investigations on rare earth B₁₂ icosahedral cluster borides naming as the boron-rich yttrium borosilicide (YB₄₁Si_{1.2}) group.

Section 2 reports search on new rare earth boron-rich borides. In the past half-decade, we could find a variety of novel rare earth boron-rich borides. REB_{15.5}CN, REB₂₂C₂N and REB_{28.5}C₄ are homologous group of compounds with B₄C. In their crystal structures B₆ octahedron networks are firstly found to coexist with B₁₂ icosahedron networks. In the crystal structure of RE_{1-x}B₁₂Si_{3.3-6}, both B₁₂ icosahedron bonding and Si-Si bonding cooperatively form a boron framework structure. In the ternary (quaternary) Sc-B-C(Si) system, many new compounds were found in very narrow composition region. Some of them have a very complicated crystal structure; success of single crystal growth helped phase identification and crystal structure analyses.

Section 3 reports growth of high quality single crystals of refractory compounds, where the traveling solvent floating zone method was effectively used to reduce sub-grain boundaries in the crystals. A relation between mass of a dominant flux element and crystal growth rate was investigated on the self-flux floating zone growth of transition metal diborides, which showed that diffusion velocity of the dominant flux element at the growth interface limits the maximum growth rate.

Section 4 reports bulk physical properties of borides. Boron-rich borides with B₁₂ clusters are basically a semiconductor exhibiting variable range hopping conduction. It is firstly found that TbB₅₀ exhibits anti-ferromagnetic like transition. TbB₂₅ also showed similar magnetic transition. It is indicated that the B₁₂ icosahedron mediates magnetic interaction between rare earth ions.

Section 5 reports surface properties of transition metal diborides. Surface phonon dispersion relations of ZrB₂(0001) and NbB₂(0001) surfaces were measured by high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS), which showed that a strong bonding between metal and boron contributes the formation of ZrB₂ in addition to the boron-boron bonding.

Section 6 reports surface structure of diborides and stability of the structure of AB₁₂ cluster. Surface structure of clean surface of HfB₂(0001) formed above 2000°C was investigated using impact collision ion scattering spectroscopy (ICISS), which showed that extra Hf atoms are just like adsorbed on the clean Hf terminated surface.

Section 7 reports preparation and characterization of nano-crystalline diamonds. Nano-crystalline diamonds were synthesized by using 13.56 MHz low-pressure inductively coupled plasma (ICP). Surface morphology and crystal quality of the nano-crystalline diamonds were characterized. Bonding state of carbon atoms was also investigated by using Raman scattering and HREELS.

Section 8 reports magnetron sputtering synthesis of BN thin films doped with Eu, Tb and Tm and emission of visible lights of red, green and blue from the films, respectively. Increases of photo-luminescence (PL) intensities of Tb-doped BN thin films were observed with increasing substrate temperature and decreasing working gas pressure. Appropriate plasma power condition could give the maximum PL intensity.

Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science

1-1, Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

Correspondence to: TANAKA.Takaho@nims.go.jp

Tel: +81-29-858-5651

Fax: +81-29-852-7449

第1章 研究概要および構成

1.1 はじめに

YB₆₆ 単結晶軟X線分光素子開発研究^[1]の過程で、新しい二元系多ホウ化物 YB₂₅, YB₅₀ を見出した。これを基に、希土類多ホウ化物グループが平成4年に編成された。同グループの研究により^[2]、REB₅₀ は、Si を添加することで、浮遊帯域(FZ)法による大型単結晶の育成が可能になった。この単結晶育成の成功が希土類多ホウ化物研究の新しい展開を期待させ、ホウケイ化イットリウム (YB₄₁Si₁₂) を代表化合物とする当グループを平成8年から発足させることとなった。

金属ホウ化物において、組成比[B]/[Me]が12を越えると、ホウ素は12個でB₁₂20面体クラスターを作るようになる。このB₁₂20面体クラスター同士の結合で作るホウ素骨格構造が多ホウ化物の結晶構造を支配するようになる。金属原子は、ホウ素骨格構造の間隙に入る。B₁₂20面体クラスターは5回対称性を持つために、単純な配列では長距離秩序を保てず、他の元素にはない複雑な結晶構造をとらざるを得ない。この特徴をふまえ、YB₄₁Si₁₂ およびその関連希土類多ホウ化物をB₁₂クラスター化合物としてとらえ、それらの複雑な結晶構造と結びついた特徴ある物性を研究し、その中から新しい機能性の発現を期待する、ということに研究の重点を置いた。

この目的のために、まず、従来のB₁₂多ホウ化物研究に乏しかった、大型単結晶の育成に重点を置いた。従来のB₁₂多ホウ化物研究は、それらが分解化合物であるために、単結晶育成を金属フラックスによる高温溶媒法に頼り、そのために小さな単結晶しか得られず、結晶構造の決定、結合の様式等に関する結晶化学的な研究の範囲に止まっていたからである。Si 添加によるFZ法単結晶育成をきっかけとして、思いがけず、多くの新しい希土類多ホウ化物を発見することとなった。

1.2 研究概要

まず第2章では、新しい希土類多ホウ化物の探索について報告する。従来B₁₂多ホウ化物は8種類の構造型に分類されていた。YB₅₀ およびYB₄₁Si₁₂ は、これには分類されない新しい構造型であったが、さらに多くの多彩な希土類多ホウ化物を見出した。

REB_{15.5}CN, REB₂₂C₂N, REB_{28.5}C₄ は、B₄C とホモログスな関係にある化合物群として見出すことができた。B₁₂20面体クラスターとB₆8面体クラスターが共存している初めての多ホウ化物でもある。RE_{1-x}B₁₂Si_{3.3-3}では、B₁₂20面体クラスター同士の結合とSi-Si結合が共同して骨格構造を形作っている。

Sc-B-C-(Si)三(四)元系では、組成の非常に狭い領域に、実に多くの、しかも結晶構造の異なる相がひしめいていることが明らかになった。それぞれを同定し、多ホウ化物の中でも最も複雑と言って良い結晶構造を決定できたのは、単結晶育成が可能であったからに他ならない。

Sc-B-C三元系では、本章ではふれなかったが、他にSc₂B_{1.1}C_{3.2}^[3], Sc₃B_{0.75}C₃^[4]といった相も見出した。特に前者はBC₂という組成を持つグラフアイト様網面が、異なる格子周期を持つSc₂Cを挟んでいるという、特異な構造をもっており、インターカレーション的化合物でもある。これらの詳細な結晶構造については文献を参照されたい。

第3章では、高融点化合物の良質単結晶育成を報告する。溶媒移動FZ法は結晶の亜粒界を減少させ、良質単結晶の育成に有効である。

二元系ホウ化物の自己溶媒FZ法における結晶育成速度と溶媒の主成分の質量との関係を調べ、成長界面での溶媒主成分の拡散速度が育成速度を決める要因となることを示した。

結晶の亜粒界発生は、育成中の温度勾配による熱応力が転移の移動を促進させることから発生する。高温ビッカース硬度の測定から、得られる結晶の品質予測を試み、亜粒界の発生しない育成温度、および対応する融帯組成の推測を

可能にした。さらに、高温硬度とフラックス法育成結晶の形態との間にも相関があることを示した。

第4章では、ホウ化物のバルク物性について報告する。 $B_{12}20$ 面体クラスターを構造の基本にする多ホウ化物は可変領域ホッピング伝導を示す半導体として知られている。希土類多ホウ化物もこの点においては同じであり、電氣的には超伝導などの物性を示す可能性は少ないと考えられる。

しかし、 TbB_{50} において、多ホウ化物としては初めて半強磁性的な磁気転移を発見することができた。続いて、 TbB_{25} においても同様の転移を見出し、多ホウ化物において $B_{12}20$ 面体クラスターが磁氣的相互作用の担い手となりうることを示した。

一方で、ホウ素を含む層状化合物においては、面内に多彩な自由度を持つホウ素と炭素の混合面からなる種々の[B/C]層状化合物 $Sc_2B_{1.1}C_{3.2}$, MgB_2C_2 などの物性についても報告する。

第5章では、遷移金属二ホウ化物の表面研究について報告する。最近、 $ZrB_2(0001)$ 表面上に高品質の GaN 薄膜を成長できることがわかり、注目を集めている。

ここでは、 $ZrB_2(0001)$ および $NbB_2(0001)$ の表面フォノン分散を HREELS (高分解能電子エネルギー損失分光) を用いて比較、調べ、 ZrB_2 においてはホウ素原子同士の間だけでなく、ホウ素—金属間にも強い結合があることを明らかにした。

また、 $ZrB_2(0001)$ 表面へのガス吸着についても調べ、水素、酸素、一酸化炭素とも解離してホロウサイトに原子状に吸着することを示した。

第6章では、ホウ化物表面およびホウ素クラスターの構造に関する研究について報告する。

HfB_2 は ZrB_2 とほとんど同じ化学的、物理的性質を持つが、その清浄表面を、ICISS (直衝突イオン散乱分光) を用いて調べ、 $2000^\circ C$ 以上では構造変化を起こすこと、その新しい構造は、Hf 原子が清浄 Hf 面に吸着されたような形になっていることを示した。また、ICISS 法の新しい計算法の開発を行い、3次元 N 原子モデルの解析を可能にした。

原子内包 $B_{12}20$ 面体クラスター(AB_{12})の構造安定性を調べるために、第1原理計算をおこなった。H と Li が B_{12} クラスターの中に入る可能性が高いことを示し、今後の実験的研究の進展を期待させた。

第7章では、低圧誘導結合(ICP)プラズマによるナノクリスタルダイヤモンドの合成と評価について報告する。

最初に $13.56MHz$ 低圧 ICP によるダイヤモンド合成の最適化について述べ、SEM および X線回折により、得られたダイヤモンドについての表面モルフォロジーおよび結晶性について考察した。さらに、ラマン分光法および HREELS により、得られたダイヤモンドを振動光学的に調べ、炭素の結合状態について考察した。

第8章では、希土類イオンをドーブした BN 薄膜のマグネトロンスパッタリング合成および同薄膜からの発光について報告する。

希土類元素としては、Eu, Tb, Tm を用い、それぞれ、赤色、緑色、青色の発光を得た。また、Tb ドープ薄膜について、薄膜合成パラメーター (基板温度、電力、ガス圧力) と発光強度の関係を調べ、基板温度は高いほど、ガス圧力は低いほど強い発光が得られ、電力については最適値があることを明らかにした。

1.3 研究グループ構成員

グループリーダー 田中高穂

スタッフ 大谷茂樹

相沢 俊

速水 渉

岡田勝行

森 孝雄

山本昭二 (H11 年度)

高倉洋礼 (H11 年度)

客員メンバー

東以和美 (千葉工業大学)

岡田 繁 (国士舘大学)

STA フェロー

Ying Shi (H8, 9 年度)

Andreas Leithe-Jasper

(H9,10 年度)

Fuxiang Zhang(H10,11 年度)

Quanlin Liu(H11,12 年度)

1.4 クラスタ固体研究会

第1回 “XAFS speciation of Mn exhaust particulate from automobiles using NMT-added fuels”, “The YB₆₆ story: A successful NIRIM-LLNL collaboration to develop a workable soft X-ray monochromator for synchrotron radiation” by Dr. Joe Wong, Lawrence Livermore National Laboratory.

第2回 “Constitution and structural chemistry in ternary systems: Metal-Boron-Nitrogen” by Prof. P. Rogl, Wien Univ.

第3回 “Rare earth-transition metal borocarbides and silicides single crystal growth by floating zone technique using r.f. and optical heating”, “Single crystal growth in the Institute of Solid State and Material Research: From the 60th to now” by Prof. G. Behr, Institute for Solid State and Materials Research Dresden.

1.5 執筆担当

本報告はグループ員の分担執筆により作成した。担当区分は次のとおりである。

- | | |
|----------|----------------|
| 1, 2. 田中 | 6. 速水 |
| 3. 大谷 | 7. 岡田 |
| 4. 森 | 8. Quanlin Liu |
| 5. 相沢 | |

参考文献

- [1] 無機材質研究所研究報告書第93号
[2] 無機材質研究所研究報告書第102号
[3] Y. Shi, A. Leithe-Jasper, L. Bourgeois, Y. Bando and T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **148**, 442 (1999)
[4] Y. Shi, L. Bourgeois, A. Leithe-Jasper, Y. Bando and T. Tanaka, *J. Alloys Compd.* **298**, 99 (2000)

2. 新しい希土類多ホウ化物の探策

2.1 はじめに

金属とホウ素の化合物では、ホウ素/金属の組成比に依存してホウ素の結合様式が変化する。組成比が 12 以上の多ホウ化物では、主にホウ素 12 個で作られた B_{12} 20 面体クラスターが結合して結晶構造の骨組みを作り、金属元素はこの骨組み構造の隙間に入る。

この探索研究を始める前は、 B_{12} 20 面体クラスター多ホウ化物の結晶構造は、以下の 8 種類の構造型に分類されていた^[1]。それらは、

1. α -rhombohedral boron ($B_{13}C_2$),
2. β -rhombohedral boron ($MeB_x, x>23$),
3. α -tetragonal boron ($B_{48}B_2C_2$),
4. β -tetragonal boron (α - AlB_{12}),
5. AlB_{10} or AlC_4B_{24} ,
6. YB_{66} ,
7. NaB_{15} or $MgAlB_{14}$,
8. γ - AlB_{12}

である。これらに分類されない結晶型を持つものとして、 BeB_3 ^[2], SiB_6 ^[3]も報告されていた。

したがって、希土類多ホウ化物としては YB_{66} の Y を、また、 $MgAlB_{14}$ の Mg を重希土類元素で置換した二種類の構造型だけが知られていた。 YB_{66} 軟 X 線分光素子開発研究の過程で、新たに YB_{25} , YB_{50} を見出し、後者について Si を添加することで熔融相からの単結晶育成が可能になり、 $YB_{41}Si_{1.2}$ を単結晶として入手できるようになった。この $YB_{41}Si_{1.2}$ の構造型は上のいずれにも分類されない新しいものであった。

YB_{66} 軟 X 線分光素子は 1993 年に共同研究を行っていたスタンフォード放射光研究所 BL3-3 で初めて実用に供する事ができ、その後、徐々にその利用は増えていった。一方で、 YB_{66} の低い熱伝導度のゆえに、輝度の高い放射光ビームラインでの使用は困難であった。 YB_{66} を代替できるような材料を見出すべく、多ホウ化物の探索を行い、多くの新しい希土類多ホウ化物を発見することができた。二元系では先に述べた REB_{25} , REB_{50} (RE =希土類元素)に加え、 ScB_{19} を見出した。 ScB_{19} もまた Si を加えることで、 $ScB_{19}Si_{0.2}$ 単結晶として浮遊帯域(FZ)法で育成できた。

さらに、炭素、窒素などが加わると $ScB_{15}C_{1.6}$, $ScB_{15}C_{0.8}$, $ScB_{17}C_{0.25}$, また、一連のホモログス相として、 $REB_{15.5}CN$, $REB_{22}C_2N$, $REB_{28.5}C_4$ があり、 $REB_{25}C_5N_2$, $REB_{17.6}Si_{4.6}$ 等も見出した。希土類元素のイオン半径とそれぞれの構造型の存在領域の相関を整理したのが Fig.2.1 である。

これらの内、上の 8 種類の構造型に分類できるものもあり、 $MgAlB_{14}$ に分類できるものは、 REB_{25} , $ScB_{15}C_{1.6}$, $REB_{25}C_5N_2$ である。ただ、 $REB_{25}C_5N_2$ は長周期構造を持つ。 ScB_{19} , $ScB_{19}Si_{0.2}$ は α - AlB_{12} に同型である。残りのものは従来知られていなかった新しい結晶構造を持っている。

2.2 ScB_{19} ^[4], $ScB_{19}Si_{0.2}$ ^[5]

Sc-B 二元系では、 ScB_2 と ScB_{12} が化合物として知られていた。文献に ScB_{27} と表記されているのは、化合物というよりは、 β -rhombohedral boron に Sc がドーピングされたというべきものである。 ScB_{19} は ScB_{12} と、この ScB_{27} の間に存在し、高温では溶

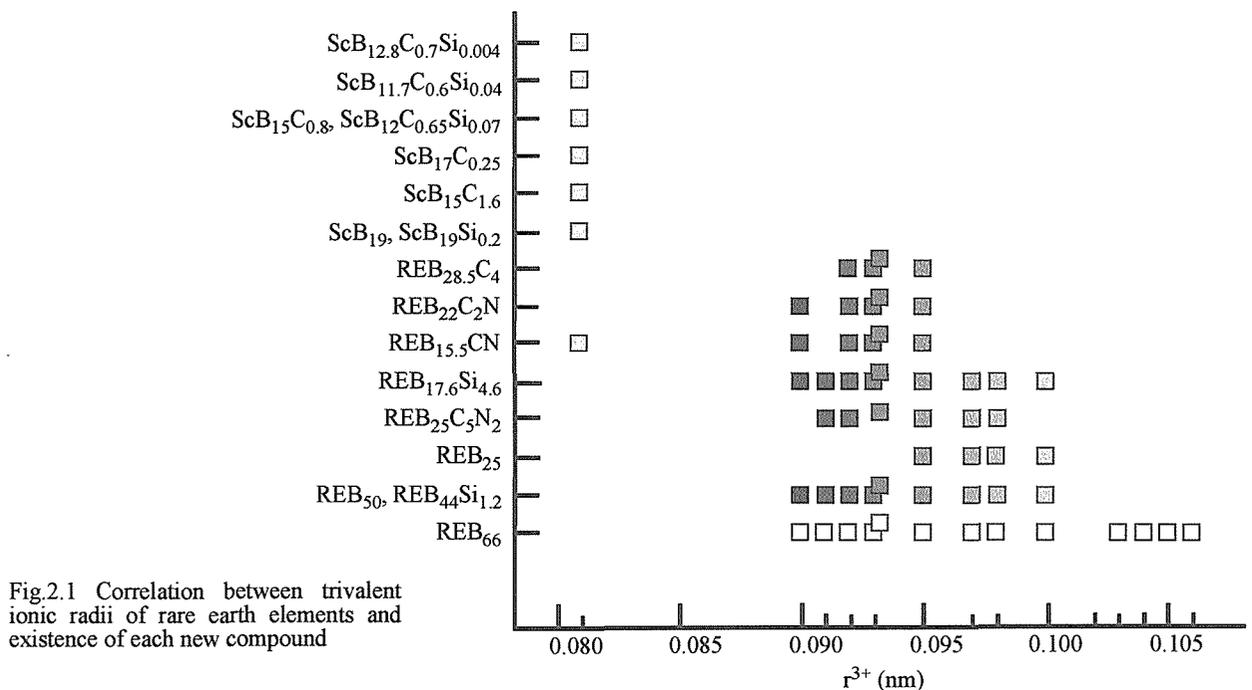


Fig.2.1 Correlation between trivalent ionic radii of rare earth elements and existence of each new compound

融することなく、おおよそ 1850° C で分解する。Si を加えると、熔融相と共存できることを見出し、FZ 法による単結晶育成が可能となった。ScB₁₉ は格子定数の値から、 α -AlB₁₂^[6] と同型であることが期待されていたが、育成した単結晶を用い、結晶構造解析を行って、この予測が正しかったことを示すことができた。Table 2.1 に結晶パラメータおよび単結晶 XRD 測定データを示す。

Table 2.1. Crystal and Intensity Measurement Data

Crystal composition	ScB _{19.2} Si _{0.25} ^a
Crystal system	Tetragonal
Space group	P4 ₃ 2 ₁ 2
<i>a</i> , <i>c</i> (nm)	1.03081(2), 1.42589(3)
<i>V</i> (nm ³)	1.51511(5)
Structural formula	Sc _{2.26} 2B ₁₂ B _{20.6} Si _{0.41}
(Chemical compositionb)	(ScB _{19.7} Si _{0.18})
D _x (g/cm ³)	2.610
D _m (g/cm ³)	2.635
Z	4
μ for MoK α (cm ⁻¹)	10.43
Crystal dimensions (mm)	0.35 x 0.35 x 0.25
Reflection measured	0 ≤ <i>h</i> ≤ 16, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 16, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 23
2 θ max	70°
NRc	1965
NVd	131

a Obtained by chemical analysis

b Obtained by structure analysis

c Number of independent reflections

d Number of variable parameters

ScB₁₉Si_{0.2} の結晶構造を記述する独立な原子のサイトは 28 あり、そのうち B が 24、Sc が 3、Si が 1 である。ScB₁₉Si_{0.2} の結晶構造は、一般の多ホウ化物同様 B₁₂ 20 面体クラスターと、二つの B₁₂ 20 面体クラスターが面共有で双晶型に合体してできた B₂₂ 多面体クラスターとで、ホウ素骨格構造をつくり、その隙間に Sc が位置する、として

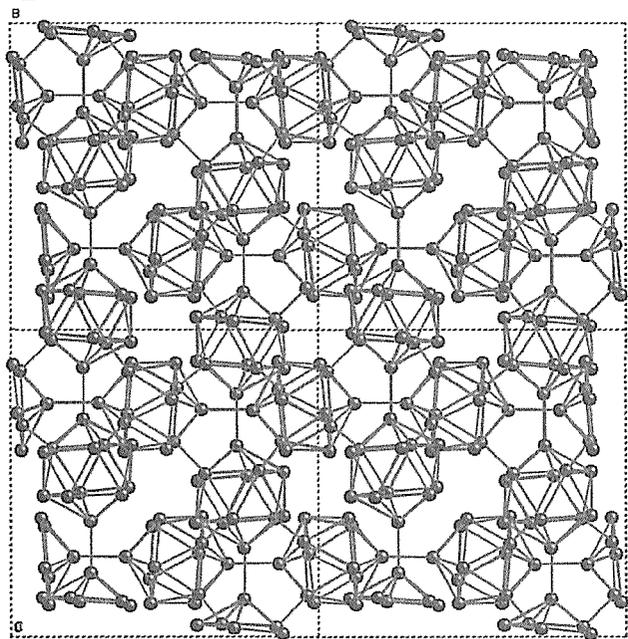


Fig. 2.2(a) B₁₂ icosahedron linkage in the ScB₁₉Si_{0.2} crystal structure. 4 unit cells projected on a-b plane are shown.

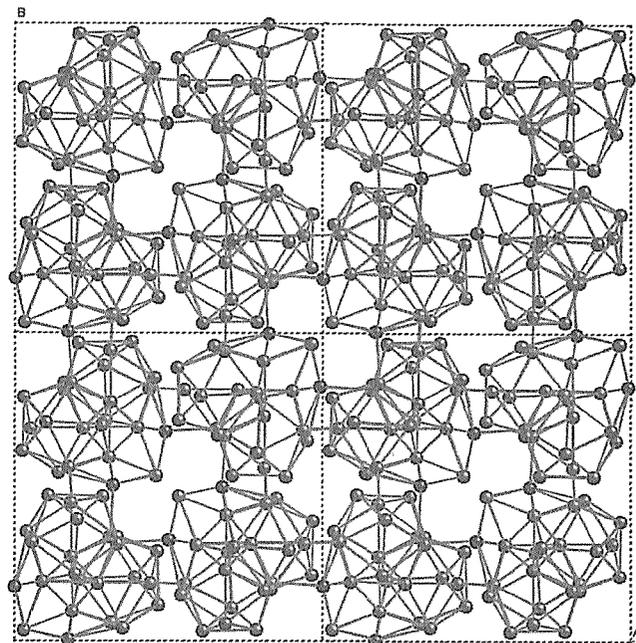


Fig.2.2(b) B₂₂ polyhedron linkage in the ScB₁₉Si_{0.2} crystal structure. 4 unit cells projected on a-b plane are shown. Bridge site Si(black) is also shown as black circles. Only about 1/5 of the Si sites shown are occupied.

記述できる。ScB₁₉Si_{0.2} における Si は、二つの B₂₂ 多面体クラスターをつなぐブリッジサイトに位置し、占有率は 20.3% にすぎない。Sc(1), Sc(2), Sc(3) サイトはそれぞれ α -AlB₁₂ の Al(4), Al(1), Al(2) サイトに対応し、占有率は 81.1%, 19.4%, 12.8% である。

B₁₂ 20 面体クラスターの結合を Fig.2.2(a) に、B₂₂ 多面体クラスターの結合を Fig.2.2(b) に示した。

2.3 ScB_{14-x}C_x^[7]

この Sc の多ホウ化物は、1700° C における Sc-B-C 三元系相図を調べる段階で、最初 ScB₁₅C_{1.6} という組成の新相として報告したものである^[8]。格子定数の値から、MgAlB₁₄ と同型であることが期待された。その後、Al フラックスを用いて単結晶を育成することができ、構造解析からこの予測が正しかったことを示すことができた。Table 2.2 に結晶パラメータおよび単結晶 XRD 測定データを示す。

Table 2.2. Crystal and Intensity Measurement Data

Crystal	silvery metallic parallelepiped
Size	0.14 x 0.14 x 0.18 mm
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>I</i> mam
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (nm)	0.56829(2), 0.80375(3), 1.00488(4)
<i>V</i> (nm ³)	0.4590
Z	4
μ for MoK α (cm ⁻¹)	14.54
Diffractometer, scan mode	Enraf Nonius CAD4, ω
2 θ max	69.88°
N(<i>hkl</i>) _{unique}	574
N(<i>param</i>) _{refined}	40

単位胞内の独立な原子サイトは、Sc が 1、B が 5 である。この内、4 個の B で B_{12} 20 面体クラスターを構成し、残りの一つの B がブリッジサイトとなる。このブリッジサイトの B が一部 C と置換し、占有率はそれぞれ 45%、55% である。Sc は $MgAlB_{14}$ 結晶構造の Mg のサイトを占有し、Al のサイトは空孔である。Sc のサイト占有率は 96% と高い。

y-z 面に投影した結晶構造図を Fig.2.3 に示した。図では、ブリッジサイトは全て C(黒丸)で示されている。 B_{12} 20 面体クラスターとブリッジサイト B/C で構成されるホウ素骨格構造の x 軸に沿ってできるトンネル様空隙に Sc がジグザグに入っている。

REB_{25} 、 $REB_{25}C_5N_2$ も同じホウ素骨格構造をとる。RE 原子は、やはり $MgAlB_{14}$ 結晶構造の Mg のサイトを占有するが、占有率が低いので、組成式で記述するとこのようになる。 REB_{25} では、Al サイトは空孔であるが、 $REB_{25}C_5N_2$ では、Al サイトに C 鎖につながり、そのつながり具合に応じて数種の長周期構造が現れる^[9]。

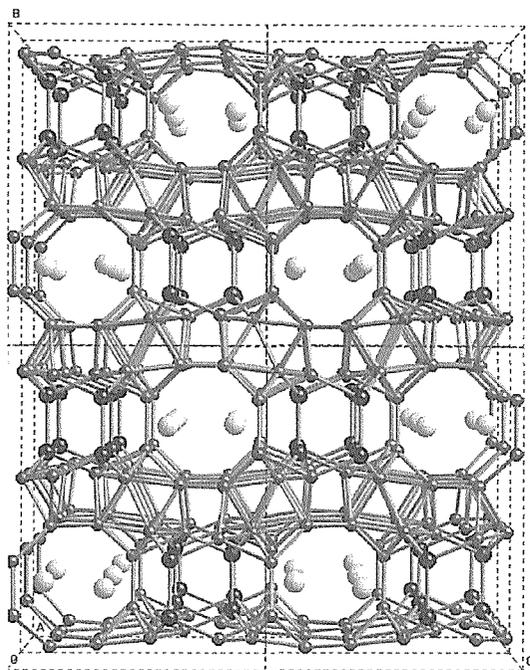


Fig.2.3 Perspective view of $ScB_{14-x}C_x$ crystal structure projected on y-z plane. Black circles show bridge sites (B/C=0.45/0.55).

2.4 ホモロガス相多ホウ化物^[10-12]

金属多ホウ化物において、B/Me の比が大きくなるに連れて、ホウ素は B_6 tetrahedron (8 面体クラスター)、 B_{12} cubo-octahedron, B_{12} icosahedron (20 面体クラスター) とクラスターの形を複雑化させる。この希土類多ホウ化物の探索では、B/RE の比は、12 を越え、 B_{12} 20 面体クラスターが結合の

中心になる。ところが、我々は、初めて、このホモロガス相多ホウ化物で、 B_6 8 面体クラスターと B_{12} 20 面体クラスターが共存して、ホウ素骨格構造を形成しているのを見出した。ホモロガス相多ホウ化物の基本構造は良く知られている B_4C である。

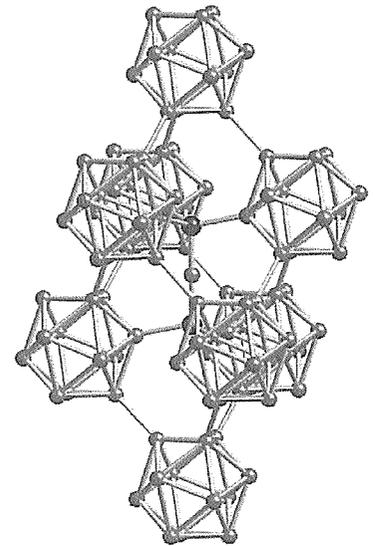


Fig.2.4 Crystal structure of B_4C (α -boron type).

Fig.2.4 に B_4C の結晶構造を示す。 B_4C は α -boron 型の菱面体晶をとる。図に示すように、菱面体の各頂点に B_{12} 20 面体クラスターがあり、中心の C-B-C 鎖が B_{12} 20 面体クラスターをつなぐ役割を果たしている。一方、見方を変えると、この結晶構造は、 B_{12} 20 面体クラスターで構成される c-軸に垂直な編面が c-軸に沿って積層している、とも解釈できる。一連のホモロガス多ホウ化物相では、この B_{12} 20 面体クラスター編面が周期的に B_6 8 面体クラスター編面で置換されているのである。 B_{12} 20 面体クラスターに比べ、 B_6 8 面体クラスターは小さいために、 B_6 8 面体クラスター編面には空孔が生じることになる。この空孔を希土類原子が埋めている。

単一化合物相として合成できているものは、化学式は $REB_{15.5}CN$ 、 $REB_{22}C_2N$ 、 $REB_{28.5}C_4$ で示される。それぞれにおいて B_6 8 面体クラスター編面が 3, 4, 5 層毎に B_{12} 20 面体クラスター編面を置換している。希土類原子のサイト占有率はそれほど高くなく、70% 前後である。したがって、組成は化学式として示したものとは異なり、希土類元素の比率の少ないものとなる。それらの結晶構造を B_4C と共に Fig.2.5 に示した。積層周期の長いものでは、 B_{12} 20 面体クラスター間の結合は C-B-C 鎖により強化されるが、積層周期が短くなると、入りうる C-B-C 鎖の数が減る。それを補う形で N が格子内に導入され、三角形に配置した 3 つの B_{12} 20 面体クラスターの中心に位置し、3 つの B_{12} 20 面体クラスターを架橋し、結合を補強する。積層周期の短いものほど相対的に N の濃度が高くなっているのはこのためである。積層周期が 5 である $REB_{28.5}C_4$ ではもはや N は必要としない。

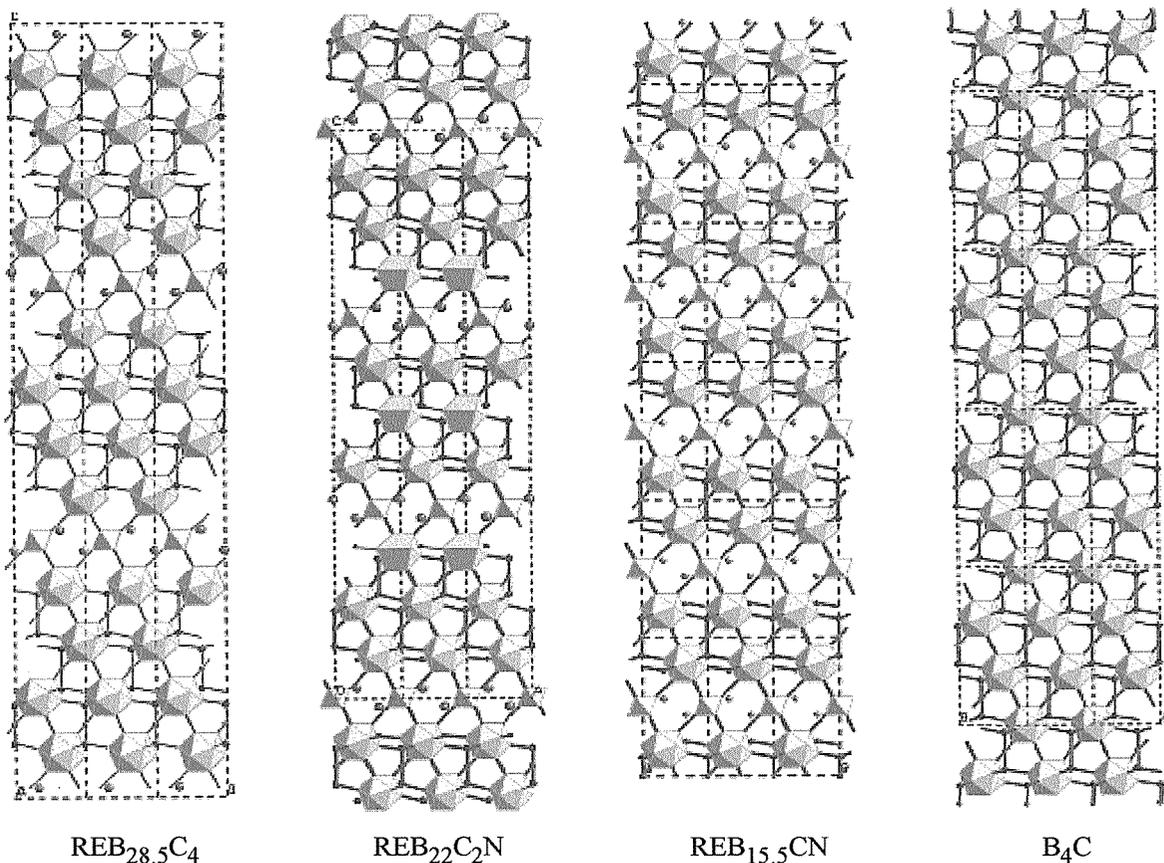


Fig.2.5 Schematic drawing of crystal structure of the homologous phases of 3T (REB_{15.5}CN), 12R (REB₂₂C₂N), 15R (REB_{28.5}C₄) and B₄C. The large and small polyhedra are boron icosahedra and octahedra, respectively; the large balls are rare earth atoms and small ones are C or N.

Table 2.3 Structural parameters of the homologous phase 3T, 12R and 15R

Phase	formula	Z ^a	space group	a, c (Å)	V(Å ³)	atoms ^b
3T	YB _{15.5} CN	3	<i>P</i> -3m1 (No.164)	5.592, 10.873	294.9	9
	HoB _{15.5} CN			5.588, 10.878	294.2	
	ErB _{15.5} CN			5.589, 10.880	294.3	
	TmB _{15.5} CN			5.580, 10.850	292.6	
	LuB _{15.5} CN			5.577, 10.839	291.9	
12R	YB ₂₂ C ₃ ^c	6	<i>R</i> -3m (No.166)	5.623, 44.765	1226.9	12
	HoB ₂₂ C ₃			5.614, 44.625	1248.4	
	ErB ₂₂ C ₃			5.624, 44.681	1224.9	
	TmB ₂₂ C ₃			5.631, 44.737	1228.7	
	LuB ₂₂ C ₃			5.595, 44.464	1205.7	
15R	YB _{28.5} C ₄	6	<i>R</i> -3m (No.166)	5.649, 56.899	1572.7	16
	HoB _{28.5} C ₄			5.638, 56.881	1566.0	
	ErB _{28.5} C ₄			5.640, 56.868	1566.5	
	TmB _{28.5} C ₄			5.622, 56.649	1550.9	
B ₄ C	B ₁₂ C ₃	3	<i>R</i> -3m (No.166)	5.601, 12.073	328.03	4

^aZ is the number of formulas in one unit cell. ^bThe number of independent atoms in the asymmetry unit cell. ^cAll nitrogen atoms in the REB₂₂C₂N are replaced by carbon atoms.

結晶構造はいずれも菱面体晶であり、3, 4, 5 の積層周期に応じて単位胞内の層の数は3, 12, 15となることから、それぞれを3T, 12R, 15Rと記述する。TおよびRはそれぞれ Trigonal, Rhombohedralを示す。それぞれの構造パラメーターを Table 2.3に示す。Fig.2.6に3T構造(ScB_{15.5}CN)の高分解

能電子顕微鏡像を示す。(a)は電子線入射方向[001]、(b)は[010]である。図中に挿入したシミュレーション像との対応は良い。(b)像では、3層毎に濃いコントラストが現れ、この層に希土類原子が入っていることを示している。

興味深いのは、さらに[B+C]/[RE]の比を増大さ

せた時の高分解能電子顕微鏡像である。Fig.2.7 に示すように、希土類原子の入っている層の間に挟まれている B_{12} 20 面体クラスター層の数が、3(数字の記入のない層、12Rの積層に対応)、4(15R)、5、6、9 とあり、単一化合物相としては、取り出せなかったものの、積層周期としては多彩な可能性があることを示している。 B_4C はこの積層周期が無限大になったものであるから、その間のいかなる積層周期も可能であるのは当然であるとも言える。

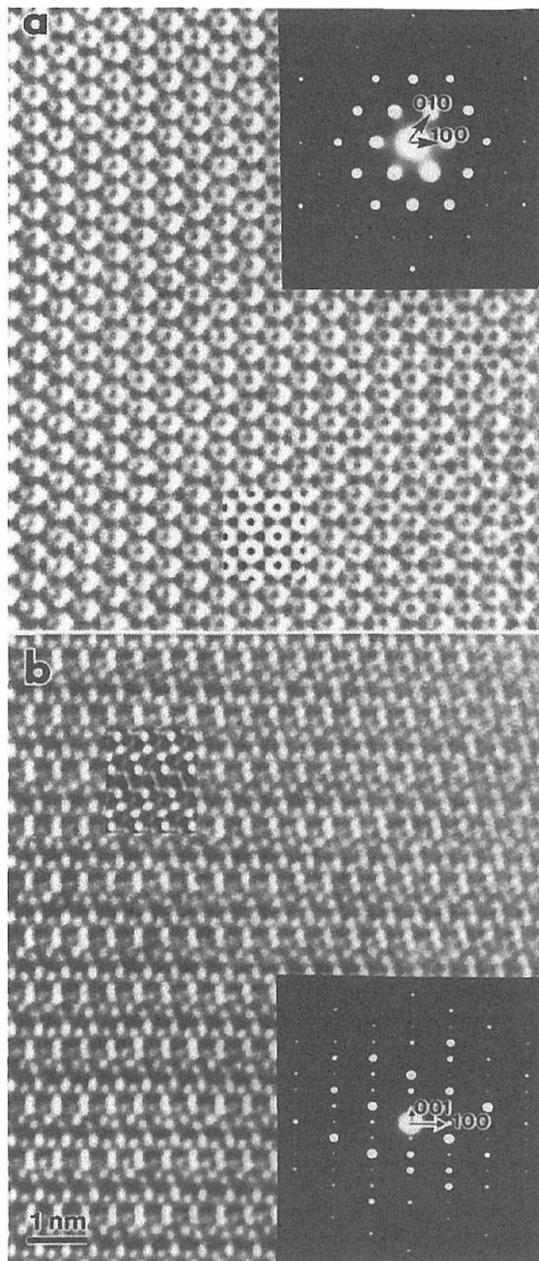


Fig.2.6 HRTEM images of $ScB_{15.5}CN$. Simulation images are shown as insets. (a) EB incident direction is parallel to $[001]$. (b) EB incident direction is parallel to $[010]$. Dark contrast layer corresponds to B_6 octahedron layer in which rare earth ions reside.

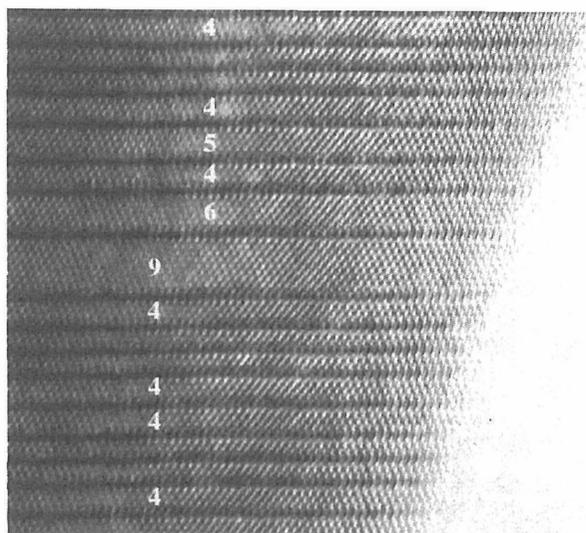


Fig.2.7 HRTEM image of homologous phase compound with a higher $[B+C]/RE$ composition ratio. Stacking sequences of 3(no numeral indication, 12R), 4(15R), 5, 6 and 9 can be seen.

2.5 $RE_{1-x}B_{12}Si_{3.3-5}$ [13,14]

新しいタイプの希土類ホウケイ化物を見出した。今までに見出した $REB_{41}Si_{12}$ および $ScB_{19}Si_{0.2}$ 、さらにはこの後述べる Sc-B-C 三元系多ホウ化物に Si を加えて四元系として単結晶化させたものにおいては、Si はホウ素格子に組み込まれているにすぎないが、この新しい希土類ホウケイ化物 $RE_{1-x}B_{12}Si_{3.3-5}$ では、ホウ素骨格構造と、Si-Si 結合が共存して全体の骨格構造を形作っている。結晶構造は新しいタイプの菱面体 (空間群 R-3m) である。各格子定数を Table 2.4 に示す。

Table 2.4 Cell parameters for $RE_{1-x}B_{12}Si_{3.3-5}$

RE	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Y	10.0798	16.4298	1445.66
Gd	10.0692	16.4460	1444.05
Tb	10.0747	16.3915	1440.83
Dy	10.0576	16.4100	1437.57
Ho	10.0625	16.3658	1435.09
Er	10.0467	16.3935	1433.01
Tm	10.0684	16.3096	1431.84
Yb	10.0947	16.4698	1453.47
Lu	10.0627	16.2966	1429.08

Yb を除いて、希土類元素の 3 価イオンの半径が小さくなるに伴い、単位胞の体積も小さくなる。この間、 a , b の値と c の値とが逆位相の変化をしている。すなわち、偶数個の f 電子の希土類イオン (Tb, Ho, Tm) では、 a が大きく、 c は小さい。他方、奇数個の f 電子の希土類イオン (Gd, Dy, Er) では逆の関係になる。これが希土類イオンの f 電子の構造に伴うものかどうかは明確でない。

単結晶の育成は Si を溶媒としたセルフフラックス法で比較的容易に育成でき、最大で 5mm 程度の大きさの結晶まで育成することができた。単結晶構造解析は Y-系単結晶試料を用いて行った。

Fig. 2.8 に(110)面に投影した $YB_{17.6}Si_{4.6}$ (または $Y_{0.68}B_{12}Si_{3.1}$)の結晶構造を示す。大丸が Y イオンを、小丸が Si を示す。 B_{12} 20 面体クラスター面が c-軸方向に積層していることがわかる。面間の空いたスペースに Y イオンが入り、 B_{12} 20 面体クラスターと Si、Si-Si の結合も部分的に見える。

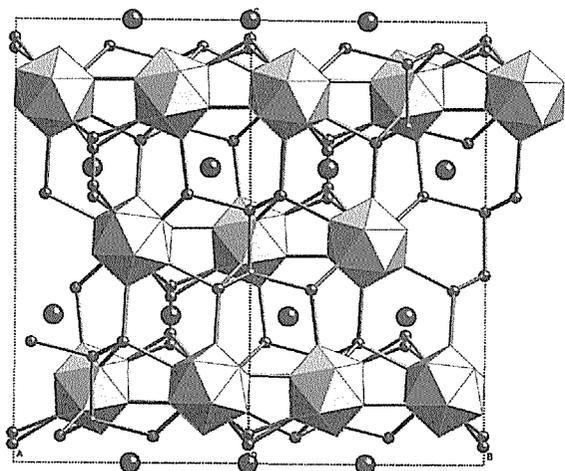


Fig.2.8 Structure model of $YB_{17.6}Si_{4.6}$ (or $Y_{0.68}B_{12}Si_{3.1}$) projected on (110) plane. Large and small circles correspond to the Y ion and Si atom, respectively.

Fig. 2.9 に、(001)面に投影した $0 < z < 3.5$ の範囲の構造を示す。この範囲に一つの B_{12} 20 面体クラスター面が含まれる。それぞれ B_{12} 20 面体クラスターは四つの B_{12} 20 面体クラスターに囲まれ相互に結合している。 B_{12} 20 面体クラスター面は Si と結合しながら、 B_{12} 20 面体クラスターが六角形を形作るその中心の一層下にある Si-Si 結合を介して、一つおいた第二近接の B_{12} 20 面体クラスター面とつながっている。隣り合う B_{12} 20 面体クラスター面同士が B-B 結合でつながることはなく、

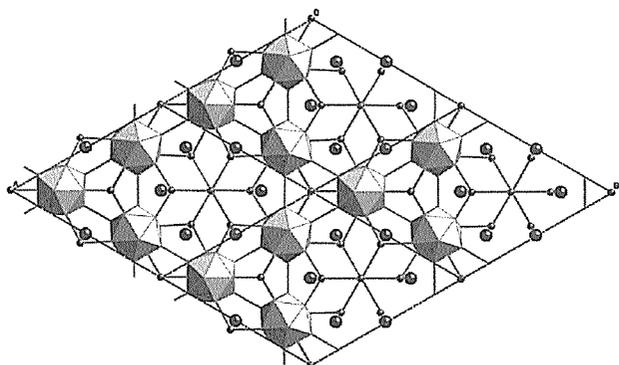


Fig. 2.9 Slice ($0 < z < 3.5$) of B_{12} icosahedral layer parallel to the (001) plane.

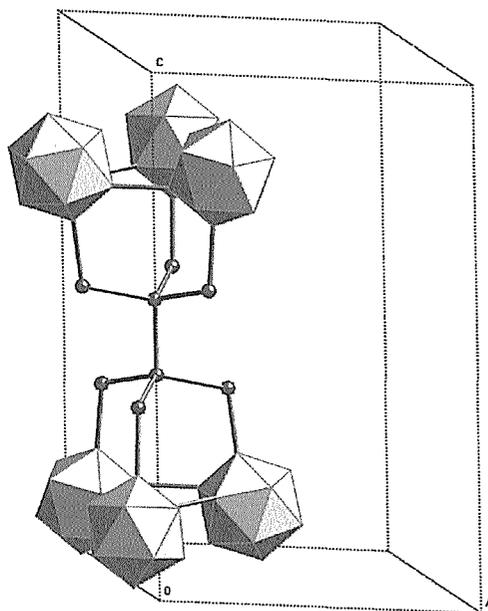


Fig.2.10 Every other B_{12} icosahedral layer is connected through Si-Si bridge

すべて Si-Si 結合を介してつながる。この様子を Fig. 2.10 に示す。図の中心のペアになっている Si は周囲を 4 個の Si に正四面体型に囲まれている。これは Si 金属中の Si と同じ結合状態で、実際、この Si-Si ペアの結合距離 2.347\AA は、Si 金属中の Si-Si 結合距離 2.352\AA とほとんど一致している。

2.6 Sc-B-C 三元系多ホウ化物

多ホウ化物に炭素、ケイ素、窒素などが加わり、三元系になると、とたんに相関係は複雑になり、単結晶が育成できなければ個々を同定するのは容

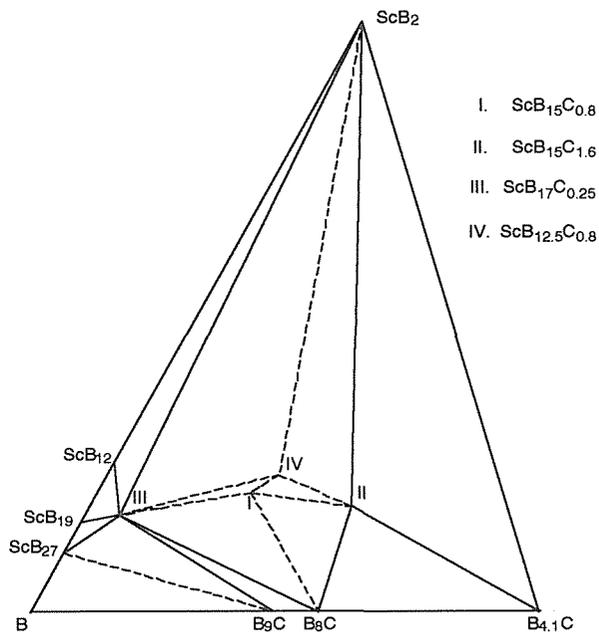


Fig. 2.11 Boron-rich part of subsolidus phase relation of ternary Sc-B-C system at 1700°C .

易でなくなる。特に Sc-B-C 三元系は複雑で、僅かな炭素量の変化でも次々と異なる相が現れる。1700° C における Sc-B-C 三元系の、多ホウ化物領域でのもっとも確からしい相図を Fig. 2.11 に示す。ここに示す各相の組成は、1700° C における固相反応で最も安定的に得られる組成である。二元系の ScB₁₂, ScB₁₉, ScB₂₇ に始まり、ScB₁₇C_{0.25}, ScB₁₅C_{0.8}, ScB₁₅C_{1.6}, ScB_{12.5}C_{0.8} と、異なる構造の化合物が組成の狭い領域にひしめき合っている。その他に、ScB_{15.5}CN 相の、N の欠けた、ないしは、C で置換された相も、Sc-B-C 三元系の安定的に存在する一つの相の可能性はあるが、十分確認できていないので、現時点では示していない。

フラックス法、Si を添加した FZ 法などで得た単結晶を用い構造解析を行うと、一般に固相反応の組成より、希土類元素の濃度が高くなる。例えば、ScB_{14-x}C_x 構造をとると、固相反応で得た組成は、ScB₁₅C_{1.6}(Sc_{0.84}B_{12.7}C_{1.3})であるが、フラックス法で育成した単結晶の組成は Sc_{0.96}B_{12.9}C_{1.1} である。

2.6.1 ScB₁₇C_{0.25}^[15,16]

組成式から見ても分かるように、僅かの量の C の導入により生成する三元系 Sc 多ホウ化物である。非常に強い相で、他の三元系 Sc 多ホウ化物相の固相合成において、容易に不純物相として残り、簡単には除去できない。結晶構造は六方晶で、格子定数 $a, b = 14.5501(15) \text{ \AA}$, $c = 8.9543(16) \text{ \AA}$ 、空間群 $P6/mmm(\text{No.191})$ である。

一般に B₁₂ 20 面体クラスターを構造の基本にする多ホウ化物では、粉末 XRD パターンにおいて、15° 以下の低角に回折ピークが現れるが、この ScB₁₇C_{0.25} では、特に 7.01° という低い角度に非常に強い 100 回折ピークが現れる。Fig.2.12 に、単結晶構造解析から作成した構造モデルを用い、計算により求めた粉末 XRD パターンを示す。実際に固相反応で合成した粉末においても、ほぼこれ

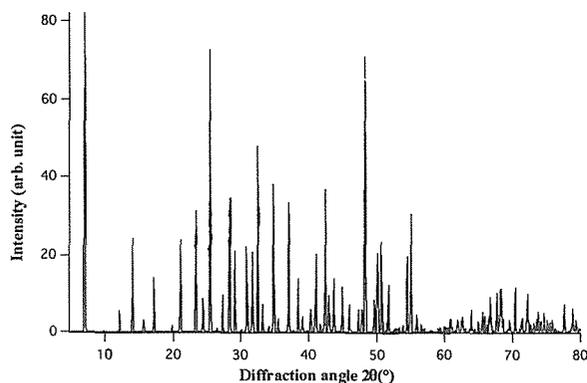


Fig.2.12 Calculated XRD pattern of ScB₁₇C_{0.25}.

と同等の回折パターンが得られる。

単結晶育成は、Si, Sn をフラックスとした高温溶媒法により行った。ScB₁₇C_{0.25} 近傍の組成を持つ原料棒を、FZ 法を試みるために溶融すると、融液の生成と同時に、融液中から激しく直径 0.1mm 以下の ScB₁₇C_{0.25} 針状結晶が無数に成長を始め、制御できず、融液からの結晶成長は成功していない。針状結晶の長軸は[001]方向である。c-軸に沿って、非常に高い成長速度を持っている、と言える。

単結晶および単結晶構造解析の各パラメーターを Table 2.5 に示す。

Table 2.5 Crystallographic and data collection parameters of ScB₁₇C_{0.25}

Crystal system	Hexagonal
Space group	$P6/mmm$ (No.191)
$a = b$ (Å)	14.5501(15)
c (Å)	8.9543(16)
c/a	0.6154
Volume (Å ³)	1641(1)
Z	12
fw	232.1
D_x (g/cm ³)	2.817
Applied radiation	Monochrom. MoK α
	0.71073 Å
Absorp. Coefficient μ (mm ⁻¹)	1.25
Crystal dimensions (mm)	0.25x0.075x0.075
Absorption correction	Empirical (ψ scan)
Data correction	Lorentz, polarization
Reflection range	$0 \leq h \leq 17, 0 \leq k \leq 10$ $0 \leq l \leq 12$
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	59.77
Total number of reflections	878
Unique reflections	878
Structure solution, refine. program	SIR92, SHELX97
Number of variables	64
$R1 [F_o > 4\sigma(F_o)]$ (for 661 F_o)	0.055
$R1 [\text{all } F_o]$ (for 878 F_o)	0.081
$wR2 (F^2)$	0.165

単位胞内の独立な原子の数は Sc が 1 個、B が 18 個である。その内 12 個の B で 2 種類の B₁₂ icosahedron (20 面体クラスター) を作る。残り 6 個の B はブリッジサイトである。C の量は僅かであるが、非常に強い、安定な相をつくることから、C が特別なサイトを占め、重要な役割を果たしていることを期待した。しかし、実際には 2 個の B ブリッジサイトが B と C の混合占有状態であった。

Fig.2.13 (a) (b) に、それぞれ、c-面投影、a-面投影の結晶構造モデルを示す。c-面投影図で見られるように、非常にユニークな構造をしている。各格子点を中心にした柱状構造を B₁₂ icosahedron が取り囲み、さらにその外側を Sc が取り囲んでいる。類似の結晶構造が BeB₃ において報告されている^[17]。六方晶の結晶構造が報告されているのは、ScB₁₇C_{0.25} 以前ではこの BeB₃ のみである。

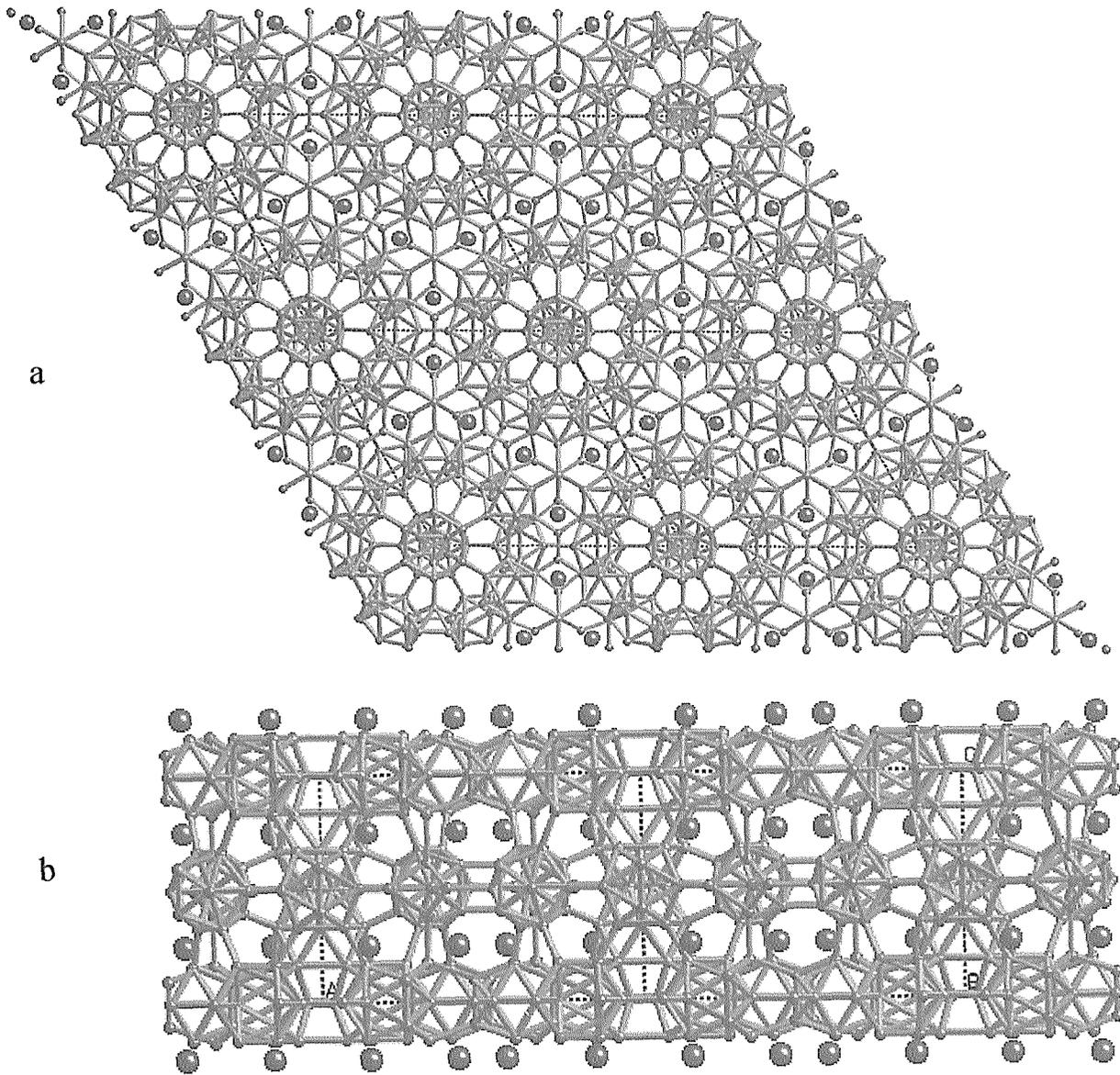


Fig.2.13 Polyhedral network in $\text{ScB}_{17}\text{C}_{0.25}$ (a) viewed along the [001] direction and (b) viewed along the [100] direction. In (a) the pillar-like structure units at lattice points are surrounded by B_{12} icosahedron ring and Sc atoms are outlined. In (b) the layers of B_{12} icosahedron, Sc atom and interstitial atoms are depicted.

$\text{ScB}_{17}\text{C}_{0.25}$ の結晶構造は層状構造とも言える。これは図(b)を見れば一目瞭然である。

Fig.2.14 に、各格子点を通る c 軸に沿って伸びた柱状構造を抜き出して示す。節の部分で 6 個の B が六角形を形作っているが、六角形の一片の B-B 距離は 0.985\AA と、通常の B-B 結合距離 $1.6\text{\AA} - 1.9\text{\AA}$ に比べると短すぎる。各 B サイトの占有率は約 50%で、実際には 3 個の B で三角形を形作っている、と考えられる。 $\text{ScB}_{17}\text{C}_{0.25}$ 結晶が、一見、層状構造を取るにも関わらず、c 軸に伸びた針状結晶となる強い傾向を示すことに、この柱状構造ユニットは寄与しているに違いない。

Fig.2.15 に $\text{ScB}_{17}\text{C}_{0.25}$ の HRTEM 像と、[0001]および[11-20]方向の電子線回折パターンを示す。(a) 図は結晶の(a, b)面を[0001]軸に沿って投影した像である。結晶構造モデルを良く再現したイメージ

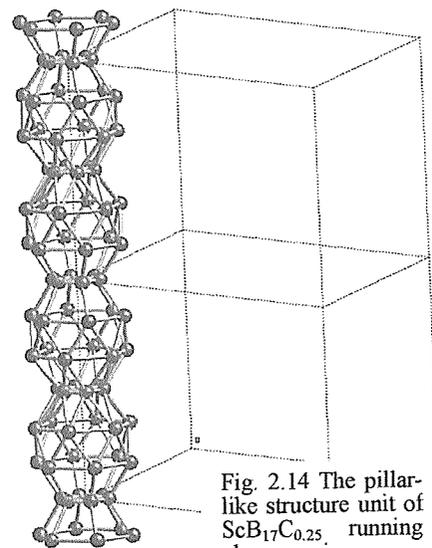


Fig. 2.14 The pillar-like structure unit of $\text{ScB}_{17}\text{C}_{0.25}$ running along c-axis

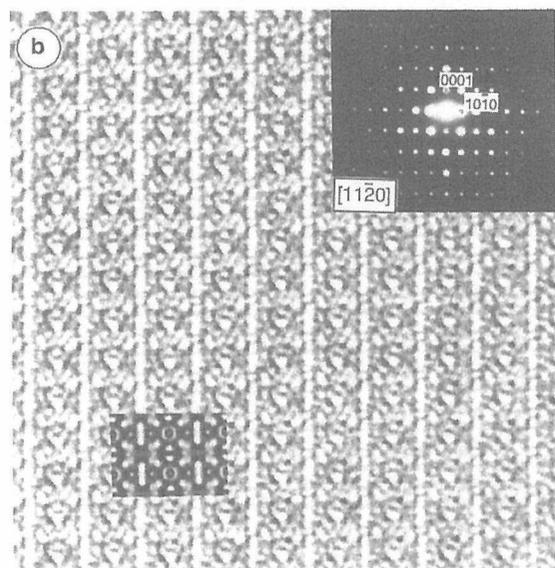
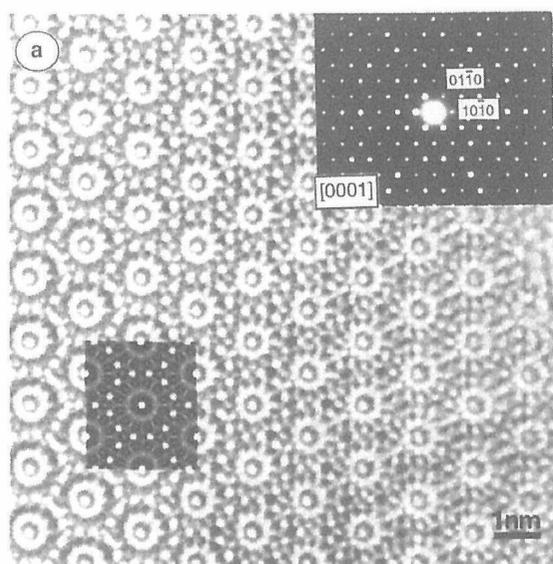


Fig. 2.15 (a) HRTEM images and electron diffraction patterns taken along the [0001] direction. (b) HRTEM images and electron diffraction patterns taken along the [11-20] direction. Insets show simulation images.

となっている。白点 12 個からなる直径 $12.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ のリングは、Sc 原子のリングである。そのすぐ内側の黒いリングは B_{12} 20 面体クラスターからなるリングである。中心の直径約 3.2 \AA のリングが Fig. 2.14 に示した柱状構造を上から見たものである。この柱状構造は(b)図では、 $12.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ずつ離れて並んだ白色の線としてより明瞭に現れている。両イメージともシミュレーション像との一致も良い。

2.6.2 $\text{ScB}_{15}\text{C}_{0.8}$ ^[18]

固相反応合成で安定相として存在を確認し、 $\text{ScB}_{15}\text{C}_{0.8}$ と同定したものの、粉末 XRD パターンは複雑で指数付けすらできないまま、Sc-B-C 三

元系相図に記載した^[19]。Si 添加による FZ 法単結晶育成に成功して、初めて立方晶をとる三元系 Sc 多ホウ化物として構造解析する事ができた。Fig. 2.16 に育成した単結晶の一例を示す。



Fig. 2.16 An example of $\text{Sc}_{0.83-x}\text{B}_{10.0-y}\text{C}_{0.17+y}\text{Si}_{0.083-z}$ crystal.

単結晶および単結晶構造解析の各パラメーターを Table 2.6 に示す。

Table 2.6. Crystallographic and data collection parameters

Crystal composition	$\text{ScB}_{12.7}\text{C}_{0.62}\text{Si}_{0.08}$ (Obtained by chemical analysis)
Crystal system	Face-centered cubic
Space group	$F-43m$ (No.216)
Lattice constant (nm)	2.03085(5)
Unit cell volume (nm^3)	8.376
Structural formula	$19.3\text{Sc} \cdot 10\text{B}_{12} \cdot 4(\text{B}_{10.7}\text{C}_{1.3}) \cdot 6\text{B}_{10} \cdot 4(\text{B}_{2.1}\text{C}_{0.91}) \cdot 4\text{C} \cdot 1.4\text{Si}$
Chemical composition	$\text{ScB}_{12.0}\text{C}_{0.65}\text{Si}_{0.071}$ (Obtained by structure analysis)
Z	4
D_x (g/cm^3)	2.824
D_m (g/cm^3)	2.819
μ for $\text{MoK}\alpha$ (cm^{-1})	15.43
Crystal dimensions (mm)	0.30 x 0.30 x 0.20
Reflection measured	$0 \leq h \leq 32, 0 \leq k \leq 32, 0 \leq l \leq 32$
$2\theta_{\text{max}}$	70 deg.
Structure refinement program	SHELXL97
R1	0.048 ($F_o > 4\sigma(F_o)$, for 941 F_o)
wR2	0.050 (all F_o , for 980 F_o)
Number of variables	0.126 (F^2) 84

表に示したように格子定数 $20.3085(5) \text{ \AA}$ の面心立方 (空間群 $F-43m$ (No.216)) をとる。固相反応組成 $\text{ScB}_{15}\text{C}_{0.8}$ に比べ、構造解析を行った結晶の組成は $\text{ScB}_{12.7}\text{C}_{0.62}\text{Si}_{0.08}$ (構造解析から求めた組成は $\text{ScB}_{12.0}\text{C}_{0.65}\text{Si}_{0.071}$) と、かなり Sc 濃度が高い。単結晶は、Si を含む四元系であり、以下には Si を含んだ系で記述する。この節の表題も含め、今までの化合物表記は希土類元素で規格化した組成を用いていたが、この系では多くのサイトで部分占有、混合占有があることから、より厳密な形の化学式として $\text{Sc}_{0.83-x}\text{B}_{10.0-y}\text{C}_{0.17+y}\text{Si}_{0.083-z}$ (x, z は Sc および Si サイトの、部分占有によるサイトの欠損分を、 y はいくつかの B サイトにおける B と C

の混合占有による B の C による置換量を示す)を用いることとする。構造解析に用いた結晶では $x=0.030, y=0.36, z=0.026$ であった。

単位胞内の独立な原子サイトの数は 26 である。その内訳は、Sc サイトが 3、B サイトが 20、C サイトが 1、Si サイトが 2 である。4 個の B サイトは C との混合占有になっている。結晶構造のホウ素骨格構造は基本的に B_{12} 20 面体クラスターで構成される。構造的に独立な B_{12} 20 面体クラスターは 3 個ある。興味深いのは、この化合物で初めて B_{10} 多面体クラスターが見出されたことである。この B_{10} 多面体クラスターも B_{12} 20 面体クラスターと共同してホウ素骨格構造を形成する。Fig. 2.17 に B_{10} 多面体クラスターを示す。

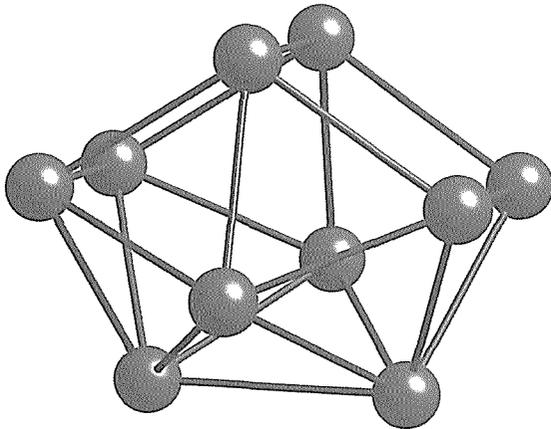


Fig. 2.17 Newly found B_{10} polyhedron.

$Sc_{0.83-x}B_{10.0-y}C_{0.17+y}Si_{0.083-z}$ の単位胞内の総原子数は 1000 個を超える。このような複雑な結晶構造を B_{12} 20 面体クラスターと B_{10} 多面体クラスターで記述したのでは、まだ複雑すぎて十分理解するのが難しい。 YB_{66} の結晶構造の記述には B_{12} 20 面体クラスター 13 個で構成する $B_{12}(B_{12})_{12}$ 超 20 面体クラスターを基本構造単位として用いている。 $Sc_{0.83-x}B_{10.0-y}C_{0.17+y}Si_{0.083-z}$ の場合にも、 B_{12} 20 面体クラスター数個が一つのユニットとなる超多面体を見出し、それらを基本構造単位として、結晶構造の記述を行った。

まず、 B_{12} 20 面体クラスター I(1) 4 個で作られる超 4 面体クラスター T(1)、同じく B_{12} 20 面体クラスター I(2) 4 個で作られる超 4 面体クラスター T(2) および B_{12} 20 面体クラスター I(3) 6 個で作られる超 8 面体クラスター O(1) を定義した。それぞれを Fig.2.18(a),(b),(c) に示す。また、 B_{10} 多面体クラスターも 6 個で別の超 8 面体クラスター O(2) を作る。

T(1) は、中心に Si(2) があり、これを 4 面体配置に B,C(20) が取り囲み、さらにその外側に I(1) 4 個が 4 面体配置に取り囲む構造をとる。T(2) は、

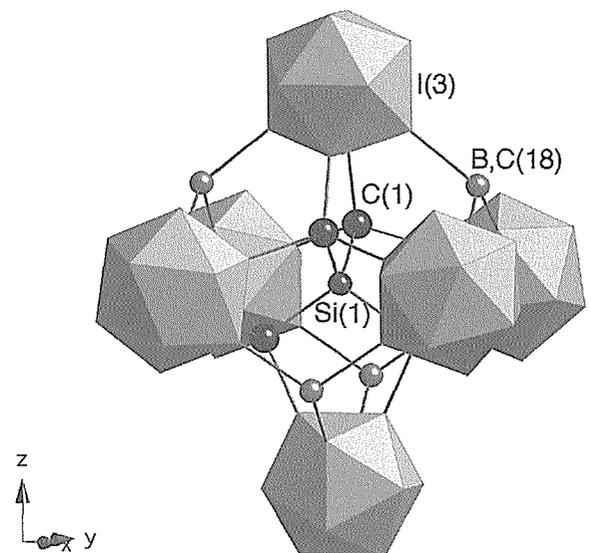
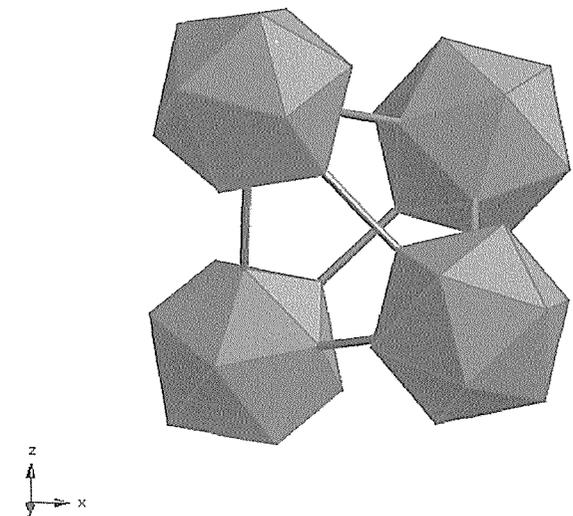
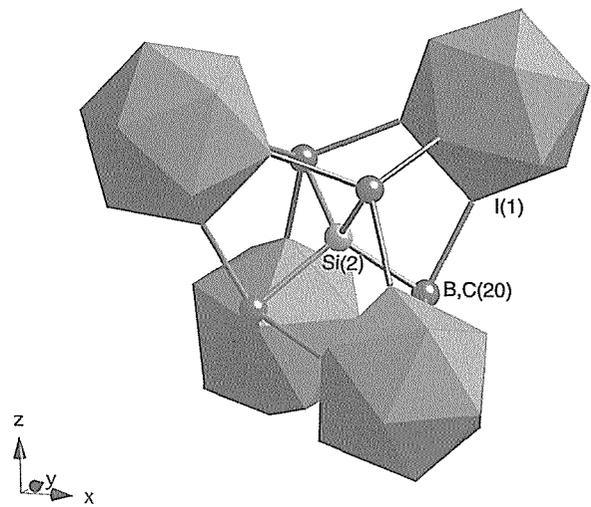


Fig.2.18 Configurations of super clusters in $Sc_{0.83-x}B_{10.0-y}C_{0.17+y}Si_{0.083-z}$. (a) Super tetrahedron T(1), (b) super tetrahedron T(2) and (c) super octahedron O(1).

単純に I(2) 4 個が相互に 4 面体配置で結びついている。O(1) の構造は複雑で、中心に Si(1) が、

これを4面体配置にC(1)が取り囲み、さらにその外側をI(3)6個が8面体配置で取り囲む。I(3)はまたB,C(18)によっても、相互に結びついている。

T(1)は単位格子の体心と各辺の中心に位置する。T(2)は(0.25, 0.25, 0.75)およびその等価点に、O(1)は(0.25, 0.25, 0.25)およびその等価点に位置する。T(1), T(2), O(1)を4面体、8面体で表し、結晶構造をFig. 2.19に示す。O(2)はそのまま示した。

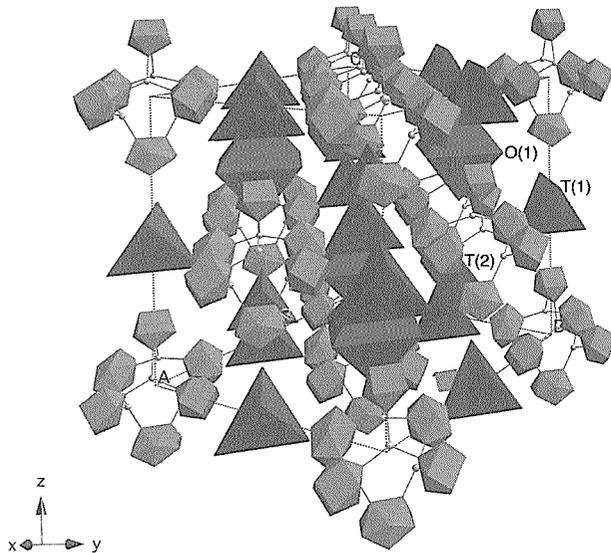


Fig. 2.19 Boron framework construction by super tetrahedra T(1) and T(2), super octahedra O(1) and the super octahedron based on the B₁₀ polyhedron which is shown by its original form.

Sc原子は上で示したホウ素骨格構造の隙間にはいる。Sc(1)原子はO(2)の内側にある4面体配置をした4個のサイトに入る。隣り合うSc(1)原子の距離は3.395Åであり、サイト占有率は100%である。Sc(2)原子はO(1)とO(2)の間にできる隙間のサイトに単独ではいる、占有率は99%である。Sc(3)はT(1), O(1)と3個のB₁₀クラスターで囲まれた隙間にできた三角形をした3個のサイトに入る。隣り合うSc(1)原子の距離は3.145Åであり、サイト占有率は95%である。

2.6.3 ScB_{12.5}C_{0.8}^[20]

前節で述べた立方晶相の単結晶育成において、立方晶相の構造解析から求めた化学組成ScB_{12.0}C_{0.65}Si_{0.071}にほぼ一致させた原料棒を作成してFZ法単結晶育成を試みたところ、立方晶相に加え、組成の非常に似通った二つの新しい相が見つかった。それぞれ、斜方晶、六方晶をとる新しいSc-B-C-Si四元系化合物であったが、特に前者はSc-B-C三元系化合物としても固相反応で合成できた。この斜方晶相の代表組成はScB_{12.5}C_{0.8}である。結晶構造解析から、より厳密にSc_{4.5-x}B_{57-y+z}C_{3.5-z}(x=0.27, y=1.1, z=0.2)と記すこともで

きる。ここでxおよびyは、それぞれScおよびBサイトの部分占有に基づく、サイトの空孔量を示し、zはCサイトのBとの混合占有に基づく、BによるCの置換量を示す。

合成した粉末のXRDパターンは非常に複雑であるが、単結晶構造解析に基づく構造モデルを基に計算したXRDパターンとFig.2.20に示すように良い一致を示した。

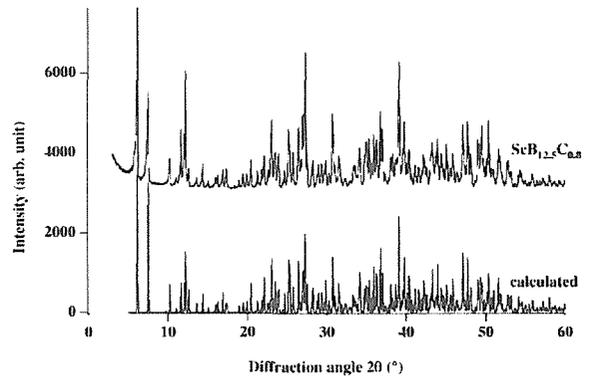


Fig.2.20 The powder XRD pattern of ScB_{12.5}C_{0.8} synthesized by solid state reaction and the XRD pattern calculated based on the structure model.

ScB_{12.5}C_{0.8}は既に述べたように、斜方晶(空間群Pbam(No.55))をとる、格子定数は、a=17.3040(6)Å, b=16.0738(6)Å, c=14.4829(6)Åである。

結晶構造解析に用いた結晶の化学組成(EPMA測定による)はScB_{12.9}C_{0.72}Si_{0.004}と微量ながらSiを含む。単結晶および単結晶構造解析の各パラメータをTable 2.7に示す。単位胞内の独立な原子の数は78個と、今まで知られていた多ホウ化物に比べても圧倒的に多い。その内7個がいずれも

Table 2.7. Crystallographic and data collection parameters

Chemical composition	ScB _{12.9} C _{0.72} Si _{0.004} (by EPMA measurement)
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbam (No. 55)
Lattice constants (nm)	a = 1.73040(6), b = 1.60738(6), c = 1.44829(6)
Unit cell volume (nm ³)	4.0283(3)
Empirical formula	Sc _{4.23} B _{56.4} C _{3.3} Si _{0.033} (ScB _{13.3} C _{0.78} Si _{0.008}) or Sc _{4.5-x} B _{57-y+z} C _{3.5-z} (x = 0.27, y = 1.1, z = 0.2)
Z	8
D _x (g/cm ³)	2.772
D _m (g/cm ³)	2.803
μ for MoKα (cm ⁻¹)	14.0
Crystal dimensions (mm)	0.18 (110) x 0.30 (110) x 0.25 (001)
2θ _{max}	70 deg.
Reflection measured	-20 ≤ h ≤ 27, 0 ≤ k ≤ 25, 0 ≤ l ≤ 23
Structure refinement program	SHELXL97
R1	0.044 (Fo > 4σ(Fo)) for 5752, 0.102 (all Fo, for 9122 Fo)
wR2	0.117 (F ²)
Number of variables	322

部分占有の Sc サイト、5 個の C サイト、3 個の部分占有サイトを含む 65 個の B サイト、1 個の B/C 混合サイトという構成である。一方で、これが Si サイトであると、はっきり同定できるようなサイトは見いだせなかった。

構造的に独立な B_{12} 20 面体クラスターは 6 個あり、この他に新たに B_8 および B_9 多面体クラスターが見つかったが、部分占有 B サイトの占有の具合により、いずれかの多面体クラスターをとる、という相補的な関係にある。その二つの状態を Fig.2.21(a), (b) に示す。B62, B64 サイトが占有されると、 B_8 多面体になり、B/Si71 サイトが占有

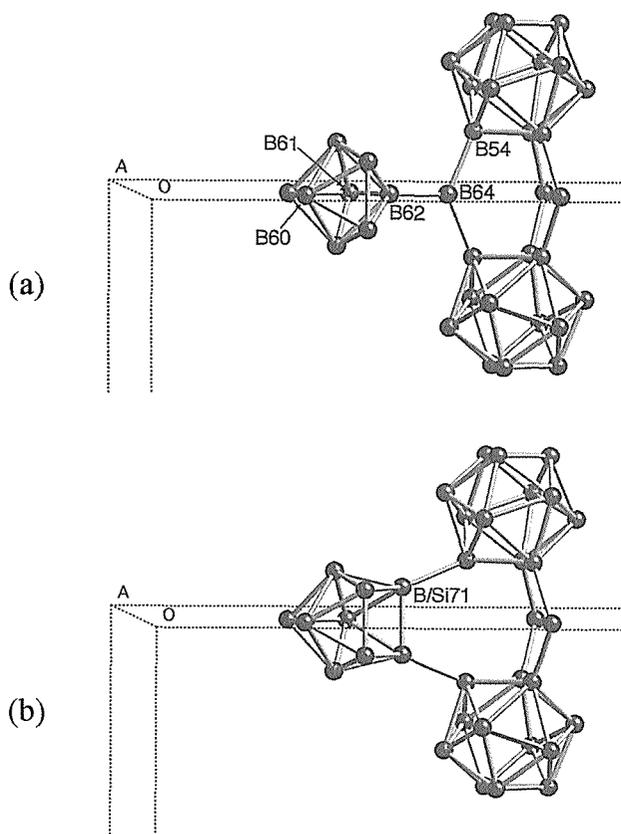


Fig.2.21 The B_8/B_9 polyhedron arrangement to the icosahedra I2; the case of the (a) B_8 and (b) B_9 polyhedra.

されると、 B_9 多面体になる。B/Si71 サイトは、唯一、Si が入りうるサイトである。しかし、構造解析から求めたサイトの占有率は 30%に過ぎず、しかも Si が占有するのはさらにその 1/10 である。したがって、Si の占有率は 3%になるが、それでも実際の分析値から求めた Si 濃度の 2 倍程度になってしまう。實際上、ほとんど Si の占有を考える必要がないのであろう。

$Sc_{4.5-x}B_{57-y+z}C_{3.5-z}$ の結晶構造は、 B_{12} 20 面体クラスターで作る二つの層 L1, L2 が c-軸に沿って積層している層状構造として、記述できる。L1 は B_{12} 20 面体クラスター I3, I4, I5 と C65 原子二つで作る "dimer" とで形成される。一方、L2 は、I2 と

I6 で形成される。L1 と L2 の間に、I1 が入り、二つの層をつなぐ役割を果たす。また、 B_8/B_9 多面体は二つの L2 の間に入り、L2 同士をつないでいる。単位胞内の L1 の位置は、 $z=0.5$ 、L2 の位置は、 $z=0.196$ と 0.804 である。層 L1 と L2 を Fig.2.22(a), (b) に示す。

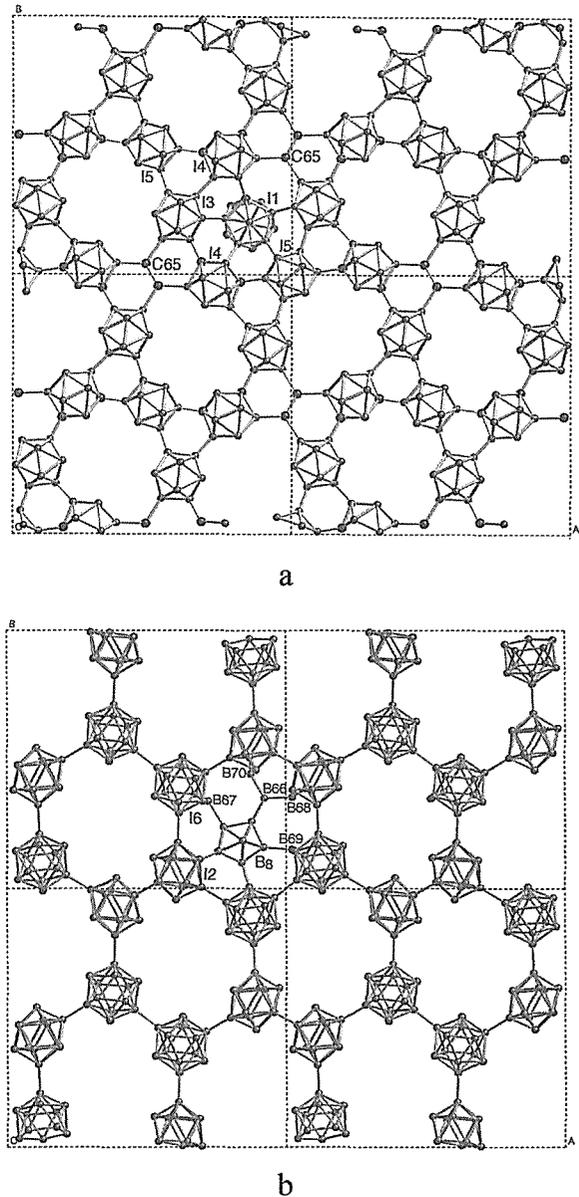


Fig.2.22 (a) The boron network layer L1 consists of icosahedra I3, I4 and I5 and the C65 "dimer". Four unit cells are shown as a projection onto the (001) plane. An example of the connection of the icosahedron I1 to the layer L1 is also indicated. The icosahedron I1 which is sandwiched by the layers L1 and L2 situates in the large openings of the layers L1 and L2. (b) The boron network layer L2 consists of the icosahedra I2 and I6. Four unit cells are shown as a projection onto the (001) plane. An example of the connection of the B_8 polyhedron and the layer L2 through the bridging atoms of B66-B70 is also indicated. L2 sandwiches the B_8 polyhedron and the bridging atoms of B66-B70

すべての Sc サイトが、層と層の間にできる空隙にある。Sc1 と Sc4 は、それぞれ $z=0.88052$, 0.87857 に位置し、L2 と、L2 をつなぐ B_8/B_9 などの層の間にある。Sc2, Sc5, Sc6, Sc7 は共に $z=0$ に位置し、二つの L2 に挟まれる。Sc3 は、 $z=0.63668$ に位置し、L1 に挟まれる。

2.6.4 $Sc_{3.67-x}B_{41.4-y-z}C_{0.67+z}Si_{0.33-w}$ [21]

前節の斜方晶相 $ScB_{12.5}C_{0.8}$ と共に、立方晶相 $ScB_{15}C_{0.8}$ の単結晶育成の際に、見出された六方晶相である。Table 2.8 に三相の比較を示す。六方晶相は、EPMA 分析による組成では、最も小さい $[B]/[Sc]$ 比をとる。しかし、三相の結晶の組成の差は%のオーダーで非常に小さい。ただ、この六方晶相は、他の二相と異なり、Si の無い三元系化合物としては合成できていない。四元系化合物の可能性が高い。また、FZ 法単結晶育成においても、常に立方晶相に共存し、intergrowth 相として、現れている。ただし、結晶の粒サイズは大きく数 mm に達する。条件を整えれば、単独で単結晶を育成できる可能性は高いが、今のところ成功していない。

結晶構造解析から、この六方晶相は、 $Sc_{3.67-x}B_{41.4-y-z}C_{0.67+z}Si_{0.33-w}$ と記すことができる。結晶構造解析を行った試料に対しては、 $x=0.52$, $y=1.42$, $z=1.17$, $w=0.02$ であった。 x , y , w は、それぞれ Sc, B, Si サイトの部分占有に基づく、サイトの空孔量を示し、 z は B サイトの C との混合占有に基づく、C による B の置換量を示す。空間群は $P-6m2(No.187)$ で、格子定数は $a=1.43055(8)nm$, $c=2.37477(13)nm$ と大きい。

単結晶および単結晶構造解析の各パラメーターを Table 2.9 に示す。単位胞内の独立な原子の数は 79 個と、この三相の中でも最も多い。その内 Sc はいずれも部分占有の 8 サイト、Si の二つの

Table 2.8 Comparison between 3 phases in Sc-B-C(-Si) system

System	Composition	Lattice const.	Space group	$N_{ind}/u.c.$	$N_{tot}/u.c.$	$(B+C)/Sc$
Cubic	$Sc_{0.83-x}B_{10.0-y}C_{0.17+y}Si_{0.083-z}$ $ScB_{12.0}C_{0.65}Si_{0.071}$ ^a ($ScB_{12.7}C_{0.62}Si_{0.08}$ ^b)	2.03085(5) nm	$F-43m(No.216)$	26	1064	12.65
Orthor.	$Sc_{4.5-x}B_{57-y+z}C_{3.5-z}$ ^a $ScB_{13.3}C_{0.78}Si_{0.008}$ ^a ($ScB_{12.8}C_{0.73}Si_{0.004}$ ^b)	1.73040(6) nm 1.60738(6) 1.44829(6)	$Pbam(No.55)$	78	520	14.07
Hexag.	$Sc_{3.67-x}B_{41.4-y-z}C_{0.67+z}Si_{0.33-w}$ $ScB_{12.3}C_{0.58}Si_{0.10}$ ^b ($ScB_{11.7}C_{0.6}Si_{0.04}$)	1.43055(8) nm 2.37477(13)	$P-6m2(No.187)$	79	551	12.53
(Cubic) ^c	ScB_{12}	0.742 nm	$Fm3m$	2	52	12

^a Composition determined by structure analysis

^b Composition determined by EPMA analysis

^c ScB_{12} is expected to have a tetragonal structure slightly distorted from cubic YB_{12} structure.

Table 2.9. Crystallographic and data collection parameters

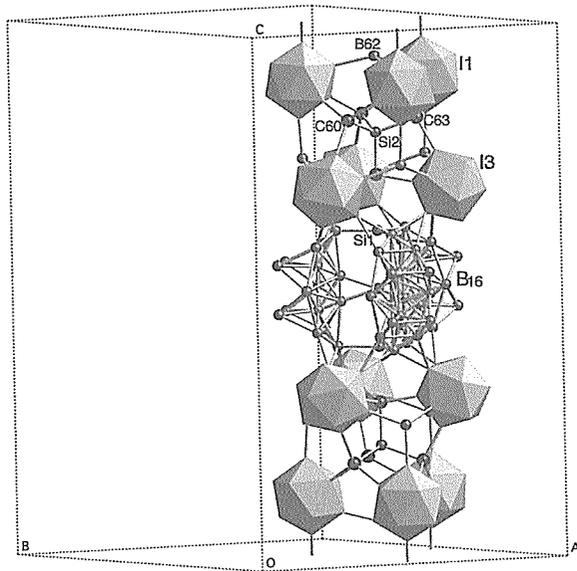
Crystal composition (Obtained by EPMA measurement)	$ScB_{11.7}C_{0.6}Si_{0.04}$
Crystal system	Hexagonal
Space group	$P-6m2(No.187)$
Lattice constant (nm)	$a=1.43055(8)$, $c=2.37477(13)$
Unit cell volume (nm ³)	4.209
Empirical formula	$Sc_{3.67-x}B_{41.4-y-z}C_{0.67+z}Si_{0.33-w}$ ($x = 0.52, y = 1.42, z = 1.17, w = 0.02$) ($ScB_{12.3}C_{0.58}Si_{0.10}$)
Z	12
D_x (g/cm ³)	2.804
D_m (g/cm ³)	2.832
μ for MoK α (cm ⁻¹)	15.77
Crystal dimensions (mm)	0.20(001) x 0.18(100) x 0.18(120)
Reflection measured	$0 \leq h \leq 23, 0 \leq k \leq 23, -22 \leq l \leq 38$
2 θ max.	45 deg.
Structure refinement program	SHELXL97
R1	0.047 ($F_o > 4\sigma(F_o)$, for 2851 F_o) 0.068 (all F_o , for 3619 F_o)
wR2	0.123 (F^2)
Number of variables	286
Number of independent atoms	79

サイトの内、一つは完全占有、一つは部分占有である。B は 61 サイトあるが、その内 6 サイトは部分占有である。C は 2 サイト、また、B/C 混合占有サイトは 6 である。

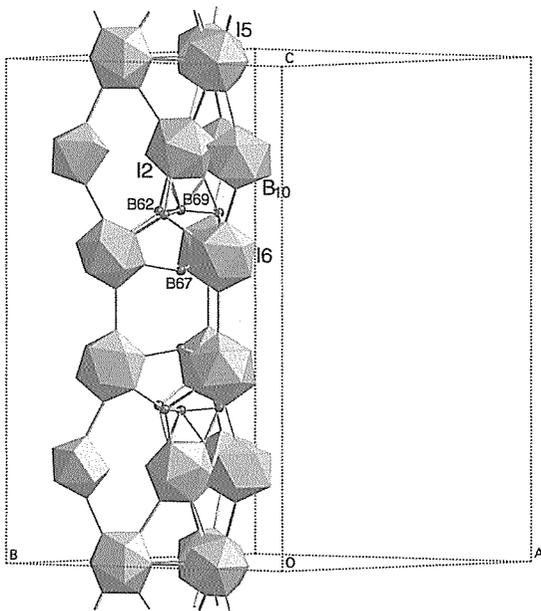
構造的に独立な B_{12} 20 面体クラスターは 7 個 (I1-I7)あり、この他に B_9 多面体および B_{10} 多面体が 1 個ずつある。また、イレギュラーな形状をした B_{16} 多面体クラスターがあるが、この多面体内の B サイト間の距離は、通常の B-B 結合距離 $1.6\text{\AA} - 1.9\text{\AA}$ に比べて、短すぎる。そのために各サイトの占有率は 100%にはならず、隣り合ったサイトが同時に占有されることはない。したがって、この B_{16} 多面体にある B は 10.7 個に過ぎな

い。この他に 10 個のブリッジサイトがある。

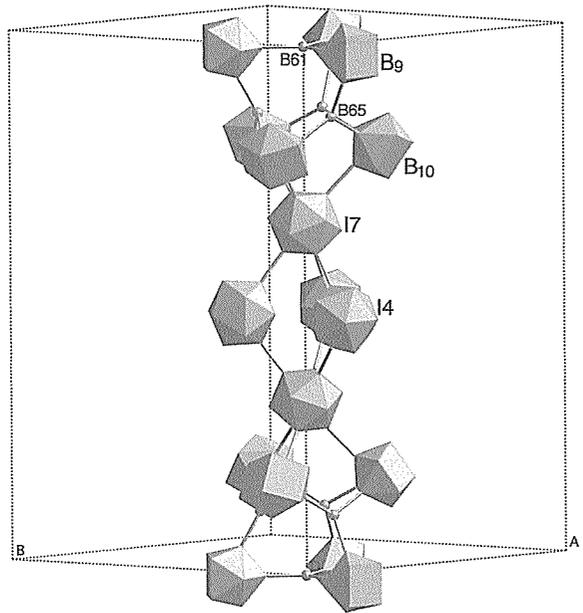
$\text{Sc}_{3.67-x}\text{B}_{41.4-y-z}\text{C}_{0.67+z}\text{Si}_{0.33-w}$ の結晶構造は、他の多ホウ化物同様、ホウ素骨格構造に基づく。この場合も、結晶構造を記述するために、大きな構造単位を導入する。それらは、c-軸方向に伸びた三つの柱状構造である。まず第 1 の柱状構造は、Fig. 2.23(a)に示すように、 B_{12} 20 面体クラスター I1、I3 と B_{16} 多面体で構成され、その中心線が格子点(2/3, 1/3, 0)を通る。



(a)



(b)



(c)

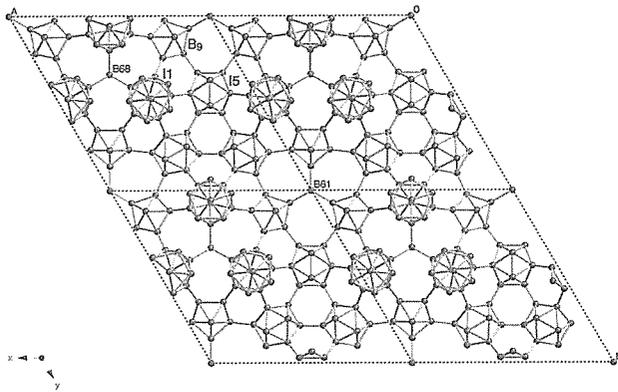
Fig.2.23 (a) The 1st boron pillar like structure unit whose central axis runs through the point (2/3, 1/3, 0) consists of the icosahedra I1, I3 and the irregularly shaped B_{16} polyhedron. (b) The 2nd boron pillar like structure unit whose central axis runs through the point (1/3, 2/3, 0) consists of the icosahedra I2, I5, I6 and the B_{10} polyhedron. (c) The 3rd boron pillar like structure unit whose central axis runs through the origin (0, 0, 0) consists of the icosahedra I4, I7, the B_9 polyhedron and the B_{10} polyhedron.

この第 1 の柱状構造の上下にある構造ユニットは、Sc-B-C 立方晶相で示した超八面体クラスター O1 と同じものである。中心の Si を C が 4 面体配位で取り囲み、さらにその外側を 6 個の B_{12} 20 面体クラスターが 8 面体配位で取り囲んでいる。この二つの超八面体クラスターに挟まれているのが、3 個の B_{16} 多面体クラスターである。また、 B_{16} 多面体クラスターの上下を Si が架橋し、結びつけている。

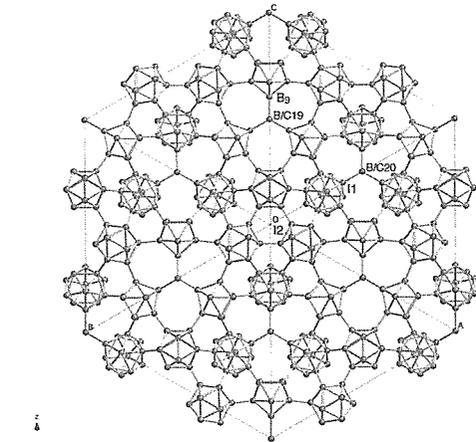
第 2 の柱状構造は、Fig. 2.23(b)に示すように、 B_{12} 20 面体クラスター I2、I5、I6 および B_{10} 多面体からなる。その中心線は格子点(1/3, 2/3, 0)を通る。

第 3 の柱状構造は、Fig. 2.23(c)に示すように、 B_{12} 20 面体クラスター I4、I7 および B_9 多面体、 B_{10} 多面体からなる。ただし、この B_{10} 多面体は第 2 の柱状構造と重複して記載してある。第 3 の柱状構造の中心線は、格子点(0, 0, 0)を通る。

$\text{Sc}_{3.67-x}\text{B}_{41.4-y-z}\text{C}_{0.67+z}\text{Si}_{0.33-w}$ は、2.5.1 で述べた立方晶相の単結晶育成において、intergrowth 相として現れることから、両者の結晶構造の間に何らかの相関があることが期待できる。Fig.2.24(a)に示すのは、 $\text{Sc}_{3.67-x}\text{B}_{41.4-y-z}\text{C}_{0.67+z}\text{Si}_{0.33-w}$ の原点を通る(001)編面である。一方、同(b)に示すのは、立方晶相の(111)編面の一つである。



(a)



(b)

Fig. 2.24 (a) The (001) boron network layer of $Sc_{3.67-x}B_{41.4-y}C_{0.67+z}Si_{0.33-w}$ at $z = 0$ depicted in a range $0 < x < 2, 0 < y < 2$ and $-0.2 < z < 0.2$. (b) The sliced (111) network structure of the cubic phase. The network structure coincides with the (001) network structure of the hexagonal phase shown in (a).

六方晶相の B61 を中心にした B₉ 多面体 3 個のなす三角形は、立方晶相の B/C19 を中心にした B₉ 多面体 3 個のなす三角形に対応する。同様に、B₁₂ 20 面体クラスター I5 3 個のなす三角形は、I2 3 個のなす三角形に、B68 を中心とした I1 3 個のなす三角形は、B/C20 を中心とした I1 3 個のなす三角形に対応している。このように、両者の(001)網面と(111)網面はほとんど完全に一致している。この網面の一致が、六方晶相が、立方晶相の中に intergrowth 相として現れることの原因であろう。

2.7 多ホウ化物の単結晶育成

新しい化合物を発見した時、結晶構造を決定し、物性測定を行うために、その化合物の単結晶を育成することは非常に重要である。前節までに述べた新規希土類多ホウ化物の探索、結晶構造解析も、単結晶の育成が可能になって初めて得られた成果

である。

希土類多ホウ化物探索研究のきっかけとなったのは、YB₅₀ の Si 添加による FZ 法単結晶育成の成功である。YB₅₀ は高温 (1750° C) で分解してしまい、熔融する事はない。このような分解化合物には、FZ 法のような熔融単結晶育成法を適用することはできない。

多くの場合、B₁₂ クラスター多ホウ化物の単結晶は Al, Cu などの金属をフラックスとした高温溶媒単結晶育成法により、育成されてきた。ただ、この方法で育成した多ホウ化物単結晶は大きくても数mmにしかできなかった。

FZ 法の適用を可能にするために、着目したのは、分解温度と熔融温度との差である。その差は YB₅₀ の場合 250°C に過ぎない。少し融点を下げることができれば、分解することなく熔融する可能性がある。Si はホウ化物に対して、融点を下げる作用を持つことから、YB₅₀ に少量の Si を加え、FZ 法単結晶育成を試み、最終的に YB₄₁Si_{1.2} 結晶として得ることに成功した。この手法を他の希土類多ホウ化物にも適用し、すでに述べた ScB₁₉Si_{0.2}、Sc-B-C-(Si)系の立方晶相、斜方晶相、六方晶相などの FZ 法単結晶育成に成功した。

希土類多ホウ化物の融点は 2000°C 近傍である。半導体であることから、高周波誘導加熱は適当ではない。FZ 法単結晶育成は、光集光加熱炉を使用した。Fig.2.25 に、4 楕円鏡・Xe ランプ型の集

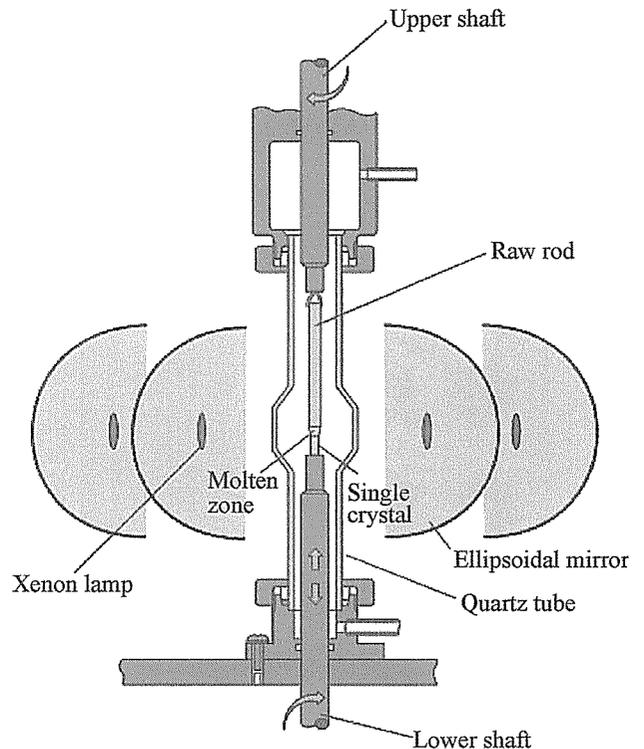


Fig.2.25 Schematic drawing of floating zone crystal growth by Xenon lamp image furnace.

光加熱炉による FZ 法単結晶育成のイメージを示す。結晶の周りの温度の均一性を良くするため、対角に配置された 4 対の Xe ランプ・楕円鏡を用いている。集光点のみ温度が上昇し、原料棒の先端を熔融し、融帯となる。上方から、この融帯に原料棒を供給し、融帯の下側から、単結晶が引き下げられながら成長する。

Si 添加の FZ 法単結晶育成では、YB₅₀ に続いて、REB₅₀、ScB₁₉ も単結晶を育成することができた。育成した ScB₁₉Si_{0.2} 単結晶の写真を Fig.2.26 に示す。種子結晶を用いていないので、単結晶になっているのは後半部分（写真右側）のみである。

育成した ScB₁₉Si_{0.2} 単結晶が、本当に ScB₁₉ と同一結晶構造を持っているか、確認する必要がある。ScB₁₉Si_{0.2} 単結晶の粉末 X 線回折パターンを

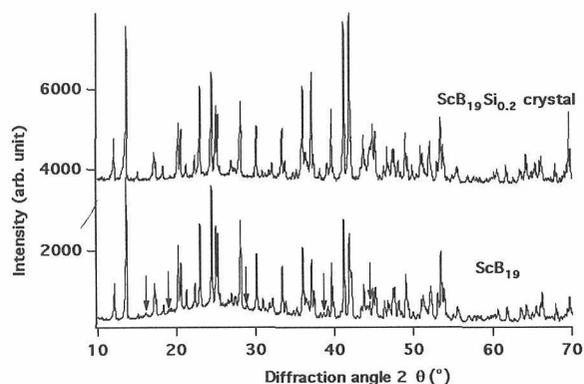


Fig. 2.27 Comparison of powder XRD pattern of a ScB₁₉Si_{0.2} crystal and ScB₁₉ powder synthesized by solid state reaction. Arrows in the powder XRD pattern of ScB₁₉ indicate the existence of a small amount of impurity phase

ScB₁₉ と比較したのが Fig.2.27 である。両者が同じパターンを示し、同一構造型に属することが確認できる。

前節で述べたように、Sc-B-C 三元系では、ScB₁₅C_{0.8} にこの Si 添加法を適用することができた。育成できた結晶の組成は、粉末合成の ScB₁₅C_{0.8}

と異なり、ScB_{12.7}C_{0.62}Si_{0.08} (EPMA 測定値) となった。この面心立方の相に加え、単結晶育成の過程で、非常に似通った組成の、しかも異なる結晶構造をとる新しい二つの相が見つかった。それぞれ、六方晶をとる ScB_{11.7}C_{0.6}Si_{0.04} と、斜方晶をとる ScB_{12.8}C_{0.7}Si_{0.004} である。

他方、Si を多く含む REB_{17.6}Si_{4.6} 相の単結晶は、Si フラックスから、かなり大きなものが育成できるが、FZ 法での単結晶育成には成功していない。フラックス法のような Si 溶媒組成を、FZ 法の狭い融帯の中で維持するのは難しいようである。

References

- [1] I. Higashi, *AIP Conference Proceedings "Boron-rich solids"* vol.140 (1986) 1
- [2] R. Mattes, K. -F. Terbe, H. Neidhard and H. Rethfeld, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **413** (1975) 1
- [3] M. Vlasse, G. H. Slack, M. Garbauskas, J. S. Kas per and J. C. Viala, *J. Solid State Chem.* **63** (1986) 31
- [4] T. Tanaka, S. Okada and V. N. Gurin, *J. Alloys Compd.* **267** (1998) 211
- [5] T. Tanaka and A. Sato, *J. Solid State Chem.* **160** (2001) 394
- [6] I. Higashi, T. Sakurai and T. Atoda, *J. Solid State Chem.* **20** (1977) 67
- [7] A. Leithe-Jasper, A. Sato and T. Tanaka, *Z. Kristallogr. NCS* **216** (2001) 45
- [8] Y. Shi, A. Leithe-Jasper and T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **148** (1999) 250
- [9] F. X. Zhang, F. F. Xu, A. Leithe-Jasper, T. Mori, T. Tanaka, A. Sato, P. Salamakha and Y. Bando, *J. Alloys Compd.* **337** (2002) 120
- [10] F. X. Zhang, A. Leithe-Jasper, J. Xu, T. Mori, Y. Matsui, T. Tanaka and S. Okada, *J. Solid State Chem.* **159**, 174-180 (2001).
- [11] F. X. Zhang, F. F. Xu, A. Leithe-Jasper, T. Mori, T. Tanaka, J. Xu, A. Sato, Y. Bando, and Y. Matsui, *Inorg. Chem.* **40**, (2001) 6948-6951.
- [12] F. X. Zhang, F. F. Xu, T. Mori, Q. L. Liu, A. Sato, and T. Tanaka, *J. Alloys Compd.* **329** (2001) 168.
- [13] F. X. Zhang, A. Sato and T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **164** (2002) 361
- [14] F. X. Zhang, F. F. Xu, T. Mori, Q. L. Liu and T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* in press.
- [15] T. Tanaka, *J. Alloys Compd.* **270** (1998) 132
- [16] A. Leithe-Jasper, L. Bourgeois, Y. Michiue, Y. Shi and T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **154** (2000) 130
- [17] R. Mattes, K. F. Tebbe, H. Neidhard and H. Rethfeld, *J. Less Common Metals* **47** (1976) 29, *ibid. Z. Anorg. Allg. Chem.* **413** (1975) 1
- [18] T. Tanaka and A. Sato, *J. Solid State Chem.* **165**

(2002) 148

[19] Y. Shi, A. Leithe-Jasper and T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **148** (1999) 250

[20] T. Tanaka, A. Yamamoto and A. Sato, *J. Solid State Chem.* **168** (2002) 192

[21] T. Tanaka, A. Yamamoto and A. Sato, *J. Solid State Chem.* accepted.

第3章 高融点単結晶の育成

3.1 はじめに

高周波加熱フローティング・ゾーン (FZ) 法は大型高融点単結晶の育成に最適な方法であるが、大きな温度勾配のため亜粒界 (数度以下の方位のずれ、欠陥の一種) が形成した。しかしながら、最近では、Fig. 3.1 に示す溶媒移動FZ法 (TSFZ法) の適用で、亜粒界のない良質な単結晶が得られるようになってきた¹⁾。この溶媒移動FZ法における育成速度および結晶の良質化について調べた。

3.2 育成速度

溶媒移動FZ法では、Fig. 3.1 に示すように、結晶組成と融帯組成が異なるため、両組成が一致する従来の育成法に比較して、育成速度を低く設定する必要がある。従って、ここでは、育成速度を決める要因について、各結晶の育成を比較することで調べた。

まず、フラックスの種類による育成速度への影響を調べた^{2,3)}。Fig. 3.1 に融帯組成をLa過剰 (Laフラックス) およびB過剰 (B

フラックス) に制御しLaB₆単結晶を育成した場合を示す。ともに、育成温度を2520℃に設定した。La過剰融液より育成した場合 (B/La = 3.6, 78 at% B)、結晶中へのLaB₄相の混入を防ぐため0.5 cm/h以下の育成速度に下げることがあった。一方、B過剰融液 (B/La = 11.4, 92 at% B) の場合、毎時2 cmでの育成が可能であった。界面において除かれるLaとBの原子量の比が13 (=138.9/10.81) で、育成速度比(2/0.5)の2乗に近いことから、成長界面におけるフラックスの拡散が育成速度を決めるものと推測される。

又、同様の結果が、Table 3.1 に示すように、TiB₂とZrB₂の結晶育成においても得られた⁴⁾。融点はともに3200℃である。前者は、B/Ti = 2.3 (70 at% B) の融液から、後者はB/Zr = 1.8 (64 at% B) の融液より育成した。育成速度は、それぞれ9 cm/h、3 cm/hであった。前者のフラックス (B) の原子量10.81と後者のフラックス (Zr) の原子量91.2を比較すれば、成長界面において除去されるフラックスの原子量比の0.5乗

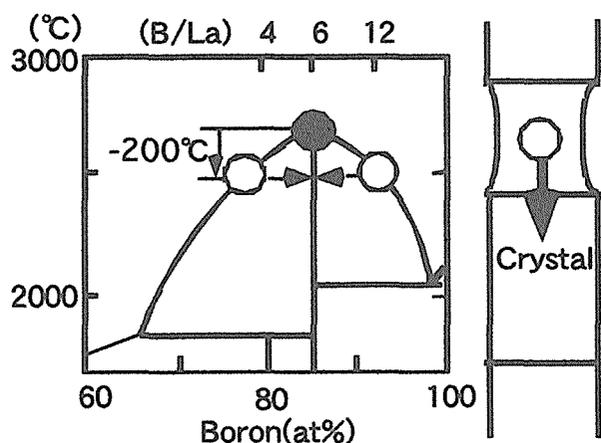


Fig.3.1 Phase diagram of La-B system and traveling solvent floating zone (TSFZ) method. Close and open circles are molten zone in a conventional method and TSFZ method, respectively..

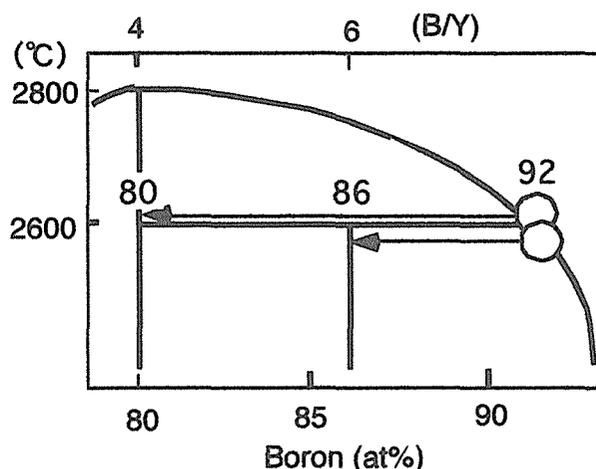


Fig.3.2 Partial phase diagram of Y-B system. A open circle is a composition of a molten zone.

Table 3.1 Influence of growth conditions on growth rate

Composition (B/Metal)		Difference at%B	Growth condition		
Crys.(at%B)	Zone(at%B)		Flux	Rate cm/h	Temp. °C
LaB ₆ (86)	3.6 (78)	8(=86-78)	La	0.5	2520
LaB ₆ (86)	11.4(92)	6	B	2	2520
TiB ₂ (67)	2.3 (70)	3	B	9	3200
ZrB ₂ (67)	1.8 (64)	3	Zr	3	3200
YB ₄ (80)	11.3 (92)	12	B	0.7	2600
YB ₆ (86)	11.3 (92)	6	B	1.3	2600

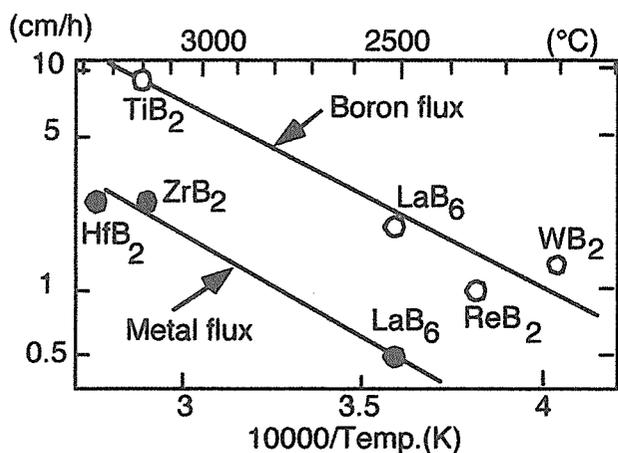


Fig.3.3 Growth rates and growth temperatures in the TSFZ method. Open and solid circles are the cases of boron and metal flux, respectively.

に反比例している。これらの結果は、フラックスの拡散が育成速度を決めることを示す。

Fig. 3.2 に、結晶と融液との組成差の育成速度への影響を調べた結果を示す⁵⁾。YB₄ および YB₆ 結晶を、ほぼ同じ組成の融液 (B/Y = 11.3, 92 at%B) から、ほぼ同じ温度において育成した。YB₄ 結晶 (≦0.7 cm/h) は、YB₆ 結晶 (≦1.3 cm/h) に比較して、ほぼ半分の速度で育成する必要があった。これは、成長界面において除かれるフラックス (B) 量が、YB₄ 結晶 (80 at% B) では 12 at% (= 92-80)、YB₆ 結晶 (86 at% B) では半分の 6 at% (= 92-86) のためである。従って、育成速度はフラックス量に反比例すると推測

される。

Fig. 3.3 に、これまでに育成した良質結晶の育成速度と育成温度をまとめた⁴⁾。育成速度はフラックスの質量が小さいほど、育成温度が高いほど、大きくなる。このことも、育成速度は成長界面におけるフラックスの拡散によるものと示している。この図を用いる。溶媒 FZ 法において、安定な育成が可能ならばフラックスとしてホウ素 (B) を選択する方が高速での育成が可能になる。化合物結晶としては信じがたい高速である TiB₂ 結晶の育成速度 (9 cm/h) も、高い育成温度と軽いホウ素フラックスから理解することができる。

溶媒移動 FZ 法による高融点単結晶の育成では、高い育成温度のため、融帯と結晶の組成が異なることから生じる育成速度の大きな低下はない。従って、溶媒移動 FZ 法による結晶の良質化は高融点単結晶の育成に最適なことわかる。

3.3 結晶性

高融点結晶育成における亜粒界の発生は、大きな温度勾配による熱応力が転位の移動 (塑性変形) を促進させることから発生する。一方、高温硬度測定においては圧子による試料の塑性変形が硬度を決定する。従って、Fig. 3.4 に示すモデルに基づき、高温ビッカース硬度の測定から、得られる結晶の品質予測を試みた^{6,7)}。

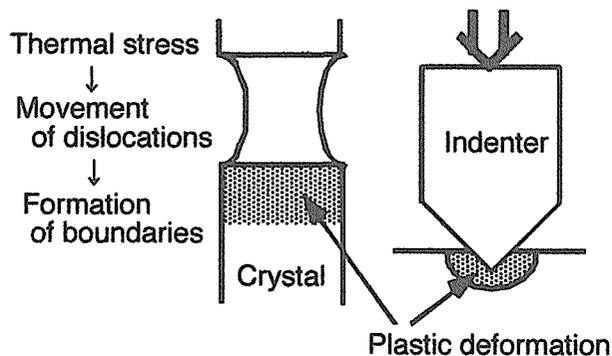


Fig.3.4 Scheme of floating zone method and hardness measurement.

亜粒界は硬度が低いほど形成され易いと予測されることから、最も硬度の低い面において比較した。融点の40%の温度における結果をTable 3.2に示す。ビッカース硬度が500 kg/mm²以上あれば亜粒界の無い良質単結晶が得られることが判明した。しかしながら、WB₂やReB₂のように^{8,9)}、高い硬度を示す結晶ではクラックが発生する。従って、育成温度の40%における硬度が数100 kg/mm²程度の結晶が、良質化に最適である。従って、亜粒界の発生しない育成温度が高温硬度データから推測可能になった。その結果、亜粒界のない結晶の育成できる融帯組成の予測が可能となった。

最も低い硬度の結晶面を容易に見いだすため、自発核発生により成長する結晶方位と、硬度異方性の関係を調べた⁷⁾。Fig. 3.5に、

ZrB₂, NbB₂, CrB₂単結晶の硬度を示す。これらは全く同じ結晶構造(A1B₂型)をもつにも関わらず、異なる硬度異方性を示す。ZrB₂結晶ではc面(0001)がもっとも硬い面である。V属の二ホウ化物、VB₂, NbB₂, TaB₂, は、a面とc面がほぼ同じ硬度を示す。VI属であるCrB₂の場合、最も柔らかい面は(1124)面である。それぞれの成長方位をFig. 3.6に示すように、最も低い硬度を示す面を成長面として、結晶が成長することがわかる。

この結果、高温硬度に関するデータが無い場合でも、自発核発生による1回の育成実験により結晶の横断面(成長面、最も硬度の低い面)の硬度を測定するだけで、最終的に得られる結晶の品質が容易に予測できることが判明した。また、Table 3.2において、ホウ化物は高い硬度を示す反面、炭化物は低い硬度を示す。これは、ホウ化物ではB-Bの共有結合によるネットワークが結晶中に存在するためである。良質な高融点結晶は、ホウ化物において育成が容易なことを示している。

3.4 フラックス育成における結晶の形態

硬度異方性が、FZ法における結晶の成長方位と対応する事が判明した。従って、ここでは、フラックス法における結晶形態との関係を調べた。フラックス法における結晶形態は昔から議論され、現在でも形態の制御は興

Table 3.2 Crystal quality and Vickers micro-hardness at 40% of the melting points

	Subgrain	Mp.(°C)	Hardness (g/mm ²)		
			a-plane	c-plane	(1124)
TiB ₂	Free	3220	<u>700</u>	1340	
ZrB ₂	Free	3225	<u>580</u>	800	
HfB ₂	Free	3380	<u>830</u>	1460	
CrB ₂	X	2200	520	830	<u>390</u>
WB ₂	Free	2365	1400	<u>1070</u>	
ReB ₂	Free	2400	2320	<u>2110</u>	
LaB ₆ *	Free	2715	900		
TiC*	X	3067	150		

*-cubic, others-hexagonal. Underlines mean growth planes.

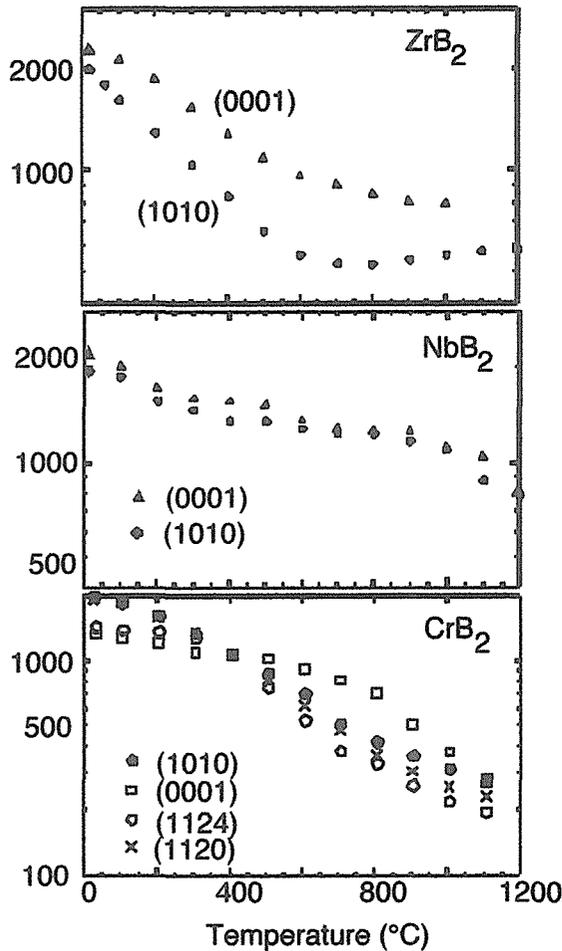


Fig.3.5 Vickers micro-hardness of ZrB_2 , NbB_2 and CrB_2 crystals.

味の持たれる研究課題である。

Fig. 3.5 に、 ZrB_2 , NbB_2 , CrB_2 単結晶の硬度を示す。これらは全く同じ結晶構造 (AlB_2 型) をもつにも関わらず、異なる硬度異方性を示す。 ZrB_2 結晶では c 面 (0001) が a 面 (1010) より硬度が高く、c 面がもっとも硬い面である。他の IV 属二ホウ化物である TiB_2 , HfB_2 においても、同様に c 面が最も硬い面である。フラックス法により作製される結晶の形状は六角板状である。したがって、最も硬度の高い面が大きく成長する^{10, 11)}。

V 属の二ホウ化物、 VB_2 , NbB_2 , TaB_2 は、a 面と c 面がほぼ同じ硬度を示す。フラックス法で作製した結晶は (0001), (1010), (1011) 等の面よりなる多面体である。硬度測定における小さな異方性と、よい対応を示す¹²⁾。

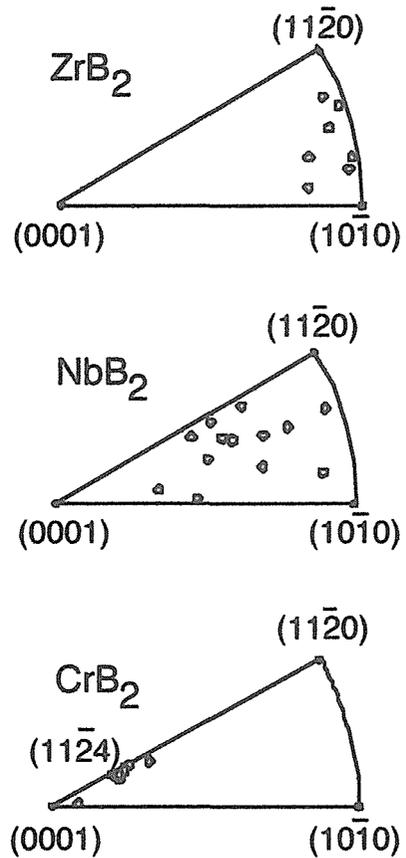


Fig.3.6 Growth directions of ZrB_2 , NbB_2 and CrB_2 crystals grown by the floating zone method.

VI 属の二ホウ化物である CrB_2 は、400 °C から 1100 °C の範囲において c 面が最も高い硬度を示すが、1100 °C 以上の温度域においては a 面が高い硬度を示すものと推測される。すなわち、最高硬度を示す結晶面が、温度上昇により c 面から a 面に変化する。

この結晶はフラックス法により既に作製されているが、成長温度が確定できない除冷法であった。結晶形態も、六方プリズム、柱状、板状のように幾つかの形状が報告されている。従って、ここでは、固定した温度における結晶育成を試みた。すなわち、1500 °C においてはフラックスである Al の蒸発法により、また、1000–1200 °C の狭い温度域における除冷法により作製した。結晶の形態は、Fig. 3.7 (a) に示すように、1500 °C においては大きく成長した a 面が成長した結晶がみられた。Fig. 3.5 から推測される最も硬度を示す面と

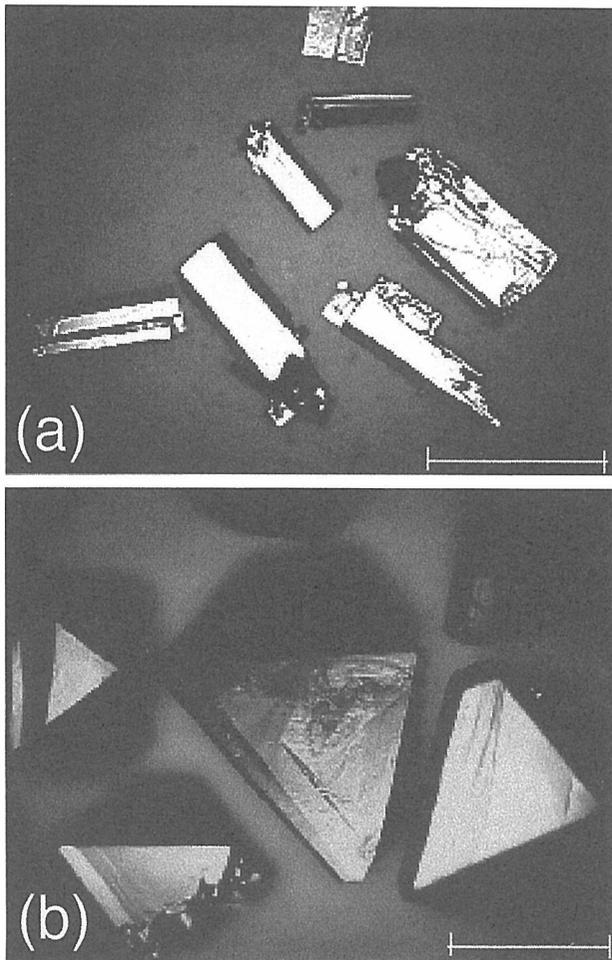


Fig.3.7 Morphology of CrB_2 crystals grown at (a) 1500°C and (b) 1100°C. Bars represent 1 mm.

一致する。一方、1000 – 1200 °Cにおいて得られた結晶は、Fig. 3.7 (b) に示すように、多面体の形状である。この温度では、V属の二ホウ化物と同様、硬度の異方性が小さいためである。このように、フラックス法により得られる結晶の形態は、育成温度における硬度の異方性に、一致する。

さらに、既報のフラックス法により得られる結晶の形態と、高温硬度の異方性の一致しない例として、正方晶である YB_4 結晶がある。すなわち、 YB_4 は全温度領域において(110)面が最高の硬度をもつにもかかわらず得られる結晶は多面体である¹³⁾。この矛盾を育成条件の検討により、結晶形態の変化を調べた。

溶質濃度を低くすることで得られる結晶の面の数が減少し、報告されている育成濃度の1/5程度減少させると、(110)面が大き

成長した四角板状結晶が得られるようになった。従って、結晶形態と、高温硬度の異方性と結晶形態の一致が見られた。

育成温度はフラックスの選択や溶質の濃度により制御できることから、結晶の形態の予測や制御には、高温での硬度データが有用なことがわかる。従来、結晶形態は表面エネルギーなどの表面の状態から議論されているが、表面の状態が十分に把握できない場合が多い。ここに行った簡便な測定方法である硬度測定は、結晶形状の予測や制御に有効なことがわかる。

3. 5 おわりに

高温での硬度測定は、FZ法による高融点結晶の育成において成長方位や品質予測を可能にした。さらには、良質結晶育成のための育成温度の予測も可能とした。今後、たとえば、硬度測定における圧痕の周辺に発生するクラックに注目すれば、結晶に発生するクラックの予測も可能になると思われ、硬度測定は簡便な測定法ではあるが、結晶育成にさらに有益な情報を提供するように思われる。

参考文献

- 1) S. Otani, J. Soc. Inorg. Mater. Jpn., 9,133-136(2002).
- 2) S. Otani, Y. Ishizawa, J. Crystal growth 118, 461-463 (1992).
- 3) S. Otani, S. Honma, Y. Yajima, Y. Ishizawa, J. Crystal growth 126, 466-470(1993).
- 4) S. Otani, M. M. Korsukova, T. Mitsuhashi, J. Crystal growth 186, 582-586(1998).
- 5) S. Otani, M. M. Korsukova, T. Mitsuhashi, N. Kieda, J. Crystal growth 217, 378-382 (2000).
- 6) S. Otani, M. M. Korsukova, T. Mitsuhashi, J. Crystal growth 194, 430-433(1998).
- 7) S. Otani, T. Ohsawa, J. Crystal Growth 200, 472-475 (1999).
- 8) S. Otani, Y. Ishizawa, J. Crystal growth 154, 81-84 (1995).
- 9) S. Otani, T. Aizawa, Y. Ishizawa,

- J. Alloys&Compnds. 252, L19- L21(1997).
- 10) I. Higashi, T. Atoda, J. Crystal Growth 7, 251-253(1970).
 - 11) K. Nakano, H. Hayashi, T. Imura, J. Crystal Growth 24/25, 679-682(1974).
 - 12) S. Okada, K. Kudou, I. Higashi, T. Lundstrom, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl., JJAP Series, 10, 132-135 (1994).
 - 13) S. Okada, T. Atoda, Yogyo-Kyokai-Shi, 89 339 (1981).(in Japanese).

第4章 ホウ化物のバルク物性

4.1 はじめに

ホウ素系化合物の物性開発に着手して、端的には、ホウ素系化合物がホウ素のクラスターや炭素と類似の層状構造も含むという特徴を特に意識して研究を進めた。

ホウ素クラスターの特色として、電子不足——例えばクラスター固体中でボンディングしている B_{12} 正二十面体は2個電子不足の状態 (intraicosahedral bonding=26 + outward bonding=12 - $12 \times 3 = 2$) ——であり、多ホウ化物は一般的に絶縁体である。よって、電気的には超伝導などの多彩な物性を示す下地があまりないわけであるけれども、後述するように絶縁体ならではの新規な磁性が発見されたり、またホウ素骨子の絶縁体性を利用して、エルビウムホウ素クラスター化合物発光材料探索という全く新しい試みも行われた。

一方で、ホウ素を含む層状化合物においては、特に面内に多彩な自由度を持つホウ素と炭素の混合面から成る[B/C]層状化合物に注目して研究を進めた。物性解明により新種の[B/C]GICが見出され、新しい合成法によって MgB_2 関連の[B/C]化合物のドーピングも進めた。

また、ホウ化物にまつわる話題として、Nature や Science 等で報告されて大変注目されていた現象が実は intrinsic なものでないことを証明することが出来た。

4.2 クラスターホウ素化合物

4.2.1 クラスターホウ素化合物の磁性

(1) REB_{50} 系

TbB_{50} において多ホウ化物における初めての磁気転移を発見し[1]、多ホウ化物の磁性というのはそれまで存在しなかった新たな分野であったので、独自の解析により、ホウ素のクラスター化合物において、 B_{12} 正二十面体が磁氣的相互作用の新しい担い手に成り得ること、つまり、ホウ素クラスターが化合物に機能を与えていることを見出した[1-4]。 TbB_{50} の構造同位体の YB_{50} は当任期付研究員が入所する5年前から知られていた化合物[5]であったけれども、物性の開発は進んでいなかった。以前、分子性固体 PEN においてドーピングによって磁性を発現させた経験[6]から、この

クラスター固体においても磁性が発現する可能性に着目し、磁性希土類金属での置換を行い、磁性研究において大変重要である純良な試料の合成に成功し、磁気転移を発見するに至った。

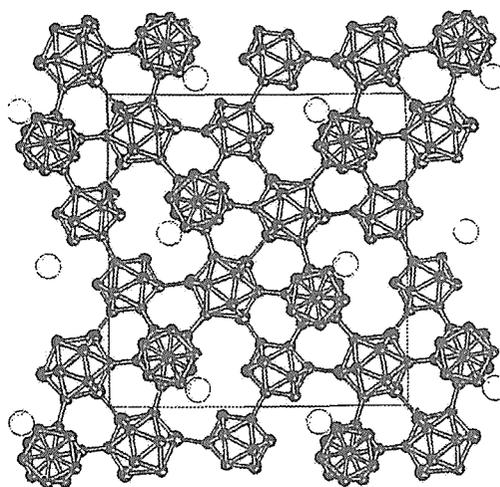


Fig. 4.1 Structure of TbB_{50} .

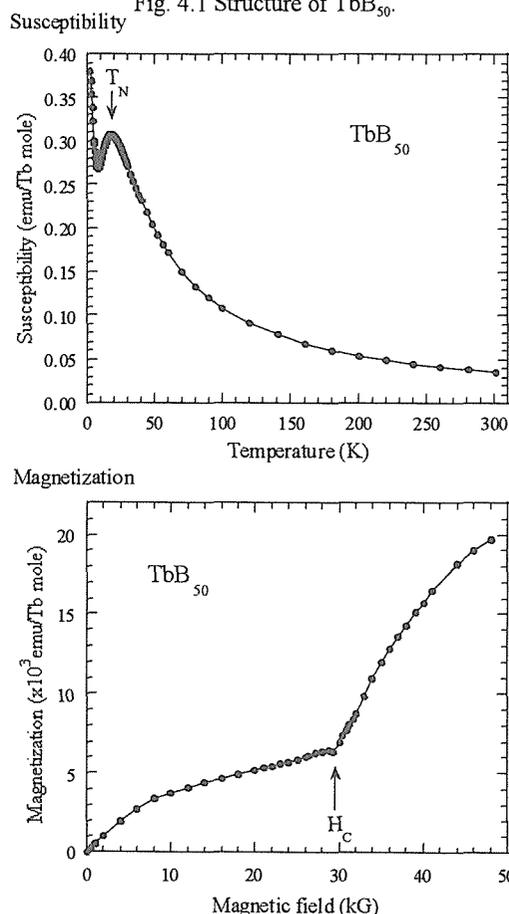


Fig. 4.2 Magnetic Properties of TbB_{50} .

この新しい現象について研究解明を進めている

く過程で、次に改めて列挙していくいくつかの主な成果を得た。

(a) 格子定数の制御

転移のメカニズムを調べるために、類似の構造を持つが、c 軸の格子定数のより長い（これは B_{12} 正二十面体チェーンがより長いということと同等である） $TbB_{41}Si_{1.2}$ を合成し、磁氣的性質を調べた結果、転移温度や臨界磁場が低くなることが観測され、 B_{12} 正二十面体軸の格子定数の短さが確かにこの転移の大きなファクターであることが確認された[7]。

(b) 一連の磁性希土類原子置換

メカニズムを調べるために更に、希土類原子を $RE=Tb, Dy, Ho, Er$ と系統的に変化させて一連の REB_{50} 化合物を合成し、その磁氣的性質を調べた。その結果、転移温度が B_{12} 正二十面体軸の格子定数の長さというファクターだけに依存するものではなく、RKKY 相互作用と同様にほぼ deGennes factor でスケールすることも出来るということが更に明らかになった[2,8]。

(c) 簡単な物質設計として REB_{50} -type Gd 相の新たな創製

Gd はすべての希土類元素の中で最大の deGennes factor を有するが、 GdB_{50} の相は存在しない。磁気転移温度の上昇やメカニズム解明への手がかりを期待し、ケイ素を添加することで REB_{50} の構造同位体の格子定数が長くなる作用に着目し、初めて REB_{50} 系化合物のガドリニウム相を合成することに成功した（特許申請中）。これは物質設計の実現例として、期待する物性（当初は deGennes factor から判断してより高い転移温度）を発現させるために、化学的な合成手法を用いて、人工的に新物質を創製した。Gd 相を合成できたことで、磁氣的な測定、また磁氣的な欠陥からの影響が少ない比熱測定より、転移温度 5 K の磁氣的な転移が起こっていることが明らかになった。転移温度が deGennes factor の依存性から大きくずれるため、RKKY 相互作用と違う機構が作用していることが分かった[9]。

(d) 良質な単結晶育成

フローティングゾーン法 (FZ 法) により YB_{50} 系に比べて磁性 TbB_{50} 系の良質な単結晶育成にも成功し、伝導が 3 次元的なホッピング則：

$$\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/4}]$$

によっており ($TbB_{44}Si_{0.7}$ においては $T_0=2.5 \times 10^6$ K)、確かに伝導電子が磁気相互作用に関与しないことを明らかにした。磁気測定からは、低温における常磁性成分が少なくとも部分的に intrinsic であることも示唆された。これは希土類原子が擬 1 次元的なチェーンを形成しているけれども、チェーン上に欠陥が存在していることを示唆し興味深い[4]。

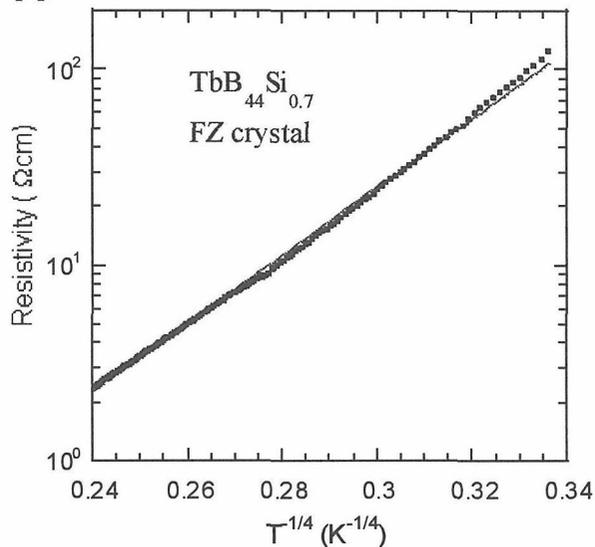


Fig. 4.3 Resistivity of $TbB_{44}Si_{0.7}$ Crystal.

(e) イッテルビウム系の単結晶育成

イッテルビウムの高い蒸気圧にかかわらず、FZ 法により REB_{50} と構造同位体の $YbB_{45.6}Si_{1.0}$ 単結晶

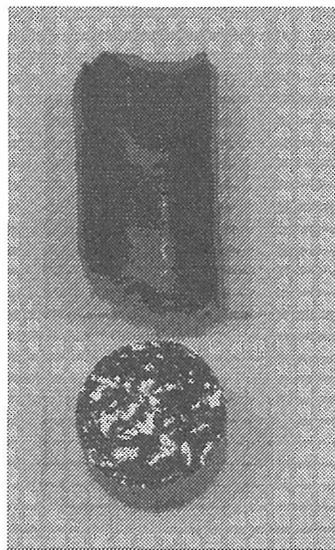


Fig. 4.4 Picture of a $YbB_{45.6}Si_{1.0}$ Crystal.

の育成に成功した。物性測定より、この系の基底

状態がKramer's doubletであることが分かった。これはこうした系において初めて得られた基底状態に関する情報である[10]。

(この研究はイッテルビウム系単結晶の実際の育成を協力した田中博士との共同研究である。)

(f) 高磁場の印加

TbB₅₀系に高磁場を印加すると反強磁性が壊れて、スピンのそろそろメタ磁性的な転移が観測される。磁化の値が55 kG以下の磁場では、3価の自由イオンで考えて丁度 $M = 1/2M_S$ 半分付近の値に飽和するという興味深い振る舞いがREB₅₀にユニバーサルな現象であることが分かった。REB₅₀は希土類原子が特徴的な擬1次元的な配列をしており、近年研究されているハルデン物質との関連でも興味深い。それを明らかにする目的で、強磁場センターにおける共同研究で高磁場を印加して測定した結果(図)、280 kGに至るまで逐次的なメタ磁性的転移は観測されず、磁気異方性が示唆された[11]。

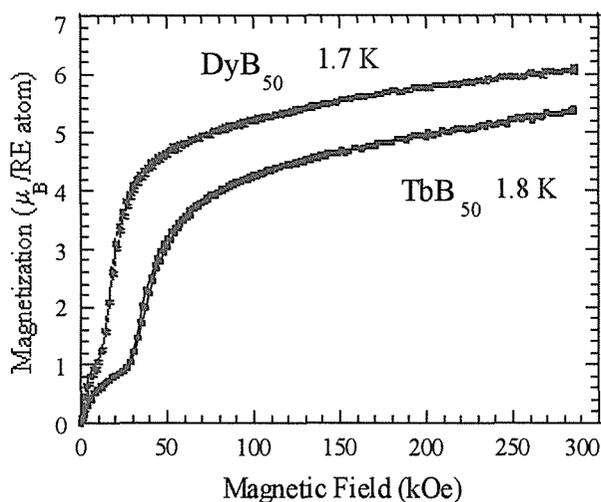


Fig. 4.5 High Field Magnetization of REB₅₀.

(g) その他

また、転移が短距離秩序相[12]であること、上記の異方性が強い系であること、などが明らかになって来た。

(h) まとめ

何より、まとめとして強調すべき点は、B₁₂正二十面体がホウ素化合物において、それまで存在しなかった磁気媒体の新しい担い手と示唆されることを見出した。多ホウ化合物の磁性というそれ

まで存在しなかった新たな分野を現在も開拓中である。また、B₁₂正二十面体が介す磁気相互作用の詳細なメカニズムの解明も現在理論的に進められている。

(2) 関連化合物における磁性に係わる研究成果

(a) REB₂₅

REB₅₀の磁性を解明する一環で、B₁₂正二十面体を含む一連の磁性REB₂₅(RE=Gd,Tb,Dy,Ho,Er)化合物の合成を行い、磁気的性質について調べた。TbB₂₅の構造をRietveld法により解き、MgAlB₁₄と似た構造を取ることを明らかにし(下図)、以前仮定されていた構造が正しいことが分かった。

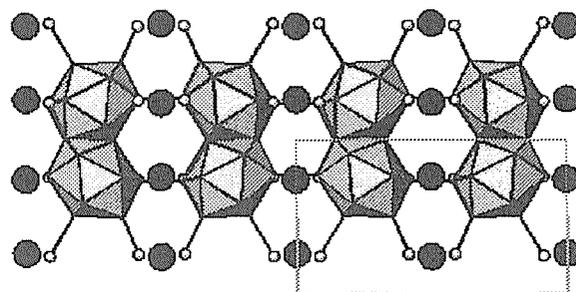


Fig. 4.6 Structure of TbB₂₅.

また、低温域まで測定することで、新たにTbB₂₅において、2.1 Kで反強磁性的な転移が起きていることが分かり(図)、TbB₅₀との大きな

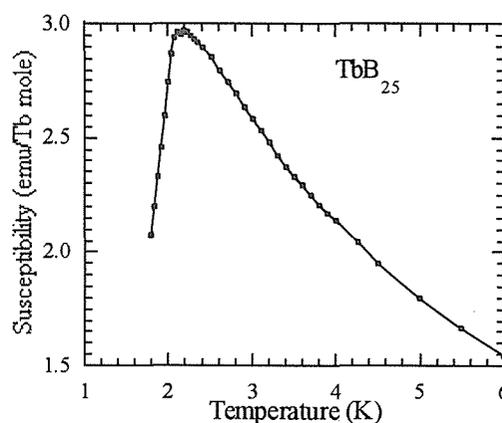


Fig. 4.7 Low Temperature Susceptibility of TbB₂₅.

差より、やはり、B₁₂正二十面体が磁気転移発現に重要な役割を果たしていることが示唆された。これはB₁₂正二十面体化合物の2例目の転移を発見した[3]。

(b) Nature 等で報告されたホウ化物の
高温強磁性の検証

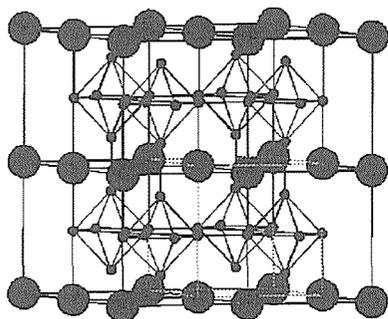


Fig. 4.8 Structure of CaB_6 .

一方で、磁性関連で、 CaB_6 (上図) に La をドーピングすることで、全て非磁性元素であるにもかかわらず高温での強磁性が発現することが Nature に以前報告され大変注目を集めていた [13]。当初この現象を説明するための理論の整合性に疑問を感じ、これらの現象が intrinsic であるかどうか調べるために戦略を立て研究を進めた。

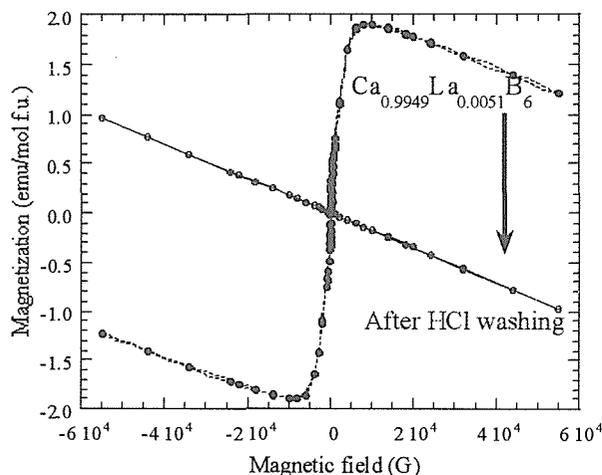


Fig. 4.9 Magnetization of “Ferromagnetic” La doped CaB_6 Single Crystals after Washing with HCl

その結果、この現象が実は表面の磁性不純物に起因していることを見出した。メカニズムとしてはフラックス除去時に電気分解的な反応によって鉄不純物が結晶表面に ‘メッキ’ される。

また、大変重要な結果として、何故ドーピングされている試料においてドーピングされていないものに

比べて強磁性を観測する傾向があるのか、non-intrinsic な理由で説明できることを示した。そしてこの不純物 (鉄) に依存した磁性が、バルク鉄と転移点のシフトを示すことを明らかにした。つ

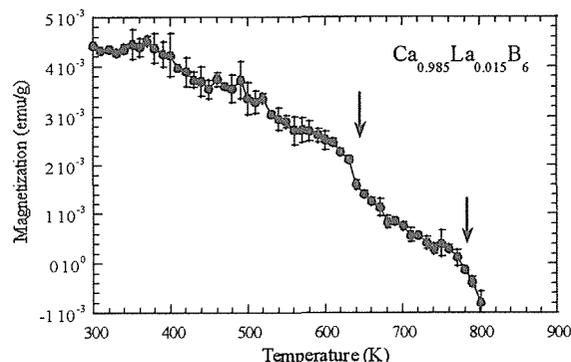


Fig. 4.10 High Temperature Dependence of the Spurious Magnetism

まり不純物の表面上での環境によるもので、Nature で主張していた本質性の証明では全くないことを明らかにした [14,15]。

(この研究は大谷博士との共同研究である。)

(c) $\text{GdB}_{18}\text{Si}_5$ の低温磁性

B_{12} クラスター化合物の磁性の研究において、 $\text{GdB}_{18}\text{Si}_5$ において低温でアノマリーを発見し、それが実は今まで発見して来た他の B_{12} クラスター化合物の磁気転移と性質の異なる長距離秩序を伴う転移であることを明らかにした。スピンは a-b 面内に整列していると考えられる [16]。

(d) 多ホウ化物における初めての
スピングラス的な挙動の発見

$\text{REB}_{22}\text{C}_2\text{N}$ [17] や一連の化合物 REB_{17}CN 、 $\text{REB}_{28.5}\text{C}_4$ [18,19] が新規なスピングラス系と見なせることを証明した。特徴的な物性として例えば、isothermal remanent magnetization の時間緩和:

$$I_m = \sigma_{10} \exp[-C(\omega t)^{-(1-n)} / (1-n)]$$

(例えば $\text{HoB}_{22}\text{C}_2\text{N}$ において $C = 0.033$, $1-n = 0.10$) などが挙げられる (図)。これはホウ素骨子中での初めてのスピングラス的な挙動の発見で、学問的な意義も大きい。この系においてスピングラス状態が実現する特異性について、「乱れ」と「フラストレーション」の2つの要素が絡み合った結果と示唆できることを示し、興味深い。

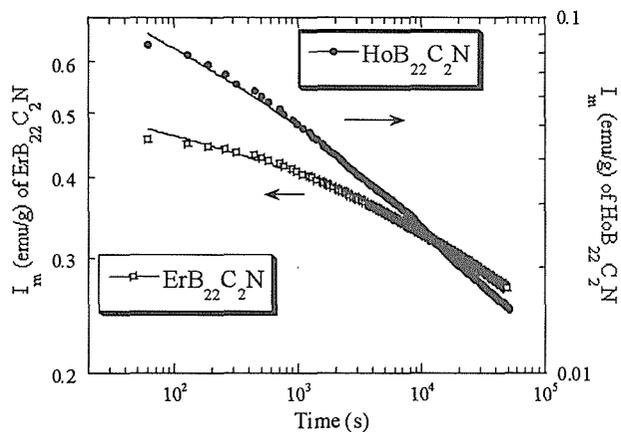


Fig. 4.11 Isothermal remanent magnetization of $\text{REB}_{22}\text{C}_2\text{N}$.

4.2.2 ホウ素クラスターエルビウム化合物 における近赤外発光

磁性以外にも、ホウ素のクラスター化合物の物性開発を斬新に行った。ホウ素クラスター格子中にエルビウムを取り込んだ形態をしたホウ素クラスターエルビウム化合物が、試みられている Si:Er (最大 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$) に比べ、はるかに Er の量が入り、また半導体的な母体であり、ドーピングによってもキャリアの pn 制御の可能性があるとこの性質に着目して、ホウ素クラスターエルビウム化合物において、応用価値の高い 1.5 ミクロンの発光スペクトルをプレリミナリーではあるが初めて観測した。当所における近赤外発光スペクトル測定装置の安価な立ち上げに成功し、測定を進めている。

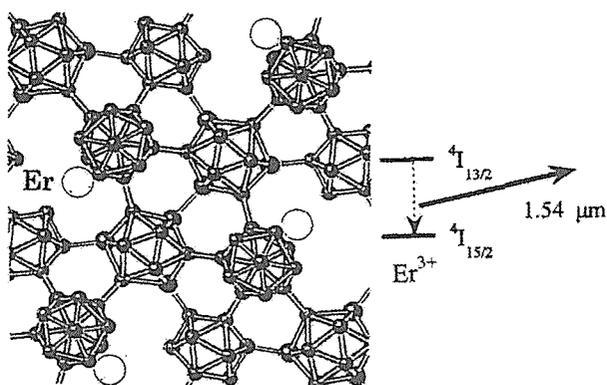


Fig 4.12 Illustration of Er^{3+} Photoemission.

4.3 ホウ素系層状化合物

4.3.1 新種の $[\text{B/C}]\text{GIC}$

層状化合物においては、 $\text{Sc}_2\text{B}_{11}\text{C}_{32}$ の物性解明を行い、学問的にも応用面においても価値の高い物質群である新種の GIC と位置づけることができることを明らかにした[20,21]。

(この研究は $\text{Sc}_2\text{B}_{11}\text{C}_{32}$ 試料を合成構造解析し、提供してくれた施博士との共同研究である)。

また、この研究において、グラファイト的なホウ素と炭素の混合面を初めて、ホウ素の核種の NMR 観測により、X 線では識別の難しい面内の分布を明らかにする試みを行った。乱れの多い系であるために、完全に成功はしなかったけれども、端緒となる研究であった[20]。

(NMR の研究は小野田博士、丹所博士との共同研究である)。

(1) 概要

グラファイト層間化合物(GIC)は、炭素原子が六角形の格子をなして網のように連なっているグラファイト(黒鉛)に、様々の原子を挿入して創製された物質群で、新しい多彩な物性を示す系として1970年代以降、世界中で精力的に研究されて来た。GICにおいては、超伝導の出現、異方性、ステージング現象など学術的に興味深い現象が見出されただけでなく、応用面においては、例えば、新しい電池素材などとしても注目されている。

今回当研究で発見された化合物は、これまで知られているGICと大きく異なり、全く新しい系列の層間化合物群の端緒となる可能性を持っている化合物である。化合物の化学的な組成は $\text{Sc}_2\text{B}_{11}\text{C}_{32}$ であり、グラファイト構造をしたホウ素と炭素の混合層—スカンジウム層—炭素層—スカンジウム層の層が交互に積み上がった構造をしている。

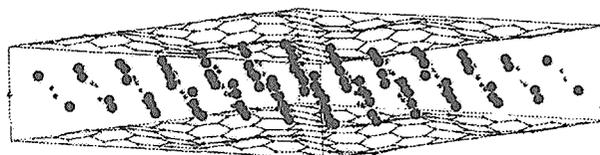


Fig. 4.13 Structure of $\text{Sc}_2\text{B}_{11}\text{C}_{32}$.

物理的な性質、および酸化剤を添加することでグラファイト的な面の中の原子層を抜くことが出来る点など、今まで知られているGICと類似の性質を示し、新しいGICと見なすことができるこ

とが分かり、学術的にも応用的にも価値の高い物質である。更に、次の2つの側面において、GICと大きく異なり、新しい系列のGIC的な化合物の端緒たる可能性を示した。

第一の特異な点は、この化合物の作成手法にある。通常のGICでは、後からグラファイトにいろいろな原子を挿入するのに対して、この化合物は固相反応によって作成されたものであり、全く異なる方式である。

第二に、この化合物が、非常に珍しいグラファイト構造をしたホウ素と炭素の混合面を持っている物質であること。グラファイト的なホウ素と炭素の混合面は、新種のフラーレンやダイヤモンド型試料の原材料として、また、分子磁性素子としての応用の可能性においても、高い関心が持たれている。

また、この化合物の持つもう一つの学術的に興味深い側面として、低温において、量子現象の一種である2次元のアンダーソン局在を示す振舞いが観測され、グラファイト的なホウ素と炭素の混合面内においてミクロな“乱れ”が存在していることが示唆された。

今回の発見は、ホウ素と炭素からできた黒鉛的な化合物を提供することができて、黒鉛的な化合物だけで検討されてきた材料に全く新しい性質（上記の分子磁性素子その他）を持った材料を提供する可能性がある。

(2) 具体的内容

新しいスカンジウム炭素ホウ化物 $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$ は4.13図のように、グラファイト（黒鉛）的なホウ素と炭素層—スカンジウム層—炭素層—スカンジウム層という層状構造をとることが求められた。グラファイト的なホウ素と炭素の混合面は非常に稀で、現在まで3種類の化合物においてしか観測されていない。更に、特徴的なことに、酸化剤を添加することでグラファイト的な面の間の原子層を抜くことが出来るというグラファイト層間化合物(GIC)と似た振る舞いを示した。その他の物理学的性質も、GICと幾つかの類似点を持つことが明らかになった。

試料は、通常のGICと全く異なり、2段階の固相反応で作成された。

まず初めに、抵抗の温度依存性が大きな異方性を持っていることが観測された。右上図のように、 $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$ の面内の抵抗の温度依存性は金属的で

あり、室温から温度を下げていくと抵抗が減少する。ところで、その詳細な温度依存性は通常の金属と異なって、グラファイト層間化合物で観測さ

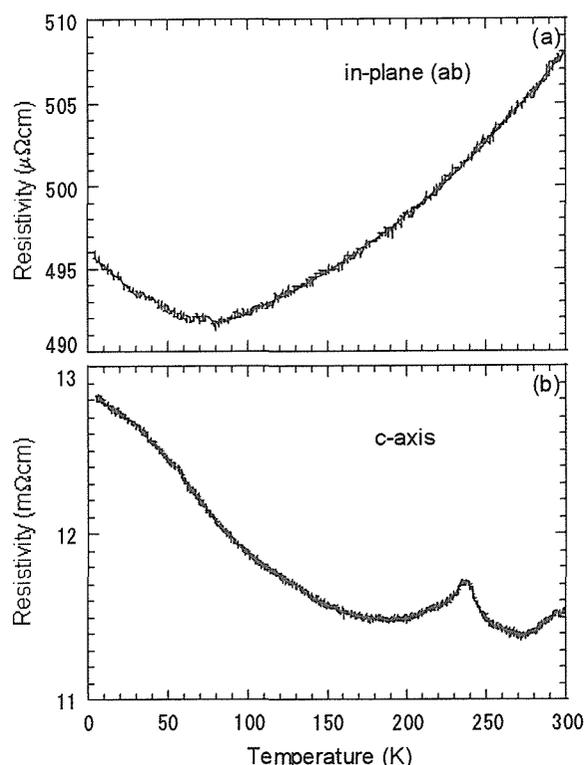


Fig. 4.14 Temperature dependence of the (a) in-plane resistivity and (b) c-axis resistivity of $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$. The solid curve in (a) indicates the fitted curve of $\rho = \rho_0 + \rho_1 T^n$.

れるようにフェルミ面のポケット間散乱の寄与を加えた結果温度の二乗に比例した温度依存性

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 T^n \quad (n=2)$$

を持つ。一方で、面間の抵抗は温度の減少に伴い増大した。こうした面内と面間の電気伝導が大きな異方性を持つことも層間化合物に特徴的である。

また、低温において、2つの興味深い特徴が観測された。

一つは、4.15図にあるように、金属的に変化していた抵抗が低温において温度が下がるのに従って、ほぼ温度の対数に沿って上昇すること。

また、二つ目は、その低温領域において、負の磁気抵抗、つまり、磁場を加えることで抵抗が下がることが観測されたことである。これらの振る舞いは2次元の系におけるアンダーソン局在に特徴的な性質である。アンダーソン局在の出現は、 $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$ において、グラファイト的なホウ素と炭

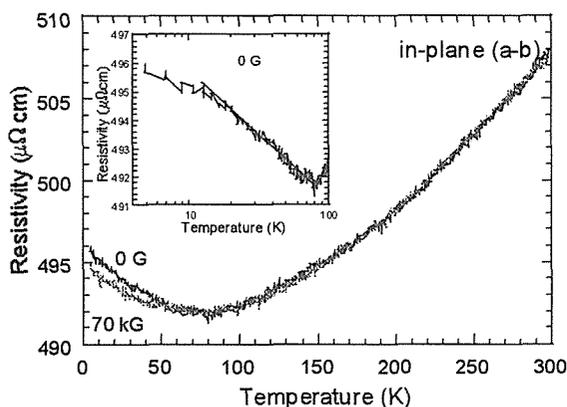


Fig. 4.15 Temperature dependence of the in-plane resistivity of Sc_2BC_3 at zero field and 70 kG. The inset figure is the data below 100 K plotted versus $\log T$, after subtraction of quadratic and temperature independent terms.

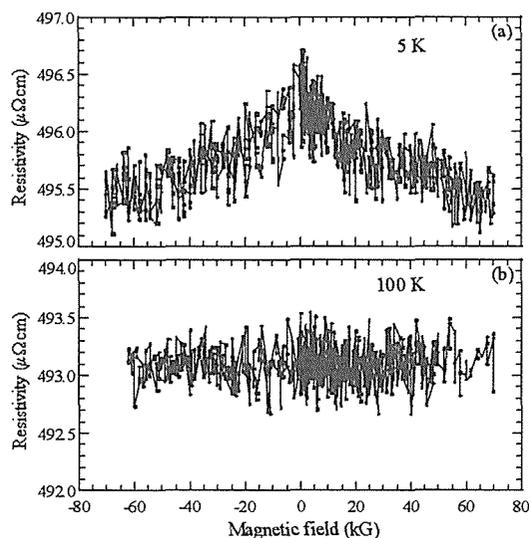


Fig. 4.16 Magnetoresistance of $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$.

素の混合面内に“乱れ”が存在していることを示唆する。ここで、磁性原子の不純物によるKondo効果も上述の性質に似た振る舞いを示すが、磁化の測定から見積もった不純物原子の量が小さいことより、 l -波散乱におけるunitary limitが

$$\rho_0 = c4(2l+1)m/[e^2\pi\hbar D(E_F)]$$

で与えられるので、Kondo効果である可能性が低いと結論した。

次に、 $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$ の測定データから解析した結果、 $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$ において軌道の磁性が常磁性であることが示唆された。軌道の磁性は通常反磁性であるが、以前、アルカリ金属のグラファイト層間化合物でも常磁性は観測されている。

以上の様に、 $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$ が、グラファイト層間化

合物と類似の性質を持つことが示され、炭素のみでなく、ホウ素と炭素の混合したグラファイト的な面を持っており、生成法も全く異なる新種のグラファイト的な層間化合物と見なせることが分かった。

(3) $\text{Sc}_3\text{B}_{0.75}\text{C}_3$ 化合物

一方で、 $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$ を研究した過程において、派生した成果として、新しい炭素ホウ化物 $\text{Sc}_3\text{B}_{0.75}\text{C}_3$ 試料についても物理学的性質を調べた。 $\text{Sc}_3\text{B}_{0.75}\text{C}_3$ は正方晶構造をとる化合物であり、層状の $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$ とは全く違う構造を取る。非常に特徴的な性質として、60 Kにおいて磁化率の鋭い飛びが観測された。パウリ常磁性的な振る舞いからキュリーワイス的な振る舞いへの移行を示し、金属から非金属への転移が起きていることが示唆された。その原因としては、ホウ素と炭素の鎖の乱れによって、電子の波動関数が局在化した(非金属になった)と考えられる[22]。

(4) Gd-GIC ガドリニウムグラファイト層間化合物

また、新規な層間化合物研究の一環として、ドレスデン工科大学と共同研究を行い、Gd-GIC(ガドリニウムグラファイト層間化合物)の異方性を含めた磁氣的性質を調べた。3価の希土類GICで初めて磁氣的性質を調べた報告である。面内の磁性は、弱いキュリーワイス的な磁性を示し、低温4 K以下で鋭い減少を示した。磁場遍歴等を調べた結果、乱れた磁氣的な状態が示唆された。磁化率の値から、ガドリニウムからホストグラファイトへの電荷移動が示唆され、以前の光電子分光の結果を支持するものである。弱いエージング効果も観測された。一方、面に垂直な磁性の温度依存性の解析から、Gd-GICにおいて、軌道磁性の大きな異方性が消失していることが明らかになり、更に、電荷移動を示唆する結果が得られた[23]。

4.3.2 その他に進めた[B/C]層状化合物の研究

(1) 6f 電子の[B/C]層状化合物

また、ウィーン大学のRogl先生とも6f電子の[B/C]層状化合物について物性を解明する共同研究を行った[24]。

(2) Science で報告された[B/C]化合物 CaB_2C_2 における高温強磁性の検証

一方で、先ほど取り上げた CaB_6 に La をドーピングすることで高温での強磁性が発現するという Nature の報告に関連して、 CaB_6 とのバンド構造の類似性から CaB_2C_2 も強磁性を示すことがバンド計算より予想され、実験でも強磁性が報告された [25]。

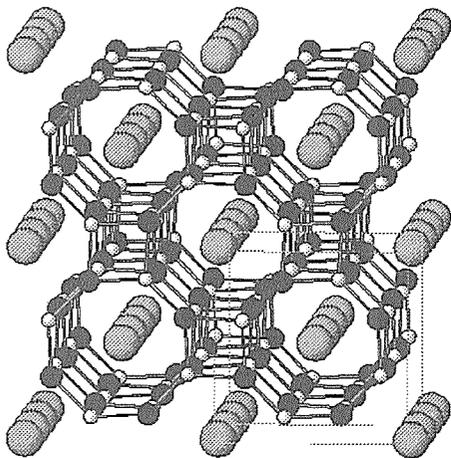


Fig. 4.17 Structure of CaB_2C_2 .

[B/C]化合物でもある CaB_2C_2 について、開発した Ta 封入容器内での合成法より純良な試料の合成に成功した。また、こういう弱い磁性の研究全

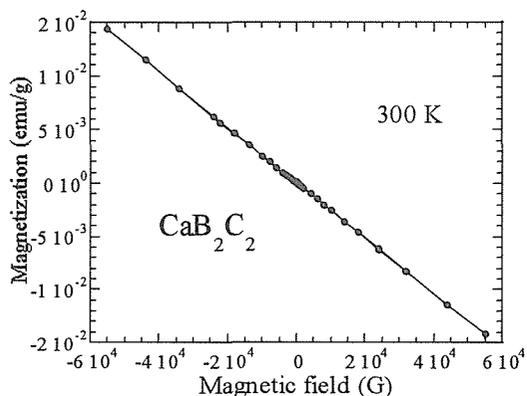


Fig.4.18 Magnetization of high quality CaB_2C_2 .

般において大変重要である（そして以前の一連の報告では欠落している）不純物の characterization を行い、Fe が 0.001wt%未満であることを確認した。前の Science の論文では弱い強磁性が報告されていたが、 CaB_2C_2 の磁性が実際には反磁性であることを明らかにした [26]。

(3) [B/C] MgB_2C_2 系化合物における超伝導探索

MgB_2 における $T_c = 39 \text{ K}$ の超伝導が報告され、大変注目を集めて来た。これまで MgB_2 自身に手を加えて超伝導転移温度を上げようとドーピングなど様々な研究がされたが、際立った成功はまだ得られていない。

当研究では開発したタンタル容器を用いた封入法の合成法により MgB_2 の等電荷的な化合物を合成して調べるとともに [27]、視点を変えて、 MgB_2 を母体とせず、バンド構造に類似性を持つ関連 2 次元[B/C]層状物質の MgB_2C_2 に着目した [28]。 MgB_2C_2 は斜方晶で (space group $Cmca$) $a=10.92 \text{ \AA}$, $b=9.45 \text{ \AA}$, $c=7.45 \text{ \AA}$ 、図のような構造を取り、単体では超伝導を示さないが、理論計算より、 E_F 近傍に MgB_2 における Γ -A に沿って分散の小さい 2 次元的 σ バンド (E_F 直上にホール面を形成) と類似のバンド (T-Y) を持ち、ホールド

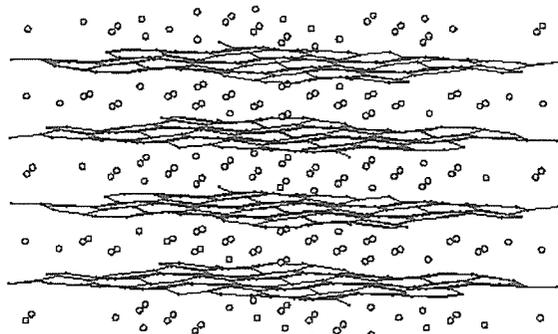


Fig. 4.19 Structure of MgB_2C_2 .

ープにより、同様の高温超伝導発現が期待される。 MgB_2C_2 試料の合成は、タンタル容器下 "closed environment" の合成法を用い、ホールドーピングはアルカリ金属 (Na, Li) の置換ドーピングにより試みられた。 MgB_2C_2 のホールドーピングにおいて Li が有望であり、半導体から金属までの転移を引き起こすことができたことが示唆された。現在も引き続き $(\text{Mg}, \text{Li})\text{B}_2\text{C}_2$ の制御に加えて、[B/C]面内やエキストラクションによるホールドーピングの研究を進めている。

以上のホウ化物のバルク物性の研究は科学技術振興事業団 (JST) の若手個人さがけ研究 2 1 と振興調整費流動促進研究費のサポートも受けて進捗した。

References

- 1) T. Mori and T. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn*, **68**, 2033 (1999).
- 2) T. Mori and T. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn*, **69**, 579 (2000).
- 3) T. Mori, F. Zhang, and T. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, L423, (2001).
- 4) T. Mori and T. Tanaka, *IEEE Trans. Mag*, **37**, 2144 (2001).
- 5) T. Tanaka, S. Okada, and Y. Ishizawa, *J. Alloys. Comp*, **205**, 281 (1994).
- 6) T. Mori and S. Ikehata, *J. Appl. Phys*, **82**, 5670 (1997).
- 7) T. Mori and T. Tanaka, *J. Alloys. Comp*, **288**, 32 (1999).
- 8) T. Mori and T. Tanaka, *Physica B* **284**, 1383 (2000).
- 9) T. Mori and T. Tanaka, *Mat. Res. Bull.*, **36**, 2463 (2001).
- 10) T. Mori and T. Tanaka, *J. Alloys. Comp*, **348**, 203 (2003).
- 11) T. Mori, T. Tanaka, H. Kitazawa, H. Abe, N. Tsujii, and G. Kido, *Physica B* **312-313**, 870 (2002).
- 12) T. Mori and T. Tanaka, *J. Solid State Chem*, **154**, 223 (2000).
- 13) D. P. Young, D. Hall, M. E. Torelli, Z. Fisk, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, H. R. Ott, S. B. Oseroff, R. G. Goodrich, and R. Zysler *Nature* **397**, 412 (1999).
- 14) T. Mori and S. Otani, *Solid State Comm*, **123**, 287 (2002).
- 15) S. Otani and T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn*, **71**, 1791 (2002).
- 16) T. Mori and F. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 11831 (2002).
- 17) T. Mori and A. Leithe-Jasper, *Phys. Rev.* **B66**, 214419 (2002)
- 18) T. Mori, F. Zhang, and A. Leithe-Jasper, *J. Solid State Chem.* in press.
- 19) T. Mori and A. Leithe-Jasper, *J. Appl. Phys.* in press.
- 20) T. Mori, M. Tansho, Y. Onoda, Y. Shi, and T. Tanaka, *Phys. Rev.* **B 62**, 7587 (2000).
- 21) T. Mori, Y. Shi and T. Tanaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **340**, 83 (2000).
- 22) T. Mori, Y. Shi and T. Tanaka, *J. Alloys. Comp*, **308**, 115 (2000).
- 23) T. Mori, T. Tanaka, S.A. Gorovikov, and S.L. Molodtsov, *J. Phys. Soc. Jpn*, **69**, 3051 (2000).
- 24) T. Mori, T. Tanaka, and P. Rogl, *J. Nucl. Sci. Tech.* in press.
- 25) J. Akimitsu, K. Takenawa, K. Suzuki, H. Harima, and Y. Kuramoto, *Science* **293**, 1125 (2001).
- 26) T. Mori and S. Otani, *J. Phys. Soc. Jpn*, **71**, 1789 (2002).
- 27) T. Mori, *J. Mat. Sci. Lett*, **20**, 1857 (2001).
- 28) T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn*, **71 S**, 323 (2002).

5 ホウ化物の表面研究

5.1 高分解能電子エネルギー損失分光法による遷移金属二ホウ化物の表面フォノン分散の研究

5.1.1 はじめに

4属 (Ti, Zr, Hf)、5属 (V, Nb, Ta) の遷移金属二ホウ化物は Fig. 5.1 のようにホウ素の蜂の巣状格子と金属の三角格子が交互に積み重なった結晶構造 (AlB₂ 型) をとる。ホウ素原子同士の結合は共有結合性が強く、またホウ素原子と金属原子の間にもかなり強い共有結合があると考えられる [1]。このため、これらは高融点で高硬度の化合物であり、金属的または半金属的な電気伝導を示す。これまで半導体素子中の薄膜抵抗や拡散阻止層、あるいは高硬度被覆などへ応用されてきた。さらに、これらの特質を活かして電界放射冷陰極や触媒、薄膜成長の基板等への応用が考えられている。最近、ZrB₂(0001) 表面上に高品質の GaN 薄膜を成長できることがわかり注目を集めている [2]。ここでは ZrB₂ (二ホウ化ジルコニウム) と NbB₂ (二ホウ化ニオブ) の (0001) 面を高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS: High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) を用いて調べた結果を報告する [3]。

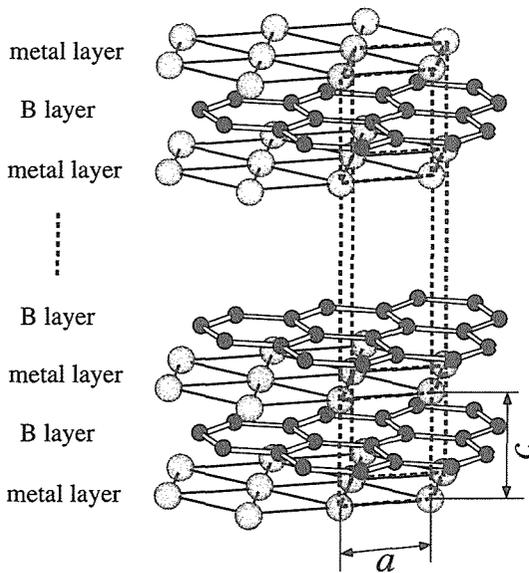


Fig. 5.1: Crystal structure of transition-metal diboride.

これまでに 5d 遷移金属二ホウ化物である HfB₂(0001)[4] および TaB₂(0001)[5] の構造解析が直衝突イオン散乱分光法 (ICISS: Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy) を用いて行われている。その結果、HfB₂(0001) は Hf 金属で終端されているのに対し、TaB₂(0001) はホウ素面で終端されていることが明らかとなった。この違いは第一原理電子状態計算により 5 属の一個多い電子が表面のホウ素層を安定化するのに役立っていることが明らかにされている [6]。4d 遷移金属の二ホウ化物でも同様な傾向が期待される。

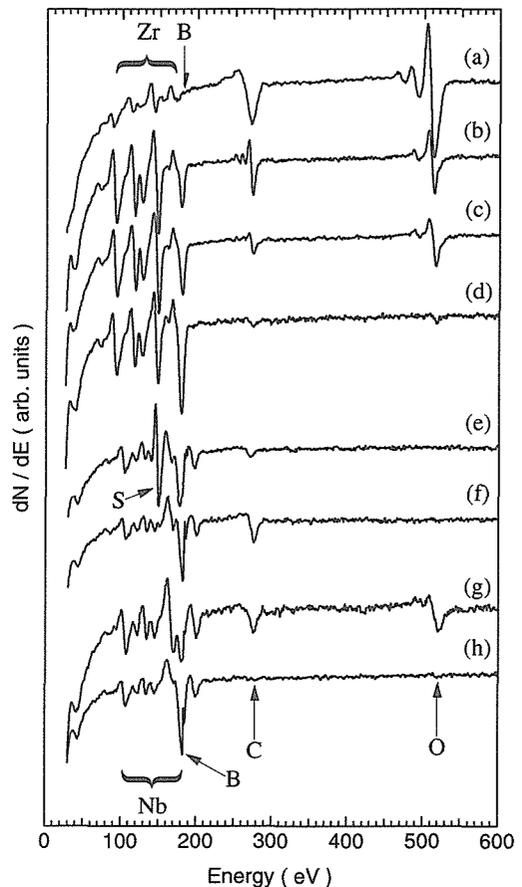


Fig. 5.2: AES spectra during cleaning samples. (a) As-polished, (b) 1400°C-, (c) 1570°C-, and (d) 1900°C-heated ZrB₂(0001). (e) 1300°C-degassed NbB₂(0001) was contaminated by S and showed a 2 × 2 RHEED pattern. (f) Repeated heating the once-cleaned sample results accumulation of carbon contamination showing a $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ RHEED pattern. Ion bombardment (g) and annealing at 1300°C (h) is necessary to produce a clean NbB₂(0001) surface.

5.1.2 清浄表面の作成

試料は高周波加熱浮遊帯域法で育成した単結晶 [7, 8] から、X 線ラウエ法により方位を決定して放電加工機により厚さ約 1 mm の板状に切り出した後、ダイヤモンド粉 (9 μm , 3 μm) およびアルミナ粉 (1 μm) により鏡面状に機械研磨したものを用いた。Fig.5.2 に $\text{ZrB}_2(0001)$ および $\text{NbB}_2(0001)$ の表面清浄化過程におけるオージェ電子分光 (AES: Auger Electron Spectroscopy) のスペクトル変化を示す。真空中に導入した後、約 1000°C で脱ガスをを行った。 $\text{ZrB}_2(0001)$ の場合はその後徐々に温度を上げながらフラッシュ加熱を繰り返し、1900°C のフラッシュ加熱を行ったところではほぼ清浄な表面が得られた。 $\text{NbB}_2(0001)$ は高温加熱だけでは清浄化は難しく、導入後の脱ガス加熱時には硫黄と思われる不純物があり、2 \times 2 の表面構造を示した。230 eV, 0.6 μA , 30 分の Xe^+ イオン衝撃とそれに続く 1300°C の焼鈍を行うことにより清浄表面が得られるが、真空が悪いと残留ガスの CO が吸着し加熱によって炭素不純物が表面に残存した。C 汚染表面は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の表面構造を示す。最終的にはイオン衝撃と測定直前の焼鈍により清浄表面を得た。清浄化された表面の AES スペクトル Fig.5.2(d), (h) を見ると、90 eV から 180 eV にかけての金属原子の MNN オージェ信号と、180 eV の B の KLL オージェ信号の強度比が $\text{ZrB}_2(0001)$ と $\text{NbB}_2(0001)$ では全く異なっており、 $\text{NbB}_2(0001)$ では B の相対強度が高い。このことは、 $\text{ZrB}_2(0001)$ が Zr 面で、 $\text{NbB}_2(0001)$ が B 面で終端されていることの一つの証拠となっている。

5.1.3 $\text{ZrB}_2(0001)$ 表面のフォノン分散

Fig.5.3 に鏡面反射条件での HREELS スペクトルを示す。 $\text{ZrB}_2(0001)$ 面では目立ったロスピークは現れないのに対し、 $\text{NbB}_2(0001)$ 面では 31.0 meV と 49.4 meV にはっきりとしたロスピークが現れる。鏡面反射条件においては、表面垂直方向に振動する双極子活性モードが高感度に検出される [9] ことから、 $\text{ZrB}_2(0001)$ では双極子が表面金属層で遮蔽されていると考えられる。 $\text{NbB}_2(0001)$ においては表面の遮蔽効果が低く、双極子活性の

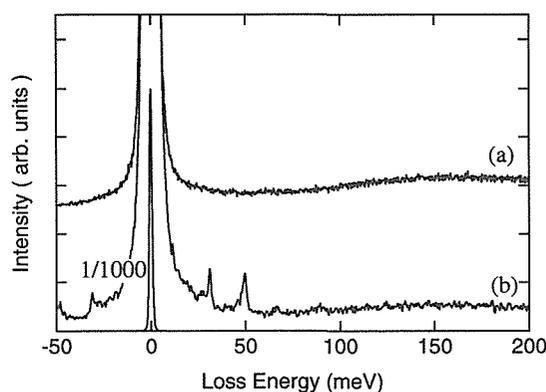


Fig. 5.3: Specular HREELS spectra for (a) clean $\text{ZrB}_2(0001)$ and (b) clean $\text{NbB}_2(0001)$. The primary electron energy is 32.3 eV and the sample azimuth is $[10\bar{1}0]$.

振動モードが観察できたのであろう。

Fig.5.4 は検出角度を変えながらとった一連の HREELS スペクトルである。検出角を変化させることは、運動量の保存則により電子が励起した振動の表面平行方向の波数ベクトルを変えることに対応する。図に見られる通り波数ベクトルを変えていくとロスピークのエネルギーが変化していく。これを波数に対してプロットしてやることにより、表面の振動量子すなわち表面フォノンの分散関係を実験的に決めることができる。Fig.5.5 にこのようにして決めた $\text{ZrB}_2(0001)$ の表面フォノン分散を示す。

観測された表面フォノンは 30 meV 以下の音響モードと、40 meV から 95 meV にかけての光学モードの大きく 2 つに分けられる。前者は金属原子が主に振動するモードであり、後者はホウ素原子が主に振動するモードとなる。Fig.5.5 に灰色で描かれた線は、金属表面の 81 原子層のスラブ模型を用いて力定数を実験に合うように決めた計算結果である。計算の中身を見ると、ホウ素のモードは表面付近 (2 層目) でもスラブの中心付近 (40 層目) でもほとんど変わっておらず、2 層目からほとんどバルク的と言って良いということがわかった。観測されたホウ素の振動モードは縦波の音響的 (単位胞中の 2 つの B 原子の振動が同位相) モード LA、縦波光学的 (逆位相) モード LO、表面垂直方向に変位を持つ音響的横波 TA_\perp 、同様な変位の光学的モード TO_\perp であることがモデルの計

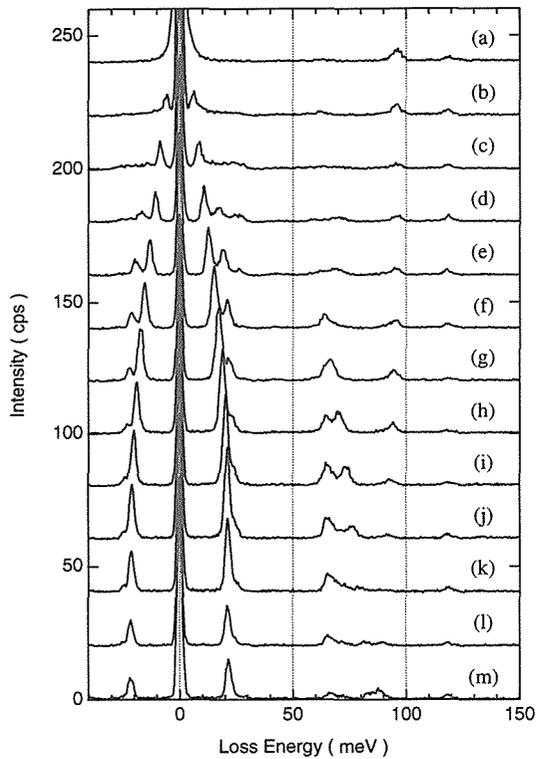


Fig. 5.4: Off-specular HREELS spectra for clean $ZrB_2(0001)$. The primary electron energy is 22.4 eV and the sample azimuth is $[10\bar{1}0]$. The incidence angle is 75° , and the detection angle is (a) 68° , (b) 63° , (c) 58.5° , (d) 55° , (e) 51.5° , (f) 48° , (g) 45° , (h) 42° , (i) 39° , (j) 36.5° , (k) 34° , (l) 31.5° , and (m) 29° from the surface normal, respectively.

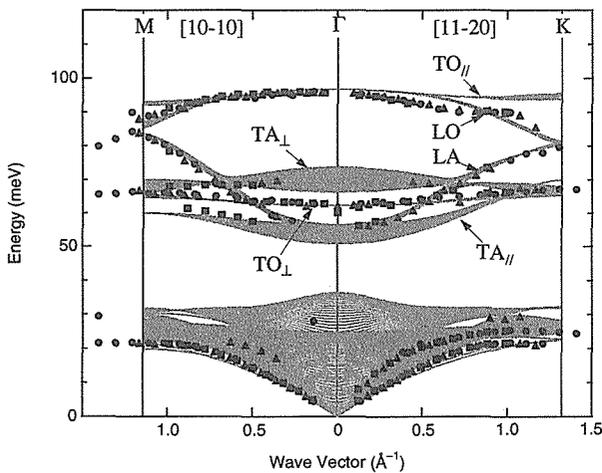


Fig. 5.5: Measured surface phonon dispersion of $ZrB_2(0001)$. Data points for initial electron energy of 32.3 eV, 22.4 eV, and 16.4 eV are plotted by circles, triangles, and squares, respectively. Gray curves are the calculated by the 81-layer slab model.

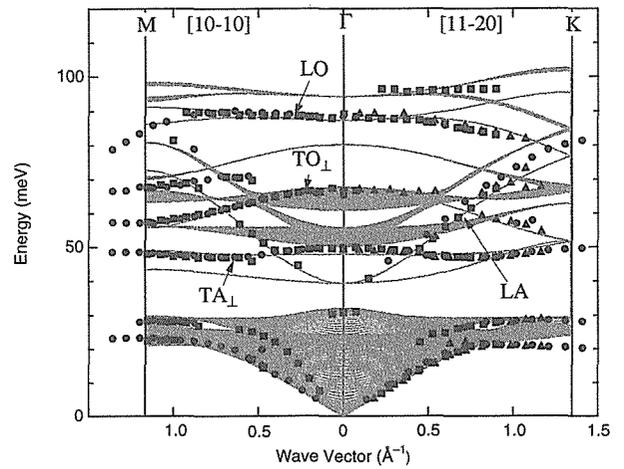


Fig. 5.6: Measured surface phonon dispersion of $NbB_2(0001)$. Data points for initial electron energy of 32.3 eV, 22.4 eV, and 14.4 eV are plotted by circles, triangles, and squares, respectively. Gray curves are the calculated by the 79-layer slab model.

算から明らかになった。

これに対して金属原子が振動する表面音響モードは典型的な表面モードであり、表面付近での原子結合の変化に対して敏感なはずであるが、この物質に関してのバルクのフォノン分散のデータが無いため表面の変化を議論できない。本計算では表面付近とバルク内部との力定数は同じであるとして、観測された表面フォノンになるべく合うように力定数を設定したが、実験と計算との一致は必ずしも十分とはいえない。

5.1.4 $NbB_2(0001)$ 表面のフォノン分散

Fig.5.6に同様にして測定した $NbB_2(0001)$ の表面フォノン分散を示す。 $ZrB_2(0001)$ に比べ、ホウ素のモード(40–100 meV)が複雑になっている。これは、 $NbB_2(0001)$ がホウ素面で終端されているために、表面第1層目のホウ素面の振動モードが3層目以下のバルクの振動モードと大きく違っており、これらが重なって観測されているためだと考えられる。HREELSは物質との相互作用が非常に大きな低速電子を使うので表面感度が高い。そのため、観測されたホウ素モードのうち、はっきりしている方が表面第1層のモードであると考えられる。以上を考慮した上で、表面付近の力定数の変化がないとして実験にフィッティングした79

Table 5.1: Fitted force constants for the slab model.

Parameter	ZrB ₂ (0001)	NbB ₂ (0001)
a (nm)	0.317	0.311
c (nm)	0.353	0.329
$\alpha_1(10^4 \text{ dyn/cm})$	7.4	8.8
$\alpha_2(10^4 \text{ dyn/cm})$	0.8	1.3
$\gamma_1(10^{-12} \text{ erg})$	1.1	0.0
$\gamma_2(10^{-12} \text{ erg})$	-0.2	1.0
$\alpha_3(10^4 \text{ dyn/cm})$	6.3	5.6
$\alpha_{3\parallel}(10^4 \text{ dyn/cm})$	0.3	0.4
$\alpha_4(10^4 \text{ dyn/cm})$	2.5	2.0
$\alpha_5(10^4 \text{ dyn/cm})$	2.5	1.5

原子層の B 表面のスラブでの計算結果が Fig.5.6 に示した灰色の曲線である。

以上の力定数モデルでは、ホウ素面内の力定数として第 1 近接、第 2 近接の伸縮力 α_1 、 α_2 、面内および面垂直方向の変角力 γ_1 、 γ_2 の計 4 個、ホウ素原子と金属原子の間の力として伸縮力 α_3 と補正項として面平行方向にだけ働く力 $\alpha_{3\parallel}$ 、面内の金属原子同士の伸縮力 α_4 、および面間の金属原子同士の伸縮力 α_5 の合計 8 個の力定数をパラメーターとして実験に合うように決めた。決められた力定数を Table 5.1 に示す。得られたパラメーターのうち NbB₂ に関するものは、表面による効果があるはずなので、バルクの値とは異なる可能性がある。しかし、ZrB₂ に関するものは、観測されたフォノンモードがほとんどバルクのだと考えられるので、バルクの力定数とそれほど変わらないはずである。そこで、Table 5.2 に ZrB₂ と LaB₆[10] の原子間距離と力定数を比較したものを示す。LaB₆ はホウ素原子間には強い共有結合があるが、La 金属はイオン化しておりホウ素骨格と La 金属の間の結合はイオンのだとされている。力定数も確かに B-B 間の方が B-La 間に比べて一桁近く大きい。これに対し、ZrB₂ では B-B 間の力定数と B-Zr 間の力定数が同じくらいであり、とくに B-Zr 間は LaB₆ の B-La 間に比べ距離は長いにもかかわらず力定数は大きい。これにより ZrB₂ においては B-B 間だけではなく B-Zr 間にもかなり強い結合があることが明らかとなった。

Table 5.2: Nearest neighbor (NN) bond length and stretching force constant in ZrB₂ and LaB₆ [10].

	Bond length (nm)	Stretching FC (10^4 dyn/cm)
B-B bond		
ZrB ₂	0.183	7.4
LaB ₆ (1NN)	0.167	17.3
LaB ₆ (2NN)	0.176	11.6
B-M bond		
ZrB ₂	0.254	6.3
LaB ₆	0.224	1.5

5.2 ZrB₂(0001) 表面へのガス吸着

ZrB₂(0001) 表面は前節でも示されたように金属終端面であり、金属的性質の反応性の強い表面であると考えられる。この表面を基板や触媒として応用しようとした時には、表面における気相分子の反応が基礎的な知識として必要となってくる。本節では、HREELS を用いて ZrB₂(0001) への水素（重水素）、酸素、一酸化炭素の室温における吸着について調べた結果を述べる [11]。

5.2.1 水素吸着

Fig.5.7 に水素を ZrB₂(0001) 面に露出していったときの鏡面反射 HREELS スペクトルの変化を示す。123.9 meV にピークが現れ、露出量とともに強度が増加していった、 $13 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の露出量で飽和している。Fig.5.8 には同様に重水素に露出したときのスペクトル変化を示す。重水素のときはピークは 88.6 meV に現れる。その振動数の比は 1.40 となり、期待される同位体シフト、すなわち換算質量の比の平方根である 1.406 に非常に近い。これより、このピークは確かに吸着した水素原子と重水素原子の振動モードによるものであることがわかる。また、重水素の場合、飽和するのは約 $17 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であり、水素の場合より少し多い露出量が必要である。

この主ピークのほかに 60 meV から 63 meV にかけて小さなピークが現れている。これは、水素吸着の場合も重水素吸着の場合も同じエネルギーに現れるので、吸着子の振動モードではない。前

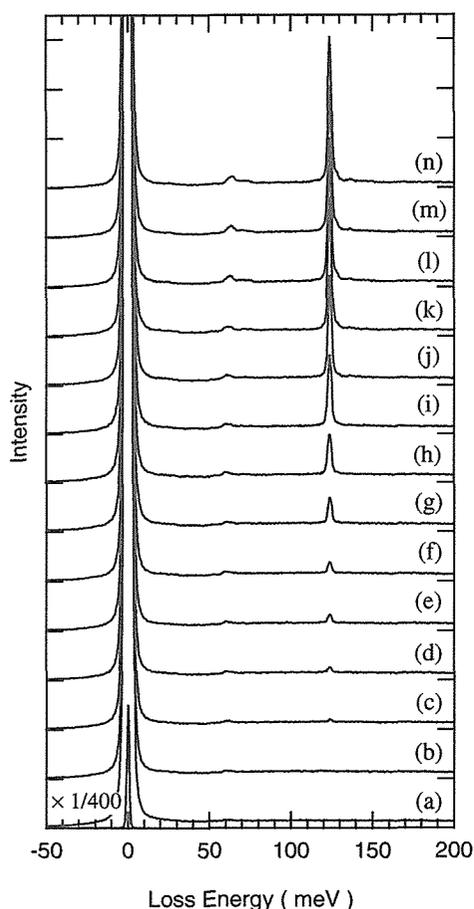


Fig. 5.7: HREELS spectra for hydrogen-exposed $\text{ZrB}_2(0001)$ surfaces. The incidence and detection angles are each 75° from the surface normal. The primary electron energy is 16.4 eV. The spectra are normalized with the elastic peak intensity. The exposures are (a) 0 (clean surface), (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8, (f) 1.0, (g) 2.0, (h) 3.0, (i) 5.0, (j) 7.0, (k) 10, (l) 13, (m) 16, and (n) 20 in the unit of 10^{-4} Pa·s.

節で述べた下地のホウ素層の振動モードが、水素吸着により表面の金属層の遮蔽効果が弱まって観測できるようになったものか、あるいは水素吸着中に一緒に吸着した酸素不純物によるものであるか、どちらかの可能性が考えられる。

鏡面反射条件においては、表面垂直方向に双極子を発生するようないわゆる双極子活性モードが感度良く観測できる。上で観測された強いピークはその強度から見て双極子活性モードであると考えられる。双極子活性モードが一本しか現れないことから、水素あるいは重水素分子は表面で解離して原子状吸着しており、その吸着位置は対称性

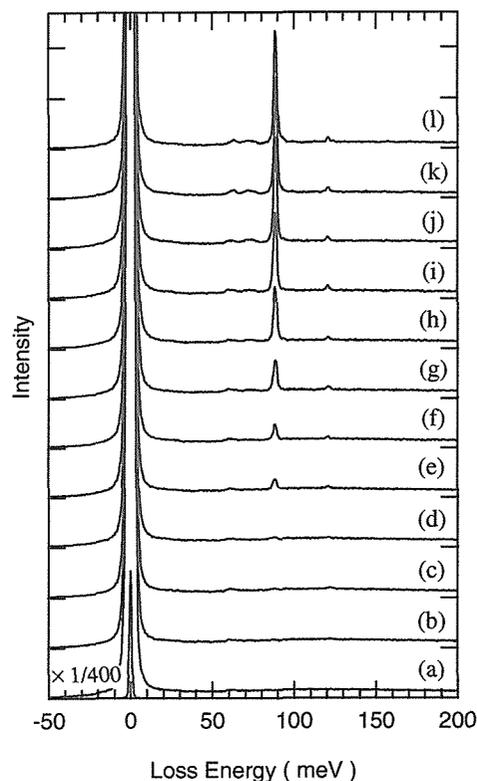


Fig. 5.8: HREELS spectra for deuterium-exposed $\text{ZrB}_2(0001)$ surfaces. The conditions of measurement are the same as in Fig.5.7. The exposures are (a) 0.2, (b) 0.4, (c) 0.6, (d) 1.0, (e) 2.0, (f) 3.0, (g) 5.0, (h) 7.0, (i) 10, (j) 13, (k) 18, and (l) 25 in the unit of 10^{-4} Pa·s.

より下地金属原子の真上のオントップサイトか、2つの下地原子の中間のブリッジサイト、あるいは下地金属原子の作る三角形の中心であるホロウサイトのどれかに限られることがわかる。Zrと同族の $\text{HfB}_2(0001)$ に重水素を吸着した系を ICISS で調べた実験 [12] では、重水素はホロウサイトに吸着していることから、 $\text{ZrB}_2(0001)$ においてもホロウサイトに吸着していると考えられる。また、例えば遷移金属炭化物の (111) 表面に水素を吸着させた場合もホロウサイトに吸着していることがわかっているが [13, 14]、これらの吸着水素の振動数 [15] と $\text{ZrB}_2(0001)$ 上の吸着水素の振動数を比べてみると、Table 5.3 のようにほぼ同様な範囲内にある。もし、オントップやブリッジ等、他のサイトに吸着していた場合は、かなり高い振動数が期待される [9] ので、振動数自体もホロウサイトへの吸着を示唆していると考えられる。

ピーク強度を飽和ピーク強度で規格化し、その

Table 5.3: Observed vibrational frequency for hydrogen (ω_H) and deuterium (ω_D) adsorption systems.

Substrate	$\hbar\omega_H$ (meV)	$\hbar\omega_D$ (meV)
ZrB ₂ (0001)	123.9	88.6
ZrC(111)	109–113.5	79–81
NbC(111)	119.5	86

露出量に対する増加率をみると、水素のほうが重水素に比べ1.41倍大きい。これは、同温度、同圧力のときに単位時間に単位面積に衝突する分子数の比にほぼ等しく、これより吸着確率は水素分子でも重水素分子でもほぼ等しいことがわかった。

5.2.2 酸素吸着

ZrB₂(0001)に酸素を露出すると、Fig.5.9に示したようにはじめに60.9 meVにピークが現れ、露出量の増加とともに強度が増え、またエネルギーも徐々にシフトして最終的には69.1 meVとなって飽和する。水素のときと同様な議論から、酸素もホロウサイトへ解離吸着しているものと考えられる。水素吸着の時には見られなかった振動数の吸着量に依存した変化は、吸着子間の相互作用が非常に強いことを示している。双極子活性モードで観測されるモードは、 $\bar{\Gamma}$ 点のモードであり、全ての吸着子が同じ位相で振動する。その場合、双極子同士の相互作用により振動数は上がる。この系ではHREELSで観測されるピーク自体の強度も大きく、吸着酸素原子がかなり大きな双極子を持っていて、双極子-双極子相互作用等の吸着子間相互作用が強い。吸着酸素原子はかなり強いイオン性をもっていると考えられる。

高吸着量ときには主ピークのほかに小さなピークが52 meV付近と87.7 meVに見られるが、まだはっきりと同定されていない。87.7 meVのピークは、NbC(111)上への酸素吸着[16]で見つかった分子状吸着種と同様のものである可能性もあるが、その場合O-O伸縮振動が87.7 meVに対応するのは、Pd(001)の冷却された表面で報告例[17]がある過酸化イオンO₂²⁻種に近いものであり、NbC(111)面に比べて電子の下地から酸素分子への移動が大きいことになる。

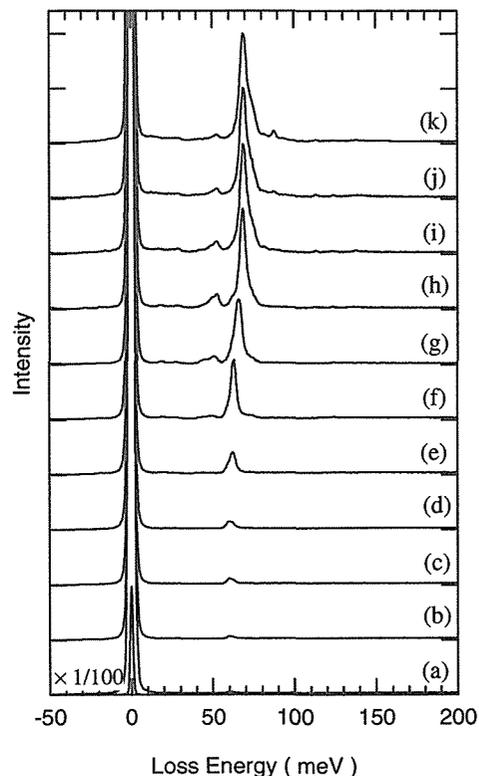


Fig. 5.9: HREELS spectra for oxygen-exposed ZrB₂(0001) surfaces. The conditions of measurement are the same as in Fig.5.7. The exposures are (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 1.0, (f) 1.5, (g) 2.0, (h) 3.0, (i) 5.0, (j) 7.0, and (k) 10 in the unit of 10⁻⁴ Pa.s.

5.2.3 一酸化炭素吸着

一酸化炭素吸着の実験結果をFig.5.10に示す。(a)から(e)まではっきりわかるように2つの主ピークが61.0 meVと66.1 meVに現れる。吸着量が増えると61 meVのピークが若干高エネルギー側にシフトして66 meVのピークと重なり、65.4 meVに大きな一つのピークが見られるようになる。はじめ61.0 meVに現れたピークはそのエネルギー位置も、また吸着量に依存したシフトも酸素吸着のときと同じであり、原子状の酸素吸着種に対応すると考えられる。その結果、残りの66.1 meVに現れたピークは解離したCO分子の片割れである炭素原子の振動モードであると同定される。

CO吸着の場合は主ピークのほかに低露出量の時に20 meV付近と28 meV付近に、また高露出量の時は54 meV、46 meV付近、75 meV付近に

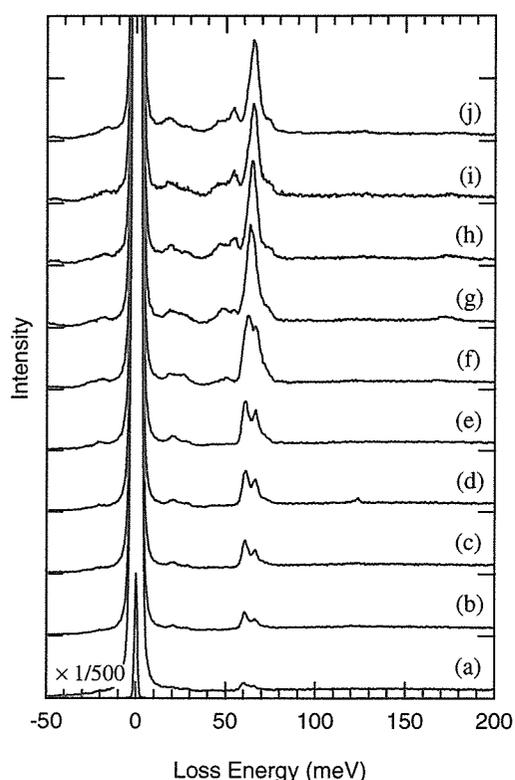


Fig. 5.10: HREELS spectra for CO-exposed $ZrB_2(0001)$ surfaces. The conditions of measurement are the same as in Fig.5.7. The exposures are (a) 0.2, (b) 0.4, (c) 0.6, (d) 0.8, (e) 1.0, (f) 1.5, (g) 2.0, (h) 3.0, (i) 5.0, and (j) 10 in the unit of 10^{-4} Pa·s.

それぞれ小さなピークや肩が出現している。これらのうちのいくつかは下地のモードのうち状態密度の高い部分が見えているのだと考えられる。

5.3 まとめ

1. $ZrB_2(0001)$ および $NbB_2(0001)$ の表面フォノン分散を測定した。
2. その結果、ホウ素原子同士の間だけでなく、ホウ素-金属間にも強い結合があることが明らかになった。
3. $ZrB_2(0001)$ 表面に室温では水素、酸素、一酸化炭素とも解離して原子状に吸着することがわかった。
4. 吸着サイトはホロウサイトであると考えられる。

参考文献

- [1] D. L. Johnson, B. N. Harmon, and S. H. Liu, *J. Chem. Phys.* **73**, 1898 (1980).
- [2] H. Kinoshita, S. Otani, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Suda, and H. Matsunami, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L1280 (2001).
- [3] T. Aizawa, W. Hayami, and S. Otani, *Phys. Rev. B* **65**, 024303 (2002).
- [4] W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, and T. Tanaka, *Surf. Sci.* **415**, 433 (1998).
- [5] H. Kawanowa, R. Souda, S. Otani, and Y. Gotoh, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2264 (1998).
- [6] K. Yamamoto, K. Kobayashi, H. Kawanowa, and R. Souda, *Phys. Rev. B* **60**, 15617 (1999).
- [7] S. Otani and Y. Ishizawa, *J. Cryst. Growth* **165**, 319 (1996).
- [8] S. Otani, M. M. Korsukova, and T. Mitsuhashi, *J. Cryst. Growth* **194**, 430 (1998).
- [9] H. Ibach and D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic Press, 1982).
- [10] K. Takegahara and T. Kasuya, *Solid State Commun.* **53**, 21 (1985).
- [11] T. Aizawa, W. Hayami, and S. Otani, *J. Chem. Phys.* **117**, 11310 (2002).
- [12] W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, T. Tanaka, and Y. Ishizawa, *Proc. 11th Int. Symp. Boron, Borides and Related Compounds*, *Jpn. J. Appl. Phys. Ser. 10*, 172 (1994).
- [13] W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani, and Y. Ishizawa, *Surf. Sci.* **276**, 299 (1992).
- [14] W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani, and Y. Ishizawa, *Surf. Sci.* **346**, 158 (1996).
- [15] T. Aizawa, W. Hayami, R. Souda, S. Otani, and Y. Ishizawa, *Surf. Sci.* **381**, 157 (1997).
- [16] T. Aizawa, W. Hayami, R. Souda, S. Otani, T. Tanaka, and Y. Ishizawa, *Surf. Sci.* **357-358**, 645 (1996).
- [17] C. Nyberg and C. G. Tengstål, *Surf. Sci.* **126**, 163 (1983).

第6章 ホウ化物表面及びホウ素クラスターの構造に関する研究

6.1 始めに

本章では、3つのテーマ(1)二ホウ化ハフニウム(HfB_2) (0001)表面の構造解析、(2)直衝突イオン散乱分光法(ICISS)スペクトルの新しい計算法、(3)原子内包正20面体ホウ素クラスター(AB_{12})の構造安定性について述べる。(1)は直衝突イオン散乱分光法(ICISS)による実験、(2)は計算機シミュレーションの理論、(3)は密度汎関数法(density functional theory, DFT)による理論的考察である。

6.2 HfB_2 (0001)表面の構造解析

6.2.1 始めに

一般に遷移金属ホウ化物は高融点、高硬度と高い電気伝導度を併せ持つユニークな物質である。そのため切削工具、セラミックスや金属の補強材、被覆材、電子放射材料など、様々な応用が期待されている¹⁾。これらの応用には、物質表面の性質が本質的な役割を果たすため、表面構造や反応性についての研究が重要になる。しかしながら、これまでは良質な単結晶表面の研究は少なかった^{2,3)}。本研究では、二ホウ化物である HfB_2 の(0001)表面に焦点を当て、構造解析を試みた⁶⁹⁾。

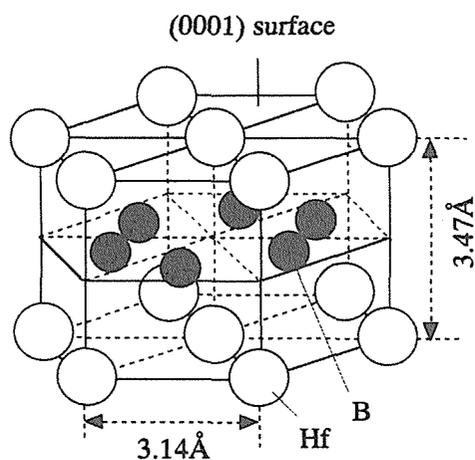


Fig.6.1 Structure of HfB_2

HfB_2 はFig.6.1に示すように、 AlB_2 型の結晶構造を取る。この構造は一見層状構造に見えるが、実際はHfとB間に共有結合とイオン結合があり⁴⁻¹⁰⁾、電気伝導度に関しても異方性が少ない¹¹⁾。 HfB_2 は電子構造からいうと半金属である。我々のグループは以前に HfB_2 (0001)の清浄表面及び酸素、重水素吸着表面の構造解析について報告した²⁾。室温では再構成のない(1×1)のHf面で終端されており、その表面には酸素、重水素とも解離吸着し、三回対称(threefold)サイトに原子が位置することが明らかになっている。今回の実験では、試料を2000°C以上の高温にした場合の表面構造の変化を、直衝突イオン散乱分光法(ICISS)により解析した。

6.2.2 実験方法

フローティングゾーン(floating zone)法によって作られた¹³⁾ HfB_x ($x=1.95$)の単結晶棒から、約1mmの厚の試料を放電加工機で切り出した。試料の結晶方位はラウエカメラで[0001]方向に1°以内の誤差で合わせた。試料表面を B_4C とダイヤモンドの粉末を用いて機械的に研磨し、タンタル薄で作成したホルダーに固定し、真空槽内のマニピュレーターに装着した。試料の加熱は背面からの電子衝撃により行い、温度は光高温計により計測した。超高真空槽にはHe、Liイオン銃、半球型アナライザー、低速電子線回折(LEED)装置が装備されている。基本真空度は 2×10^{-8} Paである。

ICISSの原理については参考文献¹⁴⁾に詳述してある。簡単に述べると、1keV程度のエネルギーのイオンビームを照射すると、標的原子に散乱されて影(シャドーコーンshadowcone)ができる。ビームの試料表面への入射角を変化させることにより、原子が隣接する原子のシャドーコーンに出入りすると(シャドーイング)、イオンビームの後方散乱強度が変化する。これを測定すると、シャドーコーンの大きさはあらかじめわかっているため、隣接する原子間の幾何学的配置を知ることができる。今回の実験では主にLiイオンビームを用いた。Liは表面での中性化の確率が低く、表面下層の構造の情報も得ら

れるからである。またビーム強度も弱くてすむため、試料表面をスパッタリングで傷つけない利点がある。ビーム強度はサンプル位置で数nA/mm²である。

6.2.3 実験結果

HfB₂(0001)表面は1900°Cの加熱により清浄になり、LEEDでははっきりした1×1のパターンが得られる。表面の清浄度はHeイオンをもちいたイオン散乱分光(ISS)により確認した。(Fig.6.2) 加熱後にも酸素が若干見られるが、これは加熱後に新たに吸着したものであると思われる。加熱によりHfピークが強くなりBピークがほとんどなくなることから、清浄表面はHf面であることがわかる。

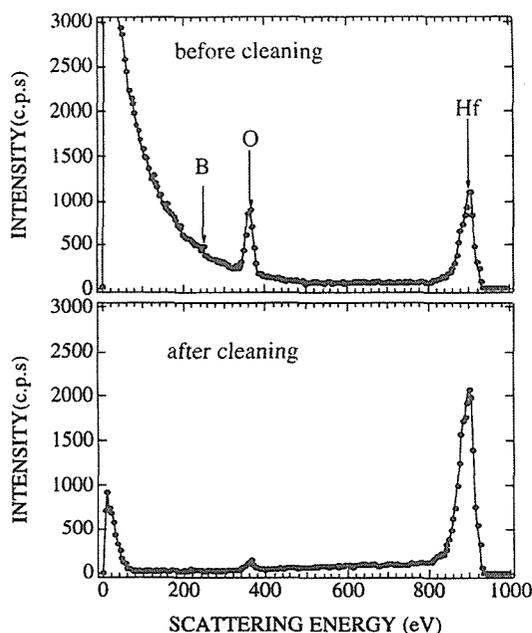


Fig.6.2 ISS spectrum of the HfB₂(0001) surface. The incident beam is 1keV He⁺ ion. The scattering angle is 160° and the incident angle is 80°.

清浄表面のICISSの結果を (Fig.6.3) に示す。横軸はイオンビームの表面から計った入射角、縦軸はLiイオンのHfによる後方散乱強度である。散乱角は160°に固定してある。黒丸は実験データで、実線は計算機シミュレーション¹⁴⁾による結果である。図内に表面のユニットセルとイオンビームの入射方向が示してある。どちらの入射方向に対しても、シャドーイングピークが1つ(10~20°付近)しか現れ

ないことは、表面が平らであることを示している。もし、表面に再構成が起きているなら、複数のシャドーイングピークが現れるはずだからである。ピークは表面第1層のHf(以後Hf(1)と記述)間のシャドーイングであると同定できる。このモデルは走査型トンネル顕微鏡 (STM) によっても確認された¹²⁾。

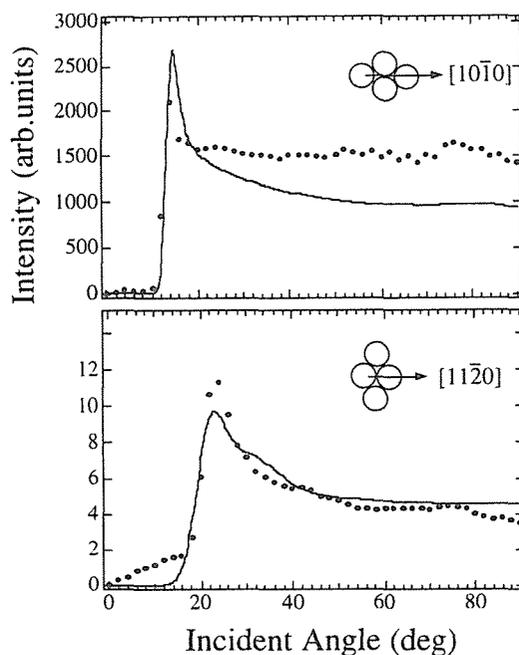


Fig.6.3 ICISS spectrum of the HfB₂(0001) clean surface. The incident beam is 1keV Li⁺ ion. The scattering angle is 160°. The solid circles are experimental data and the solid line is the result of calculation. The inset illustrations are the surface unit cell and the beam direction.

試料を2000°C以上に加熱すると、ICISSスペクトルに新しいシャドーイングピークが現れる。(Fig.6.4) この変化は不可逆的である。表面の不純物は無視できるので、これらの新しいピークは表面の構造の変化を示している。LEEDパターンは変わらず1×1のままであり、Heを用いたISSではHf以外の元素は見えない。Hf(1)間のシャドーイングピークの位置もFig.6.3と変わらないので、清浄表面の構造も残っていると考えられる。これらの結果を考慮し、矛盾しない構造モデルを考えるとFig.6.5のようになる。清浄表面の構造を取るHf面の上いくつかの

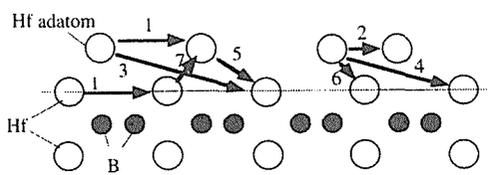
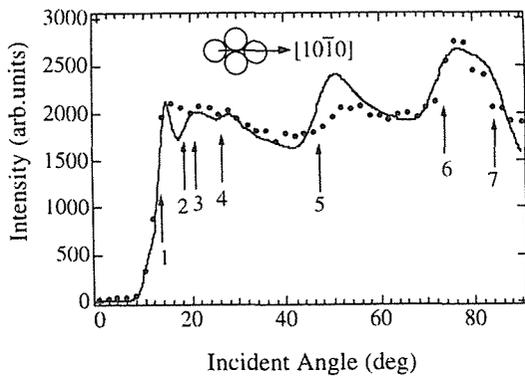


Fig.6.4 ICISS spectrum of along the $[10\bar{1}0]$ direction after heating at 2000°C . The solid circles are experimental data and the solid line is the result of calculation based on the model of Fig.6.5. The lower illustration is the side view of the model surface. The numbers correspond to shadowing and blocking peaks in the graph.

Hf原子(Hf(a)と記述)が吸着していると考え、Fig.6.4のピークが全て説明できる。Hf(a)の位置は3回対称位置上、Hf表面から $2.20 \pm 0.1 \text{ \AA}$ の高さにある。Fig.6.4の実線はこのモデルに基づく計算機シミュレーションの結果であり、良く合っていると見える。大きなピーク(矢印の5,6はHf(a)からHf(1)へのシャドーイング (Fig.6.4の下図参照)、矢印7の位置でのピークの減少はHf(a)にいわゆるブロッキング効果であると考えられる。計算機シミュレーションから、Hf(a)の被覆率は約 $0.90 \pm 0.1 \text{ ML}$ (monolayer)と見積もることができる。Hf(a)とHf(1)の原子間距離は $2.85 \pm 0.1 \text{ \AA}$ であり、Hf金属内でのHf原子間距離より約9%少ない。一般的に遷移金属表面では原子間距離が縮む傾向にあるので、このモデルは妥当であると言える。高温による表面構造の変化は、おそらく清浄表面の第2層からB原子が脱離し、1層目のHf原子が3層目のHf面上に残留することにより起きると推測される。

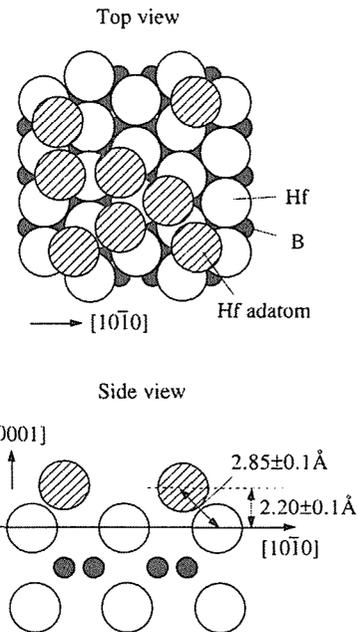


Fig.6.5 Top and side views of the structure model after heating.

6.2.4 まとめ

Hf面で終端された $\text{HfB}_2(0001)$ 清浄表面は、 2000°C 以上の加熱により構造変化を起こす。その新しい構造は、Hf原子が清浄Hf面に吸着されたような形になっていると思われる。 HfB_2 はその性質上、高温環境での利用が考えられており、高温での表面の基本的な性質が解明されたことは意義深い。

6.3 直衝突イオン散乱分光法(ICISS)スペクトルの新しい計算法

6.3.1 始めに

ICISSは表面構造解析のための有力な手法である¹⁴⁾。ICISSスペクトルは、イオンビームの散乱強度を試料表面に対する入射角を変化させて測定することによって得られる。構造が単純な場合は、スペクトルから表面構造を直感的に理解することが可能であるが、構造が複雑な場合や構造を精密に求めたい場合は、仮定した構造モデルからICISSスペクトルを計算して、実験で得られたスペクトルと比較することが必要になる。

ICISSスペクトルの計算法はいくつかあるが、

大きく分けて2つの種類に分けられる。一つはモンテカルロ的な方法で¹⁶⁻²⁶⁾、もう一つは解析的な手法である²⁷⁻²⁹⁾。前者ではイオンを表面のランダムな位置に多数入射し、一定の散乱角で散乱されるイオンを数える。これを入射角を変化させながら行うことによりICISSスペクトルを得る。この手法は原理的に任意の表面構造に対して適応できるが、180°に近い角度に散乱されるイオンの数が少ない、すなわち微分散乱断面積が小さいので、多数のイオン入射をくり返す必要があり大変な時間がかかる。これに対し後者の手法では、表面による散乱断面積をイオンの軌道を解析的に計算することにより得る。

1980年代以降解析的な手法の開発に努力が注がれてきたが、1990年にWilliams、Kato、Dalley、Aonoにより画期的なアルゴリズムが考え出された²⁹⁾。この手法は、ICISSスペクトルの主要な部分が隣接する2原子の連続散乱によるものであることを利用し、2原子散乱の微分散断面積を解析的に求めてICISSスペクトルを計算するものである。この方法は、実験で得られたスペクトルをよく再現し構造解析に大いに役立ったが、3原子による散乱過程やビームの入射面からはずれる3次元的な散乱が取り扱えないという欠点があった。これを改良、拡張してHayamiらにより3次元3原子モデルが開発された³⁰⁾。この方法により、実験スペクトルのほとんどの部分が高速に計算で再現されるようになり、構造解析の精度も上がったが、ある特別な原子配置の場合には4原子以上の散乱を取り入れる必要があることがわかった。例えば、二つの原子のシャドーコーンが重なって標的原子を隠し、さらに標的原子に散乱されたイオンが他原子でブロッキングされるような場合である。この問題を解決するために、我々は3次元3原子モデルを改良し、任意の原子数を取り扱える3次元N原子モデルを開発した⁷⁰⁾。以下にその理論の解説と実験スペクトルとの比較について述べる。

6.3.2 理論

散乱断面積の計算に必要な変数はFig.6.6に示されている。 N をある立体角 $d\Omega = \sin\theta_L d\theta_L d\phi_{out}$ に散乱されてくる原子(イオン)数であるとする、

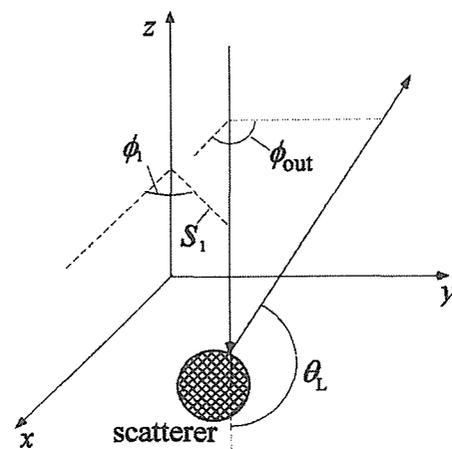


Fig.6.6 Schematic illustration of general 3-D scattering. The direction of the incident beam is set to $-z$. θ_L is the scattering angle in the laboratory system.

$$N = I_0 s_i ds_i d\phi_1 = I(\theta_L, \phi_{out}) \sin\theta_L d\theta_L d\phi_{out} \quad (1)$$

と表される。 I_0 は入射ビームの粒子密度、 $I(\theta_L, \phi_{out})$ は (θ_L, ϕ_{out}) 方向に散乱されるイオンの粒子密度である。すると、微分散断面積 σ は

$$\alpha(\theta_L, \phi_{out}) = I(\theta_L, \phi_{out}) / I_0 = (s_i / \sin\theta_L) |D|^{-1} \quad (2)$$

と表される。ここで D はヤコビ行列式、

$$D = \frac{\partial(\theta_L, \phi_{out})}{\partial(s_1, \phi_1)} = \frac{\partial\theta_L}{\partial s_1} \frac{\partial\phi_{out}}{\partial\phi_1} - \frac{\partial\theta_L}{\partial\phi_1} \frac{\partial\phi_{out}}{\partial s_1} \quad (3)$$

である。

N 原子で連続的に散乱される過程を考える。(Fig.6.7) 2体散乱近似を用いて、衝突間の軌道は直線的であるとし、原子1は原点に置く。 α は原子全体の y 軸の周りの回転角で、ビームの入射角に対応する。もし α と ϕ_1 がインパクトパラメーター s_1 の関数として求まれば、ヤコビ行列式(3)が計算でき、 σ が s_1 の関数として $\alpha(s_1)$ と表される。 $\alpha(s_1)$ と $\alpha(s_1)$ より $\alpha(\alpha)$ が最終的に計算され、これはICISSスペクトルに対応する。

計算に含まれる変数はFig.6.7に示されている。 s_1 が与えられたとき未知変数は、

$$\begin{aligned} & \alpha, \phi_1 \\ & R_{ix}, R_{iz} \quad (i = 2 \sim N), \quad (R_1 \text{ は原点、} R_{iy} \text{ は固定}) \\ & \theta_b, \Delta_b, D_i \quad (i = 1 \sim N), \\ & s_i \quad (i = 2 \sim N), \\ & E_b, v_i \quad (i = 2 \sim N+1), \quad (E_1 \text{ と } v_1 \text{ は既知}). \end{aligned}$$

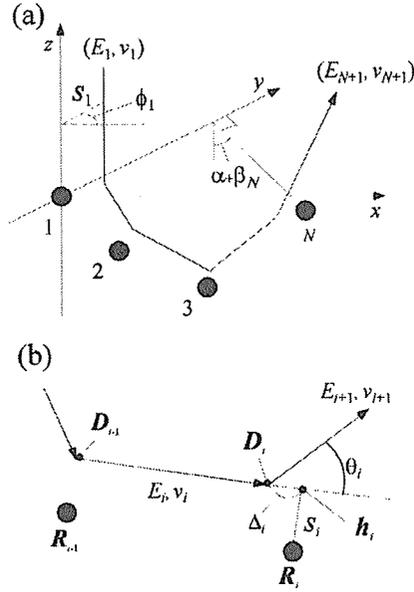


Fig.6.7 Variables concerned in the 3DNA model. (a) Atom 1 is put at the origin. α : rotational angle around the y axis. β : offset angle of atom i at the initial position ($=0$). Relative distances between atoms are fixed. The incident ion collides with atom 1-N sequentially. (b) R_i : position vector of atom i . D_i : position vector of a turning point of the ion. s_i : impact parameter. θ_i : scattering angle. Δ_i : distance between D_i and h_i , where h_i is an intersecting point of a perpendicular line from R_i on line $D_{i-1}D_i$. When D_i is before h_i , D_i is taken positive. h_i is an auxiliary variable not involved explicitly in the calculation E_b . v_i : incident ebergy and direction on atom i . $|v_i|=1$.

である。

これらの変数が満たすべき式を考える。まず、 R_{ix} , R_{iz} は α の関数で、

$$R_{ix} = R_i \sin \gamma_i \sin (\alpha + \beta_i) \quad (i = 2 \sim N), \quad (4)$$

$$R_{iz} = -R_i \sin \gamma_i \cos (\alpha + \beta_i) \quad (i = 2 \sim N), \quad (5)$$

ここで、 R_i は $|R_i|$ 、 γ_i は R_i と y 軸の角度、 β_i は原子 i の初期位置でのオフセット角で、すべて定数である。 θ_i と Δ_i は前もって適当なポテンシャルを使い計算でき、エネルギーとインパクトパラメータの関数として

$$\theta_i = \theta_i(E_b, s_i) \quad (i = 1 \sim N), \quad (6)$$

$$\Delta_i = \Delta_i(E_b, s_i) \quad (i = 1 \sim N). \quad (7)$$

と書ける。

直線 $\overline{D_{i-1}D_i}$ 上の点は $D_{i-1} + t v_i$ と表される。ここで、

t は実数のパラメータで v_i はイオンの進行方向の単位ベクトルである。 $h_i - R_i$ は直線に垂直なので、 h_i に対する t は $(R_i - D_{i-1})v_i$ となる。すると、

$$D_i = D_{i-1} + \{(R_i - D_{i-1})v_i - \Delta_i\}v_i \quad (i = 1 \sim N). \quad (8)$$

$$s_i = |h_i - R_i| = |D_{i-1} + \{(R_i - D_{i-1})v_i\}v_i - R_i| \quad (i = 2 \sim N) \quad (9)$$

となる。 $i = 1$ の場合、 D_0 は入射ビームライン上の任意の点に取れる。

E_i は散乱エネルギーなので E_{i-1} と θ_i から計算され、 $E_i = E_i(E_{i-1}, \theta_i)$ ($i = 2 \sim N+1$). (10)

となる。

v_i は散乱後のイオンの方向を表す単位ベクトルなので

$$\begin{aligned} v_i &= v_{i-1} \cos \theta_{i-1} + (h_{i-1} - R_{i-1}) \sin \theta_{i-1} / s_{i-1} \\ &= v_{i-1} \cos \theta_{i-1} + [D_{i-2} + \{(R_{i-1} - D_{i-2})v_{i-1}\}v_{i-1} - R_{i-1}] \\ &\quad \sin \theta_{i-1} / s_{i-1} \end{aligned} \quad (i = 2 \sim N+1). \quad (11)$$

と書ける。

最終の散乱方向は、実験の検出器がある方向に決められているので、

$$v_{N+1y} = 0 \quad (12)$$

$$v_{N+1z} = \cos(\pi - \theta_L) \quad (13)$$

となる。

注意深く見ると α と ϕ_1 を除く変数の数が方程式 (4) ~ (11)の数に一致している。また残りの二つの方程式(12)と(13)が α と ϕ_1 の自由度を制限している。結局変数と方程式の数が等しいので、ニュートン法により解くことができ、これは任意のNに対して成り立つ。シミュレーションでは s_1 を変化させていき、 α と ϕ_1 を s_1 の関数として求め(2)、(3)式により微分散乱断面積を計算する。

6.3.3 応用例

例として4原子の場合を考える。原子の配置はFig.6.8に示してあるとおりである。この例はNaCl構造をもつ炭化ニオブ(NbC)の(111)表面から採用した³¹⁾。すべての原子は今xz面上にある。入射イオンはLiで入射エネルギーは1keVである。散乱角は160°にセットされた。

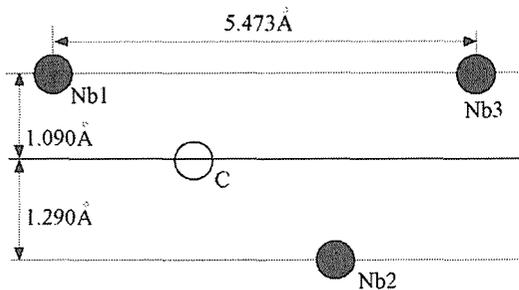


Fig.6.8 Configuration of four atoms, which models the (111) surface of NbC. Nb1 and Nb3 are surface atoms.

原子間ポテンシャルとして、Thomas-Fermi-Molièreポテンシャル³²⁾とFirsovのscreening length³³⁾を組み合わせ用いた。今Nb2により大きく散乱される軌道を考えとNb1とCがNb2をシャドーイングし、Nb3がブロッキング原子として働く。一般的にNが増加すると軌道のブランチ(同じ散乱角を持つ異なる軌道)が増加する。Nが大きいときそれらをすべて求めることは困難であるが、Nが4、5個ぐらいまではそれが可能で、どのブランチが散乱断面積に主要な寄与をするか知ることができる。主要ブランチ以外の寄与は1/10以下である。

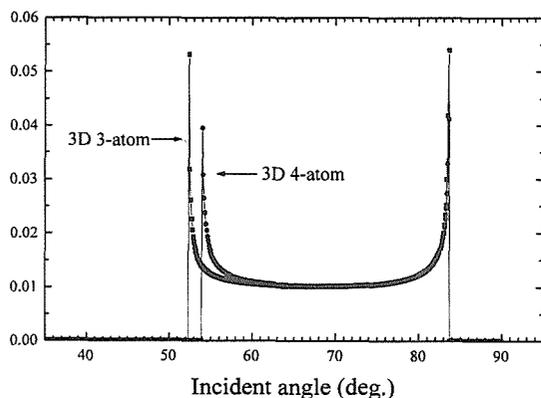


Fig.6.9 Comparison of the cross-section (ICISS spectrum) of the three-atom and four-atom models. The three-atom model is calculated with the C-Nb2-Nb3 system. The incident angle is measured from the surface.

最初に、比較のため3原子による散乱Nb1-Nb2-Nb3とC-Nb2-Nb3を考える。3次元3原子モデルを用いると臨界角(標的原子がシャドーコーンからちょうど脱出する角度)はそれぞれ49.7°と

52.4°と計算される。C-Nb2-Nb3の臨界角の方が大きいので、微分散乱断面積(ICISS spectrum)はこの角度で増大する。3次元N原子(N=4)モデルでNb1-C-Nb2-Nb3の4原子散乱を計算すると臨界角は53.9°となり、C-Nb2-Nb3の3原子で計算した結果より1.5°大きい(Fig.6.9)。この臨界角の差は原子位置に換算すると0.12Åとなり実験誤差より大きく無視できない量である。この例により、3次元N原子モデルを用いることによりICISSスペクトルがより精密に計算できることがしめされた。ちなみに、ブロッキング角はどちらの計算モデルでもほとんど変わりはない。実験のICISSスペクトルにおいては、シャドーイングとブロッキングの角度はともに原子の熱振動により多少広がっている。シミュレーションでは適当な分散を持つガウス型の関数をかけて熱振動による広がりを模倣することがよく行われる。

3次元N原子(N=4)モデルによる計算時間は一つのブランチ当たり400MHzのCPUをもつパーソナルコンピュータで数秒である。これは3次元3原子モデルの場合と比べあまり増大しておらず、この手法が実際に大変有効であることを示している。

6.3.4 まとめ

3次元3原子モデルの拡張として3次元N原子モデルの開発に成功した。テスト計算として4原子系による散乱断面積を計算し、結果が改善されていることを示した。この方法は、複数のシャドーコーンが重なる様な原子配置では特に有効である。

6.4 原子内包正20面体ホウ素クラスター (AB₁₂) の構造安定性

6.4.1 始めに

原子内包正20面体クラスターAB₁₂の構造安定性を調べるために、電子状態の第一原理計算を行った。ホウ素はホウ素単体や、多ホウ化物内で正20面体クラスターを形成するが、その中心は空である。空間的な広さだけを考えれば、そこにB原子や他の原子が入る余地があるように見えるが、実際にはそのようなクラスターは発見されていない。今回電子状態の計算によりAB₁₂(A=H-Ne)の構造安定性を議論し、このようなクラスターが生成可能かどうかについて考察した⁷¹⁾。

ホウ素は3B族に属する原子であり、その共有結合性のために他の3B族原子が金属であるのに対して半導体の性質を持つ。ホウ素は様々な化合物を作るが、ホウ素の配列の仕方は化合物中での組成比に依存する。ホウ素の量が少ないときは一次元的な鎖状構造を取る傾向があり、組成比が増加してくると二次元的なネットワークから三次元的なフレームワーク構造へと変化していく¹⁾。このような構造変化は炭素と少し似ているが、ホウ素の特徴として正20面体構造を形成することが挙げられる。正20面体は12個の原子から構成され、ホウ素単体や多ホウ化物で遍在する。ホウ素クラスター単体の研究は実験³⁴⁻³⁹⁾、理論⁴⁰⁻⁵²⁾両面からなされてきた。構造に関しては実験的に決定することが困難なため、主に計算機シミュレーションにより行われてきた。エネルギー的に安定なB₁₂の20面体は実は完全な正20面体ではなく少しゆがんでおり、局所的に安定であることが報告されている⁴⁴⁾。また、最も安定な構造は平面的な構造であるともいわれている⁴⁹⁾。

正20面体B₁₂の中心は空洞であるが、同じ3B族のアルミニウムの場合にはAl原子を中心に持つ13原子Al₁₃正20面体クラスターが安定に存在する。B₁₃という形が物質中で見いだされることはなく、理論計算によるとB₁₃は局所的にすら安定でないと報告されている⁴⁵⁾。それでは、他の原子はB₁₂のかごの中に入りうるだろうか。この研究の目的は、電子状態の第一原理計算によってこの問題に解答をだすことである。もし、何かの原子Aが安定に入りうるならば、AB₁₂を基本構成要素とした新物質が合成できる可能性がある。

原理的に安定構造を求めるには、すべての可能な原子配置からスタートする分子動力学が必要であるが、それには大変な時間がかかる。固体中では正20面体B₁₂クラスターが安定なので、新物質を探す目的のためにはクラスターの対称性をI_h (正20面体)に固定しておいて、他原子がスムーズに入るかを調べた方がよい。それゆえ本研究では、I_h対称を仮定して原子間距離だけを変化させて局所的安定状態を求めた。AB₁₂クラスターの安定性は、局所安定位置での原子間距離、結合エネルギー、エネルギー準位、HOMO (highest-occupied molecular orbital)-LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)ギャップ、価電子密度により議論した。そのような解

析はM₁₂Xタイプの正20面体金属クラスターによっても行われている^{51,53,54)}

6.4.2 計算方法

第一原理計算は、密度汎関数法にGGA (generalized-gradient approximation) 近似を取り入って行った^{55,56)}。交換相関ポテンシャルにはBecke⁵⁷⁾とLee, Yang, とParr⁵⁸⁾によるものを採用した。非磁性原子だけを扱うのでスピンは考慮しなかった。基底関数には数値的な原子軌道を用いた。すべての原子で、Hamannらのノルム保存型の擬ポテンシャルを用い^{59,60)}、s,p,d軌道を含めた。カットオフ半径(全電子波動関数と、擬ポテンシャル波動関数が一致する点)は文献⁶⁰⁾より取った。I_h対称性の既約表現は原子軌道に投影演算子を作用させて作成した⁶¹⁾。基底関数は数値的なので、数値積分をファジーセル法により行った^{62,63)}。各セル内での積分はGauss-Legendreの求積法を用い、球面積分はMcLaren^{64,65)}の方法を用いた。

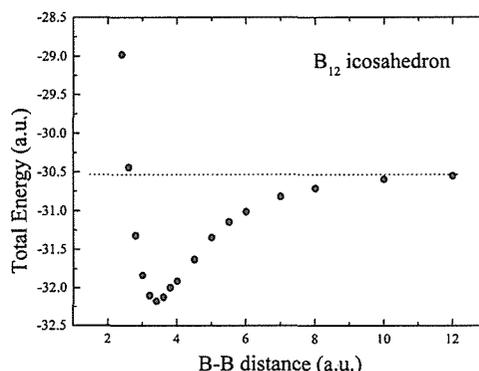


Fig.6.10 Calculated total energy of B12 icosahedron. Both the B-B distance and the total energy are measured in atomic unit.

計算プログラムはFortran90で書かれ、ライブラリにLAPACKを使用した。数値積分の精度が十分であることを例としてFig.6.10に示す。全エネルギーはB-B間の距離の変化に伴いスムーズに変化している。

6.4.3 結果及び考察

全エネルギー極小の点でのAB₁₂クラスターのB-B原子間距離をFig.6.11に示す。水素原子HはB₁₂のかごを約9%縮小させるのに対し、LiからNeまでは原

子番号が増加するにつれて拡大するのは興味深い。

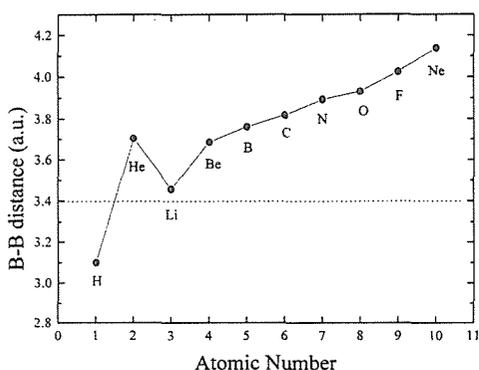


Fig.6.11 The B-B distance of AB_{12} (A=He-Ne) icosahedrons. The dashed line is the B-B distance of B_{12} icosahedron.

このことは、挿入された原子が単に剛体球のように存在しているのではなく、B原子と相互作用していることを示している。なぜなら、原子番号が増加するに従い、原子半径は縮小するからである。B-B原子間距離を決定するのに重要なのは、B-B間の相互作用かA-B間の相互作用かどちらであろうか。B-B相互作用がクラスターの電荷によりどのように変化するかを見るために、荷電した正20面体 B_{12}^n ($n=-4\sim+2$) について計算を行った。(Fig6.12)

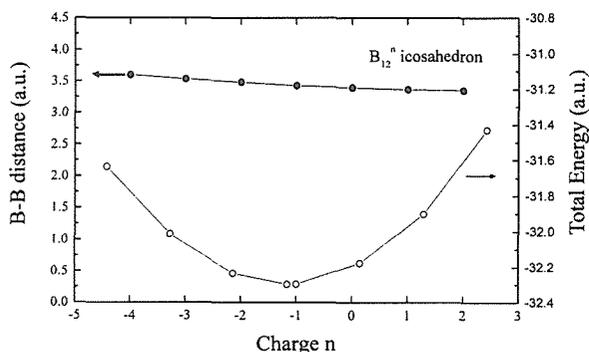


Fig.6.12 The B-B distance (solid circles) and the total energy (open circles) charged icosahedrons B_{12}^n ($n=-4\sim+2$).

B_{12} のHOMOは3重に縮退し(T_{2u}) 2個の電子を持っているので、-4 (fully occupied) から +2 (unoccupied) の電荷について計算した。これを見ると、電荷が1変化してもB-B間距離はたった1%し

か変化しないことがわかる。従って、もし電荷移動がA-B間で起こってもB-B間距離に与える影響は軽微であると思われる。それゆえ、B-B間距離は B_{12} 自体の電荷ではなく、A-B間の相互作用により決まると言える。 B_{12} のB-B間距離より大きいB-B間距離をもつ AB_{12} クラスタは正20面体構造を維持することが難しいと思われる。というのは、B-B間距離が広がると、B原子はA原子との距離を変えずに移動して他のB原子に近づき結合を作った方が結合エネルギーを得るように思えるからである。(A-B間結合の異方性が少ないと仮定すれば。) B-B間距離から判断すると、HとLiが B_{12} の中に入りそうである。

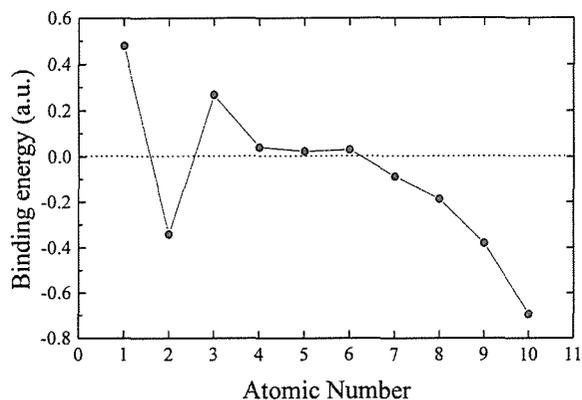


Fig.6.13 The B-B distance (solid circles) and the total energy (open circles) charged icosahedrons B_{12}^n ($n=-4\sim+2$).

Aと B_{12} の結合エネルギーがFig.6.13に示してある。Fig.6.11のB-B間距離と相関があるように見える。HとLiがエネルギー的に最も安定で、Be、B、Cの結合エネルギーはほとんど0である。他の原子は負の結合エネルギーをもつが、局所的に安定である可能性は否定できない。 B_{12} がほとんど結合エネルギーを持たないことはFujimoriら⁵¹⁾による結果に一致する。また、Kawaiら⁴⁵⁾による第一原理分子動力学によると、 B_{13} は局所的にすら安定でないようである。彼らは、中心のB原子が自発的に B_{12} のかごの中から出てきてしまい、 B_{13} はBのs-p混成軌道の方向性のために六角錐型の構造を取ることを報告している。Fig.6.12に示してある電荷を持った B_{12} クラスタの全エネルギーは-1.1で極小になり、

-2.2までは中性クラスターよりも低い。このことは、 B_{12} 正20面体は38個の価電子で安定になるというBullet⁴¹⁾による定性的な解析と一致する。このエネルギー曲線によると、中心のA原子がBよりも小さい電気陰性度を持つとき、電子を B_{12} のかごの方に与え全エネルギーを下げ、逆にA原子が電子を奪ってしまうと全エネルギーが上がり不安定になる。結合エネルギーから判断すると、HとLiが最も好条件で、BeとCももしかしたら可能かも知れない。H、Li、Beはs電子しか持たないためBとの結合が等方的で B_{12} クラスターの形を維持するのに有利かもしれない。

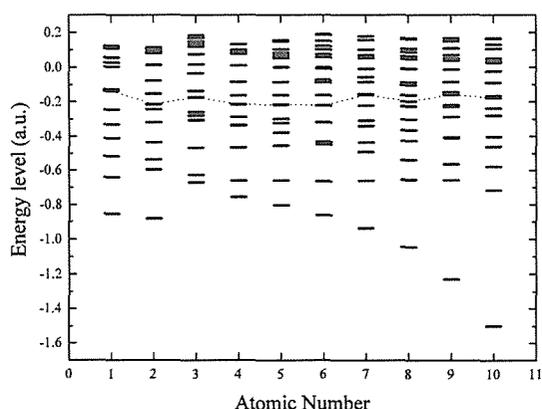


Fig.6.14 The Kohn-Sham orbital energy of AB_{12} icosahedrons. The dashed line indicates the variation of HOMO.

Fig.6.14に AB_{12} クラスターのエネルギー準位を示す。エネルギー準位がA原子によって変化しても、HOMOの深さ(点線)があまり変化しないのは興味深い。HOMOは電子数によって少し振動を示している。このような振動はアルカリ原子や貴金属のクラスターでも観測されている。⁶⁶⁻⁶⁸⁾ 一般的に偶数個の電子を持つクラスターは奇数個の電子のものより安定な傾向がある。なぜなら、偶数電子では縮退がないとすればHOMOが完全に占有されるからである。アルカリ金属と貴金属の例では、質量分布スペクトルにおいて偶数電子クラスターの数が奇数電子クラスターの数より多いことが報告されている^{66,68)}。 AB_{12} クラスターにおいてHOMOの対称性はHからCまでは T_{2u} で、NからNeまでは H_g, A_g, H_g, T_{1u} である。これらの対称性のなかで A_g だけが縮退していない。

HOMO-LUMOギャップはクラスターの安定性にとって重要な役割を果たす。広いギャップをもつクラスターはギャップのない(HOMOが部分的に満たされている)クラスターよりも反応性が低い。例えば、ホウ素クラスター B_{13}^+ は特に安定であることが知られているが³⁴⁾、電子状態の計算によるとこれ広いHOMO-LUMOギャップを持っていることがわかる⁴⁵⁾。また、HOMO-LUMOギャップはJahn-Teller効果にも関係している。対称性によってHOMOが縮退し部分的に満たされているとすると、系の構造は自発的に変形し対称性を下げてエネルギーを得するようにする。実際に、正20面体 B_{12} クラスターは、HOMOが T_{2u} 対称性(縮退度3)を持ち、電子に部分的に占有されているため、固体中や単独状態で少し変形している。今考えているクラスターでは CB_{12} 、 NB_{12} 、 OB_{12} がそれぞれ1.6eV、0.1eV、1.0eVのHOMO-LUMOギャップをもつ。ギャップの広さを考えると、 CB_{12} が最も安定そうに見える。 OB_{12} については、ギャップは広いが結合エネルギーが負なため実現可能性は低そうである。

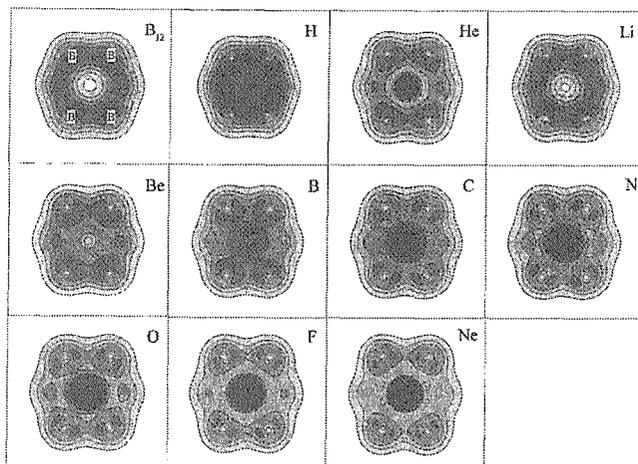


Fig.6.15 Contour maps of valence electron density. The cross section includes the center atom A and four boron atoms. The density is linearly scaled from 0 to 0.2 (a.u.)

Fig.6.15に価電子の密度の等高線を示す。クラスターの断面は中心原子と四つのB原子を含むように取ってある。 B_{12} の場合、価電子は B_{12} のかごの内側の面に多く分布しており、中心は空洞である。HとLiの場合は、中心原子は電子をB-B間の領域に

与え、それが B_{12} のかごの結合を強くしている。 HB_{12} での電子密度が LiB_{12} に比べ高くなっているのは、B-B間距離が短いためである。一方、BからNeまでの原子では、電子密度分布の様子がHとLiに比べ大きく異なっている。価電子は、中心原子に引きつけられているように見られ、B-B間の領域では密度が低下している。このことは、 B_{12} の結合を弱くしていると思われる。HeとBeは、これらの中間的な様子を示している。これらの事実は、電気陰性度の違いにより説明できる。LiからFに向けて電気陰性度はほとんど直線的に増加し、LiとBeはBに対しドナーとして働くのに対し、CからFはアクセプターとして働く。HはBに比べ大きな電気陰性度を持つが、(H:2.2, B:2.0)それほど多くの電子を引きつけない。これはおそらくHのイオン半径が大変大きい(2.1Å)ので、あまり中心に多くの電子を維持できないためだと思われる。

6.4.4 まとめ

結論として、B-B間距離、結合エネルギー、価電子密度から考えると、HとLiが最も B_{12} のかごの中に入る可能性が高い。HOMO-LUMOギャップの観点から見ると、CとOが有望であるが、Oエネルギー的には大変不利である。 HB_{12} 、 LiB_{12} 、 CB_{12} などのクラスターが生成されれば、新しい化合物の構成単位として利用できる可能性があり、今後の実験的研究の進歩に期待したい。

References

- 1) R. M. Adams, Boron, Metallo-Boron compounds and Boranes, Interscience, New York, 1964
- 2) W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, T. Tanaka, Y. Ishizawa, Proceeding of the 11th international symposium on boron, borides and related compounds, Jpn. J. Appl. Phys. 10, 172 (1994)
- 3) M. Belansky, M. Trenary, S. Otani, T. Tanaka, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 441, 463 (1997)
- 4) X.-B. Wang, D.-C. Tian, L.-L. Wang, J. Phys. Condens. Mater. 6, 10185 (1994)
- 5) V. M. Anishchik, N. N. Dorozhkin, Phys. Status Solidi B 160, 173 (1990)
- 6) A. C. Switendick, AIP Conf. Proc. 231, 54 (1991)
- 7) D. L. Johnson, B. N. Harmon, S. H. Liu, J. Chem. Phys. 73, 1897 (1980)
- 8) H. Ihara, M. Hirabayashi, Nakagawa, Phys. Rev. B16, 726 (1977)
- 9) T. Tanaka, Y. Ishizawa, AIP Conf. Proc. 231, 46 (1991)
- 10) T. Tanaka, Y. Ishizawa, E. Bannai, S. Kawai, Solid State Commun. 26, 879 (1978)
- 11) J. Piper, J. Phys. Chem. Solids 27, 1907 (1966)
- 12) C. Perkins, M. Trenary, unpublished results
- 13) T. Tanaka, S. Otani, Prog. Cryst. Growth Charact. 16, 1 (1988)
- 14) M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani, Y. Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. 20, L829 (1981)
- 15) W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani, Y. Ishizawa, Surf. Sci. 303, 247 (1994)
- 16) M. T. Robinson and I. M. Torrens, Phys. Rev. B 9, 5008 (1974)
- 17) M. T. Robinson, Phys. Rev. B 40, 10717 (1989)
- 18) J. H. Barrett, Phys. Rev. B 3, 1527 (1971)
- 19) R. M. Tromp and J. F. van der Veen, Surf. Sci. 133, 159 (1983)
- 20) J. P. Biersack and W. Eckstein, Appl. Phys. A34, 73 (1984)
- 21) W. Möller and W. Eckstein, Nucl. Instrum. Methods B 2, 814 (1984)
- 22) Y. Yamamura Nucl. Instrum. Methods B 51, 407 (1991)
- 23) C. A. Severijns, G. Verbist and H. H. Brongersma, Surf. Sci. 279, 297 (1992)
- 24) S. V. Teplov, V. V. Zastavnyuk, V. Bykov and J. W. Rabalais, Surf. Sci. 310, 436 (1994)
- 25) G. Dorenbos, M. Breeman and D. O. Boerma, Nucl. Instrum. Methods B 108, 173 (1996)
- 26) T. Fuse, O. Ishiyama, M. Shinohara and Y. Kido, Surf. Sci. 372, 350 (1997)
- 27) Y. Yamamura and W. Takeuchi, Radiat. Eff. 82, 73 (1984)
- 28) W. Takeuchi and Y. Yamamura, Surf. Sci. 277, 351 (1992)
- 29) R. S. Williams, M. Kato, R. S. Daley and M. Aono, Surf. Sci. 225, 355 (1990)
- 30) W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa and Y. Ishizawa, Surf. Sci. 303, 247 (1994)
- 31) W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa, Phys. Rev. B 50, 11074 (1994)
- 32) G. Moliere, Z. Natureforsh A2, 133 (1947)
- 33) O. B. Firsov, Sov. Phys. -JETP 6, 534 (1958)
- 34) L. Hanley, J. L. Whitten, and S. L. Anderson, J. Phys. Chem 92,

- 5803 (1988)
- 35) S.A.Ruatta, L.Hanley, and S.L.Anderson, *J. Chem. Phys.* 91, 226 (1989)
- 36) P.A.Hintz, S.A.Ruatta, S.L.Anderson, *J. Chem. Phys.* 92, 292 (1990)
- 37) P.A.Hintz, M.B.Sowa, and S.A.Ruatta, *J. Chem. Phys.* 94, 6446 (1991)
- 38) M.B.Sowa-Resat, J.Smolanoﬀ, and S.L.Anderson, *J. Chem. Phys.* 106, 9511 (1997)
- 39) S.J.La Placa, P.A.Roland, and J.J.Wynne, *Chem. Phys. Lett.* 190, 163 (1992)
- 40) H.C.Longuet-Higgins and M.de V.Roberts, *Proc. Roy. Soc. A* 230, 110 (1955)
- 41) D.W.Bullett, *J.Phys. C* 15, 415 (1982)
- 42) D.W.Bullett, *AIP Conf. Proc.* 140, 249 (1985), *AIP Conf. Proc.* 231, 21 (1990)
- 43) T.Hatakeyama, *Dr.Thesis (Univ.of Tokyo, 1989)*
- 44) R.Kawai and J.H.Weare, *J. Chem. Phys.* 95, 1151 (1991)
- 45) R.Kawai and J.H.Weare, *Chem. Phys. Lett.* 191, 311 (1992)
- 46) V.Bonacic-Koutecky, P.Fantucci, and J.Koutecky, *Chem. Rev.* 91, 1035 (1991)
- 47) H.Kato, K.Yamashita, and K.Morokuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66, 3358 (1993)
- 48) K.Shirai and H.Nakamatsu, *Proc. 11th Int. Symp. Boron, Borides and Related Compounds, JJAP Series 10, 70 (Jpn. J. Appl. Phys.,Tokyo 1994)*
- 49) I.Boustani, *Chem.Phys.Lett.* 240, 135 (1995), *Phys. Rev. B* 55, 16426 (1997), *Surf. Sci.* 370, 355 (1997), *J. Solid State Chem.* 133, 182 (1997)
- 50) A.Ricca and C.W.Bauschlicher,Jr., *J. Chem. Phys.* 106, 2317 (1997)
- 51) M.Fujimori and K.Kimura, *J. Solid State Chem.* 133, 178 (1997), *ibid.* 133, 310 (1997)
- 52) F.Gu, X.Yang, A.Tang, H.Jiao, P.von R.Schleyer, *J. Compt. Chem.* 19, 203 (1998)
- 53) B.I.Dunlap, *Z. Phys. D* 19, 255 (1991)
- 54) S.Ohnishi, T.Ikeda, and N.Watari, *Nanotechnology* 3, 173 (1992)
- 55) P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964)
- 56) W.Kohn and L.J.Sham *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965)
- 57) A.D.Becke, *Phys. Rev.A* 38, 3098 (1988)
- 58) C.Lee, W.Yang, and R.G.Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988)
- 59) D.R.Hamann, M.Schluter, and C.Chiang, *Phys. Rev. Lett* 43, 1494 (1979)
- 60) G.B.Bachelet, D.R.Hamann, and M.Schluter, *Phys. Rev. B* 26, 4199 (1982)
- 61) F.A.Cotton, *Chemical applications of group theory* (John Wiley & Sons, 1990)
- 62) A.D.Becke and R.M.Dickson, *J. Chem. Phys.* 89, 2993 (1988)
- 63) B.Delly, *J. Chem. Phys.* 92, 508 (1990)
- 64) A.D.McLaren, *Math. Comp.* 17, 361 (1963)
- 65) A.H.Stroud, *Approximate calculation of Multiple Integrals* (Prentice-Hall,1971)
- 66) W.D.Knight, W.A.de Heer, and W.A.Saunders, *Z. Phys. D* 3, 109 (1986)
- 67) O.Cheshnovsky, K.J.Taylor, J.Conceicao, and R.E.Smalley, *Phys. Rev. Lett.* 64, 1785 (1990)
- 68) I.Katakuse, T.Ichihara, Y.Fujita, T.Matsuo, T.Sakurai, and H.Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 67, 229 (1985)
- 69) W.Hayami, R. Souda, T. Aizawa, T. Tanaka, *Surf. Sci.* 415, 433 (1998)
- 70) W. Hayami, T. Aizawa, E. Asari, R. Souda, *Surf. Sci.* 446, 267 (2000)
- 71) W. Hayami *Phys. Rev. B* 60, 1523 (1999)

第7章 低圧誘導結合プラズマ によるナノクリスタルダイヤ モンドの合成と評価

7.1 はじめに

最近のプラズマドライプロセス (CVD、コーティング、エッチング等) においては、低圧 ($< 1.33 \times 10^2$ Pa)、大面積 ($> \phi 12$ インチ)、且つ高密度 ($> 10^{12}$ cm⁻³) プラズマが求められている^{1,2)}。それらの要求を満足するプラズマ源として最初に ECR プラズマが開発され、引き続いてヘリコン波励起プラズマ、表面波励起プラズマが提案され活発な研究が行われてきた。さらに、低圧誘導結合プラズマ (ICP) もまた低圧力で、しかも無磁場で高密度を実現できるプラズマ源として注目を集め精力的な研究が進められている³⁾。

一方、プラズマ CVD によるダイヤモンド合成に用いられるプラズマは、現在 $1.33 \times 10^3 \sim 1.33 \times 10^4$ Pa のマイクロ波プラズマ⁴⁾及び大気圧付近の熱プラズマ⁵⁾が一般的である。ECR プラズマが唯一 1.33×10^1 Pa 以下でのダイヤモンド合成に用いられているにすぎない⁶⁾。Bozeman らは⁷⁾ ICP を用いて 5.32×10^2 Pa でのダイヤモンド合成を報告しているが、 1.33×10^1 Pa 以下のいわゆる低圧 ICP でのダイヤモンド合成については筆者ら⁸⁾が最初に報告して以来、殆ど報告例がなく^{9,10)}、合成手法・条件とも十分確立されていない。従って、プロセッシングプラズマの一つとして有望な低圧 ICP によるダイヤモンドの合成手法を確立し、成長条件の最適化を図ることは、将来のダイヤモンド薄膜の電子デバイス化等の観点からも極めて重要であると考えられる。

第7章では、最初に 13.56 MHz 低圧 ICP によるダイヤモンド合成の最適化について述べ、SEM 及び X 線回折により、得られたダイヤモンドについての表面モルフォロジー及び結晶性について考察している。さらにラマン分光法及び高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) により、得られたダイヤモンドを振動分光学的に調べ、炭素の結合状態について考察している。

7.2 低圧 ICP によるナノクリスタルダイヤモンドの合成

7.2.1 実験方法

図 7.1 に本研究に用いた低圧 ICP 反応システムを示す。本システムは逆向型プラズマビーム反応システム¹¹⁾をモデルに設計したものである。大きく分けてステンレス鋼製合成チャンバーとテフロン管で囲まれた水冷石英管からなっている。テフロン管の外側に 3 回螺旋状に巻かれた水冷した銅パイプに 13.56 MHz、1 kW の高周波電力 (高周波電源: JEOL JRF-3000) を印加することにより誘導結合プラズマを発生させた。L 型マッチング回路 (1 つのインダクターと 2 つの真空バリコン) により反射電力を入射電力の 5% 以下に抑えた。チャンバーはターボ分子ポンプ (大阪真空: TG-200, 排気速度=200 l/s) により 6.65×10^{-3} Pa 以下に予め真空引きされた。rf アンテナとプラズマ間の静電的結合を除去するために rf アンテナと石英管の間にファラデーシールド^{3,12)}を挿入した。用いたファラデーシールドは方位角方向に沿って 5 mm 間隔で短冊状に成形した厚さ 0.5 mm の銅板を石英管の周りに巻き接地したものである。基板はホルダーに装着してチャンバーの上部フランジより導入した。基板として直径 10 mm、厚さ 0.5 mm のモリブデン (Mo) 円板及びシリコン (Si) ウエハー (100) 面を用いた。基板はタングステンフィラメントにより裏面を抵抗加熱した。基板温度 (Ts) はシース熱電対で測定し、PID コントローラー (CHINO: Model SU) により所望の温度 ± 1 °C 以内に制御した。

合成条件は次の通りである。メタン (CH₄) 及び水素 (H₂) の流量をそれぞれ 4.5 及び 75 sccm 一定に保ち、一酸化炭素 (CO) の流量 ([CO]) を 0, 1, 5, 10 sccm と変化させた。圧力 (Pr) は 6.00 ~ 6.65 Pa であった。Ts を 900 °C 一定に保ち、合成時間を 2 時間とした。得られた試料の表面モルフォロジーを SEM により観察し、X 線回折によりその結晶性を評価した。

薄膜用 X 線回折装置 (理学: RINT 2500) により X 線回折パターンを測定した。X 線の入射角を 2° 一定とし、回転 Cu ターゲットに印加した電圧及び電流はそれぞれ 40 kV、400 mA であつ

た。ゴニオメーターのスキャン速度及びステップをそれぞれ 2 deg/min、0.01° とした。

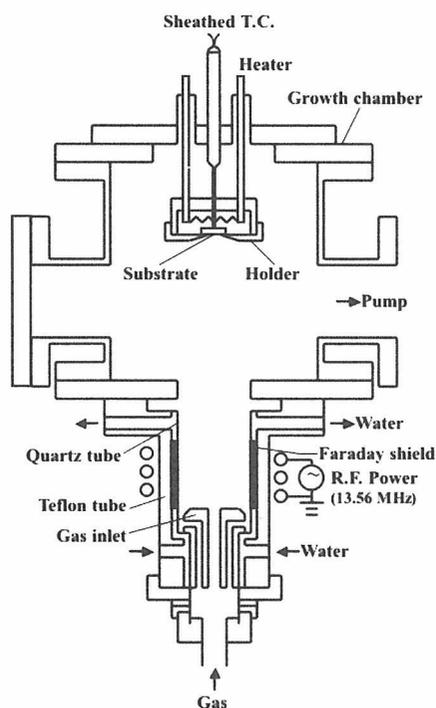


Fig. 7.1 Schematic diagram of low pressure inductively coupled rf plasma CVD system.

7.2.2 表面モルフォロジーの観察

図 7.2 に Si (100) 基板上に堆積した試料の SEM 写真を示す。図 3.3 (a), (b), (c), (d) はそれぞれ [CO]=0, 1, 5, 10 sccm の場合である。(以下、試料 A、試料 B、試料 C、試料 D とする。) [CO]=0 sccm の (a) の場合、堆積物は板状であり明瞭な結晶面は現れていない。それに対して CH₄/H₂ に CO が添加された (b) では、板状の堆積物に加えて粒径 200~300 nm の球状の粒子が堆積している。板状堆積物の量は (a) に比べて減少している。CO の添加量を増加した (c) においては板状堆積物は現れず、粒径 200~500 nm の粒子のみが堆積している。さらに [CO] を増加した (d) では最大粒径が 700 nm に達している。それぞれの粒子について着目してみると、粒子一つは更に小さな微粒子が凝集しているものであることが分かる。微粒子の大きさはそれらが形成する粒子の大きさによらずほぼ一定である。従って、CO の添加量の増加が

カーボンの過飽和度を増大し、凝集する微粒子の数が増加して、結果として粒子の径が大きくなったものと推定される。

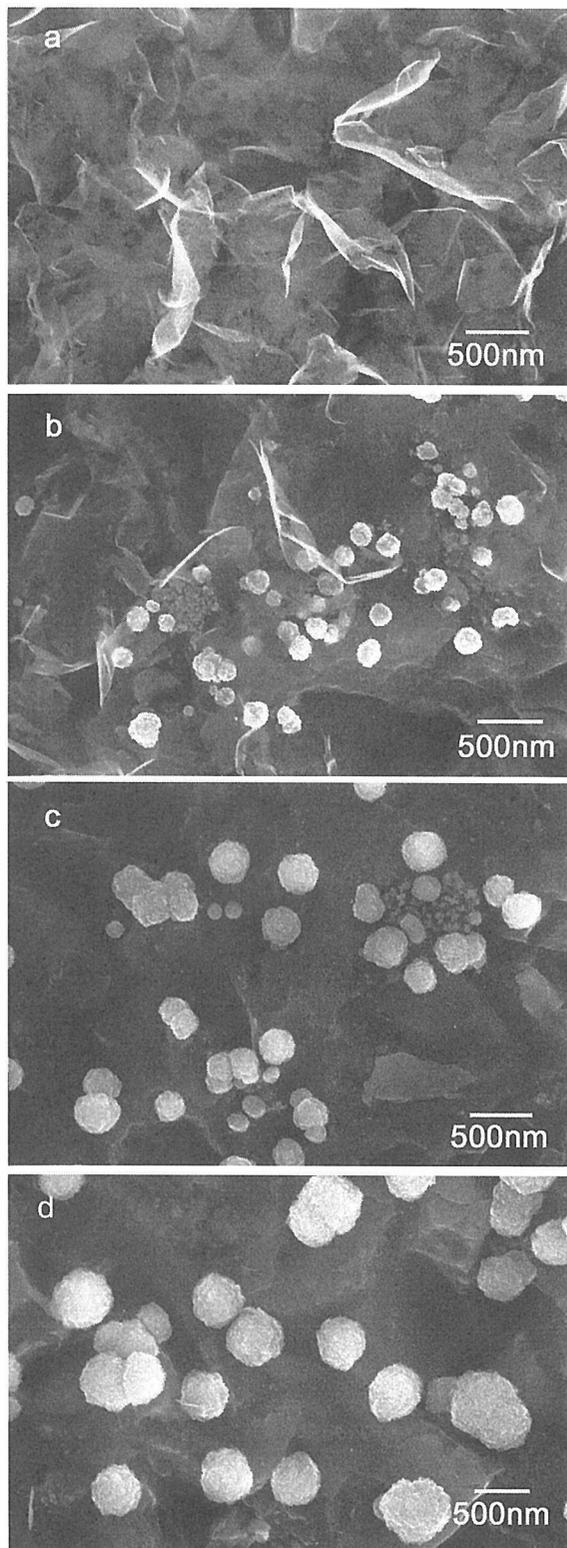


Fig. 7.2 SEM micrographs of the obtained deposits; (a) [CO]=0 sccm, (b) [CO]=1 sccm, (c) [CO]=5 sccm, and (d) [CO]=10 sccm, respectively.

7.2.3 結晶性の評価

試料 D の X 線回折パターンを図 7.3 に示す。D(111)及び D(220)はダイヤモンドの(111)面及び(220)面に一致するピークであり、Si(111)、Si(220)、Si(311)及び Si(331)はシリコンのそれぞれの結晶面に一致するピークである。X 線の入射角は極めて浅いが、図 7.2(d)に示すように粒子が完全に基板を覆っているわけではないので、基板からの回折も同時に現れてしまう。SEM 写真ではダイヤモンドらしい明瞭な結晶面は現れていないが、回折パターンは粒子がアモルファスカーボンあるいはグラファイトではなくダイヤモンドであることを明瞭に示している。従って、粒子は DLC あるいは t-aC とは全く異なったナノクリスタルダイヤモンドであると言うことができる。回折ピークの半値幅から式 (7.1) で示される Scherrer の式¹³⁾を用いて結晶子サイズを計算する。

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (7.1)$$

ここに、 D : 結晶子サイズ、 λ : 測定 X 線波長、 β : 回折ピークの半値幅、 θ : ブラッグ角、 K : Scherrer 定数である。本実験においては、 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (Cu: K_α)、 $\beta = 0.447 \text{ deg.} = 0.447 \times \pi / 180 \text{ rad.}$ 、 $2\theta = 43.85 \text{ deg.} = 43.85 \times \pi / 180 \text{ rad.}$ 、 $K = 0.94$ (立方晶)であるから、 $D \approx 200 \text{ \AA} = 20 \text{ nm}$ を得た。即ち結晶子サイズは約 20 nm と見積もられた。従って、X 線回折パターンからも粒径数百 nm の粒子は更に小さい粒径数十 nm の微粒子からなることが裏付けられた。

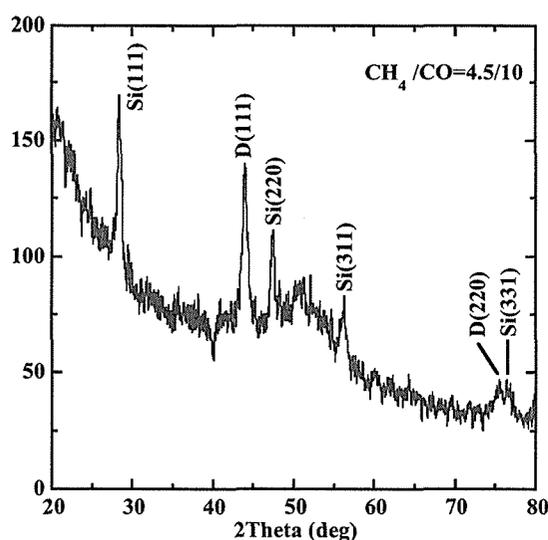


Fig. 7.3 XRD pattern of the Sample D ([CO]=10 sccm).

7.2.4 考察

原料ガスとして CH_4/H_2 に CO を添加することにより、板状堆積物から粒子へと大きなモルフォロジーの変化が見られた。そして CO 添加量が増加するに連れて粒径も増大している。更に回折パターンより、非ダイヤモンド炭素が除去され結晶性が向上していることが分かった。

プラズマ CVD 法によるダイヤモンド膜の合成においては成長速度の増大或いは膜質の向上を意図して、原料ガスとして典型的な CH_4/H_2 に酸素又は酸素含有化合物を添加する試みがしばしば行われてきた¹⁴⁻¹⁷⁾。ダイヤモンド成長における酸素の役割についてはこれまでにいくつかの説が提唱されている。Mucha らは¹⁶⁾、 CH_4/H_2 系への酸素の添加が原子状水素の増大をもたらし、それによってダイヤモンドの成長を妨げるアモルファス及びグラファイト状炭素の成長を効果的に抑制する効果があるとしている。また、Frenklach と Wang は¹⁷⁾気相及びダイヤモンド成長の表面プロセスを記述した詳細な反応速度論により、OH ラジカル及び原子状酸素は sp^2 結合の炭素を気化し、気相中での六員環形成を抑制する働きがあるとしている。さらに、OH ラジカル及び原子状酸素は原子状水素に比べて 2~3 桁グラファイトのエッチング能力があることが報告されている¹⁸⁾。

本実験において CH_4/H_2 に添加された CO はプラズマ中で式 (7.2) で表される電子衝撃解離により、



原子状酸素 (O) が生成する。生成した O は主として H_2 及び CH_4 との反応により消滅し、結果として OH ラジカルの増加をもたらす¹⁹⁾。同時に原子状水素、 CH_3 ラジカルも生成される。さらに OH ラジカルは逐次反応により、原子状水素、 CH_3 ラジカルを生成する¹⁹⁾。OH ラジカル及び原子状水素はダイヤモンド成長に必要な表面での水素引き抜き反応を促進して成長のラジカルサイトを作り、一方 CH_3 ラジカルはダイヤモンド成長の前駆体ラジカルとなっていくと考えられる。従って、CO 添加により生成した OH ラジカルがダイヤモンド成長条件下における非ダイヤモンド炭素の除去に効果的な役割を果たし、同時に表面で

の水素引き抜き反応を促進して、ダイヤモンド成長に有利な条件を作り出しているものと考えられる。さらに CO の添加は気相中でのカーボンの過飽和度を高くし、凝集する微粒子の数が増加して、結果として粒子の径が大きくなったものと推定される。

7.3 ラマン分光法によるナノクリスタルダイヤモンドの評価

ラマン分光法は非破壊で as-grown の状態で物質の振動状態密度を測定することができ²⁰⁾、ダイヤモンド²¹⁻²⁴⁾、グラファイト^{25,26)}、ダイヤモンド状炭素 (DLC)^{22,23,27-29)}等の炭素材料に対して最も良く使われる評価方法の一つである。ラマン散乱はこれまでのところダイヤモンドの sp^3 結合、グラファイト及び DLC の sp^2 結合を同定する最も一般に使用される評価方法となっている。ラマン散乱はフォノンの状態密度 (PDOS) を反映したものであるが、 sp^2 結合炭素の可視光励起 (514.5, 488 nm 等) ラマン分光法では忠実に PDOS を反映したものにはならない^{30,31)}。可視光の励起波長がちょうど sp^2 結合の $\pi-\pi^*$ 遷移のエネルギー幅に相当することによる共鳴ラマン効果のため、 sp^2 結合炭素による散乱のみが増幅されてしまうからである^{23,27-30)}。これに対して励起波長に紫外光を用いることにより sp^2 結合炭素による共鳴ラマン効果を軽減することができる。最近 DLC 膜の評価に紫外光励起ラマン分光法が用いられ^{30,32-34)}、 sp^3 結合が支配的な四面体配位アモルファスカーボン (t-aC) 膜のラマンスペクトルでは、 sp^3 結合炭素ネットワークに起因する 1150 cm^{-1} 付近のピークが明瞭に現れている^{30,32,33)}。

7.3.1 実験方法

ラマン測定においては、 Ar^+ レーザーの 514.5 nm 線、He-Cd レーザーの 325 nm 線、 Ar^+ レーザーの 488 nm 線の 2 倍波周波数の 244 nm 線を用いた。レーザー光は試料表面に垂直に入射し、後方散乱法によりラマン散乱光を検出した。試料は測定中室温に保った。514.5 nm 線による測定においては、ラマン散乱光はダブルモノクロメーター (SPEX 1403) に集光・分光され、光電子増倍

管で検出した。 Ar^+ レーザーの出力は 300 mW とした。325 nm 線及び 244 nm 線による測定においては、ラマン散乱光は紫外光用凝集石英光学系により集光され、紫外光用に改良された分光システム (Renishaw micro-Raman system 1000) で分光され、紫外光用 CCD カメラによりマルチチャンネルで検出した。He-Cd レーザー及び Ar^+ レーザーの出力は共に 10 mW であり、試料照射面において約 1.5 mW であった。スペクトル分解能は約 2 cm^{-1} であった。なお紫外光レーザー照射中に再結晶化等の改質が起こっていないことを、紫外光励起ラマン散乱測定後の可視光励起ラマン散乱スペクトルに変化がないことで確認している。

7.3.2 結果

図 7.4 に 514.5 nm 励起のラマンスペクトルを示す。図 7.4(a)-(c) はそれぞれ試料 A, B, D に対応している。試料 A のラマンスペクトルでは 1355 cm^{-1} 付近のピーク (D ピーク) 及び 1580 cm^{-1} 付近のピーク (G ピーク) が現れており、それらのピークは共に炭素の sp^2 結合に起因するものである²⁵⁾。

試料 B においては、 1150 cm^{-1} 付近及び 1480 cm^{-1} 付近に新たなピークが現れる。前者のピークは炭素の sp^3 結合によるものである。Nemanich らは^{22,24)} 1150 cm^{-1} 付近のピークをナノクリスタルダイヤモンド或いはアモルファスダイヤモンドによるものであると同定している。Praver と Nugent は³⁵⁾ nm サイズのダイヤモンド粒子の電子エネルギー損失分光法 (EELS) の結果より、 $1100-1150\text{ cm}^{-1}$ のピークをダイヤモンドの表面フォノンによるものであるとしている。また、Tight Binding Molecular Dynamics (TBMD) 法及び ab initio 法による sp^3 結合炭素ネットワークの PDOS の量子化学計算結果によれば^{36,37)}、PDOS は 1150 cm^{-1} 付近にピークをもっている。一方、後者の 1480 cm^{-1} 付近のピークは G ピークから低波数側に 100 cm^{-1} ほどシフトしているものの、アモルファスな sp^2 構造によるものと考えられる。D ピーク及び G ピーク強度は試料 A のものに比べて相対的に小さくなっている。なお、 950 cm^{-1} 付近に現れたピークはシリコン基板の二つの TO (transverse-

optical) フォノンによる散乱に起因するものである。図 7.2(b)に示すように粒子が基板を完全に覆っているわけではないので、入射レーザー光が基板にまで到達している。

試料 D のラマンスペクトルにおいては、G ピークはショルダーとなり、D ピークはかすかなピークとなっている。一方、 1480 cm^{-1} 付近のピークの強度は最大となり、 1150 cm^{-1} 付近のピークの強度はわずかに増加している。しかしながら 3 つの試料のラマンスペクトル共に 1332 cm^{-1} のダイヤモンドピークは明瞭には現れていない。

図 7.5 に励起波長を変えた場合の試料 D のラマンスペクトルを示す。図 7.5(a)-(c)はそれぞれ 514.5 nm 、 325 nm 、 244 nm に対応している。3 つの異なる励起波長で用いたレーザーの出力、分光器は異なっているので、それぞれのスペクトルのピーク強度を定量的に比較することは不可能である。しかしながらそれらのピークの相対強度を定性的に議論することは可能である。 514.5 nm 励起のラマンスペクトルと比較して、 325 nm 励起のラマンスペクトルでは 1332 cm^{-1} に明瞭なピークが現れ、 1580 cm^{-1} 付近の G ピークは著しく増強されている。一方、 1150 cm^{-1} 付近のピークはショルダーになっている。 244 nm 励起のラマンスペクトルにおいては、 1332 cm^{-1} のピークのみが増強され、G ピークの強度は減少している。 1150 cm^{-1} 付近にはピーク或いはショルダーさえも確認されなかった。 514.5 nm 励起のラマンスペクトルはブロードな蛍光のバックグラウンドに重畳しているが、励起波長が短くなるに連れて蛍光のバックグラウンドは消滅しているのが分かる。

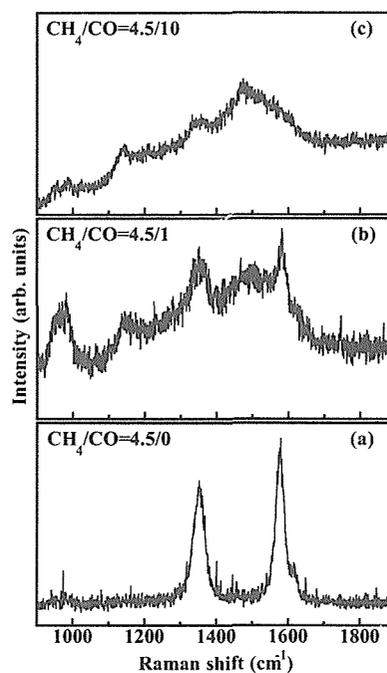


Fig. 7.4 514.5 nm excited Raman spectra; (a) [CO]=0 sccm, (b) [CO]=1 sccm, and (c) [CO]=10 sccm, respectively.

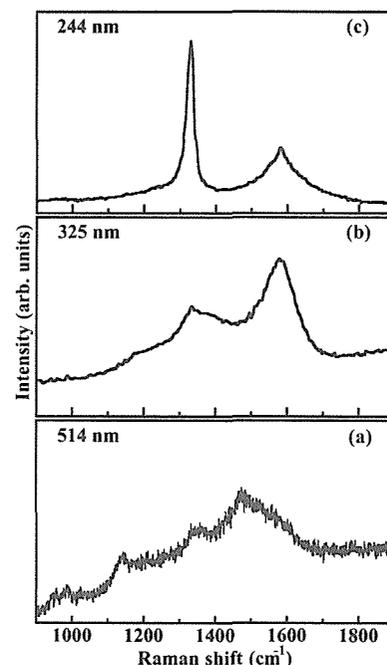


Fig. 7.5 Raman spectra of the Sample D with different excitation wavelength; (a) 514.5 nm , (b) 325 nm , and (c) 244 nm , respectively.

7.3.3 考察

本研究で得られた X 線回折パターンの結果より、13.56 MHz 低圧 ICP により堆積した粒子はアモルファスカーボンではなく、平均粒径数十 nm からなるナノクリスタルダイヤモンドであることが示された。しかしながら、可視光 (514.5 nm) 励起ラマンスペクトルにおいては 1150 cm^{-1} 付近に sp^3 結合炭素ネットワークに起因するピークは現れるが、 1332 cm^{-1} のダイヤモンドピークは明瞭に現れない。 sp^2 結合炭素ネットワークのラマン散乱断面積は可視光励起の場合共鳴ラマン効果により著しく増強される^{23,27-30)}。従って、 1332 cm^{-1} のダイヤモンドピークは sp^2 結合炭素によるピークに重畳しているものと考えられる。

励起波長を短くすることにより、514.5 nm 励起で支配的な sp^2 結合炭素による共鳴ラマン効果を抑制し、 sp^3 結合炭素の散乱断面積を大きくすることが期待できる。Wagner らは²³⁾、 sp^2 結合及び sp^3 結合炭素の $\sigma-\sigma^*$ 遷移の立ち上がりのエネルギーにはほぼ等しい 4.8 eV のエネルギーの励起光において、 sp^3 結合炭素によるラマン散乱の共鳴が十分起こりうると指摘している。さらに Gilkes らは³²⁾、244 nm の励起エネルギーが sp^2 結合及び sp^3 結合炭素の $\sigma-\sigma^*$ 遷移を起こさせるのに十分なエネルギーであると述べている。325 nm 励起における 1332 cm^{-1} 及び 1580 cm^{-1} 付近のピークの増大は、 sp^2 結合炭素の $\pi-\pi^*$ 遷移によるラマン散乱断面積の共鳴が依然として起こっているものの、 sp^2 結合及び sp^3 結合炭素の $\sigma-\sigma^*$ 遷移の共鳴も同時に起こっているものと推察される。それに対して、244 nm 励起における 1332 cm^{-1} のピークの著しい増大と 1580 cm^{-1} 付近のピークの減少は、 sp^2 結合炭素による共鳴ラマン効果が抑制され、 sp^3 結合炭素の $\sigma-\sigma^*$ 遷移の共鳴が支配的になっていることを示している。

t-aC 膜の 244 nm 励起ラマンスペクトルにおいては 1150 cm^{-1} 付近にピークが現れ、そのピーク強度は膜中の sp^3 結合の割合に比例して大きくなる^{30,32)}。一方本研究において、244 nm 励起により 1332 cm^{-1} のダイヤモンドピークが増強されているのは、試料がアモルファスカーボンではなくナノクリスタルダイヤモンドであるからである。244 nm 励起ラマンスペクトルにおいて 1150

cm^{-1} 付近にピークが現れなくなるのは、 1332 cm^{-1} のダイヤモンドピークが著しく増大することによるものと考えられる。

7.4 HREELS によるナノクリスタルダイヤモンドの評価

HREELS は表面近傍の原子或いは分子から後方散乱した低エネルギー電子のエネルギー損失スペクトルを計測する振動分光法である³⁸⁾。近年の超高真空 (UHV) 技術の発達に伴い、清浄表面及び表面吸着物質の物性、表面で起こる化学現象にますます関心が高まり、HREELS への科学的関心度も飛躍的に高くなってきており、最近では広く一般的に使用されるようになってきた³⁹⁻⁴³⁾。{100} 及び {111} 面ホモエピタクシャルダイヤモンド膜の HREELS 測定により⁴³⁾、{100} 面上での水素の吸着・脱離の観察、{111} 面の CH_3 終端が推定されている。また、t-aC 膜の結合状態を振動分光学的に評価する方法として HREELS が適用され⁴⁴⁾、量子化学計算により予想されたフォノンの状態密度にほぼ一致する HREELS スペクトルが得られている。

7.4.1 実験方法

HREELS の測定はすべて UHV チャンバー内で行った。チャンバーは油拡散ポンプ (ポリフェニルエーテル油使用) で真空引きし、到達真空度は $2.66 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ であった。電子銃から出た電子は 2 段の 127° 円筒静電偏光器によってエネルギーを揃えられ、電子レンズによって加速、収束されて試料に入射する。試料で散乱された電子は同様な構成のエネルギー分析器によってエネルギー分析される。エネルギー分解能を上げるため偏光器を通過する電子のエネルギーを 0.3~0.5 eV に下げている。そのため電子が僅かな残留磁場によっても曲げられてしまうので、チャンバーには 2 重の磁気シールドが施されている。スペクトルメーターの分解能は 4~6 meV ($32\sim48\text{ cm}^{-1}$) であった。試料は合成チャンバーから大気中を移送して HREELS チャンバーにセットした。試料は Ta 製のプレート (厚さ 0.15 mm) に装着され、Ta プレートの裏面をタングステンフィラメントにより電子衝突加熱することにより所定

の温度に加熱される。試料の温度は赤外線光高温計（測定波長 $\lambda = 2.0 \mu\text{m}$ ）で測定した。全ての HREELS 測定は室温で行われた。電子の入射角及び検出角は表面垂直方向から測ってそれぞれ 72° 固定とした。1 次入射電子エネルギーは 15 eV であった。

7.4.2 結果

図 7.6 に加熱処理を行った試料の HREELS スペクトルを示す。図 7.6(a), (b), (c) がそれぞれ試料 A、試料 B、試料 D に対応している。参考として弾性散乱スペクトル（強度 1/25 倍）を併せて示している。CO 添加のない CH_4/H_2 プラズマから合成された試料 A の HREELS スペクトルにおいては 1500 cm^{-1} 付近に僅かにピークが現れている。このピークは sp^2 結合炭素の C=C 伸縮振動に起因するものである³⁸⁾。またスペクトル全体の形状は単結晶グラファイト (0001) 面の HREELS スペクトルの形状と類似している⁴¹⁾。CO が添加された試料 B の HREELS スペクトルにおいては、 sp^3 結合炭素の C-C 伸縮振動に起因する³⁸⁾ 1100 cm^{-1} 付近にピークが現れている。試料 A に見られた 1500 cm^{-1} 付近のピークは消滅している。CO の添加量が増加した試料 D の HREELS スペクトルでは 1100 cm^{-1} 付近のピーク強度は大きくなり、それに加えて 700 cm^{-1} 付近にショルダーが現れる。これら 1100 cm^{-1} 及び 700 cm^{-1} 付近のピークは t-aC の炭素のランダムネットワークモデルの量子化学計算より得られた振動状態密度 (VDOS) に合致するものである。75% の sp^3 結合炭素からなる炭素のランダムネットワークモデルの Tight Binding Molecular Dynamics (TBMD) 計算結果によると³⁶⁾、 700 cm^{-1} 付近及び 1100 cm^{-1} 付近に 2 つの大きなブロードなピークがあることが予想されている。2 つのピークはそれぞれ炭素のランダムネットワークの偏角振動及び伸縮振動に対応している。また、90% の sp^3 結合炭素からなる炭素のランダムネットワークモデルの ab-initio 計算によっても³⁷⁾、類似したフォノン DOS が得られている。

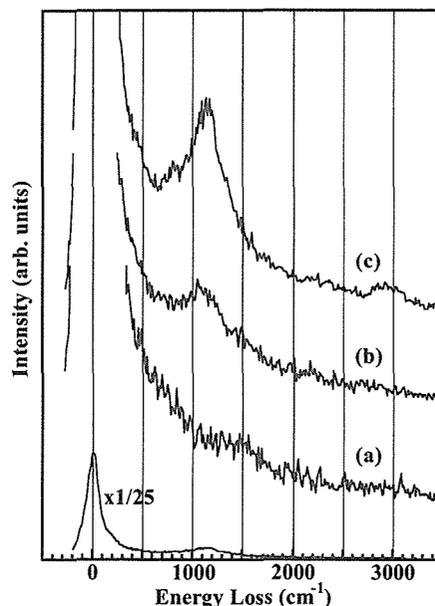


Fig. 7.6 HREELS spectra; (a) $[\text{CO}] = 0 \text{ sccm}$, (b) $[\text{CO}] = 1 \text{ sccm}$, and (c) $[\text{CO}] = 10 \text{ sccm}$, respectively. The elastic peak for (c), reduced by a factor of 25, is shown for comparison.

7.4.3 考察

7.2 で詳しく述べたように、X 線回折の結果より、 CH_4/H_2 プラズマから合成された試料は主として構造の乱れた微結晶グラファイトからなっていることが示された。そして CO を添加することにより非ダイヤモンド構造炭素が効果的に除去され、粒径数百 nm のナノクリスタルダイヤモンド粒子が得られた。本実験の HREELS スペクトルにおいては、 CH_4/H_2 の場合には sp^2 結合炭素の C=C 伸縮振動のピークのみであり、CO が添加された試料では sp^3 結合炭素の C-C 伸縮振動のピークが現れた。さらに CO の添加量が増加すると後者のピーク強度は大きくなり、それに加えて sp^3 結合炭素の C-C 偏角振動のショルダーも現れた。従って、HREELS スペクトルから得られた試料の振動 DOS は X 線回折及びラマン分光の結果と定性的に一致していると言することができる。HREELS スペクトルはごく表面近傍の構造のみを反映したものであるが、他の評価結果との一致は表面

の結合状態がバルク内部の結合状態とそれほど大きな差はないことを示唆している。

謝辞

本研究を遂行する上で御協力頂き、貴重な助言と議論を賜りました物質研究所の小松正二郎博士、松本精一郎博士、神田久生博士、相澤俊博士、左右田龍太郎博士、木本浩司博士に感謝致します。

References

- 1) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- 2) 菅井秀郎、応用物理 **63**, 559 (1994).
- 3) J. Hopwood, *Plasma Sources Sci. Technol.* **1**, 109(1992).
- 4) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka, *J. Cryst. Growth* **62**, 642(1983).
- 5) S. Matsumoto, M. Hino, and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 737 (1987).
- 6) H. Kawarada, K. Mar, and A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1032 (1987).
- 7) S. P. Bozeman, D. A. Tucker, B. R. Stoner, J. T. Glass, and W. M. Hooke, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3579(1995).
- 8) K. Okada, S. Komatsu, and S. Matsumoto, *Proc. 13th. Plasma Processing*, Tokyo, 1996, p. 25.
- 9) K. Teii and T. Yoshida, *Proc. 13th Inter. Symp. Plasma Chem.*, Beijing, 1997, p.1212.
- 10) H. Noda, H. Nagai, M. Hiramatsu, M. Nawata, M. Hori, and T. Goto, *Proc. 50th Gaseous Electronics Conference*, Madison, 1997, p.1753.
- 11) S. Komatsu, Y. Moriyoshi, M. Kasamatsu, and K. Yamada, *J. Appl. Phys.* **70**, 7078 (1991).
- 12) Y. Hikosaka, M. Nakamura, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 2157 (1994).
- 13) M. von Laue, *Z. Krist.* **64**, 115 (1926).
- 14) Y. Hirose and Y. Terasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L519 (1986).
- 15) T. Kawato and K. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 1429 (1987).
- 16) J. A. Mucha, D. L. Flamm, and D. E. Ibbotson, *J. Appl. Phys.* **65**, 3448 (1989).
- 17) M. Frenklach and H. Wang, *Phys. Rev.* **B43**, 1520 (1991).
- 18) D. E. Rosner and J. P. Strakey, *J. Phys. Chem.* **77**, 690 (1973).
- 19) D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, and R. W. Walker, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21**, 411 (1992).
- 20) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.
- 21) S. A. Solin and A. K. Ramdas, *Phys. Rev. B* **1**, 1687 (1970).
- 22) R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, and R. E. Shroder, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 1783 (1988).
- 23) J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild, and P. Koidl, *Phys. Rev. B* **40**, 1817 (1989).
- 24) R. E. Shroder and R. J. Nemanich, *Phys. Rev. B* **41**, 3738 (1990).
- 25) F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).
- 26) N. Wada and S. A. Solin, *Physica* **105B**, 353 (1981).
- 27) A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000); *Phys. Rev. B* **63**, 121405 (2001).
- 28) M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, and T. Akamatsu, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1639 (1988). ; *J. Appl. Phys.* **64**, 6464 (1988).
- 29) M. Yoshikawa, N. Nagai, M. Matsuki, H. Fukuda, G. Katagiri, H. Ishida, and A. Ishitani, *Phys. Rev. B* **46**, 7169 (1992).
- 30) V. I. Merkulov, J. S. Lannin, C. H. Munro, S. A. Asher, V. S. Veerasamy, and W. I. Milne, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4869 (1997).
- 31) R. E. Shroder, R. J. Nemanich, and J. T. Glass, *Diamond Optics*, edited by A. Feldman and S. Holly, *Proc. SPIE* **969**, 79 (1988).
- 32) K. W. R. Gilkes, H. S. Sands, D. N. Batchelder, J. Robertson, and W. I. Milne, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1980 (1997).
- 33) K. W. R. Gilkes, S. Praver, J. Robertson, and H. S. Sands, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **498**, 49 (1998).
- 34) D. R. Tallant, T. A. Friedmann, N. A. Missert, M. P. Siegal, and J. P. Sullivan, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **498**, 37 (1998).
- 35) S. Praver and K. W. Nugent, *Amorphous Carbon: State of The Art*, ed. S. R. P. Silva, J. Robertson, and G. A. Amaratunga, World Scientific, Singapore, 1998, pp. 199-214.
- 36) C. Z. Wang and K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1184 (1993).

- 37) D. A. Drabold, P. A. Fedders, and P. Stumm, *Phys. Rev. B* **49**, 16415 (1994).
- 38) H. Ibach and D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, London, 1982.
- 39) B. J. Waclawski, D. T. Pierce, N. Swanson, and R. J. Celotta, *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 368 (1982).
- 40) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, and Y. Ishizawa, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 227 (1985).
- 41) C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, and Y. Ishizawa, *Solid State Commun.* **65**, 1601 (1988).
- 42) T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, and C. Oshima, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 768 (1989).
- 43) T. Aizawa, T. Ando, K. Yamamoto, M. Kamo, and Y. Sato, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 600 (1995).
- 44) G. P. Lopinski, V. I. Merkulov, and J. S. Lannin, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3348 (1996).

Chapter 8. Growth and luminescence of rare-earth-doped N-rich boron nitride thin films

8.1 Introduction

Since the pioneering work of Ennen *et al.* in 1983¹⁾, the rare-earth (RE)-doped semiconductors have received increasing attention for possible application in light emitting devices and for their unique optical properties. The emission wavelength involved in the intra-4f transitions of trivalent RE ions is relatively insensitive to the host material because the 4f shell is shielded from its surroundings by the filled 5s and 5p shells. The continuing interest in rare earth doped semiconductors arises from the discovery that the thermal quenching of emission decreases with increasing band gap of the host semiconductor^{2, 3)}. The prospect of developing novel optoelectronic devices, which combine the electronic properties of semiconductors with the unique luminescence features of rare earth ions, has stimulated a series of investigations of RE-doped wide-band-gap semiconductors. At first, a significant amount of work has been reported on the study of infrared emissions from Er³⁺-doped semiconductors because Er³⁺ exhibits luminescence at 1.54 μm used in optical communications⁴⁾. Recently visible emissions have been obtained from GaN doped with Er⁵⁻⁷⁾, Dy and Tm⁷⁾, Pr⁸⁾, Eu⁹⁾, and Tb¹⁰⁾, from amorphous AlN doped with Er¹¹⁾ and Tb¹²⁾, and from amorphous SiN doped with Er and Sm¹³⁾. Boron nitride (BN) has a wide band gap of around 5.2 eV¹⁴⁾ and many advantages including thermal and chemical stability, low density, and high thermal conductivity. Here, we have studied on visible light emission from N-rich turbostratic BN thin films doped with Eu, Tb, and Tm, respectively.

8.2 Experiments

The Eu-, Tb-, and Tm-doped N-rich turbostratic BN thin films were grown by r.f. magnetron sputtering using 50 mm diameter EuB₆, TbB₆, and TmB₁₂ targets, respectively. The films were deposited on *c*-Si(100) substrates, whose temperature was varied from room-temperature to 1473 K (Universal systems Inc.). The deposition system had a base pressure lower than 1×10^{-6} Torr. If using Ar and N₂ gas mixture as charge gas, the films consisted of turbostratic BN with considerable amount of C and O doping¹⁵⁾; while the films are almost free from C and O if using Ar and NH₃¹⁶⁾. The structure and properties of the films were investigated by means of infrared absorption (IR), transmission electron microscope (TEM), electron probe microanalysis (EPMA), and photoluminescence (PL) and cathode luminescence (CL) in the visible range.

8.3 Structural properties

Fig. 8.1 shows the representative IR spectra of the films doped with Eu, Tb, and Tm. Only characteristic absorption of hexagonal boron nitride is observed at $\sim 792 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 1384 \text{ cm}^{-1}$ on the IR spectra. The electron diffraction pattern and the high-resolution TEM image shown in Fig.8.2 clearly show that the film is composed of turbostratic BN polycrystals, with a very small amount of intergranular amorphous phase¹⁶⁾.

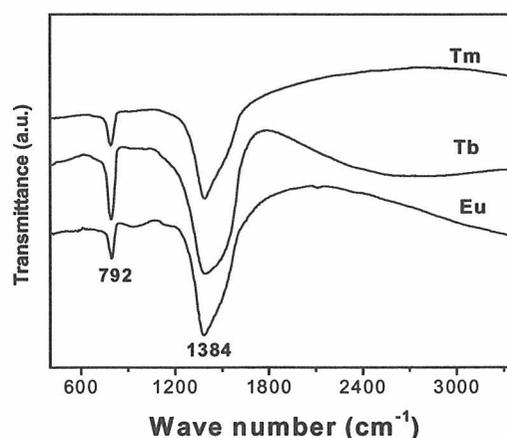


Fig. 8.1. The IR spectra of the N-rich turbostratic BN thin films doped with Eu, Tb, and Tm. The spectra have been vertically shifted for clarity.

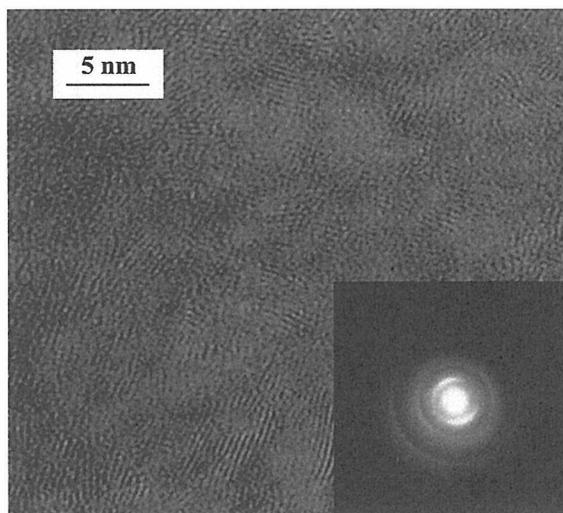


Fig.8.2. Electron diffraction pattern and the corresponding high-resolution TEM image of the N-rich turbostratic BN thin film doped with Tb.

The composition of a representative Tb-doped film (sputtering parameters see Ref. 16) was studied by EPMA. TbP_5O_{14} , $B_{4.5}C$, AlN and CuO compounds were used as standard samples to calculate the content of Tb, B, C, N and O. The EPMA results gave a composition in atomic percent of 5.0% for Tb, 38.4% for B, 54.9% for N, 1.1% for O, and 0.6% for C, respectively. The films are almost free of C and O. The EPMA data show that there exists a high N enrichment in turbostratic BN. The mechanisms of N enrichment is now unknown.

8.4 Luminescent properties

The CL spectra of Eu-, Tb-, and Tm-doped N-rich turbostratic BN films recorded at 80 and 300 K were shown in Figs. 8.3(a), 3(b), and 3(c), respectively. The CL spectra were taken with different excitation powers and, therefore, the relative intensities are not directly comparable. However, the same features have been observed at 80 and 300 K. The wavelengths of characteristic emission lines of RE ions and corresponding assignments for transition are

Table 8.1. Summary of RE^{3+} ion line emissions observed at 80 and 300 K from N-rich turbostratic BN doped with RE

RE^{3+} ion	λ (nm) 80 K	λ (nm) 300K	Transition assignment
Eu	533		$^5D_1 \rightarrow ^7F_0$
	542		$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$
	556		$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$
	578	578	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$
	589	590	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
	597	598	$^5D_1 \rightarrow ^7F_3$
	614	614	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
	653	653	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
	702	702	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
Tb	486, 491	486, 491	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$
	544, 549	545, 549	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
	593	592	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
	627	625	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$
Tm	464, 481	465, 481	$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$
	543	543	$^1D_2 \rightarrow ^3H_5$
	655, 673	654	$^1G_4 \rightarrow ^3H_4$
	792		$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$

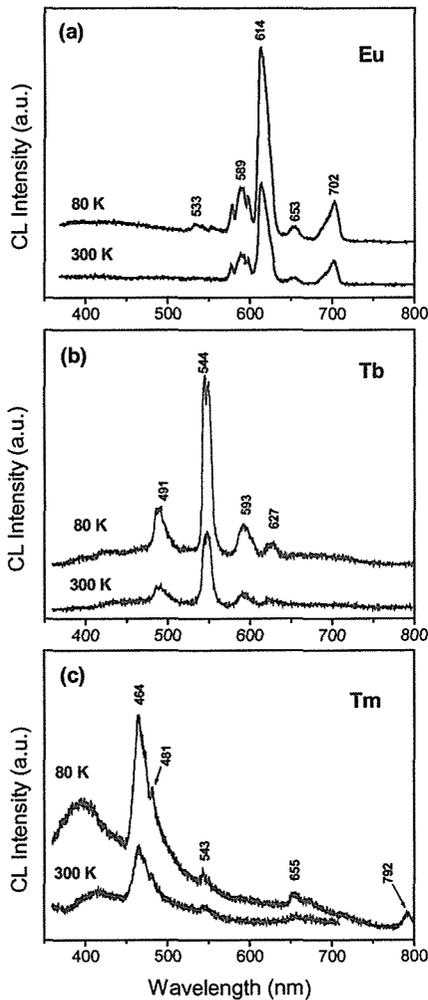


Fig. 8.3. CL spectra of the N-rich turbostratic BN thin films doped with Eu (a); Tb (b); and Tm (c). The CL spectra were recorded at 300 and 80 K, respectively.

summarized in Table 8.1. The strongest emission line was observed at ~ 614 nm from Eu-doped films, which comes from the characteristic emission of Eu^{3+} , namely the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition. The strongest emission lines at ~ 544 and ~ 549 nm from Tb-doped films originate from the Tb^{3+} transition; $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. The strongest emission at ~ 464 nm from Tm-doped thin films is caused by the Tm^{3+} transition; $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$. These results indicate that red (at ~ 614 nm), green (at ~ 544 and ~ 549 nm), and blue (at ~ 464 nm) emission could be obtained from N-rich turbostratic BN thin films doped with Eu, Tb, and Tm, respectively.

8.5 The dependence of PL intensities on sputtering parameters

As shown in Fig. 8.4, The PL intensities increase with substrate temperature increasing and working gas pressure decreasing in the investigated range. With r.f.-discharge power increasing, the PL intensities first increase, and then decrease in the investigated range.

8.6 Conclusion

The N-rich turbostratic BN thin films doped with Eu, Tb, and Tm, were grown by r.f. magnetron sputtering, which have red, green, and blue light emission, respectively. IR, TEM, and EPMA measurements show that the matrix of the films is mainly N-rich turbostratic BN. The sharp characteristic emission lines corresponding to Eu^{3+} , Tb^{3+} , and Tm^{3+} intra- $4f^n$ shell transitions are resolved in the spectral range from 350 to 800 nm. The PL intensities increase with substrate temperature increasing and working gas pressure decreasing in the investigated range. With r.f.-discharge power increasing, the PL intensities first increase, and then decrease in the investigated range.

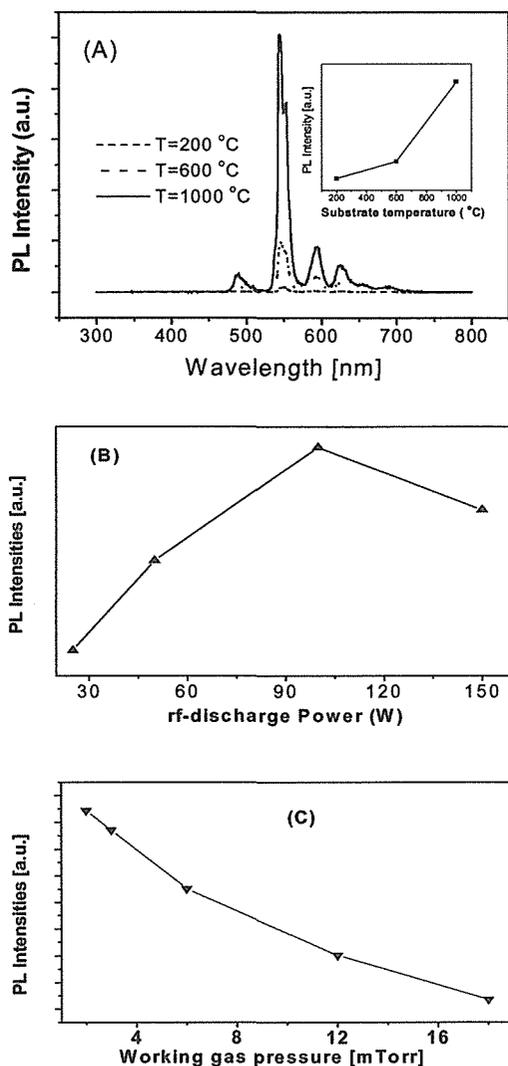


Fig. 8.4. The dependence of PL intensities on substrate temperature (A), r.f.-discharge power (B) and working gas pressure (C). The PL intensities for (B), (C) and (A) inset, are peak intensities at 544 nm, which are directly comparable, since the PL spectra were recorded under the same conditions.

References

- 1) H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, and A. Axmann, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 943 (1983)
- 2) P. N. Favennec, H. L'Halidon, M. Salvi, D. Moutonnet, and Y. Le Guillou, *Electron. Lett.* **25**, 718(1989)
- 3) A. J. Neuhalfen and B. W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2657, (1992)
- 4) Myo Thaik, U. Hommerich, R. N. Schwartz, R. G. Wilson and J. M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2641 (1997), and reference therein.
- 5) A. J. Steckl and R. Birkhahn, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1700 (1998)
- 6) A. J. Steckl, M. Garter, R. Birkhahn, and J. Scofield, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2450 (1998)
- 7) H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisienczak, and I. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1129 (1999)

- 8) R. Birkhahn, M. Garter, and A. J. Steckl, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2161 (1999)
- 9) J. Heikenfeld, M. Garter, D. S. Lee, R. Birkhahn, and A. J. Steckl, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1189 (1999)
- 10) H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisienczak, and I. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 861 (2000)
- 11) K. Gurumurugan, H. Chen, G. R. Harp, W. M. Jadwisienczak, and H. J. Lozykowski, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3008 (1999)
- 12) W. M. Jadwisienczak, H. J. Lozykowski, F. Perjeru, H. Chen, M. Kordesch, and I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3376 (2000)
- 13) A. R. Zanatta, C. T. M. Ribeiro, and U. Jahn, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 488 (2001)
- 14) D. M. Hoffman, G. L. Doll, and P. C. Eklund, *Phys. Rev. B* **30**, 6051 (1984)
- 15) Q. L. Liu, F. X. Zhang, T. Tanaka, and T. Aizawa, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 34 (2002).
- 16) Q. L. Liu, F. F. XU, T. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3948 (2002).

第9章 残された問題と将来展望

Si, C, N が加わることで、希土類多ホウ化物の種類は格段に増し、多くの新しい希土類多ホウ化物を見出すことができた。しかもそれらのいくつかの結晶構造は今まで知られていなかった構造型である。B₄C ホモロガス多ホウ化物群では、初めて、B₆ 8 面体クラスターと B₁₂ 20 面体クラスターが共存しているのが見つかった。Sc-B-C 三元系化合物からは、B₈, B₉, B₁₀ 多面体クラスターも見出された。RE_{1-x}B₁₂C_{3.3-6}では、B₁₂ 20 面体クラスター間の結合と Si-Si 結合とが共同して、ホウ素骨格構造を形成していた。

一方、物性としては、TbB₅₀ における反強磁性的な磁気秩序の発見は、多ホウ化物半導体としては初めて見出された磁気秩序であり、興味深い。B₁₂ 20 面体クラスター多ホウ化物は、電気的には可変領域ホッピング伝導を示す半導体である。通常バンド型半導体と異なり、キャリアの易動度は低く、電気抵抗も高い傾向に

ある。実用的には難しい要因を抱えていると言える。

希土類多ホウ化物を、希土類イオンを主成分の一つとする半導体にとらえ、希土類イオンからの発光を期待したが、まだ成果は得られていない。新しい構造型をとる多様な希土類多ホウ化物を見出したが、物性的にはあまり多様性というのは見られない。やはり、複雑な結晶構造と結びついた特性に注目してゆく必要があるであろう。

次期ホウ化物グループは、高品質単結晶育成により重点をおいて再発足する事となった。現グループで、Si 添加 FZ 法で育成した希土類多ホウ化物単結晶は、結晶中にクラックが多く含まれるなど、物性研究、表面研究にとって適当とは言えなかった。良質、大型の単結晶育成が可能になり、これら分野のホウ化物研究が新しい展開を見せることを期待したい。

10 研究成果

10.1 發表論文

- T. Tanaka, Z. U. rek, Joe Wong and M. Rowen, "FZ crystal growth of monochromator-grade YB₆₆ single crystals as guided by topographic and double-crystal diffraction characterization", *J. Crystal Growth* **192**, 141 (1998)
- T. tanaka, S. Okada and V. N. Gurin, "A new scandium boride: ScB₁₉", *J. Alloys Compd.* **267**, 211 (1998)
- T. Tanaka, "A new scandium borocarbide: ScB₁₇C_{0.25}", *J. Alloys Compd.* **270**, 132 (1998)
- T. Oku, A. Carlsson, L. Reine Wallenberg, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, I. Higashi, T. Tanaka and Y. Ishizawa, "Digital HRTEM imaging of yttrium atoms in YB₅₆ and YB₆₆ structure", *J. Solid State Chem.* **135**, 182 (1998)
- Y. Shi, L. Bourgeois, A. Leithe-Jasper, Y. Bando and T. Tanaka, "Sc₃B_{0.75}C₃, a novel scandium boron carbide", *J. Alloys Compd.* **298**, 99 (2000)
- T. Tanaka and A. Sato, "Floating zone crystal growth and structure analysis of a novel ScB₁₉ family compound, ScB_{19+x}Si_y", *J. Solid State Chem.* **160**, 394 (2001)
- F. X. Zhang, F. F. Xu, T. Mori, Q. L. Liu, A. Sato and T. Tanaka, "Crystal structure of new rare earth boron-rich solids: REB_{28.5}C₄", *J. Alloys Compd.* **329**, 168 (2001)
- M. Onoda, Y. Shi, A. Leithe-Jasper and T. Tanaka, "Structure refinement of the layered composite crystal Sc₂B_{1.1}C_{3.2} in a five-dimensional formalism", *Acta Crystallographica* **B57**, 449 (2001)
- F. X. Zhang, A. Leithe-Jasper, J. Xu, T. Mori, Y. Matsui and T. Tanaka, "Novel rare earth boron-rich solids", *J. Solid State Chem.* **159**, 174 (2001)
- A. Leithe-Jasper, A. Sato and T. Tanaka, "Crystal structure of scandium borocarbide, ScB₁₃C", *Z. Kristallogr. NCS* **216**, 45 (2001)
- A. Leithe-Jasper, A. Sato and T. Tanaka, "Refinement of the crystal structure of zirconium dodecaboride, ZrB₁₂, at 140K and 293 K", *Z. Kristallogr. NCS* **217**, 319 (2002)
- F. X. Zhang, F. F. Xu, A. Leithe-Jasper, T. Mori, T. Tanaka, J. Xu, A. Sato, Y. Bando and Y. Matsui, "Homologous phases built by boron clusters and their vibrational properties", *Inorg. Chem.* **40**, 6948 (2001)
- T. Oku, J.-O. Bovin, I. Higashi, T. Tanaka and Y. Ishizawa, "Atomic structure of YB₅₆ studied by digital high-resolution electron microscopy and electron diffraction", *J. Mater. Res.* **16**, 101 (2001)
- T. Tanaka, Y. Shi, T. Mori and A. Leithe-Jasper, "Effect of transition metal doping in YB₆₆", *J. Solid State Chem.* **154**, 54 (2000)
- Y. Shi, A. Leithe-Jasper and T. Tanaka, "Crystal growth of new compound Sc₂B_{1.1}C_{3.2} with graphite-like layers", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **340**, 271 (2000)
- Y. Shi, A. Leithe-Jasper, L. Bourgeois, Y. Bando and T. Tanaka, "Sc₂B_{1.1}C_{3.2}, a new rare-earth boron carbide with graphite-like layers", *J. Solid State Chem.* **148**, 442 (1999)
- Y. Shi, A. Leithe-Jasper and T. Tanaka, "New ternary compounds Sc₃B_{0.75}C₃, Sc₂B_{1.1}C_{3.2}, ScB₁₅C_{1.60} and subsolidus phase relations in the Sc-B-C system at 1700°C", *J. Solid State Chem.* **148**, 250 (1999)
- F. X. Zhang, F. F. Xu, A. Leithe-Jasper, T. Mori, T. Tanaka, A. Sato, P. Salamakha and Y. Bando, "Incorporation of carbon atoms in rare earth boron-rich solids and formation of superstructures", *J. Alloys Compd.* **337**, 120 (2002)
- F. X. Zhang, A. Sato and T. Tanaka, "A new boron-rich compound in the Y-B-Si ternary system", *J. Solid State Chem.* **164**, 361 (2002)
- S. Okada, T. Tanaka, A. Leithe-Jasper, Y. Michiue and V. N. Gurin, "Crystal growth and structure analysis of a new scandium aluminum boride Sc₂AlB₆", *J. Solid State Chem.* **154**, 49 (2000)
- T. Tanaka and A. Sato, "A novel boron-rich scandium borocarbosilicide; Sc_{0.83-x}B_{10.0-y}C_{0.17+y}Si_{0.083-z} (x=0.030,

y=0.36 and z=0.026): Floating zone crystal growth and structure analysis”, *J. Solid State Chem.* **165**, 148 (2002)

T. Tanaka, A. Yamamoto and A. Sato, “A novel boron-rich scandium borocarbide; $\text{Sc}_{4.5-x}\text{B}_{57-y+z}\text{C}_{3.5-z}$ (x=0.27, y=1.1, z=0.2)”, *J. Solid State Chem.* **168**, 192 (2002)

A. Leithe-Jasper, L. Bourgeois, Y. Michiue, Y. Shi and T. Tanaka, “A single-crystal XRD and TEM study of “ $\text{ScB}_{17}\text{C}_{0.25}$ ””, *J. Solid State Chem.* **154**, 130 (2000)

Joe Wong, T. Tanaka, M. Rowen, F. Schaefer, B. R. Mueller and Z. U. Rek, “ YB_{66} – a new soft X-ray monochromator for synchrotron radiation. II. Characterization”, *J. Synchrotron Rad.* **6**, 1086 (1999)

T. Aizawa, W. Hayami, and S. Otani, “Surface phonon dispersion of ZrB_2 (0001) and NbB_2 (0001)”, *Phys. Rev. B* **65**, 024303 (2002).

T. Aizawa, W. Hayami, and S. Otani, “Adsorption of H_2 , 2H_2 , O_2 and CO on ZrB_2 (0001)”, *J. Chem. Phys.* **117**, 11310 (2002).

S. Otani, M. Korsukova and F. Mituhashi, “Preparation of HfB_2 and ZrB_2 Crystals by the Floating Zone Method”, *J. Crystal growth* **186**, 582 (1998).

S. Otani, “Preparation of CaB_6 Crystals by the Floating Zone Method”, *J. Crystal Growth* **192**, 346 (1998)

S. Otani, M. M. Korsukova, and T. Mitsuhashi, “Floating zone growth and high temperature hardness of NbB_2 and TaB_2 single crystals”, *J. Crystal Growth* **194**, 430 (1998).

S. Otani and T. Osawa, “Floating zone growth and high temperature hardness of CrB_2 single crystals”, *J. Crystal Growth* **200**, 472 (1999)

E. Rokuta, Y. Hasegawa, A. Itoh, K. Yamashita, T. Tanaka, S. Otani, and C. Oshima, “Vibrational spectra of the monolayer films of hexagonal boron nitride and graphite on fcc Ni(755)”, *Surf. Sci.* **427-428**, 99 (1999)

Rong-Li Lo, K. Fukui, S. Otani, S. Ted. Oyama, and Y. Iwazawa, “C-terminated reconstruction and C-chain structure on Mo_2C (0001) surface studied by LEED and STM”, *J. J. Appl. Phys.* **38**, 2813 (1999)

H. Kuramochi, K. Takami, A. Saito, Y. Kuwahara, Y. Mori, S. Otani, and M. Aono, “Surface reconstruction of TiC (001) and its chemical activity for oxygen”, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3784 (1999).

S. Otani, H. Nakagawa, Y. Nishi and N. Kieda, “Floating zone growth and high temperature hardness of rare-earth hexaboride crystals: LaB_6 , CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 and SmB_6 ”, *J. Solid State Chem.* **154**, 238 (2000).

S. Otani, M. M. Korsukova, and T. Mitsuhashi, “Floating zone growth and high-temperature hardness of YB_4 and YB_6 single crystals”, *J. Crystal Growth* **217**, 378 (2000).

S. Otani, “High-temperature hardness and flux growth of TiB_2 , VB_2 and CrB_2 crystals”, *J. Ceram. Soc. JPN*, **108**, 955 (2000).

H. Kitaoka, K. Ozawa, K. Edamoto, and S. Otani, “The interaction of water with oxygen-modified ZrC (100) surfaces”, *Solid State Commun.* **118**, 23 (2001).

K. Edamoto, M. Yamazaki, T. Noda, K. Ozawa, and S. Otani, “Hydrogen adsorption on a HfC (111) surface: angle-resolved photoemission study”, *J. Electron Spectrosc.* **114**, 495 (2001).

M. Tagawa, M. Okuzawa, T. Kawasaki, C. Oshima, S. Otani, and A. Nagashima, “ TiC (100) surface relaxation studied with low-energy electron diffraction intensity analysis”, *Phys. Rev. B* **6307**, 3407 (2001).

S. Otani, T. Aizawa and Y. Yajima, “Floating zone growth of LaB_6 crystals from the CaB_6 -added feed rods”, *J. Crystal Growth* **234**, 431 (2002).

S. Otani and T. Mori, “Flux growth and magnetic properties of CaB_6 crystals”, *J. Phys. Soc. JPN*, **71**, 1791 (2002).

T. Tanaka, A. Tajima, R. Moriizumi, M. Hosoda, R. Ohno, E. Rokuta, C. Oshima and S. Otani, “Carbon nanoribbons and their phonons”, *Solid State Com.* **123**, 33 (2002).

K. Okada and S. Komatsu, “Density of CH_3 radicals and the ionic composition in a low pressure methane plasma

- beam “, *J. Appl. Phys.* **84**, 6923 (1998).
- K. Okada, S. Komatsu, and S. Matsumoto, “Preparation of microcrystalline diamond in a low pressure inductively coupled plasma “, *J. Mat. Res.* **14**, 578 (1999).
- K. Okada, S. Komatsu, and S. Matsumoto, “Langmuir probe measurements in a low pressure inductively coupled plasma used for diamond deposition “, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 721-725 (1999).
- K. Okada, H. Kanda, S. Komatsu, and S. Matsumoto, “Effect of the excitation wavelength on Raman scattering of microcrystalline diamond prepared in a low pressure inductively coupled plasma”, *J. Appl. Phys.* **88**, 1674 (2000).
- K. Okada, T. Aizawa, R. Souda, S. Komatsu, and S. Matsumoto, “Vibrational studies of microcrystalline diamond and diamond-like carbon by high resolution electron energy loss spectroscopy”, *Diamond Relat. Mater.* **10**, 1991 (2001).
- K. Okada and S. Komatsu, “Mass spectrometric studies of low pressure CH₄, CH₄/H₂, and H₂ plasma beams generated by an inductively coupled radio frequency discharge”, *J. Vac. Sci. Technol.* **A20**, 1835 (2002).
- K. Okada, K. Kimoto, S. Komatsu, and S. Matsumoto, “Sp² bondings distributions in nanocrystalline diamond particles by electron energy loss spectroscopy”, *J. Appl. Phys.*, (to be appeared in March 15 issue, 2003).
- 岡田勝行、“燃焼炎及び低圧誘導結合プラズマにより合成されたダイヤモンド薄膜の構造解析に関する研究”、早稲田大学大学院理工学研究彙報、**48**, 121 (2002).
- K. Okada and S. Komatsu, “Mass spectroscopic measurements of a low pressure CH₄ /H₂ plasma beam”, *Proc. 5th Inter. Symp. Sputt. Plasma Proc.* 71 (Kanazawa, 1999).
- K. Okada and S. Komatsu, “Mass spectroscopic investigations on low pressure CH₄ , CH₄ /H₂ , and H₂ plasma beams generated by an inductively coupled radio frequency discharge”, *Proc. 14th Inter. Symp. Plasma Chem.* 795 (Prague, 1999).
- K. Okada, H. Kanda, S. Komatsu, and S. Matsumoto, “UV Raman studies of microcrystalline diamond”, *Meter. Res. Soc. Proc.* **593**, 459 (Boston, 1999).
- K. Okada, S. Komatsu, and S. Matsumoto, “Mass spectrometric measurements in a low pressure inductively coupled plasma used for diamond deposition”, *Proc. 17th Symp. Plasma Processing* 165 (Nagasaki, 2000).
- K. Okada, S. Komatsu, and S. Matsumoto, “Ion energy distributions in a CH₄ /H₂ plasma generated by low pressure inductive discharge”, *Proc. Plasma Sci. Symp. 2001/ 18th Symp. Plasma Processing* 363 (Kyoto, 2001).
- K. Okada, K. Kimoto, S. Komatsu, and S. Matsumoto, “Raman and EELS studies on nanocrystalline diamond prepared in a low pressure inductively coupled plasma”, *Meter. Res. Soc. Symp. Proc.* **675**, W.12.7 (San Francisco, 2001).
- K. Okada, S. Komatsu, and S. Matsumoto, “Ion energy distributions and radical densities in a CH₄/H₂ inductively coupled plasma used for diamond deposition”, *Proc. 25th Inter. Conf. Phenomena Ionized Gases* 279 (Nagoya, 2001).
- K. Okada, S. Komatsu, and S. Matsumoto, “Ion energy distributions in a low pressure inductively coupled plasma used for nanocrystalline diamond deposition”, *Proc. 15th Inter. Symp. Plasma Chem.* 533 (Orleans, 2001).
- K. Okada, K. Kimoto, S. Komatsu, and S. Matsumoto, “EELS studies on nanocrystalline diamond”, *Proc. 9th Inter. Symp. Advanced Materials* 61-62 (Tsukuba, 2002).
- W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, T. Tanaka, “Structural analysis of the HfB₂(0001) surface by impact-collision ion scattering spectroscopy”, *Surf. Sci.* **415**, 433 (1998)
- W. Hayami, “Theoretical study of the stability of AB₁₂ (A=H-Ne) icosahedral clusters”, *Phys. Rev.* **B 60**, 1523 (1999)
- W. Hayami, T. Aizawa, E. Asari, R. Souda, “Three-dimensional N-atom model for computer simulation of impact-

- collision ion scattering spectroscopy”, *Surf. Sci.* **446**, 267 (2000)
- T. Mori and T. Tanaka, “Magnetic Properties of Terbium B₁₂ Icosahedral Boron-Rich Compounds”, *J. Phys. Soc. Japan* **68**, 2033 (1999).
- T. Mori and T. Tanaka, “Magnetic Transitions in B₁₂ Icosahedral Cluster Compounds REB₅₀ (RE=Tb, Dy, Ho, Er)”, *J. Phys. Soc. Japan* **69** 579 (2000).
- T. Mori, F. Zhang, and T. Tanaka, “Synthesis and Magnetic Properties of Binary Boride REB₂₅ Compounds”, *J. Phys.: Condensed Matter* **13**, L423 (2001).
- T. Mori and T. Tanaka, “Magnetic and Transport Properties of Single Crystal TbB₄₄Si_{0.7}, a B₁₂ Cluster Compound”, *IEEE Trans. Mag.* **37**, 2144 (2001).
- T. Mori and T. Tanaka, “Magnetic Transitions in B₁₂ Icosahedral Boron-Rich Compounds TbB₅₀ and TbB₄₁Si_{1.2}: Lattice Constant Dependence of the Transition”, *J. Alloys Compd.* **288**, 32 (1999).
- T. Mori and T. Tanaka, “Observation of a Magnetic Transition in the Higher Boride Compound REB₅₀ (RE=Tb, Dy)”, *Physica B* **284**, 1383 (2000).
- T. Mori and T. Tanaka, “Realization of the YB₅₀ Structure Type in the Gadolinium Borides”, *Mater. Res. Bull.* **36** 2463 (2001).
- T. Mori and T. Tanaka, “Specific Heat of Antiferromagnetic-like TbB₄₁Si_{1.2}, a B₁₂ Icosahedral Boron-Rich Compound”, *J. Solid State Chem.* **154**, 223 (2000).
- T. Mori and S. Otani, “Ferromagnetism in Lanthanum Doped CaB₆: Is it Intrinsic?”, *Solid State Commun.* **123**, 287 (2002).
- T. Mori and F. Zhang, “Low Temperature Magnetism of the Compound GdB₁₈Si₅”, *J. Phys.: Condensed Matter* **14**, 11831 (2002).
- T. Mori and A. Leithe-Jasper, “Spin Glass Behavior in Rhombohedral B₁₂ Cluster Compounds”, *Phys. Rev.* **B66**, 214419 (2002).
- T. Mori and T. Tanaka, “Single Crystal Growth and Physical Properties of Boron-rich Ytterbium Borosilicide”, *J. Alloys Compd.* **348**, 203 (2003).
- T. Mori and A. Leithe-Jasper, “Magnetism of the Trigonal B₁₂ Cluster Compound REB₁₇CN (RE=Er, Ho)”, *J. Appl. Phys.* in press.
- T. Mori, M. Tansho, Y. Onoda, Y. Shi, and T. Tanaka, “Transport and NMR Study of a New Scandium Boron Carbide Compound Sc₂B_{1.1}C_{3.2} with a Boron and Carbon Mixed Graphite-like Layer”, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 7587.
- T. Mori, T. Tanaka, H. Kitazawa, H. Abe, N. Tsujii, and G. Kido, “High Field Magnetization of B₁₂ Icosahedral Borides”, *Physica B* **312-313**, 870 (2002).
- T. Mori, Y. Shi and T. Tanaka, “Physical Properties of a Novel Layered Compound; Scandium Boron Carbide Sc₂B_{1.1}C_{3.2}”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **340**, 83 (2000).
- T. Mori, Y. Shi and T. Tanaka, “Physical Properties of a Novel Compound of Rare-Earth Boron Carbide, Sc₃B_{0.75}C₃”, *J. Alloys Compd.* **308**, 115 (2000).
- T. Mori, T. Tanaka, S.A. Gorovikov, and S.L. Molodtsov, “Magnetic Properties of Gadolinium Intercalated Graphite; Gd-GIC”, *J. Phys. Soc. Japan* **69**, 3051 (2000).
- T. Mori, T. Tanaka, and P. Rogl, “Structure and Properties of Quaternary Actinoid Boron Carbides U₂ScB₆C₃, Th₂ScB₆C₃”, *J. Nucl. Sci. Technol.* in press.
- T. Mori and S. Otani, “Magnetism of CaB₂C₂”, *J. Phys. Soc. Japan* **71**, 1789 (2002).
- T. Mori, “Investigation of Superconductivity in BeB₂ Synthesized by the Solid State Reaction Method”, *J. Mater.*

Sci. Letters **20**, 1857 (2001).

T. Mori, "Investigation of Superconductivity in Isoelectronic and Related Compounds of MgB_2 ", *J. Phys. Soc. Japan* **71**, S. 323 (2002).

W. J. Zhang, M. Tansho, S. Matsumoto, and T. Mori, " ^{11}B and ^{10}B Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Studies of Cubic Boron Nitride Films Prepared by Plasma Chemical Vapor Deposition", *J. Appl. Phys.* **89**, 1734 (2001).

S. Okada, K. Kudou, T. Mori, K. Iizumi, T. Shishido, T. Tanaka, and P. Rogl, "RE Mn_2Si_2 (RE=Y, Tb, Dy, Ho) Single Crystals Grown From Lead Flux and Magnetic Properties", *Jap. J. Appl. Phys.* **41**, L555 (2002).

S. Okada, K. Kudou, T. Mori, K. Iizumi, T. Shishido, T. Tanaka, and P. Rogl, "Crystal growth and some properties of RE Mn_2Si_2 (RE=Er, Tm, Yb, Lu) compounds", *J. Crystal Growth* **244**, 267 (2002).

K. Kudou, S. Okada, T. Mori, K. Iizumi, T. Shishido, T. Tanaka, I. Higashi, K. Nakajima, P. Rogl, Y. B. Andersson, and T. Lundstrom, "Crystal growth of AlLiB_{14} and some properties", *Jap. J. Appl. Phys.* **41**, L555 (2002).

P. Rogl, T. Mori, and T. Tanaka, "Structure and Properties of Quaternary $\text{ScTh}_2\text{B}_6\text{C}_3$ ", *Proceedings of 16th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, 55th Calorimetry Conference, 10th Symposium Thermodynamics of Nuclear Material* (2000) 1.

T. Mori and T. Tanaka, "Magnetic Transitions in B_{12} Icosahedral Cluster Compounds RE $\text{B}_{41}\text{Si}_{12}$ (RE=Gd, Tb)", *Trans. MRS-J* **25**, (2000) 1029.

Q. L. Liu, F. F. Xu and T. Tanaka, "Visible emission from N-rich turbostratic boron nitride thin films doped with Eu, Tb and Tm", *Appl. Phys. Letters* **81**, 3948 (2002)

10.2 特許

「IV a 族二ホウ化物単結晶の育成法」

特願平 10-199709 号、特許第 2929007 号

大谷茂樹・大沢俊一

「六ホウ化希土類単結晶の育成」

特願 2000-23262

大谷茂樹・相沢俊・矢島祥行

「半導体層形成用基板とそれを利用した半導体装置」

特願 2000-228903

大谷茂樹・木下博之・須田淳

「炭素および窒素を含む希土類多ホウ化物とその製造方法」

特願 2000-27224

田中高穂、A. Leithe-Jasper

「ケイ素を含む Gd 多ホウ化物とその製造方法」

特願 2000-86202

森孝雄、田中高穂

「ScB15C0.8 単結晶の製造方法」

特願 2000-237479

田中高穂

「ScB19 単結晶の製造方法」

特願 2000-237473

田中高穂

「ホウ炭化スカンジウムおよびその製造方法」

特願 2000-237491

田中高穂、Y. Shi, A. Leithe-Jasper

「希土類ホウ炭化物とその製造方法」

特願 2000-257108

田中高穂、F. X. Zhang、森孝雄

「炭素および窒素、または炭素のみを含む希土類多ホウ化物とその製造方法」

特願 2000-257109

田中高穂、F. X. Zhang, A. Leithe-Jasper、森孝雄

「希土類ホウケイ化物とその製造方法」

特願 2001-333211

田中高穂、F. X. Zhang

「テルビウムイオンをドーピングしたアモルファス窒化ホウ素薄膜」

特願 2001-359692

田中高穂、F. X. Zhang, Q. L. Liu、相沢俊

「低圧誘導結合プラズマを用いたダイヤモンド粒子の合成法」

特願 2001-247995

岡田勝行、小松正二郎

発行日 平成15年3月31日
独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第4号

「ホウケイ化イットリウム」に関する研究

編集・発行 独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所

〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1

電話 029-859-2000

FAX 029-852-7449
