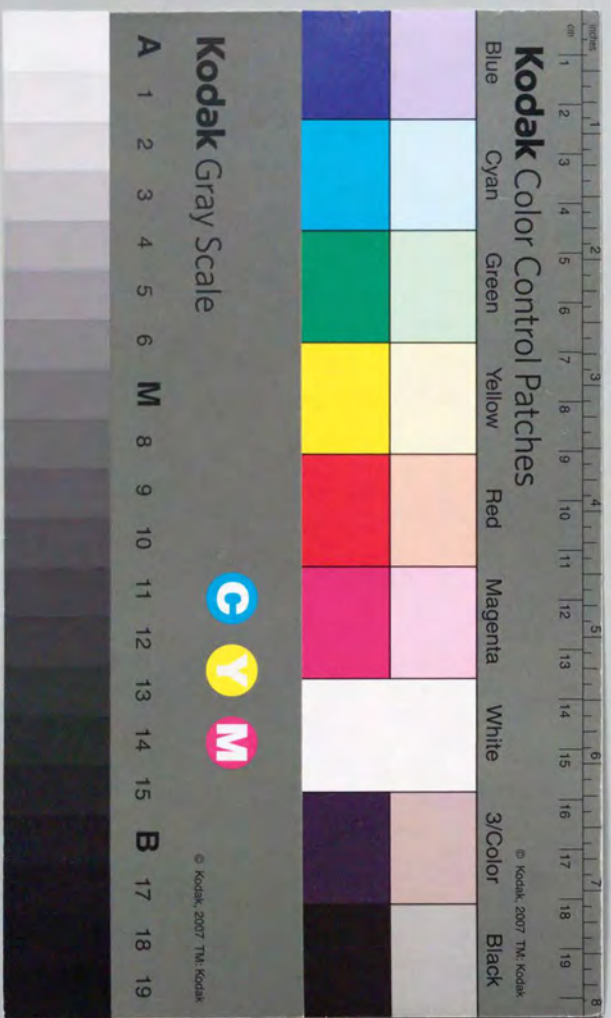


正20面体ボロン系固体の  
電子構造と光物性に関する研究

堀 彰



①

正20面体ボロン系固体の  
電子構造と光物性に関する研究

堀 彰

①

正20面体ボロン系固体の  
電子構造と光物性に関する研究

堀 彰

第1章 序論	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 本研究の目的と本論文の構成	4
第2章 正20面体ボロン系固体の構造と物性に関する従来の研究	6
2. 1 正20面体ボロン系固体の結晶構造	6
2. 2 正20面体ボロン系固体の電子構造と光学的性質	16
2. 2. 1 正20面体クラスターの電子構造	16
2. 2. 2 正20面体ボロン系固体の電子構造と光学的性質	18
第3章 分子軌道法による $B_{12}$ クラスターの電子構造の計算	34
3. 1 はじめに	34
3. 2 $B_{12}$ 正20面体クラスターの電子構造	34
3. 2. 1 計算方法	34
3. 2. 2 結晶中の $B_{12}$ クラスターのJahn-Teller効果	36
3. 2. 3 孤立した $B_{12}$ クラスターにおけるJahn-Teller効果	39
3. 3 $B_{12}$ 正20面体クラスターにおける双極子行列要素の計算	53
3. 3. 1 双極子行列要素の計算方法	53
3. 3. 2 双極子行列要素の計算結果と光学的遷移の異方性	57
3. 4 まとめ	61
第4章 試料作製及びそのキャラクタライゼーション	62
4. 1 はじめに	62
4. 2 ボロン系アモルファス薄膜の作製とそのキャラクタライゼーション	62
4. 3 $B_4C$ 単結晶の作製とそのキャラクタライゼーション	66
4. 4 まとめ	70
第5章 正20面体ボロン系固体の光学吸収端スペクトル	71
5. 1 はじめに	71
5. 1. 1 結晶の半導体のバンド間遷移	71
5. 1. 2 アモルファス半導体の光学吸収端スペクトル	72
5. 2 実験方法	74
5. 3 正20面体ボロン系固体の光学吸収端スペクトル	77
5. 4 まとめ	85

第6章 正20面体ボロン系固体の反射スペクトル	86
6.1 はじめに	86
6.2 実験方法	90
6.3 結果及び考察	93
6.3.1 正20面体ボロン系固体の反射スペクトル	93
6.3.2 反射スペクトルのKramers-Kronig解析	94
6.4 まとめ	99
第7章 $\beta$ 菱面体晶ボロンのフォトルミネッセンススペクトル	100
7.1 はじめに	100
7.2 フォトルミネッセンスの測定方法	102
7.3 結果及び考察	103
7.4 まとめ	109
第8章 総括	111

参考文献

謝辞

## 第1章 序論

### 1.1 緒言

これまでの半導体の研究の対象は、単体としてはIV族のSi, 化合物ではIII-V族のGaAsやII-VI族のCdSe等により代表される、ダイヤモンド型あるいは閃亜鉛鉱型の結晶構造をもつ半導体群が中心であった。これらの半導体は、 $sp^3$ 混成軌道により結合して正四面体型に配位をしている。元素半導体としては、前述の $sp^3$ 混成軌道により結合したSi, Ge, C (ダイヤモンド), Sn (灰色ずす), ほぼ $sp^2$ 軌道により結合したC ( $C_{60}$ ),  $p^3$ 結合でできたP (黒リン), そしてほぼ $p^3$ 軌道により結合したSe, Teが存在することが知られている (Table 1.1)。ボロンはIII族唯一の元素半導体であり、その結晶構造の特徴は、正20面体クラスター $B_{12}$ により構成されていることである。1個のB原子は、それが属する $B_{12}$ クラスターの5個のB原子と、隣接する $B_{12}$ クラスターの1個のB原子の合計6個の原子と結合した、6配位の構造をしている。従って、その結合は他の半導体のようにs軌道とp軌道を単純に混成したものと比較するとかなり複雑になっている。単体だけでなく化合物の $B_4C$ や $B_{12}P_2$ ,  $YB_{60}$ 等の結晶, さらにアモルファスのボロンも、同様に $B_{12}$ 正20面体クラスターで構成されており、これらを総称して正20面体ボロン系固体と呼ぶ。

Table 1.1 従来研究されてきた半導体とその結合の種類

元素半導体	}	III族	B	
		IV族	Si, Ge, $\alpha$ -Sn, ...	$sp^3$
			C (ダイヤモンド)	
			$C_{60}$	... $sp^2$
		V族	P (黒リン)	... $p^3$
VI族	Se, Te	... $p^2$		
化合物半導体	}	III-V族	GaAs, InP	... $sp^3$
		II-VI族	ZnSe	... $sp^3$
			その他多数	

上で挙げたSiその他の多くの半導体は、原子が強い共有結合により結合してネットワークを組んで結晶を構成している“ネットワーク半導体”である。一方、 $C_{60}$ 半導体は、C原子が共有結合により結合して $C_{60}$ サッカーボールクラスターを作り、クラスター同士が弱い分子間力により結合して結晶を構成している“クラスター半導体”である。これらに対して正20面体ボロン系固体は、B原子が共有結合で結合して $B_{12}$ クラスターを形成し、クラスター同士もやはり共有結合で結合しており、“ネットワーク半導体”と“クラスター半導体”の両者の性質を兼ね備えた半導体と考えられる (Fig.1.1)。従って、これらの正20面体ボロン系固体を研究することは、半導体全体を統一的に理解する上で重要である。近年、 $C_{60}$ 半導体を始めとするクラスター半導体の研究が盛んになりつつあり、従来の半導体との橋渡しという点でもその重要性は増していると考えられる。

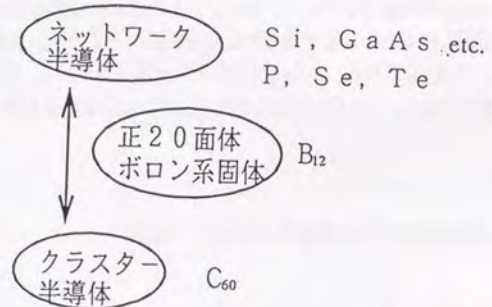


Fig.1.1 ネットワーク半導体とクラスター半導体に対する正20面体ボロン系固体の位置付け.

正20面体ボロン系固体は、3中心結合という特異な結合をする、唯一の系であることが知られている。通常の共有結合は2中心結合であり、電子の密度は2個の原子の中間で最大となっているが、正20面体ボロン系固体では、正20面体クラスターの三角形面の重心付近で最大となっている。 $B_{12}$ 正20面体クラスターが存在していることと合わせて、このような特異な結合や構造が物性にどのように反映されるかは興味深い。2, 3例を挙げると、例えば、結晶の $\beta$ 変面体品ボロン ( $\beta$ -B) は、結晶であるにも関わらず、その電気伝導の機構はアモルファス半導体で低温において見られる、変動範囲ホッピング伝導によるという実験結果が得られている。また、正20面体ボロン系固体は一般に融点が $2000^{\circ}\text{C}$ を超える高融点物質である

が、バンドギャップと融点との間には概ね正の相関関係があり、このような高融点の半導体は、通常5eVを超える広いバンドギャップを持っているのに対し、正20面体ボロン系固体では、最も広いものでも3.5eV程度で、小さいもので1eV以下となっている。このように正20面体ボロン系固体では、既に他の半導体とは異なる物性がいくつか観測されている他、その構造が $B_{12}$ 正20面体クラスターで構成されていることから、その特徴を反映した物性の発現が期待される。

現在までに、半導体材料として実用化されているのは、ほとんどが前述の $sp^3$ 結合を持つものである。それ以外の半導体が材料として使われている例は、熱電半導体の一部等であり、極限られている。今後、材料の多様性が要求される中で、 $sp^3$ 結合の半導体とは全く異なる使い方をする半導体材料になり得る可能性を秘めている。ただし、これらの半導体は、物質としての理解が、従来の半導体に比べて低いレベルにあり、材料としての可能性を検討するためには、まず物質としての理解を高める必要がある。ボロンは元素半導体の中で特異な存在であり、その理解は最も遅れている。従って、ボロン及びボロン系固体を研究することは、新しい半導体材料を開発するための基礎的データを提供するという意味でも重要である。

1. 2 本研究の目的と本論文の構成

本研究は、Ⅲ族唯一の半導体という特異な位置を占め、また、 $B_{12}$ 正20面体クラスターという特異な構造や結合を持つクラスターで構成された興味深い半導体である、正20面体ボロン系固体を対象として、

- (1) 正20面体ボロン系固体の光学的性質の特徴を明らかにし、
- (2)  $B_{12}$ 正20面体クラスターとの関連を明らかにすることを目的とする。

そのためには、種々の光学的性質の測定を行う一方で、 $B_{12}$ クラスターの電子構造の特徴を理解することが重要になる。そこで本研究においては、光学吸収端スペクトル、反射スペクトルおよびフォトルミネッセンス(PL)スペクトルの測定の各種実験と $B_{12}$ クラスターの電子構造の理解のために分子軌道法による計算とを行った。実験と計算との対応は、すべてが完全についている訳ではないが、全体の中で両者の対応を表すとFig.1.2のようになる。具体的な方法は各章で述べるが、実験において光学吸収端スペクトルの測定によりギャップ付近の電子構造に関する情報が得られ、反射スペクトルの測定からは、それよりも高エネルギー側の電子構造を知ることができる。PLスペクトルは電子と正孔の再結合過程や、ギャップ内の電子構造に関する情報を与える。分子軌道計算は、 $B_{12}$ クラスターの電子構造の特徴を明らかにし、吸収や発光に関連した準位について知見を与える。また、計算で求められた分子軌道を基にして計算される双極子行列要素は、光学的遷移に関して有益な情報を与える。

本論文の構成は、まず本章に続く第2章では、種々の正20面体ボロン系固体の構造と光物性を中心とした物性に関して、現在までに明らかにされている特徴について述べる。第3章では、正20面体ボロン系固体の共通の構造である、 $B_{12}$ 正20面体クラスターの分子軌道計算について述べる。この章で詳しく述べる、 $B_{12}$ クラスターにおけるJahn-Teller効果を理解することは、後に述べる実験結果を説明するために不可欠であるので、この内容を実験結果に先立って述べることにする。第4章以下は実験に関する章である。第4章では、本研究で測定を行った試料のうち実際に自分で作製したものについて、その作製法やキャラクタライゼーションについて述べる。また、その他の試料についても、入手先等をまとめておく。第5章では、ボロン系アモルファス薄膜と結晶の $\beta$ -Bの光吸収スペクトル、およびそれらの温度依存性の測定を行って得られた知見を述べる。第6章では、反射スペクトルの特徴とそれからわかる電子構造の特徴を、 $B_{12}$ クラスターと関連させて述べた。第7章では、 $\beta$ -BのPLスペクトルを測定した結果と、 $B_{12}$ クラスターとの関連を示した。PLスペクトルに関しては今まで他に一例しか報告例が無く、この章で示される結果は、殆ど初めて報告されるものである。第8章では、第3章から第7章までをまとめて、正20面体ボロン系固体の光学的性質の特徴と、 $B_{12}$ 正20面体クラスターとの関連について総括する。

実験

試料の作製  
ボロン系アモルファス薄膜  
 $\beta$ -B,  $B_4C$ ,  $YB_{66}$

↓  
光物性の測定

- 光吸収スペクトル
- 反射スペクトル
- 発光スペクトル

計算

分子軌道法による計算  
(GSCF3)  
 $B_{12}$ 正20面体クラスター

↓  
電子状態 (J-T効果)

双極子遷移確率  
双極子行列要素:  $\langle i | -e r | j \rangle$   
→ 光学的遷移の種類と異方性

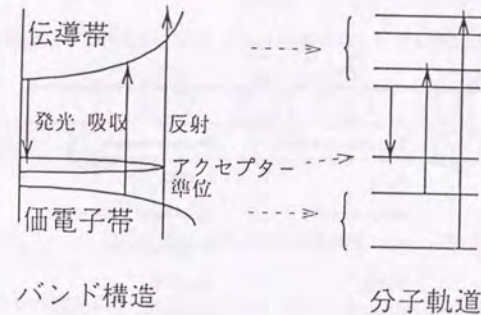


Fig.1.2 本研究全体の構成

## 第2章 正20面体ボロン系固体の構造と物性に関する従来の研究

ボロン系固体(多ホウ素固体)としては、既に電子銃のフィラメントとして実用化されている $\alpha$ - $B_{12}$ がよく知られているが、単体のボロンを始めとする多くのボロン系固体は、 $B_{12}$ 正20面体クラスターで構成されており、これらは正20面体ボロン系固体と呼ばれる。本章では、正20面体ボロン系固体の結晶構造と電子構造、光物性を中心とした物性に関して、従来の研究により明らかにされていることを述べる。

### 2.1 正20面体ボロン系固体の結晶構造<sup>1-3)</sup>

正20面体ボロン系結晶を $B_{12}$ の配列様式に従って分類するとTable 2.1に示すような8種類に分類できる。純ボロンとしては $\alpha$ 菱面体晶型、 $\beta$ 菱面体晶型、 $\alpha$ 正方晶型、 $\beta$ 正方晶型の4種類が存在するとされていたが、 $\alpha$ 正方晶型は純粋な原料からは合成できず、不純物のCやNを導入すると再現性良く合成されることから、現在では純ボロンとしては存在しないとされている。これらの中では、 $\beta$ 菱面体晶型ボロンが非常に安定であり、溶融法により単結晶が作製されている。

Table 2.1  $B_{12}$ 正20面体クラスターで構成される正20面体ボロン系固体の分類

Structure type	Conventional formula		Structural formula
$\alpha$ -rhom. boron	$B_{12}C_2$		$B_{12}CBC$
$\beta$ -rhom. boron	$MB_x$ ( $x \geq 23$ )		$(B_{12})_x(B_{20})_2B \cdot M_x$ ( $n \leq 4.57$ ) or $B_{24}(B_{10})_2B \cdot M_x$
$\alpha$ -tetr. boron	$B_{24}B_2C_2$		$(B_{12})_2C \cdot B$
$\beta$ -tetr. boron	$\alpha-AlB_{12}$		$(B_{12})_2B_{20} \cdot Al_{133}$
$AlB_{12}$ or $AlC, B_{24}$	$AlB_{12}$ or $AlC, B_{24}$		$(B_{12})_2Al_{14}$ or $(B_{12})_2C_4B \cdot Al_{21}$
$YB_{24}$	$YB_{24}$		$(B_{12})_{13} \cdot B_{12}Y_3$
$NaB_{13}$	$NaB_{13}, MgAlB_{14}$		$B_{12}B_3 \cdot Na, B_{12}B_2 \cdot MgAl$
$\gamma-AlB_{12}$	$\gamma-AlB_{12}$		$(B_{12})_4B_{20}B_{20} \cdot Al_{444}$

本研究の対象とする物質は主に、単体の $\beta$ 菱面体晶型ボロン、化合物としてはボロンカーバイド( $B_2C$ )および $YB_{24}$ 、さらにアモルファスとして $B, B_4C, B_{12}P_2$ の各組成のボロン系

アモルファスである。以下、Table 2.1に従って、これらの物質を中心に正20面体ボロン系固体の構造について述べる。

#### (1) $\alpha$ 菱面体晶型

単体の $\alpha$ 菱面体晶型ボロン( $\alpha$ -B)を始めとする、 $\alpha$ 菱面体晶型の結晶の結晶構造をFig.2.1に示す。

$\alpha$ -Bは、Fig.2.1(a)に示すように、 $B_{12}$ 正20面体クラスターのみで構成されており、最も単純な構造をしている。 $B_{12}$ 正20面体は菱面体の格子点(vertex)の位置に存在し、 $B_{12}$ 同士は正20面体の5回軸方向にほぼ沿って共有結合により結合している。クラスター間の結合に寄与していないB原子は、他の2個のクラスターの各1個の原子と、合計3個のB原子間で、後で述べる3中心結合を形成している。また、 $B_{12}$ 正20面体クラスターは3回軸方向に若干歪んでいることが知られている。

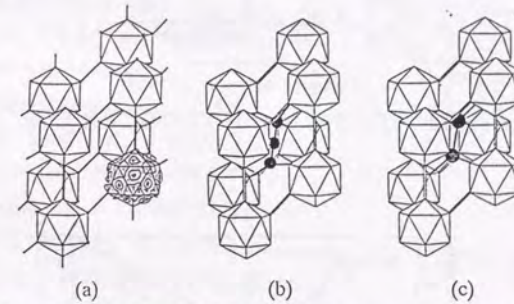


Fig.2.1 正20面体ボロン系固体の結晶構造。(a) $\alpha$ -B、(b) $B_4C$ 、(c) $B_6P$ 。

このタイプの構造を持つ物質としては、他に、化合物の $B_2C, B_6P, B_6O, B_6As$ などがある。それらの化合物の結晶構造をFig.2.1(b)、(c)に示す。その違いは単位胞の体対角線上の原子鎖に見られ、それぞれ、 $C-B-C, P-P, O-O, As-As$ となっている。 $\alpha$ -Bの単位胞の他に、体対角線上に2個あるいは3個の原子が入り、これらの原子によって $\alpha$ -Bにある3中心結合が埋められている。特に炭化ホウ素(B-C系)ではC濃度が約9-20at.%という広い領域に渡ってこのタイプの構造が安定に存在する(Fig.2.2)。<sup>4)</sup>また、赤外領域での吸収および反射スペクトルの測定結果から、正20面体クラスターや体対角線上の原子鎖の構造は、C濃度の違いにより、変化することがわかっている(Fig.2.3)。<sup>5)</sup> $B_4C(B_{12}C_3)$ の構造は



( $B_{11}C$ )・(CBC)と表われ、CBC鎖以外のC原子は、 $B_{12}$ 正20面体の中の6個のB原子をランダムな確率で置換すると言われている。Ramanスペクトルの測定により、C濃度が約13-20at.%では、( $B_{11}C$ ) [CBB→CBC]と原子鎖の組成が変化し、9-13at.%では、[( $B_{12}$ )-( $B_{11}C$ )] (CBB)と正20面体クラスターの組成が変化すると報告されている。<sup>6)</sup>また、このように広い組成範囲で、この構造が保たれることに関しては、理論的に自由エネルギーを計算して議論した報告がある。<sup>7)</sup>

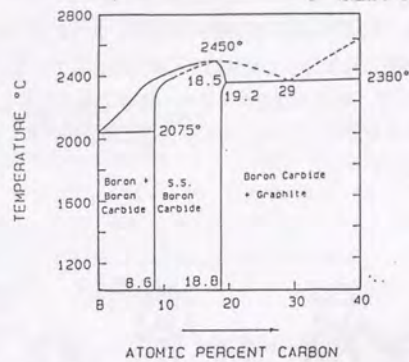


Fig. 2.2 ボロカーバイドの安定に存在する組成領域

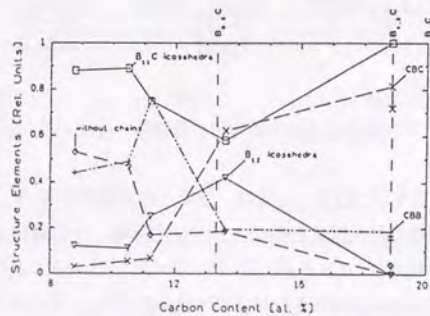


Fig. 2.3 ボロカーバイドの $B_{12}$ 正20面体クラスター及びC-B-C原子鎖の組成のC濃度依存性.

## (2) $\beta$ 菱面体晶型

$\beta$  菱面体晶型ボロン ( $\beta$ -B) の構造も、やはり  $B_{12}$  正20面体クラスターを基本としているが、 $\alpha$ -B に比べてはるかに複雑な構造をしている (Fig. 2.4)。 $\beta$ -B の場合には菱面体の頂点 (vertex) の位置だけでなく、稜の中点 (edge-center) の位置にも  $B_{12}$  クラスターが存在する。これらの2種類の  $B_{12}$  クラスターは歪み方が異なっている。また、単位胞の内部には、さらに複雑な構造のクラスターが存在している。単位胞の中心にB原子が単独で存在し、体対角線に沿ってそのB原子の両側に、Fig. 2.5に示す3個の正20面体を組み合わせることによりできた  $B_{28}$  クラスターが存在しており、 $B_{57}$  ( $B_{28}$ -B- $B_{28}$ ) の構造をしている。従って単位胞には合計105個のB原子が存在する。

また、この構造はvertexの  $B_{12}$  クラスターを中心にして、その周りに、5回軸方向に位置するedge-centerの  $B_{12}$  正20面体を半分にしたhalf-icosahedronを12個配置してできる  $B_{84}$  巨大正20面体と、体対角線上の  $B_{10}$ -B- $B_{10}$  鎖によって構成されていると捉えることができる (Fig. 2.6(a), (b))。この  $B_{84}$  クラスターは、Fig. 2.7に示す  $C_{60}$  半導体中の  $C_{60}$  クラスターと類似しており、サッカーボール型クラスターの内部にさらに2つの  $B_{12}$  クラスターが存在している、 $B_{60} + B_{12} + B_{12}$  の構造になっており注目されている。<sup>8)</sup>

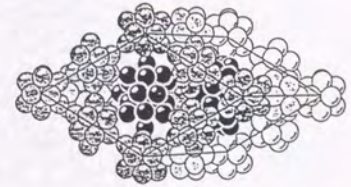


Fig. 2.4  $\beta$  菱面体晶型ボロンの結晶構造

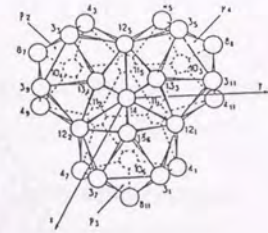


Fig. 2.5  $B_{28}$  クラスターの原子構造.

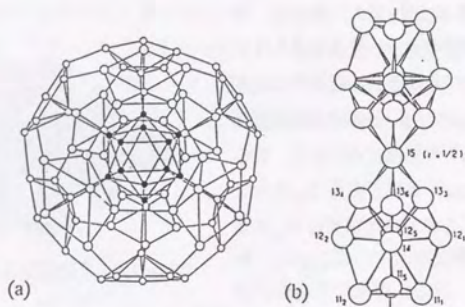


Fig.2.6 (a) B<sub>84</sub>巨大正20面体クラスター, (b) B<sub>10</sub>-B-B<sub>10</sub>クラスターの原子構造.

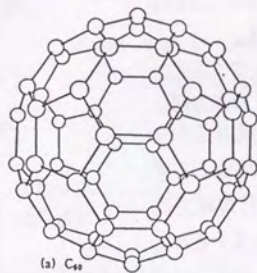


Fig.2.7 C<sub>60</sub>サッカーボールクラスター

$\beta$ -BにCuやAl, Feなどの金属元素を固溶させ、その構造に関して、粉末X線回折パターンの測定とそのRietveld法による解析、Mössbauer効果の測定などにより調べた結果、金属元素が固溶するサイトがFig.2.8に示した3種類存在し、また、元素の種類により入るサイトが異なることがわかっている (Table 2.2)。<sup>9-11)</sup>

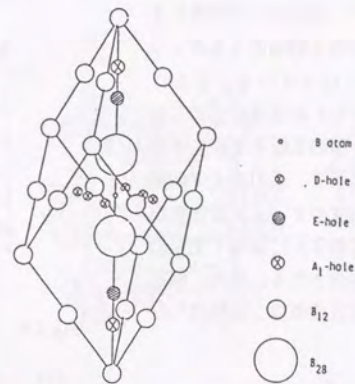


Fig.2.8  $\beta$ -Bの構造中に存在する異種原子の固溶サイト

Table 2.2  $\beta$ -Bの構造を持つ Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub>の固溶金属原子の分布

Interstitial Site	occupancy (%)				
	A <sub>1</sub> -hole	D-hole			E-hole
	M(1)	M(2-1)	M(2-2)	M(2-3)	M(3)
Cu <sub>4.2</sub> B <sub>105</sub>	7.9(3)	21(3)	12(2)	0.4(1)	59.9(4)
Al <sub>2.6</sub> Cu <sub>1.6</sub> B <sub>105</sub>	60	30	6	5	0
Al <sub>3.2</sub> Cu <sub>1.4</sub> B <sub>105</sub>	67	31	5	5	0
Al <sub>3.8</sub> Cu <sub>0.8</sub> B <sub>105</sub>	75	37	2	5	0
Al <sub>3.7</sub> Cu <sub>0.5</sub> B <sub>105</sub>	79	29	2	5	0
Al <sub>3.1</sub> B <sub>105</sub> (-120°C)	84.1(4)	12.7(4)	4.5(3)	4.4(3)	0

<sup>Q</sup>Each metal site is assumed to be occupied by both Al and Cu atoms at the Al/Cu ratio in the crystal.

(3)  $\alpha$  正方晶型

$B_{12}$ 正20面体クラスターは、中心対称に、4 (c) (Wyckoff notation) の位置に4個あり、各正20面体の5回軸のうちの1つがc軸にほぼ平行になっている。さらに、2個のB原子が2 (b) の位置を占めており、単位胞には50個のB原子が存在する。その構造をFig.2.9に示す。このタイプの結晶は、2 (b) の位置や2 (c) の空隙が、他の原子 (特に金属原子) によって完全にもしくは部分的に占有される。また、前述のように単体の $\alpha$ 正方晶ボロンは存在しない。

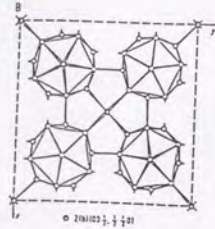


Fig.2.9  $\alpha$  正方晶ボロンの結晶構造

(4)  $\beta$  正方晶型

この構造の特徴は、2つの $B_{12}$ 正20面体クラスターが三角形面を共有して融合してできた、 $B_{21}$ クラスターが存在することである。 $\beta$ 正方晶ボロンでは $B_{12}$ と $B_{21}$ の2つのユニットが、2:1の比で存在しており、Fig.2.10に示すように、 $B_{12}$ がa軸方向とb軸方向に交互に鎖状に並んだものと、そこに含まれる10個の隣接した $B_{12}$ および近くにある4つの $B_{21}$ クラスターとつながっていて、単位胞あたり190個の原子が含まれている。

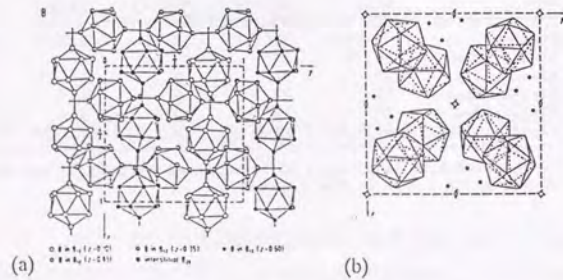


Fig.2.10  $\beta$  正方晶ボロンの結晶構造。(a)  $B_{12}$ 正20面体のつながりと、(b)  $B_{21}$ クラスター。

(5)  $\gamma B_{66}$ 型

単位胞には約1600個の原子が含まれ、Fig.2.11(a)に示す $B_{156}$ クラスターで構成されている。 $B_{156}$ クラスターは、立方晶の格子点の位置にある $B_{12}$ 正20面体クラスターと、その5回軸方向に12個の $B_{12}$ クラスターとの合計13個のクラスターによりできている。この $B_{156}$ クラスターと、Fig.2.11(b)に示す $B_{48}$ クラスターとが、周期的に並んだ構造をしている。 $^{12}B_{156}$ クラスターについては、互

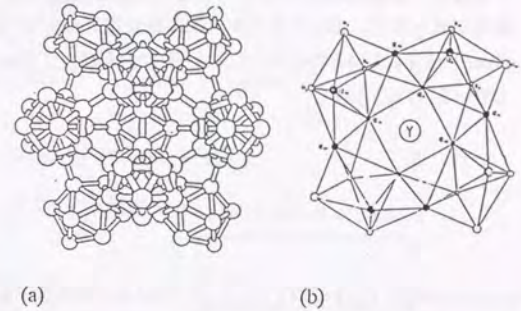


Fig.2.11 (a)  $B_{156}$ クラスターと(b)  $B_{48}$ クラスターの原子構造

いに向きを $90^\circ$ 回転させた2種類のものが存在しており、言わばN a C l型の格子を組んでいる (Fig.2.12)。

$\gamma$ 等の金属原子は、単位格子の $1/8$ の立方体の面心からやや内側のサイトに $1/2$ の確率でランダムに分布している。また、 $1/8$ 立方体の体心には、Fig.2.12に示すようなB原子が36または48個からなるクラスターが、やはり $1/2$ の確率でランダムに分布している。金属元素としては $\gamma$ の他、Nd以上のEuを除く希土類元素がこの構造を形成する。

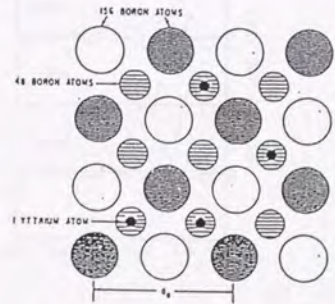


Fig.2.12  $\gamma B_{66}$ の構造の模式図

(6) アモルファスボロン

アモルファスボロン (a-B) の場合も、やはりB原子が $B_{12}$ 正20面体クラスターを形成しており、これがアモルファスの構造の基本となっていると報告されている。 $^{13}$ 種々の方法で作製したa-Bに対する、X線または電子線回折測定の結果から求めた動径分布関数 (Radial

Distribution Function : RDF) を単体の結晶である $\alpha$ 、 $\beta$ 菱面体晶ボロンや $\alpha$ 、 $\beta$ 正方形ボロンのそれと比較したのがFig.2.13である。<sup>14)</sup>図中では各々AR, BR, AT, BRと表されている。a-BのRDFでは, AR, ATに見られる5.1Å付近のピークは見られず, BR, BTの場合に類似している。このことは, a-Bの短距離秩序 (Short Range Order : SRO) 構造が,  $\alpha$ 菱面体晶ボロンよりむしろ $\beta$ 菱面体晶ボロンに近いことを示している。より具体的に述べると,  $B_{12}$ クラスター間の結合様式が,  $\alpha$ -Bでは $B_{12}$ が平行に移動して (in phase) 結合しているのに対して,  $\beta$ -Bでは5回軸上で $2\pi/5$ 回転して (out of phase) 結合している (Fig.2.14)。

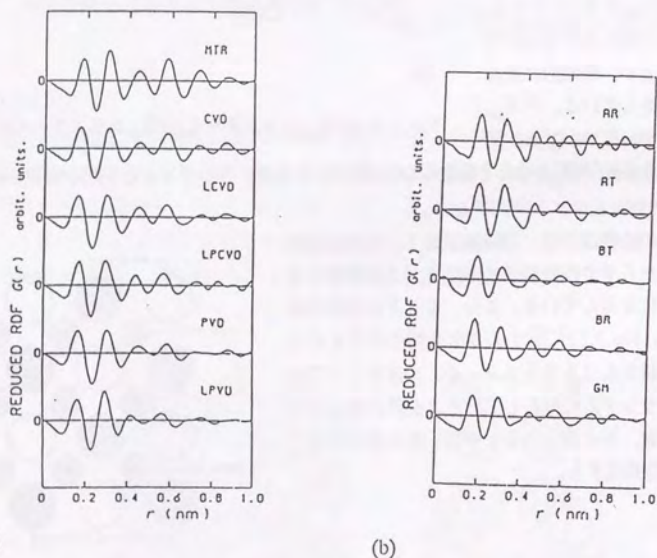


Fig.2.13 (a)各種作製法により作製したa-Bの動径分布関数と(b) $\alpha$ 菱面体晶 (AR),  $\alpha$ 正方形 (AT),  $\beta$ 菱面体晶 (BR),  $\beta$ 正方形 (BT) 及び $B_{156}$ クラスター (GM) の構造のボロン単体の動径分布関数。

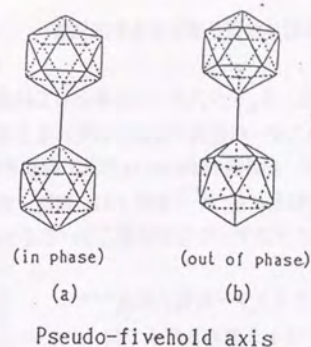


Fig.2.14  $B_{12}$ クラスター相互の結合様式. (a)in phase, (b)out of phase.

以上, 正20面体ボロン系固体の構造の主なものを取り上げて説明した。特徴的な構造を持つこれらの物質の, 電子構造や物性に関して, 現在までに明らかになっていることについて以下に述べる。

## 2. 2 正20面体ボロン系固体の電子構造と光学的性質

正20面体ボロン系固体は、 $B_{12}$ クラスターを基本として構成されていることから、その電子構造及び物性にも $B_{12}$ クラスターの性質が反映されていると考えられる。本論文の対象外であるのでここでは触れないが、赤外吸収やRaman散乱で観測される、格子振動に起因するスペクトルは $B_{12}$ クラスターの振動に基づいて解析され、理論・実験の両面から研究が行われている。まず最初に単独の $B_{12}$ クラスターの電子構造について述べる。

### 2. 2. 1 $B_{12}$ 正20面体クラスターの電子構造<sup>15-20)</sup>

$B_{12}$ 正20面体クラスターは12個のB原子で構成され、各B原子は3個の電子(1s, 2s軌道は除く)と4つの軌道を提供している。 $B_{12}$ 正20面体では三角形面内に高い電子密度があり、これは、通常の2中心共有結合ではなく、3中心共有結合をしていると考えられている(Fig.2.15)。

正20面体内には13個の内部結合軌道があり、これらの軌道は各三角形面に $26/20 = 1.3$ 個の電子を持っている。これは、単純に3中心結合が2個の電子を共有しているという考えでは説明できないが、実際の $B_{12}$ 正20面体が共鳴構造を含む複雑な構造をしているためであると考えられている。



Fig.2.15  $B_{12}$ クラスターの電荷分布. 正三角形面内の中央付近で電荷密度が高い。

実際の $B_{12}$ 正20面体の分子軌道はFig.2.16(a)に示すように13個の内部結合軌道と12個の外部結合軌道を持ち、 $12 + 13 \times 2 = 38$ 個の電子で閉殻構造となるが、 $B_{12}$ の価電子数は $3 \times 12 = 36$ 個であるから、電子が2個不足している。Fig.2.16(b)に示した正20面体の内部の結合性軌道は、それぞれ多重に縮退しているが、3回軸方向に歪めることによりこの縮退が解ける。特に一番上の準位は4重に縮退しているが、上に述べたように電子は6個しか詰まっておらず2個不足している。従って、このように歪むことにより全エネルギーが下がり、エネルギー的に安定になる。これが、 $B_{12}$ 正20面体におけるJahn-Teller効果である。縮退が解けることにより空の軌道が生じるが、これが固体中では内因性のアクセプター準位として働き、後で述べるように、正20面体ボロン系固体に見られる、いくつかの特徴的な物性の起源となっている。

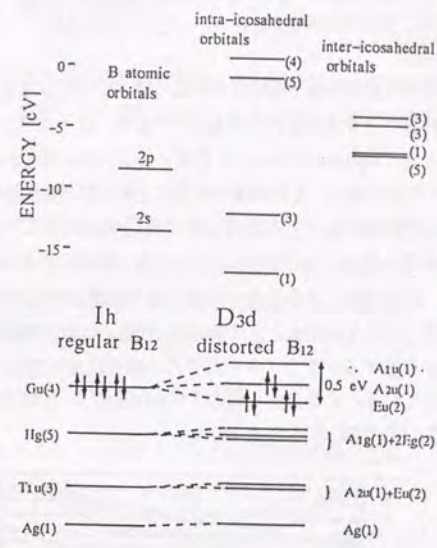


Fig.2.16 (a) $B_{12}H_{12}$ クラスターの分子軌道と(b) $B_{12}$ 正20面体におけるJahn-Teller効果。

### 2. 2. 2 正20面体ボロン系結晶の電子構造と光学的性質<sup>21-23)</sup>

正20面体ボロン系固体は上で述べた8種類が存在するが、ここでは、本研究に直接関連のある、 $\alpha$ -B、 $\beta$ -B、 $B_4C$  ( $B_{12}C_3$ )、 $YB_{66}$ および $\alpha$ -Bの電子構造と、それに関連した光学的性質について述べる。従って、赤外領域の吸収及び反射スペクトルのように、格子振動に起因するものについては触れない。

#### (1) $\alpha$ 菱面体晶型

$\alpha$  菱面体晶型の結晶は構造が単純である為、 $\alpha$ -B、 $B_4C$  ( $B_{12}C_3$ )、 $B_{12}P_3$ 、 $B_{12}As_2$ のバンド構造が計算により求められている。<sup>24-30)</sup>以下、畠山ら<sup>25)</sup>によって、局所密度汎関数法近似 (Local Density Approximation: LDA) により第一原理から計算された、 $\alpha$  菱面体晶型の構造のバンド構造を基に、その特徴や関連する光物性の実験結果について述べる。

$\alpha$ -Bのバンド構造をFig.2.17に示す。18番目のバンドまで埋まっており、価電子帯の頂上はZ点、伝導帯の底は $\Gamma$ 点となっており、1.8eVの間接ギャップを持つ半導体である。既に述べたように、 $\alpha$ -Bの $B_{12}$ クラスターには、正20面体の正三角形面の重心で電荷密度が大きくなるクラスター内3中心結合と、3個の $B_{12}$ の重心付近に高い電荷密度を持つクラスター間3中心結合とが存在する。クラスター内3中心結合については、X線による測定結果からその存在が示されている。クラスター間の3中心結合は $\alpha$ -B特有のものであり、計算から求めた電荷密度分布に現れている (Fig.2.18)。

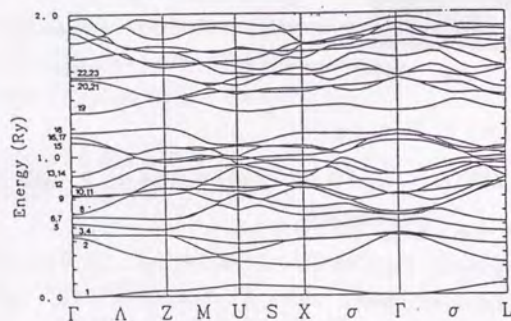


Fig.2.17  $\alpha$ -Bのバンド構造

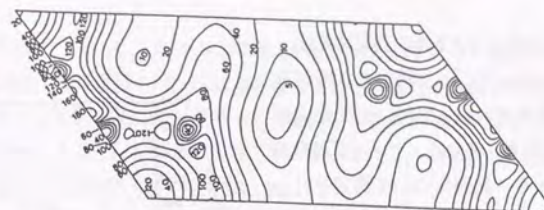


Fig.2.18  $\alpha$ -Bの単位胞を体対角線を含む面で切った断面の電荷密度分布。体対角線3等分する点の近傍で電荷密度が高い。

Table 2.3は18個のバンドの性質を示したものである。13個の正20面体内結合バンドと3個の正20面体間2中心結合バンド、2個の正20面体3中心結合バンドで構成されている。1、2、3、4、6、7、18番の各バンドが正20面体内の結合状態を、8番目のバンドが正20面体間の2中心結合状態を表す。残りのバンドは、クラスター内とクラスター間の結合が混合した状態となっている。

Table 2.3  $\alpha$ -Bの $\Gamma$ 点における波動関数の性質

Band number	Irreducible Representation of $D_{2d}$	Orbital component of icosahedral group	two-center (a) and three-center (b) inter-icosahedral bonds
1	$A_{1g}$	$1S_g$	
2	$A_{2u}$	$1T_{1u}$	
3,4	$E_g$	$1T_{1g}$	
5	$A_{1g}$	$1V_g$	(b)
6,7	$E_g$	$1V_g$	
8	$A_{1g}$		(a)
9	$A_{2u}$	$1U_u$	(b)
10,11	$E_g$	$1V_g$	(a)
12	$A_{2u}$	$1U_u$	(b)
13,14	$E_u$	$1U_u$	(b)
15	$A_{1g}$	$1V_g$	(b)
16,17	$E_g$	$1V_g$	(a)
18	$A_{1g}$	$1U_u$	

$\alpha$ -Bの光吸収スペクトルの測定結果は、Horn<sup>21)</sup>やWerheit<sup>22)</sup>により報告されており、その結果をそれぞれFig.2.19, 2.20およびTable 2.4に示す。前者は、ギャップ付近の極狭いエネルギー範囲について測定を行ったもので、Fig.2.19を見ると分かるように、光学吸収端スペクトルには明らかにc軸異方性がある。後者は、低エネルギー側まで広い範囲に渡って測定を行っており、得られたスペクトルをTable 2.4に示す成分に分解をして解析している。それによると、Hornらの観測したスペクトルは、成分3のバンド間遷移に対応している。また、 $\alpha$ -Bの光学吸収端スペクトルの、バンド間遷移による成分2bのギャップのエネルギーは、バンド計算から求められた値1.8eVと良い一致を示していると言える。しかし、計算では間接遷移となるのに対して、実験では直接許容遷移であり、この点が大きく異なっている。

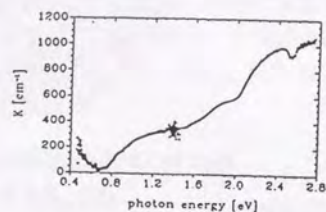


Fig.2.19  $\alpha$ -Bの光学吸収端スペクトル

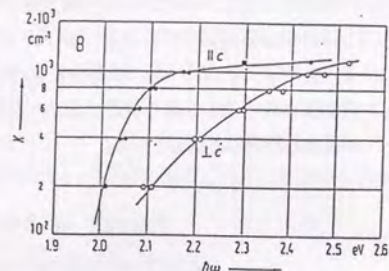


Fig.2.20  $\alpha$ -Bの光学吸収端スペクトル (Werheitらによる)

Table 2.4 吸収スペクトルを基に得られた $\alpha$ -Bの電子遷移

Nr.	energy [eV]	transition type	density [cm <sup>-3</sup> ]	reduced mass 2m <sub>1</sub> /m <sub>e</sub>
1	0.73(2)	deep level/band	1.2 * 10 <sup>19</sup>	
2a	1.49(2)	deep level/band	1.25 * 10 <sup>19</sup>	
		or		
2b	1.63(2)	interband/direct allowed		0.029
3.	2.055(2)	interband/direct allowed		0.034

炭化ホウ素B<sub>4</sub>C (B<sub>12</sub>C<sub>3</sub>)のバンド構造をFig.2.21に示す。24番目のバンドまでは電子が詰まっており、25番目のバンドは空になっている。価電子帯のトップはZ点、伝導帯の底はX点になっており、約2.70eVのギャップを持つ間接遷移型の半導体である。 $\alpha$ -Bでは3中心結合であったところにC原子が入ることによって、強い2中心結合を形成するため、 $\alpha$ -Bに比べてギャップの値が大きくなっている。

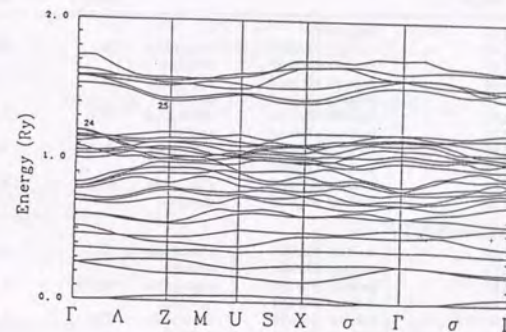


Fig.2.21 B<sub>4</sub>Cのバンド構造

実験としては、Werheit<sup>22)</sup>による光吸収スペクトルの測定結果が報告されているが、それによると、バンドギャップは-0.6eVとかなり小さくなっている (Fig.2.22およびTable 2.5)。その原因としては、一般にLDAによる計算ではバンドギャップの正しい値は得られないことが挙げられる。例えば、良く知られたダイヤモンド型や閃亜鉛鉱型の半導体の場合でさえ、実験値と-0.7eVの差が出ることもある。<sup>23)</sup>また、Fig.2.4に示したようにB<sub>4</sub>Cの単位胞の構造が単一では

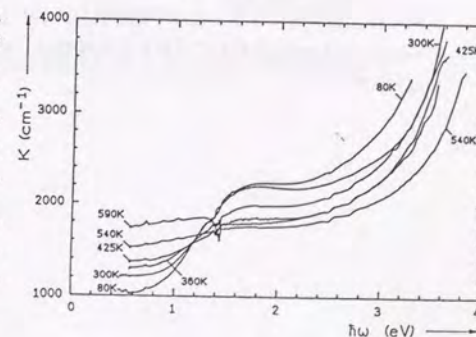


Fig.2.22 B<sub>4</sub>Cの光吸収スペクトル

なく、正20面体クラスターと原子鎖の構造に多様性があり、計算する際に考えている構造が実際とは異なることが、その原因として考えらる。Table 2.5を見ると吸収スペクトルが非常に多くの成分で構成されていることが分かる。また、バンド間遷移は $\alpha$ -Bの場合とは異なり、いずれも間接の許容遷移となっている。

Table 2.5 ボロンカーバイド ( $B_{43}C$ ) の電子遷移

	transition energy (eV)	transition type	phonon	phonon energy (meV)	gap (eV)
1a	0.18	deep level	—	—	
2a	0.47	indirect allowed	absorption	136	0.62(1)
b	0.77	indirect allowed	emission		
3a	0.92	indirect allowed	absorption	136	1.06(1)
b	1.20	indirect allowed	emission		
4a	2.01	indirect allowed	absorption	85.7	2.09(1)
b	2.17	indirect allowed	emission		
5a	2.97	indirect allowed	absorption	85.7	3.07(1)
b	3.16	indirect allowed	emission		
6a	3.41	indirect allowed	absorption	85.7	3.50(1)
b	3.58	indirect allowed	emission		
obtained from sample BCSIN only					
7a	3.94	indirect allowed	absorption	85.7	4.03(2)
b	4.13	indirect allowed	emission		
8a	4.67	indirect allowed	absorption	85.7	4.77(2)
b	4.85	indirect allowed	emission		
9a	5.81	indirect allowed	absorption	85.7	5.91(2)
b	6.00	indirect allowed	emission		

この系では、 $B_{12}C_3$ の組成で価電子帯がちょうど満たされることから、これよりもC低濃度側では、金属的になることが予想される。しかし、反射スペクトルの測定結果、及びそれをKramers-Kronig変換して求めた誘電関数は、半導体的になっており興味深い (Fig.2.23, 2.24)。<sup>34)</sup>

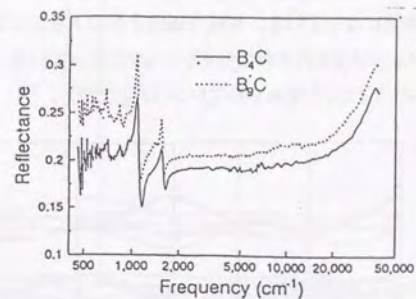


Fig.2.23  $B_4C$ および $B_9C$ の反射スペクトル

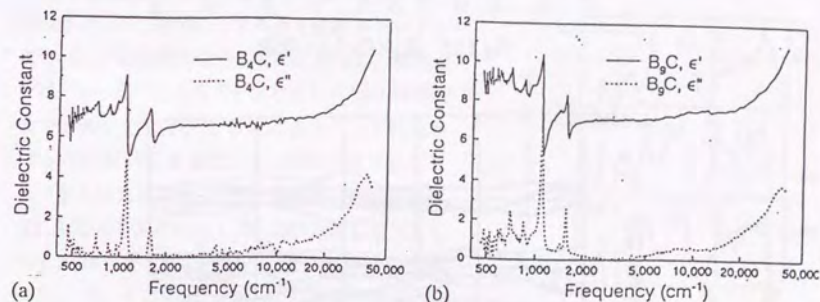


Fig.2.24 反射スペクトルから求めた(a) $B_4C$ 及び(b) $B_9C$ の誘電関数



磷化ホウ素 ( $B_{12}P_2$ ) や砒化ホウ素 ( $B_{12}As_2$ ) の場合、23番目のバンドまで埋まっており、24番目のバンドが空になっている。やはり価電子帯のトップはZ点、伝導帯の底はX点になっていて、間接ギャップはそれぞれ2.5eVと2.7eVになっている (Fig.2.25, 2.26)。実験的にはそれぞれ3.35eV、3.47eVと求められている (Fig.2.27)。<sup>35)</sup>

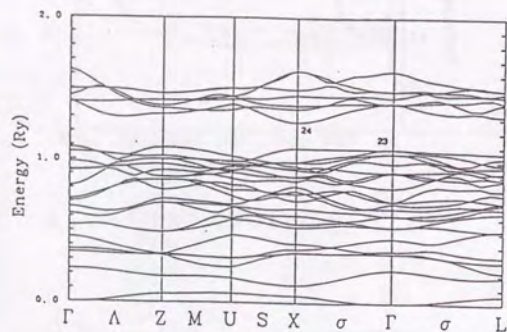


Fig.2.25  $B_6P$  のバンド構造

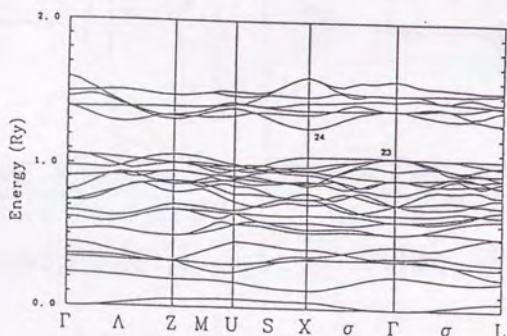


Fig.2.26  $B_6As$  のバンド構造

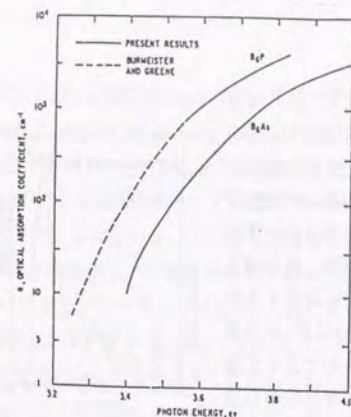


Fig.2.27  $B_6P$  及び  $B_6As$  の光吸収スペクトル

以上の物質についてルミネッセンス・スペクトルの観測結果は報告されていない。

高い対称性を持つサッカーボールクラスターで構成される  $C_{60}$  固体に、アルカリ金属をドープした  $A_3C_{60}$  が超伝導性を示すのに倣って、郡司ら<sup>26)</sup> は、 $\alpha-B$  に  $Li$  をドープしたいくつかの構造のモデルに対して、LDAによりバンド計算を行った。それによると、 $\alpha-B$  の八面体位置に  $Li$  を入れた  $LiB_{12}(O)$  や、さらに四面体位置にも  $Li$  を入れた  $Li_3B_{12}$  の構造は安定であり、Fig.2.28に示したフェルミ面での状態密度  $N(E_F)$  は、その値が、Table 2.6に示すように超伝導性を示す  $K_3C_{60}$  の値とほぼ等しいことから、これらの物質でも同様の超伝導性を示すことを理論的に予言している。

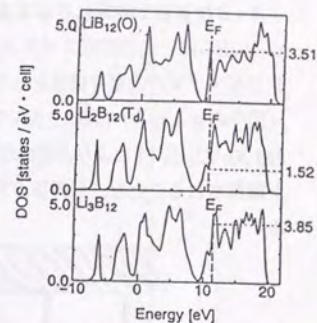


Fig.2.28  $\alpha-B$  に  $Li$  をドープした時の状態密度

Table 2.6 各構造のフェルミ面での状態密度

	$N(E_F)$ [1/eV-cell]	$N(E_F)$ [1/eV-atom]
$LiB_{12}(O)$	3.51	0.27
$Li_2B_{12}(Td)$	1.52	0.11
$Li_3B_{12}$	3.85	0.26
$K_3C_{60}$	17.96	0.29

(2)  $\beta$  菱面体晶型

構造のところで述べたように、 $\beta$ -Bは単位胞に105個と多数の原子を含んでおり、しかもその構造が複雑である為、正確なバンド構造の計算結果は得られていない(実際、状態図上では低温では単体で安定に存在するのは $\alpha$ -Bである)。Bulletは $\beta$ -Bの構造からその3倍の大きさので315個の原子からなる六方晶の単位胞の構造を作成し、それに対してFig.2.29に示す状態密度の計算を行った。<sup>27)</sup>それによると $\beta$ -Bは約3eVのギャップを持ち、価電子帯には $3 \times 3 \times 20$ 個の電子が入ることが可能である。

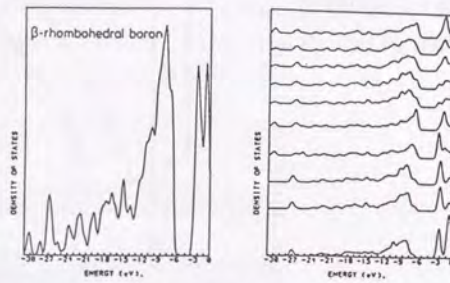


Fig.2.29 計算により求めた $\beta$ -Bの状態密度

$\beta$ -Bは室温で安定に存在するため、 $\alpha$ -Bに比べると実験データははるかに豊富である。Werheitらは、光学吸収スペクトルや光誘起吸収スペクトルの測定を詳細に行い、 $\beta$ -Bのバンドギャップ内の電子構造として、Fig.2.30に示すモデルを提唱している。<sup>28)</sup>バンドギャップ(図中のgap 2)は約1.50eVであり、ほぼ100%占有された下部価電子帯(VB2)の約0.20eV上に、それより占有率の低い上部価電子帯(VB1)が存在し、約1.30eVのgap 1が観測されること、伝導帯の下に複数(4-6個)の電子捕獲準位が存在することが特徴である。

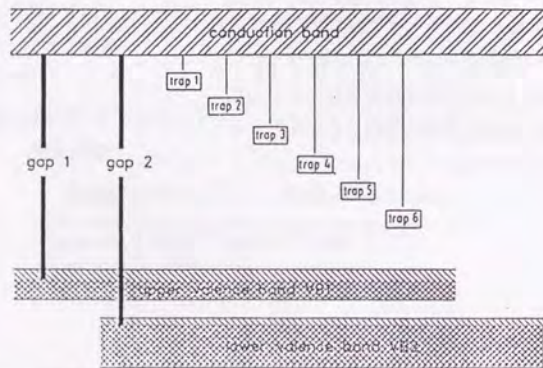


Fig.2.30 光吸収及び光誘起吸収により求めた $\beta$ -Bのギャップ内電子構造のモデル

VB1の起源は、 $B_{12}$ クラスターが静的なJahn-Teller効果で歪むことにより、4重に縮退した最高被占有軌道(Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)の縮退が解けて、価電子帯から遊離した空の軌道が生じることで考えられている。<sup>39,40)</sup>一方、電子捕獲準位の起源は、 $B_{12}$ 自体が5回軸方向のある振動モードで振動し、その振動が凍結されて生じる動的なJahn-Teller効果であると考えられている。この電子捕獲準位が関与した吸収スペクトルは、80K程度の低温では時間依存性を示し、平衡状態に達するまでにはFig.2.31に示すように約270min.を要する。それに伴ってバンドギャップもFig.2.32に見られるような温度依存性を示す。単結晶 $\beta$ -Bの吸収端付近のスペクトルをFig.2.33に示す。先程の電子捕獲準位に起因したdeep levelによる吸収は試料の純度により大きく変化しており、若干ではあるが異方性も見られるが、約1.5eV以上のバンド間遷移による吸収帯では、ほとんど異方性は見られない。<sup>41)</sup>吸収スペクトルについては上で述べたように詳細に調べられているが、発光スペクトルについては、He-Neレーザー(632.8nm)で励起したときに、ほぼバンドギャップに相当する1.55eVのピークを、写真乾板を用いて観測したという報告が一例あるのみである。<sup>42)</sup>

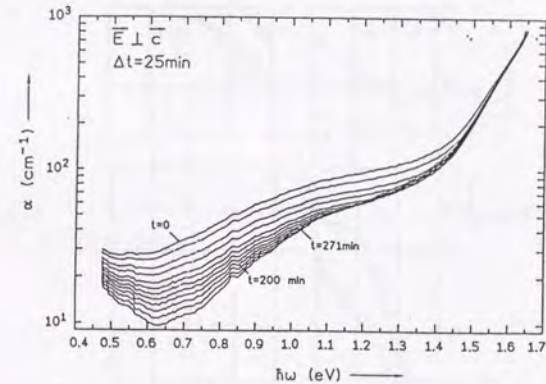


Fig.2.31 熱平衡状態に達するまでの $\beta$ -Bの光学吸収端スペクトルの時間依存性

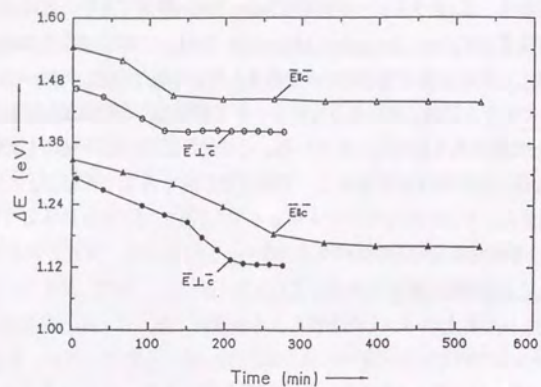


Fig.2.32  $\beta$ -Bのバンドギャップの時間に依存した変化

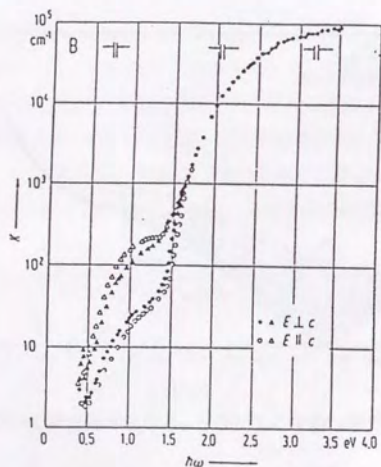


Fig.2.33  $\beta$ -Bの光吸収スペクトルの異方性

光学吸収端よりも高エネルギー側に関しては、反射スペクトルは0.5-40eVの範囲で測定されており、その特徴は2-10eVの範囲に見られるブロードな極大と10eV付近の鋭いピーク、0.5-40eVの範囲に見られる肩の3つである (Fig.2.34)。<sup>43)</sup>Kramers-Kronig変換により、種々の光学定数が決定されている。X線光電子分光による $\beta$ -Bの価電子帯および伝導帯について研究が報告されており、それによると、価電子帯はsとpの混合状態に伝導帯の底はp状態が支配的であるとされている (Fig.2.35)。<sup>44)</sup>

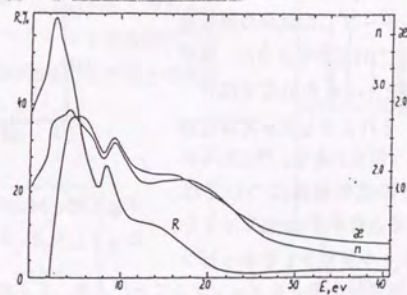


Fig.2.34 フォトンのエネルギーの関数としての、 $\beta$ -Bの反射率R、屈折率n及び消衰係数 $\kappa$

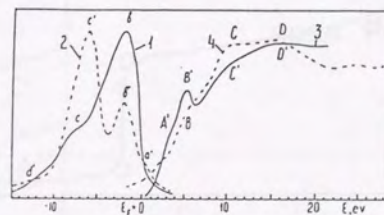


Fig.2.35  $\beta$ -Bの光電子分光のスペクトル

最後に $\beta$ -Bの物性として、電気伝導および熱電能の測定結果を示す。まず $\beta$ -Bの電気伝導の測定結果をFig.2.36に示す。<sup>49)</sup>電気伝導度 $\sigma$ は次式で表されるMottの法則:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}] \quad (2.1)$$

に従うことから、その伝導機構はアモルファスの場合と同じ、変動範囲ホッピングであると考えられている。また、 $\beta$ -Bに不純物としてFeをドープした試料の熱電能の測定結果は、Fig.2.37に示すように、純ボロンからFe濃度2.5at.%の組成ではゼーベック係数が正、それよりもFe高濃度側では負になるという報告がある。<sup>10)</sup>これらの結果から、 $\beta$ -Bの電気伝導については、VB1の電子による占有率は100%ではなく、そこに存在するホールがVB1をホッピングにより移動し、不純物のFeをドープすることにより、Fe濃度約2.5at.%でホールが埋められ、それよりもFe高濃度側では電子が支配的になる、という描像で理解される。

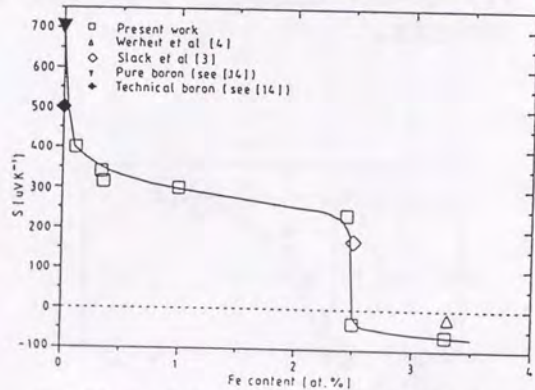


Fig.2.37 Feをドープした $\beta$ -Bの熱電能のFe濃度依存性

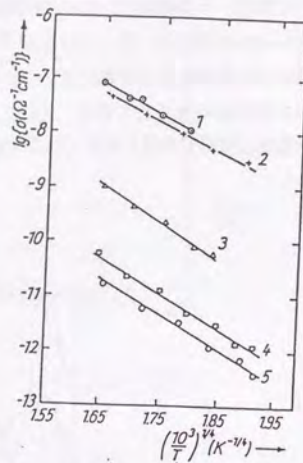


Fig.2.36 Mottの法則の式(2.1)に従ってプロットした $\beta$ -Bの電気伝導度の温度依存性

### (3) $\gamma$ B<sub>66</sub>型

$\gamma$ B<sub>66</sub>の場合には、単位胞に含まれる原子が約1600個と $\beta$ -Bよりもさらに多く、バンド計算は事実上殆ど不可能である。Bullett<sup>46)</sup>は $\beta$ -Bの場合と同様にして、いくつかのクラスターの構造に対して、その状態密度を計算することにより、 $\gamma$ B<sub>66</sub>の状態密度を求めている。その結果をFig.2.38に示すが、 $\gamma$ B<sub>66</sub>全体の電子構造は非常に複雑であり理解が困難である。実験については、Kuhlmannら<sup>47)</sup>やSlackら<sup>48)</sup>によりFig.2.39およびFig.2.40に示した吸収スペクトルや電気抵抗の測定等の報告があるが、他の物質に比べると物性測定はあまり行われていない。

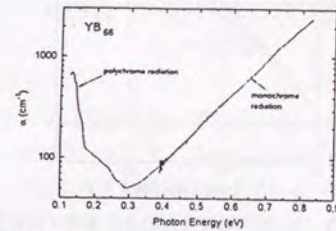


Fig.2.39  $\gamma$ B<sub>66</sub>の光学吸収端スペクトル

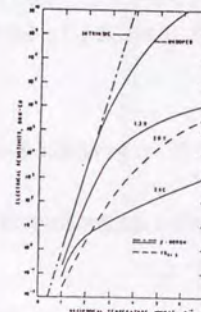


Fig.2.40  $\gamma$ B<sub>66</sub>及び $\beta$ -Bの電気抵抗

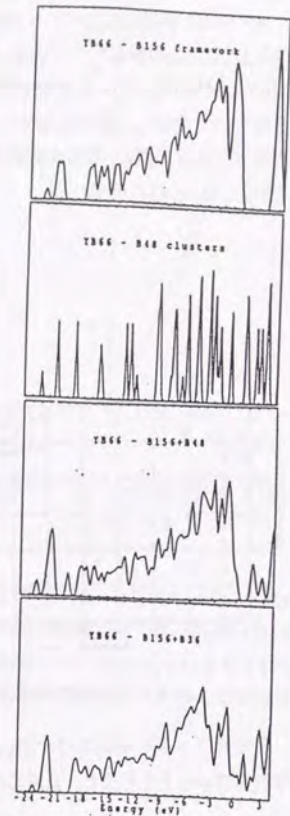


Fig.2.38  $\gamma$ B<sub>66</sub>の各構造の状態密度

(4) アモルファスボロン

a-Bの光学吸収端スペクトルについては既にいくつかの報告<sup>49-51)</sup>がある。ここではMoritaら<sup>51)</sup>が電子ビーム蒸着で作製したa-Bについて測定した結果を示す。a-Bの屈折率n, 消衰係数κ, 吸収係数のスペクトルをFig.2.41-2.43に示す。

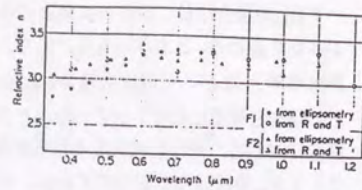


Fig.2.41 a-Bの屈折率の波長依存性

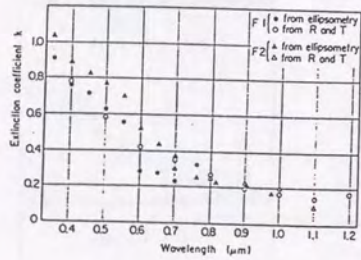


Fig.2.42 a-Bの消衰係数の波長依存性

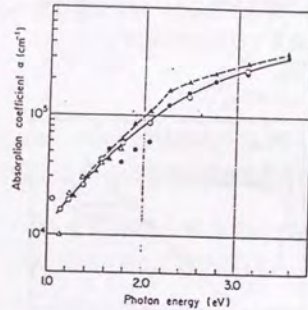


Fig.2.43 a-Bの吸収係数のエネルギー依存性

アモルファス半導体では一般に、 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ を $\hbar\omega$ に対してプロットしたTaucプロットと呼ばれるプロットを行うと、直線に良く乗ることが知られており、次式に従うことを意味する。<sup>52)</sup>

$$\alpha\hbar\omega = B \cdot (\hbar\omega - E_{0h})^2 \quad (2.2)$$

Fig.2.44はa-BのTaucプロットを行った結果を示す。ここで、しきい値のエネルギー $E_{0h}$ は、1.0eVであり、定数Aは $1.7 \sim 2.1 \times 10^5 \text{ (cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1)}$ である。

Fig.2.45に示したように $0.5 \leq \hbar\omega \leq 0.9 \text{ eV}$ の範囲では、吸収係数 $\alpha$ は指数関数的に増大する。<sup>53)</sup>

$$\alpha\hbar\omega = \alpha_0 \exp(\hbar\omega/\Delta) \quad (2.3)$$

ここで $\Delta=0.19 \text{ eV}$ である。このUrbach的な振舞は、アモルファス半導体のギャップ内状態密度が帯を引くことと関連しているとされており、アモルファス半導体一般に観測されている。<sup>54)</sup>

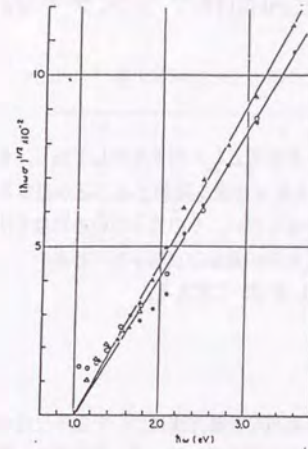


Fig.2.44 a-Bの吸収スペクトルのTaucプロット

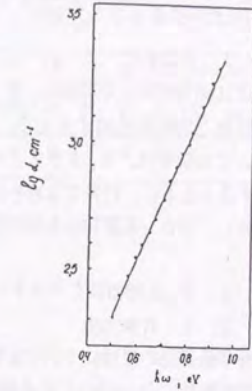


Fig.2.45 Urbach領域でのa-Bの吸収スペクトル

a-Bの場合も、ルミネッセンススペクトルの測定結果の報告は、これまでのところ無いが、ジボラン( $\text{B}_2\text{H}_6$ )を $300 \sim 600^\circ \text{C}$ で熱分解して生成した $\text{BH}_x$ の膜については、Fig.2.46に示すPLスペクトルが報告されている。<sup>55)</sup>しかし、この膜の構造については明らかにされていない。

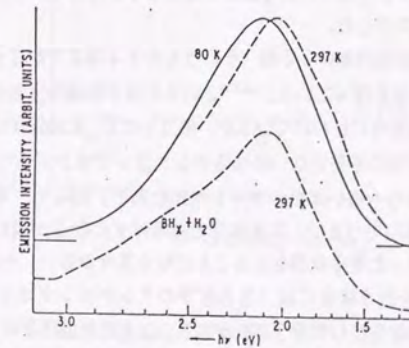


Fig.2.46 ジボランを熱分解して生成した $\text{BH}_x$ のフォトルミネッセンススペクトル

### 第3章 分子軌道法による $B_{12}$ 正20面体クラスターの電子構造の計算

#### 3.1 はじめに

正20面体ボロン系固体は、 $B_{12}$ 正20面体クラスターを基本とした構造を有しており、その電子構造と物性を理解する上で、まず $B_{12}$ クラスターの電子構造を理解することが基本となる。そこで本章では、 $B_{12}$ クラスターに対して分子軌道計算を行い、その電子構造の特徴を明らかにするとともに、計算で求められた分子軌道を用いて光学的遷移の双極子行列要素を計算し、ボロン系固体の光学的性質を $B_{12}$ クラスターに基づいて考える。

#### 3.2 $B_{12}$ 正20面体クラスターの電子構造

##### 3.2.1 計算方法

分子軌道法の理論については専門書<sup>56-58)</sup>に譲り、具体的な計算方法について以下に述べる。

非経験的 (*ab-initio*) 分子軌道法のプログラムGSCF3<sup>59)</sup>を用いて、 $B_{12}$ クラスターの分子軌道計算を行った。計算を行う際に、このプログラムではSlater型軌道関数 (Slater-Type Orbital: STO) を  $n$  個のGauss型関数 (Gauss-Type Function: GTF) で展開するという近似 (STO- $n$ G) を行っている。このプログラムでは、Table 3.1に示すように、B原子の場合には  $n=5$  の時が最適であるが、エネルギー的な安定性を定性的に議論する場合には、 $n=3$  で十分であると考えられる。Fig.3.1に、B原子2個についてB-B原子間距離を変化させたときの、全エネルギー  $E_{total}$  の変化を示す。STO-3GとSTO-5Gとで絶対値は異なるが、B-B原子間距離を変えたときの相対的な変化にはあまり差はなく、定性的議論には影響はないと考えて  $n=3$  として計算した。

$B_{12}$ 正20面体は、正20面体内部の25個 (そのうちの24個までが電子で満たされている) と外部に12個の分子軌道を持っている。<sup>15-17)</sup> これらの分子軌道のうち、外に伸びた12個の軌道は、実際の結晶では結合に使われているが、孤立した $B_{12}$ 正20面体においては結合していないために、エネルギー的に不安定ないわゆるダングリングボンドとなり、正20面体内部に存在するどの分子軌道よりも高いエネルギーレベルにある。従って、そこに入るべき電子が内部の分子軌道に流れ込んでしまい、本来は空であるはずの軌道が満たされてしまう。その結果、実際の結晶とは違った電子状態をとることになり具合が悪い。そこで、孤立した $B_{12}$ 正20面体についての計算を行う場合には、各B原子のダングリングボンドをH原子で塞いで、電子状態を結晶中に近い状態にして行う必要がある。以上の理由により、 $B_{12}$ 正20面体クラスターの電子状態を考えると、実際の計算は $B_{12}H_{12}$ クラスターに対して行う。その際、H原子は正20面体中心から各B原子に向かう動径方向になるように配置した。またB-H距離につ

いては、歪んでいない $B_{12}H_{12}$ の全エネルギーが最低となる1.15Åに固定した。

Table 3.1 各元素のSTOを  $n$  個のGTFで展開するとき、最適化される基底関数の数  $n$ .

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$n$	1	1	3	3	5	5	5	5	5	5	9	9	9	9	9	9	9	9

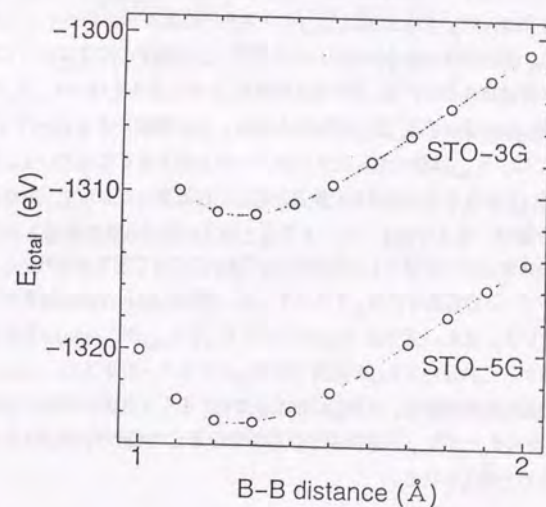


Fig.3.1 異なる基底関数 (STO-3G, STO-5G) を用いて、B原子2個の全エネルギーを、B原子の距離を変えて計算したときの、基底関数の違いによる差。

### 3. 2. 2 結晶中の $B_{12}$ クラスターのJahn-Teller効果

$B_{12}$ 正20面体クラスターの分子軌道をFig.3.2(a)に示す。電子は正20面体内の2s, 2pで構成される13個の分子軌道のうち、最高エネルギーの4重に縮退した $G_u$ の対称性を持つ軌道に、6個まで詰まっている。従って、 $B_{12}$ クラスターはJahn-Teller効果により、自発的に歪むことになる。Fig.3.2(b)は、正20面体内の分子軌道を、正20面体対称性 $I_h$ を持つ歪んでいないものと、 $D_{3d}$ の対称性を持つ $\beta$ -B中の $B_{12}$ と同じ歪を持つものについて示したものである。対称性が $I_h$ から $D_{3d}$ に落ちると、



のように縮退が解け、 $A_{1u}$ の対称性をもつ空の軌道が生じる。この軌道が結晶中で内因性のアクセプター準位となり、高い密度で存在してバンドを形成していると考えられる。

正20面体ボロン系結晶には、単体の $\alpha$ 、 $\beta$ -Bを始めとする菱面体晶のものが数多く存在し、結晶の中では $B_{12}$ クラスターは歪んでいる。Table 3.2に、実際に存在する結晶中の $B_{12}$ の歪みと、分子軌道計算によって求められた $E_{total}$ を示す。 $E_{total}$ は、電気的に中性な $B_{12}H_{12}$ と、内因性アクセプター準位に電子を2個詰め、空の軌道を埋めた $B_{12}H_{12}^{2-}$ との両方について計算し、Jahn-Teller効果を確かめた。Fig.3.3は、 $B_{12}$ クラスターの歪みを表すパラメーターの定義を示したものである。正20面体の重心から引いた矢印で、各B原子の位置を示してある。

Table 3.2で、菱面体晶の $\alpha$ 、 $\beta$ -Bの結晶中の $B_{12}$ と同じ歪みを持つ $B_{12}H_{12}$ の $E_{total}$ は、正20面体対称性を持つregularの $B_{12}H_{12}$ のものよりも、1eV程度小さくなっている。しかし、 $B_{12}H_{12}^{2-}$ に関しては、 $E_{total}$ は逆に歪んだクラスターの方が大きくなっている。静的なJahn-Teller効果は、高い対称性をもつ縮退した軌道が完全には埋まっておらず、対称性が落ちることによって縮退が解け、電子の詰まっている軌道と縮退が解ける前の軌道とのエネルギーの差の分だけ全体のエネルギーが低下し対称性が低い構造になることである<sup>60)</sup>から、上で述べた計算結果は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -Bの結晶中の $B_{12}$ クラスターが、静的なJahn-Teller効果が原因で歪んでいることを示している。また、立方晶(cubic)の $YB_{66}$ で $E_{total}$ が、regularのものより4eV近く高くなっているが、これは、 $YB_{66}$ の結晶中の $B_{12}$ クラスターの半径が、regularに比べて著しく小さいことによるものである。 $YB_{66}$ の結晶中では、 $B_{12}$ クラスターが13個集まって大きな正20面体クラスター( $B_{156}$ )を作っているため、ここで調べた中心のクラスターには、圧縮応力が働くためと考えられる。

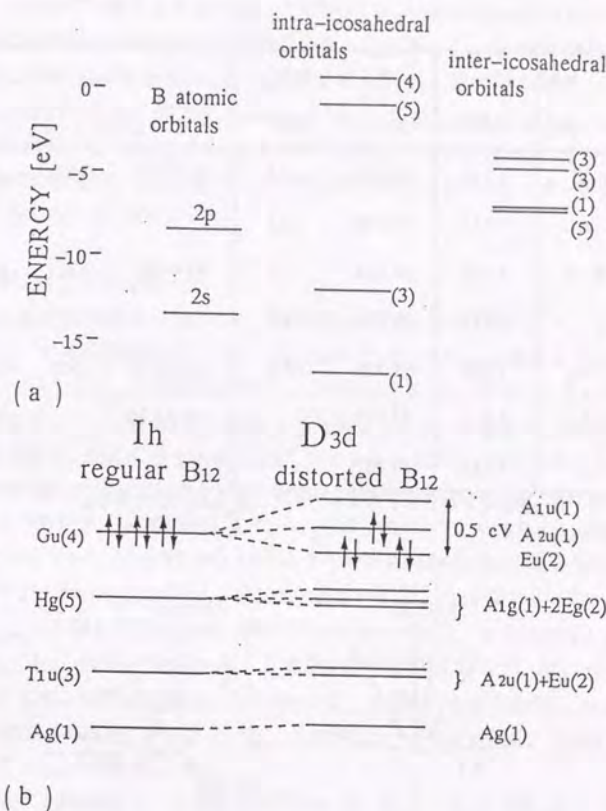


Fig.3.2 (a)正20面体クラスター $B_{12}$ の分子軌道と、(b)菱面体晶の対称性に歪んだときのクラスター内分子軌道の分裂の様子。

Table 3.2 実際に存在するB<sub>12</sub>の歪みと、分子軌道計算により求めたB<sub>12</sub>H<sub>12</sub>のE<sub>total</sub>\*

i=1 i=2	r <sub>i</sub> (Å)	θ <sub>i</sub> (deg.)	Δθ <sub>i</sub> /θ <sub>reg.</sub> (%)	E <sub>total</sub> (ΔE <sub>total</sub> ) (eV)	
				B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> <sup>2+</sup>
α-B	1.718	36.430	-2.5	-8144.73 (-0.63)	-8147.25 (0.67)
	1.743	77.499	-2.1		
β-B	1.717	37.963	1.5	-8144.91 (-0.81)	-8147.77 (0.15)
	1.712	78.910	-1.3		
Y B <sub>66</sub> <sup>*</sup>	1.639	31.320	+1.4	-8140.18 (3.92)	-8147.62 (0.30)
regular	1.712	37.377		-8144.10	-8147.92
	1.712	79.187			

\*Y B<sub>66</sub>場合はcubicの歪みであり、θ<sub>reg</sub>=31.72°である。

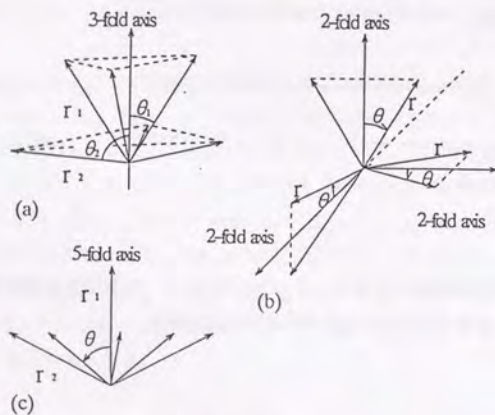


Fig.3.3 B<sub>12</sub>クラスターの歪みを表すパラメーター。(a)菱面体晶D3d。(b)立方晶Th。(c)五方晶D5d

### 3. 2. 3 孤立したB<sub>12</sub>クラスターにおけるJahn-Teller効果

これまで実際に存在する結晶中のB<sub>12</sub>と比較してB<sub>12</sub>のJahn-Teller効果を考えて、今度は、正20面体対称性とその部分群という視点から、B<sub>12</sub>におけるJahn-Teller効果を考える。

Fig.3.4に正20面体対称性Ihとその部分群を示す。最大部分群として菱面体晶(rhombohedral)のD3d, 立方晶(cubic)のTh, 五方晶(pentagonal)のD5dがある。これらの対称性を持つような歪みをB<sub>12</sub>クラスターに与えて、分子軌道計算によりE<sub>total</sub>を計算し、それらの構造の安定性について調べた。その際に歪みを与えるパラメーターの決め方は、前にFig.3.3に示したものと同じである。

#### (1)菱面体晶D3d (rhombohedral)

rhombohedralの歪を与える場合には、変数はFig.3.3(a)に示されるr<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>, θ<sub>1</sub>, θ<sub>2</sub>の4個である。r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>の初期値については、regularのB<sub>12</sub>H<sub>12</sub>のE<sub>total</sub>を最小にする値を求めて、r<sub>1</sub>=r<sub>2</sub>=1.712Å(≡r<sub>regular</sub>)の値を採用した。これらの変数を以下に示すような手順で動かして、全エネルギー-E<sub>total</sub>が最小となる変数を決定する。まずθ<sub>2</sub>のみを動かしてE<sub>total</sub>が最小となるθ<sub>2</sub>の値を求める。次にθ<sub>2</sub>をその値に固定したままθ<sub>1</sub>を動かし、やはりE<sub>total</sub>を最小とするθ<sub>1</sub>の値を求める。(ここでθ<sub>1</sub>をその値で固定し、再びθ<sub>2</sub>を動かして前と同じになることを確認した。)今度はθ<sub>1</sub>, θ<sub>2</sub>を固定してr<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>を順に動かして、やはりE<sub>total</sub>が最小となるパラメーターを決定した(Fig.3.5-Fig.3.9)。その結果rhombohedralの歪を与える場合には、E<sub>total</sub>は歪んでいないB<sub>12</sub>正20面体クラスターと比べて約1.23eV低くなった。このときのΔθ<sub>1</sub>/θ<sub>1,regular</sub>(以後Δθ<sub>1</sub>等と略す)等のパラメーターの値は、Δθ<sub>1</sub>=+8%, Δθ<sub>2</sub>=-3%, Δr<sub>1</sub>=+1%, Δr<sub>2</sub>=+1%である。θ<sub>1</sub>, θ<sub>2</sub>の変化の符号が逆になっていることが特徴として挙げられる。また、B原子の位置を、上で求めたE<sub>total</sub>を最小とする位置から、rhombohedralの対称性に関係なく僅かにずらすと、E<sub>total</sub>は増加した。このことから、この位置はエネルギー的に安定であると言える。

実際に存在する結晶として、α菱面体晶型のα-B, B<sub>4</sub>C, B<sub>15</sub>C<sub>2</sub>, B<sub>19</sub>C<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>O, B<sub>6</sub>Pの場合の菱面体晶の軸角αと、歪みのパラメーターr<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>, Δθ<sub>1</sub>, Δθ<sub>2</sub>をTable 3.3に示した。B<sub>15</sub>C<sub>2</sub>, B<sub>19</sub>C<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>Pさらに前に示したβ-BではΔθ<sub>1</sub>, Δθ<sub>2</sub>の符号が逆になっており、特に孤立したB<sub>12</sub>クラスターに対する計算と同じくΔθ<sub>1</sub>が正、Δθ<sub>2</sub>が負となっているのはβ-BとB<sub>6</sub>Pの場合である。これが当てはまらない場合として、例えばα-Bでは3中心結合の影響が、B-C系ではそれに代わって体対角に入るC原子の影響が、それぞれ考えられる。



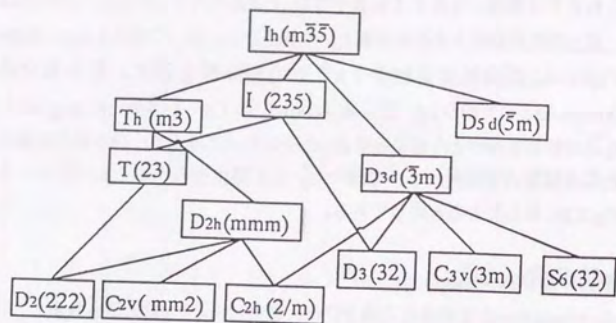


Fig.3.4 正20面体対称性  $I_h$  の部分群

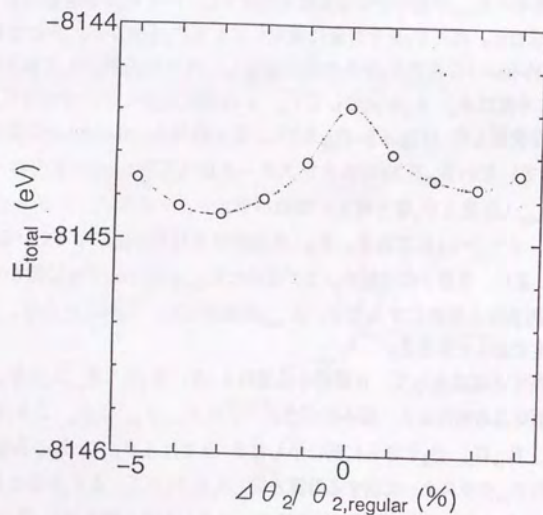


Fig.3.5  $\theta_2$ のみを独立に変化させたときの  $E_{total}$  の変化

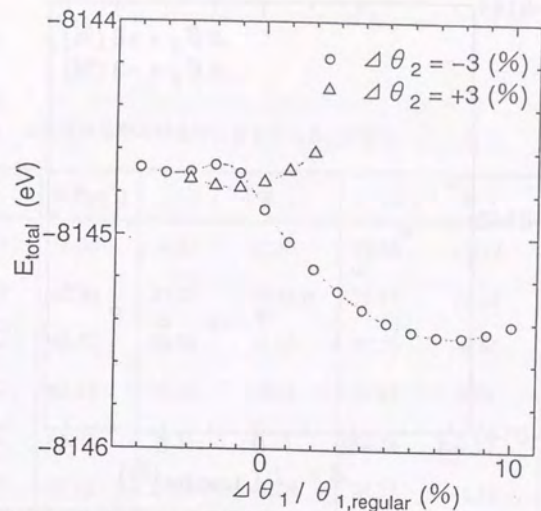


Fig.3.6  $\theta_2$ をFig.3.5で極小を与える値 (+3%, -3%) に固定し,  $\theta_1$ のみ独立に変化させたときの  $E_{total}$ .

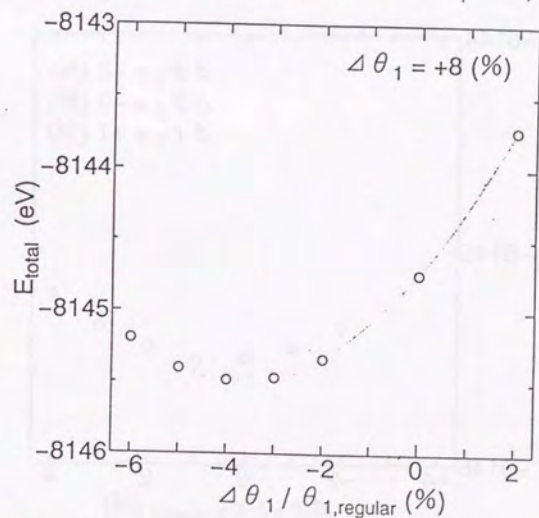


Fig.3.7  $\Delta\theta_1$ をFig.3.6で最小を与える値 (+8%) に固定し, 再び  $\theta_2$ のみを動かしたときの  $E_{total}$ .

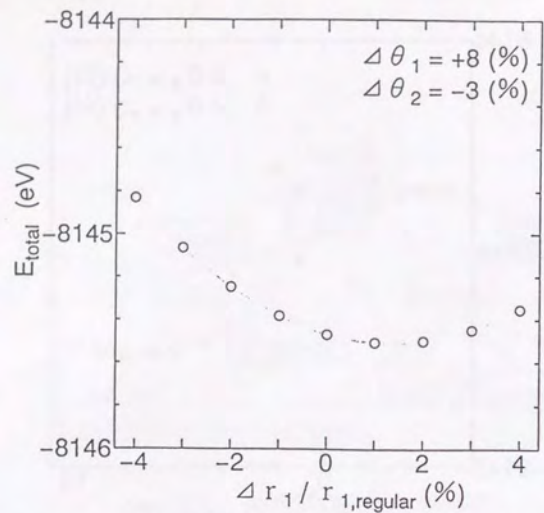


Fig.3.8  $\Delta\theta_1=+8\%$ ,  $\Delta\theta_2=-3\%$ の $E_{total}$ を最小にする値に固定し、 $r_1$ のみを独立に変化させたときの $E_{total}$

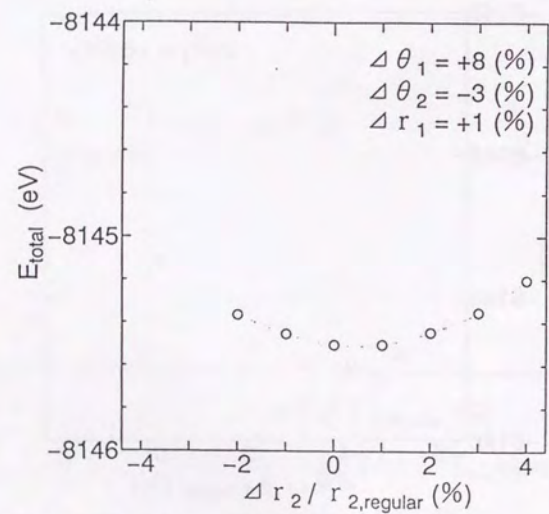


Fig.3.9  $\Delta\theta_1=+8\%$ ,  $\Delta\theta_2=-3\%$ ,  $\Delta r_1=+1\%$ に固定し、 $r_2$ のみを独立に変化させたときの $E_{total}$

Table 3.3  $\alpha$  菱面体晶型の結晶中に含まれる $B_{12}$ の歪み

	軸角 $\alpha(^{\circ})$	$\theta_1(^{\circ}, \%)$		$\theta_2(^{\circ}, \%)$		$r_1(\text{\AA})$	$r_2(\text{\AA})$
$\alpha$ -B	58.06	36.43	-2.53	77.45	-2.13	1.718	1.743
$B_6O$	62.90	37.05	-0.88	78.17	-1.28	1.736	1.724
$B_4C$	65.52	36.90	-1.29	78.70	-0.62	1.713	1.649
$B_{13}C_2$	65.62	37.32	-0.16	79.41	0.28	1.735	1.690
$B_9C$	66.01	37.36	0.28	79.28	0.12	1.734	1.695
$B_6P$	69.51	38.01	-1.16	78.27	-1.16	1.761	1.654
regular	63.43	37.38	1.69	79.19		1.712	1.712

(2)立方晶Th (cubic)

cubicの歪は、Fig.3.3(b)に示した  $r$ 、 $\theta$  の2個の変数で決定される。以下、菱面体晶の場合と同じ手順で、 $E_{\text{total}}$  を最小とする  $r$ 、 $\theta$  を決定する。まず、 $r = r_{\text{regular}} = 1.712 \text{ \AA}$  に固定して  $\theta$  ( $\theta_{\text{regular}} = 63.43^\circ / 2$ ) のみを動かすと、 $\Delta\theta = +4\%$ 、 $-8\%$  で極小となった (Fig.3.10)。ただし、 $\Delta\theta = -8\%$  の方が  $E_{\text{total}}$  は約  $1.4 \text{ eV}$  低いので、 $\Delta\theta = -8\%$  に固定した場合のみを考えることにして、 $r$  を動かして計算した。Fig.3.11に示されるように  $\Delta r = +1\%$  で  $E_{\text{total}}$  は最小となったが、 $\Delta r = 0\%$  との差は  $0.03 \text{ eV}$  であり  $\theta$  を変化させた場合の減少分に比べると小さい。 $E_{\text{total}}$  としては歪みのない場合より約  $1.56 \text{ eV}$  の減少を示した。B原子の位置を、 $E_{\text{total}}$  が最小になる位置から cubicの対称性を考慮せずにその周辺で僅かにずらすと、 $E_{\text{total}}$  はやはり増加した。従って、この歪みはエネルギー的に安定な歪みであると言える。結晶系が cubicのものとしては  $\text{YB}_{66}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  があるが、 $\Delta\theta$  の符号が計算結果と同じになるのは、 $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  の場合のみである。 $\text{YB}_{66}$  の場合には  $\text{B}_{12}$  クラスタ (正確には1個の  $\text{B}_{12}$  とその周囲の12個の  $\text{B}_{12}$  クラスタとからなる  $\text{B}_{156}$  クラスタ) 以外のB原子とY原子が複雑な構造のクラスタを形成しているために、孤立した  $\text{B}_{12}$  だけを考えたのでは説明できない。

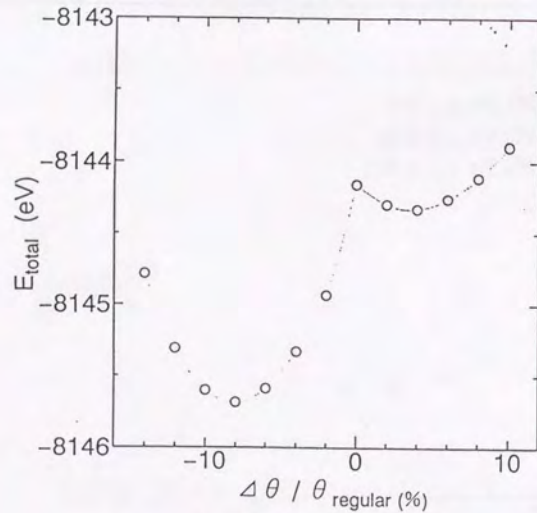


Fig.3.10  $\theta$  のみを独立に変化させたときの  $E_{\text{total}}$

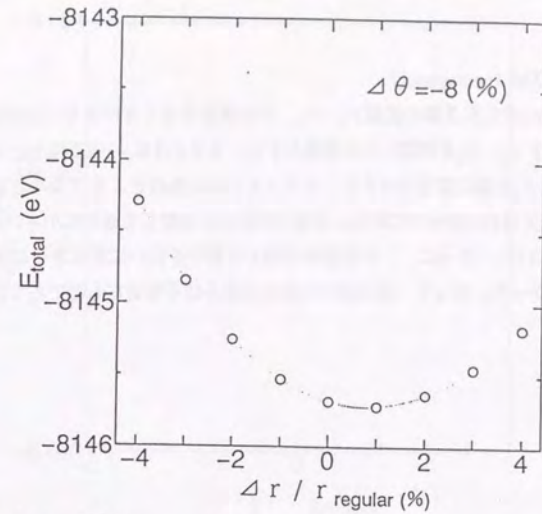


Fig.3.11  $\Delta\theta$  を Fig.3.10 で最小を与える ( $-8\%$ ) に固定し、 $r$  のみを独立に変化させたときの  $E_{\text{total}}$

(3) 五方晶D5d (pentagonal)

Fig.3.3(c)に示した3個の変数  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $\theta$  を指定することにより, pentagonalの歪みが与えられる。まず  $r_1$ ,  $r_2$  を固定して  $\theta$  を動かすと,  $\Delta\theta = -1\%, +2\%$  で極小となった (Fig.3.12)。次に,  $r_2$ ,  $r_1$  と順に変化させると,  $\Delta r_1 = \Delta r_2 = +1\%$  のところで最小となったが, このときの  $E_{\text{total}}$  の減少は約0.088eVであり, 今までの場合と比較して遥かに小さいことが分かる (Fig.3.12~Fig.3.14)。さらに, この位置の近傍でB原子を僅かに変位させた場合,  $E_{\text{total}}$  は必ずしも減少しなかった。従って, 五方晶の対称性の歪みは不安定なものであると考えられる。

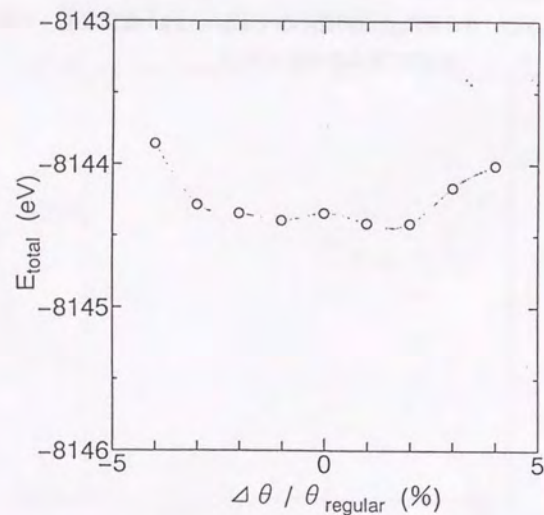


Fig.3.12  $\theta$ のみを独立に変化させたときの  $E_{\text{total}}$

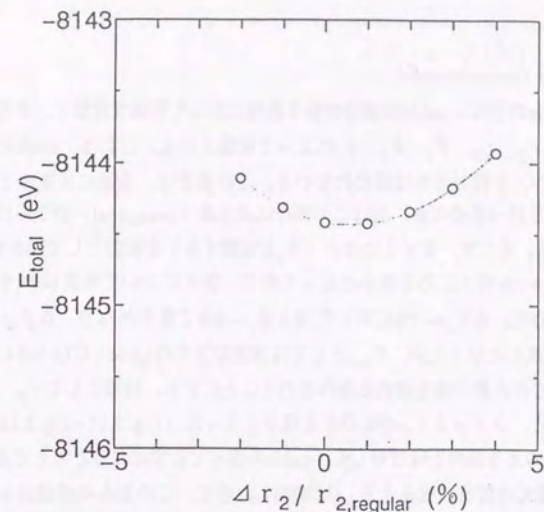


Fig.3.13  $\Delta\theta$ をFig.3.12で  $E_{\text{total}}$ を最小とする値 (+2%) に固定し,  $r_2$ のみを独立に変化させたときの  $E_{\text{total}}$

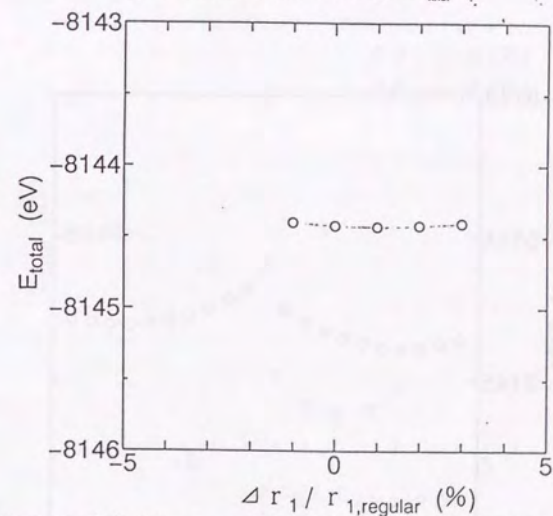


Fig.3.14  $\Delta\theta = 2\%$ ,  $r_2 = +1\%$  に固定し,  $r_1$ のみを独立に変化させたときの  $E_{\text{total}}$

(4) 斜方晶D2h (orthorhombic)

orthorhombicの歪は, cubicの場合の各2回軸に対して等価な変数  $r, \theta$  を独立に動かす6個の変数  $r_1, r_2, r_3, \theta_1, \theta_2, \theta_3$  によって定義される。これは, cubicの歪に比べて対称性は低くなるが, 2回対称性は保たれている。この場合は, 最初に任意の1組の  $r, \theta$  を変化させて  $E_{total}$  を調べるのだが, 実はこの操作は正方晶 (tetragonal) の歪みについて調べることと同じである。そこで, まず1つの  $\theta$  ( $\theta_2$ と定義する) を変数として動かすと,  $E_{total}$  は  $\Delta\theta_2 = -7\%, +7\%$  のところで極小となったので, 各々について今度は  $\theta_1$  を変数として最小となる点を求めた。  $\Delta\theta_2 = -7\%$  に対しては  $\Delta\theta_1 = -8\%$  で最小となり,  $\Delta\theta_2 = +7\%$  に対しては  $\Delta\theta_1 = +1\%$  で最小となったが,  $E_{total}$  としては前者の方が約1.06eVだけ小さい。従って以後はこちらについてのみ最小値を求める操作を行うことにする。同様に  $r_2, r_1$  の順に変数を動かしてゆくと,  $\Delta r_1 = \Delta r_2 = 0\%$  のとき最小となった (Fig.3.15~Fig.3.18)。この条件は, cubicの歪みを与える条件とほぼ等しく, cubicの歪みで安定になると考えてよい。前と同様にB原子を微量だけ変位させると  $E_{total}$  は増加したので, この歪みの状態はエネルギー的に安定であると考えられる。同様の手順で, tetragonalの歪みの対称性を落として得られる orthorhombicの歪みについても, 結局はcubicの歪みになって安定化することが分かった。

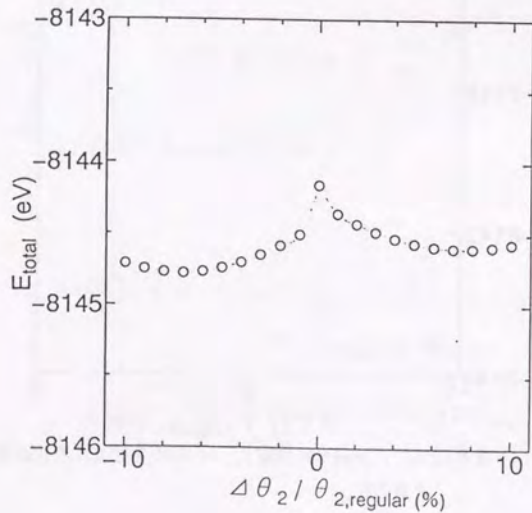


Fig.3.15  $\theta_2$ のみを独立に変化させたときの  $E_{total}$

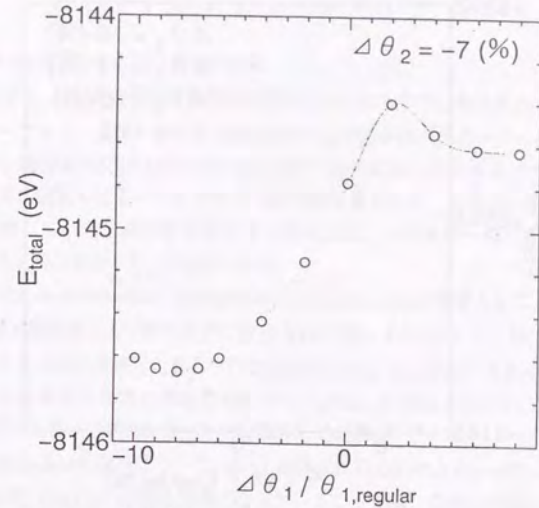


Fig.3.16  $\Delta\theta_1$ をFig.3.15で極小を与える値 (-7%)に固定し,  $\theta_2$ のみを独立に変化させたときの  $E_{total}$

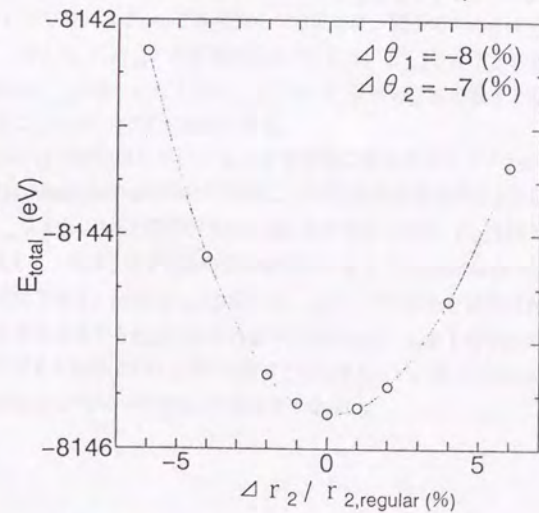


Fig.3.17  $\Delta\theta_1 = -7\%, \Delta\theta_2 = -8\%$  の,  $E_{total}$  を最小にする値に固定し,  $r_2$ のみを独立に変化させたときの  $E_{total}$

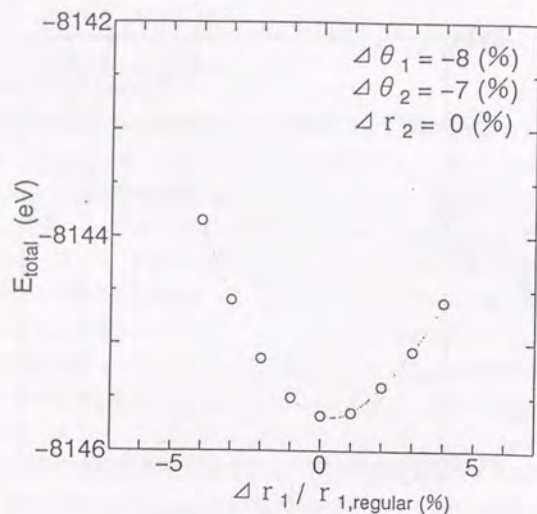


Fig.3.18  $\Delta\theta_1=-7\%$ ,  $\Delta\theta_2=-8\%$ ,  $r_2=0\%$ に固定し,  $r_1$ のみを独立に変化させたときの  $E_{total}$

(5) Jahn-Teller効果によるHOMOの分裂

Table 3.4は、以上の分子軌道計算の結果をまとめたもので、全エネルギーが最小となる歪みのパラメーターと、実際に存在する結晶中の  $B_{12}$  の歪みのパラメーターとを比較して示したものである。菱面体晶及び立方晶の対称性を持つ歪みには、全エネルギーを最小とするものがあり、実際の結晶中にもパラメーターの絶対値は異なるが、符号が一致するものが存在する。それに対して、五角晶の対称性を持つ歪みでは、エネルギー的に不安定になり、また、実際そのような歪みを持つ  $B_{12}$  は実在しない。

Fig.3.19は(a)rhombohedral, (b)cubicおよび(c)pentagonalの歪として  $\Delta\theta_1$ ,  $\Delta\theta_2$  および  $\Delta\theta$  の大きさは同程度として符号を逆に变化させた場合 ( $\pm 2\%$ ) に、 $B_{12}$  正20面体の内部の分子軌道のうち4重に縮退したHOMOの準位がどのように分裂するかを示したものである。ただし、分子軌道法では空の準位のエネルギーが正しく評価されないことから、ここではHOMOをすべて電子で埋めた  $B_{12}H_{12}^{2-}$  で計算している。

まずrhombohedralの歪みについて、 $E_{total}$  が最低になるのは  $\Delta\theta_1=+8\%$ ,  $\Delta\theta_2=-3\%$  のときであり、 $\Delta\theta_i$  ( $i=1,2$ ) の符号が逆になっていることから、歪みの大きさを同程度にして符号を変えたものについて示した。 $\Delta\theta_i$  ( $i=1,2$ ) の符号を逆転させると分子軌道の分裂の仕方が対照的になっていることがわかる。これらの軌道を占有する電子のエネルギーに着目すると、 $\Delta\theta_1=+2\%$  で正、 $\Delta\theta_2=-2\%$  で負となる場合に、電子のエネルギー総和が小さいことがわかる。この  $\Delta\theta_i$  ( $i=1,2$ ) の符号の組み合わせは、 $E_{total}$  を最小とする場合と同じであり、なぜその場合に  $E_{total}$  が最小になるかは、上に述べた軌道の分裂の様子と電子のエネルギーの総和を考慮することにより定性的に理解できる。

cubic, pentagonalの歪についても  $\Delta\theta$  を同様に变化させた ( $\pm 2\%$ ) 結果を示したが、cubicの場合はrhombohedralの場合と同様に、 $\Delta\theta$  の符号が反転すると軌道の分裂の様子も反転する。 $E_{total}$  は  $\Delta\theta=-8\%$  で符号が負のときに最小であったが、Fig.3.19で電子のエネルギーの総和を考えると、やはり  $\Delta\theta$  が負の場合の方が小さく、rhombohedralの場合と同様の定性的な理解が可能である。pentagonalの場合は、上の二つの場合と状況は大きく異なっており、 $\Delta\theta$  の符号を逆転させても軌道の分裂の様子は変わらず、しかも電子のエネルギーの総和も歪んでいない場合との差は前の二つの場合ほどは大きくない。従ってpentagonalの歪みは少なくともrhombohedralやcubicの場合よりは安定ではない。

Table 3.4 計算で最も安定となるB<sub>12</sub>の歪みと、実際の結晶中のB<sub>12</sub>の歪み

	計算で最も安定なB <sub>12</sub>	結晶中のB <sub>12</sub>	
菱面体晶D3d	$\Delta\theta_1=+8\%$	$\Delta\theta_1=+1.5\%$	(β-rhomb. boron)
	$\Delta\theta_2=-3\%$	$\Delta\theta_2=-1.3\%$	
立方晶Th	$\Delta\theta=-8\%$	$\Delta\theta=-1.3\%$	(K <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> )
五方晶D5d	不安定	存在せず	

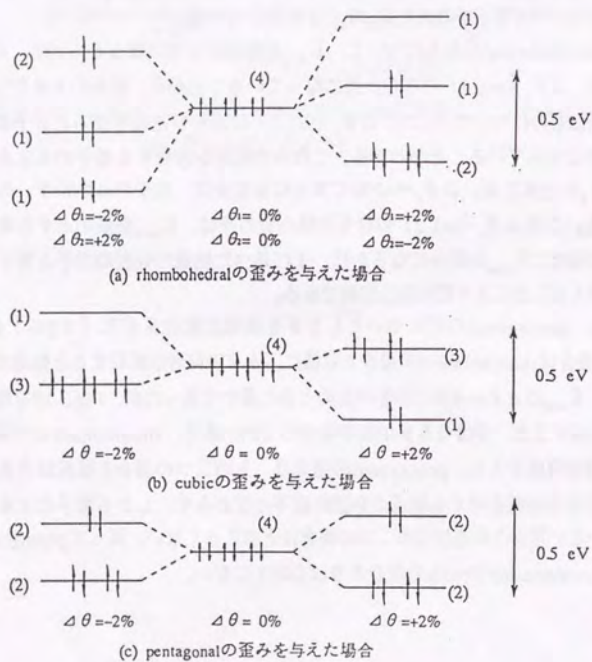


Fig.3.19 Jahn-Teller効果によるHOMOの分裂の様子。(a)菱面体晶 (rhombohedral), (b)立方晶 (cubic), (c)五方晶 (pentagonal).

### 3.3 B<sub>12</sub>正20面体クラスターにおける双極子行列要素の計算

#### 3.3.1 双極子行列要素の計算方法

光吸収スペクトルの吸収係数 $\alpha(\hbar\omega)$ は、近似的に次式のように表される。

$$\alpha(\hbar\omega) \propto |M_{ij}|^2 \cdot J_{cv} \quad (3.1)$$

上式で $\hbar\omega$ はフォトンのエネルギーである。 $M_{ij}$ および $J_{cv}$ はそれぞれ双極子行列要素と結合状態密度と呼ばれ、次式で表される。

$$M_{ij} = \langle \phi_i | -er | \phi_j \rangle \quad (3.2)$$

$$J_{cv} = \int \delta[E_{cv} - \hbar\omega] d^3k \\ = \frac{1}{4\pi^2} \int_s(E) \frac{dS}{|\nabla_k E_{cv}(k)|} \quad (3.3)$$

ただし、

$$E_{cv}(k) = E_c(k) - E_v(k) \quad (3.4)$$

である。

双極子行列要素 $M_{ij}$ の二乗の項は状態*i*から状態*f*への遷移確率を表しており、その遷移が許容遷移であるか禁制遷移であるかや吸収スペクトルの異方性がこの項により決定される。一方、結合状態密度 $J_{cv}$ は状態の数を表している。(3.2)式の $\phi_i, \phi_j$ に分子軌道計算で求めた分子軌道を用いて $M_{ij}$ を計算する。

分子軌道法では分子軌道 $\psi_i$ を原子軌道 $\phi_i$ の線形結合 (Linear Combination of Atomic Orbitals: LCAO) で近似して以下のように表す。

$$\psi_i = c_1' \phi_1 + c_2' \phi_2 + \dots = \sum_{r=1}^{\infty} c_r' \phi_r \quad (3.5)$$

また各原子軌道 $\phi_i$ はSTO-nGでは基底関数 $\chi_m$ を用いて、

$$\phi_i = \sum_{m=1}^n c_m' \chi_m \quad (3.6)$$

$$\chi_m = \sum_{k=1}^N CG_k^m P(x,y,z) \exp(-\alpha_k^m r^2) \quad (3.7)$$

と表される。ここで $P(x,y,z)$ は軌道の形 (s-型, p-型) を制御する関数である。式(3.7)

において実際に用いられる係数CGおよび指数 $\alpha$ の値をTable 3.5に示す。

Table 3.5 基底関数をSTO-nG ((a)n=3, (b)n=5)としたときの係数CGと指数 $\alpha$

(a) STO-3G

	m	CG	$\alpha$
1s	1	0.1543290	48.7911132
	2	0.5353281	8.8873622
	3	0.4446345	2.4052670
2s	1	-0.0599447	5.8085514
	2	0.5960385	0.3527150
	3	0.4581786	0.1354125
2p <sub>x</sub>	1	0.1623949	2.0682853
	2	0.5661709	0.5308188
	3	0.4223072	0.1802206
2p <sub>y</sub>	1	0.1623949	2.0682853
	2	0.5661709	0.5308188
	3	0.4223072	0.1802206
2p <sub>z</sub>	1	0.1623949	2.0682853
	2	0.5661709	0.5308188
	3	0.4223072	0.1802206

(b) STO-5G

	m	CG	$\alpha$
1s	1	0.0221406	247.6205830
	2	0.1135412	45.3758192
	3	0.3318161	12.6737905
	4	0.4825701	4.3273110
	5	0.1935722	1.6306932
2s	1	-0.0159635	20.2161529
	2	-0.0568588	3.7658489
	3	0.3698266	0.4375635
	4	0.5480513	0.1981428
	5	0.1472635	0.095604
2p <sub>x</sub>	1	0.0207905	7.4708697
	2	0.1235472	1.9447330
	3	0.3667739	0.6929593
	4	0.4834930	0.2864947
	5	0.1653444	0.1261405
2p <sub>y</sub>	1	0.0207905	7.4708697
	2	0.1235472	1.9447330
	3	0.3667739	0.6929593
	4	0.4834930	0.2864947
	5	0.1653444	0.1261405
2p <sub>z</sub>	1	0.0207905	7.4708697
	2	0.1235472	1.9447330
	3	0.3667739	0.6929593
	4	0.4834930	0.2864947
	5	0.1653444	0.1261405

B<sub>12</sub>クラスターの分子軌道計算に関しては既にいくつかの報告があり、軌道の対称性が明らかにされている。群論によると2つの軌道の表現の直積を求めれば、その軌道間の遷移の種類(許容か禁制か)と異方性が理論的に導かれる。<sup>61-63</sup>今、B<sub>12</sub>クラスターがD<sub>3d</sub>の対称性を持つときにバンド端の軌道の対称性の表現(representation)をTable 3.6に示す。34~36番の軌道が価電子帯に、37番の軌道が内因性アクセプター準位(バンド)であり、38~41番の軌道が伝導帯に相当している。

Table 3.6  $\beta$ -BのvertexのB<sub>12</sub>の分子軌道の番号とその対称性の表現

MO number	34,35	36	37	38	39	40,41
Representation	E <sub>g</sub>	A <sub>1u</sub>	A <sub>2u</sub>	A <sub>2g</sub>	A <sub>1g</sub>	E <sub>u</sub>

まず、STO-3G、STO-5Gの二種類の基底関数で、 $\beta$ -BのvertexのB<sub>12</sub>(D<sub>3d</sub>の対称性を持つ)に対して計算した場合の、価電子帯のトップ(36)および内因性アクセプター準位(37)から上の準位への遷移のM<sub>j</sub>の値と軌道の表現の直積、及びその遷移の性質をTable 3.7に示す。まずSTO-3Gの場合を検討する。36→36の遷移は明らかに禁制であるので、M<sub>x</sub>、M<sub>y</sub>、M<sub>z</sub>の値は0でなければならない。しかし、Table 3.7(a)を見るとM<sub>z</sub>が最大で~10<sup>-3</sup>である。この程度までを誤差と考え、これを0とみなすことにして、今度は36→40を見ると、群論からはでてこないM<sub>z</sub>が有意なものになり矛盾してしまう。そこで基底関数をSTO-5Gに変更して計算を行った(Table 3.7(b))。前と同様に36→36の禁制遷移を基準にして検討すると、群論から導かれる結果をほぼ完全に満たしていることがわかる。従って双極子行列要素の計算では、以後基底関数はSTO-5Gを用いることにする。



Table 3.7 始状態(i)から終状態(f)への遷移の双極子行列要素 (Mx, My, Mz), 及び軌道の対称性の直積から導かれる双極子遷移の異方性 ((a) STO-3G, (b) STO-5G).

(a) STO-3G

i	f	Mx	My	Mz	
37	41	-4.68940E-07	2.41209E-01	-1.34420E-07	$A_{2u} * E_g = E_u(x,y)$
37	40	-2.41093E-01	-6.74045E-08	-5.64877E-05	$A_{2u} * E_g = E_u(x,y)$
37	39	6.52592E-05	8.99890E-08	-2.46328E-05	$A_{2u} * A_{1g} = A_{1u} z$
37	38	4.31881E-07	7.40613E-05	-8.93307E-08	$A_{2u} * A_{2g} = A_{2u}$
36	41	3.05633E-03	5.49636E-02	1.82665E-01	$A_{1u} * E_g = E_u(x,y)$
36	40	-7.04990E-02	-4.76843E-03	9.18885E-02	$A_{1u} * E_g = E_u(x,y)$
36	39	-6.07409E-02	1.42648E-02	6.44132E-02	$A_{1u} * A_{1g} = A_{1u}$
36	38	1.84233E-03	1.07595E-01	4.17288E-04	$A_{1u} * A_{2g} = A_{2u} z$
36	37	1.31217E-02	-3.48284E-02	-5.18289E-02	$A_{1u} * A_{2u} = A_{2g}$
36	36	-5.93747E-07	6.10910E-04	3.12365E-03	$A_{1u} * A_{1u} = A_{1g}$

(b) STO-5G

i	f	Mx	My	Mz	
37	41	-3.11783E-07	2.40960E-01	-7.08383E-08	$A_{2u} * E_g = E_u(x,y)$
37	40	-2.40961E-01	-1.84213E-07	-9.69577E-06	$A_{2u} * E_g = E_u(x,y)$
37	39	9.30766E-06	1.46825E-07	-2.46045E-01	$A_{2u} * A_{1g} = A_{1u} z$
37	38	2.66293E-07	-7.52877E-07	-6.07561E-08	$A_{2u} * A_{2g} = A_{2u}$
36	41	-2.38375E-01	-9.72306E-08	-9.72327E-08	$A_{1u} * E_g = E_u(x,y)$
36	40	3.64359E-07	-2.38374E-01	-1.54060E-07	$A_{1u} * E_g = E_u(x,y)$
36	39	4.10431E-08	8.54799E-06	-8.15835E-08	$A_{1u} * A_{1g} = A_{1u}$
36	38	1.13146E-07	-2.30255E-08	2.36544E-01	$A_{1u} * A_{2g} = A_{2u} z$
36	37	-6.61736E-08	5.01699E-08	-5.94797E-08	$A_{1u} * A_{2u} = A_{2g}$
36	36	7.86943E-09	3.93148E-08	-7.33508E-08	$A_{1u} * A_{1u} = A_{1g}$

### 3. 3. 2 双極子行列要素の計算結果と光学的遷移の異方性

B<sub>12</sub>クラスターの分子軌道の準位とその対称性が既知の場合には、群論により光学遷移の異方性は理論的に導くことができる。<sup>61,62)</sup>しかし、現実にはそれらが既にわかっているものは少なく、さらに、対称性の低いクラスターを扱う場合には議論が簡単ではない。特にβ-BではvertexのB<sub>12</sub>とedge-centerのB<sub>12</sub>との二種類のB<sub>12</sub>クラスターが存在する。前者はD<sub>3d</sub>の対称性を持っているが、後者はそれより低い対称性しか持っていない。このような対称性の低いクラスターに対して双極子行列要素を計算することにより、光吸収スペクトルの異方性を議論することができる。そこで、α-B、β-B、B<sub>4</sub>C、B<sub>6</sub>P、YB<sub>66</sub>の各結晶を構成するB<sub>12</sub>クラスターに対して、まず基底関数をSTO-5Gとして分子軌道計算を行い、得られた分子軌道の中でバンド端を形成する軌道(34-41)に対して双極子行列要素を計算した。B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>クラスターの全電子の個数は36個であり、従って36番の軌道が価電子帯のトップ、37番の軌道は内因性アクセプター準位、38番の軌道は伝導帯の底に、それぞれ対応しているとみなした。計算結果から許容遷移とみなせるものについては、図中で始状態と終状態の分子軌道を矢印で結んでいる。また、異方性については六方晶のc軸をz軸(立方晶のYB<sub>66</sub>はそのままz軸)として、それに垂直なら(x, y)、平行ならzとして併記した。

まず、α-Bの場合に、価電子帯のトップから伝導帯の底に相当する37→38の遷移は禁制だが、36→38および37→39の遷移が許容であり、異方性はz軸に平行である。従って光学吸収端スペクトルにはその様な異方性があることが期待される。Fig.3.20に示したようにα-Bについてはc軸に平行な方が吸収が大きくなっており、計算結果は実験結果<sup>31)</sup>(Fig.2.19)と良く一致している。

β-Bでは、vertexとedge-centerの2種類のB<sub>12</sub>クラスターについて考える必要がある。β-BのvertexのB<sub>12</sub>に関しては、α-Bと状況は同じであるが、edge-centerのB<sub>12</sub>では36→39の遷移の異方性が(x, y)となり、vertexの36→38および37→39のzとは異なっており、全体としては異方性が小さいと予想される(Fig.3.21, 22)。β-Bの吸収スペクトルの異方性の測定結果の報告<sup>32)</sup>(Fig.2.33)では、1.4eV付近より高エネルギー側の領域では異方性がほとんど見られず、やはり、計算結果は実験と良く一致していると言える。

さらに、α菱面体晶型の化合物であるB<sub>4</sub>C、B<sub>6</sub>Pを見ると、Fig.3.23, 3.24に示したように、両者ともにα-Bと異なり、バンド端付近では(x, y)とzの両異方性を示す許容遷移見られ、光学吸収端スペクトルには異方性が殆ど無いと予想される。しかし、B<sub>4</sub>CおよびB<sub>6</sub>Pについては、これまでに、光学吸収端スペクトルの異方性の測定結果の報告はなく、実験結果と比較することはできない。

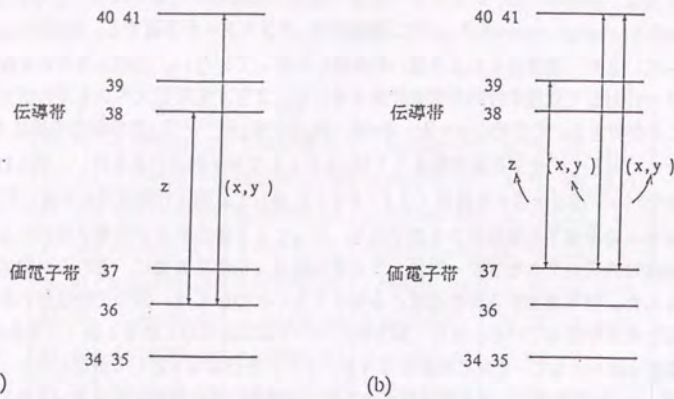


Fig.3.20  $\alpha$ -B結晶中の $B_{12}$ に対して双極子行列要素計算し、その結果から求められた光学遷移の異方性。(a)36番目の軌道からの遷移と、(b)価電子帯のトップに相当する37番目からの遷移。 $z$ 軸は六方晶の $c$ 軸と一致させてある。

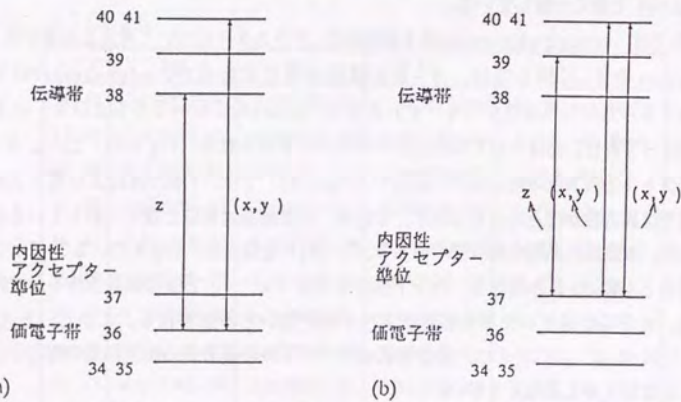


Fig.3.21  $\beta$ -B結晶中のvertexの $B_{12}$ に対して双極子行列要素計算し、その結果から求められた光学遷移の異方性。(a)価電子帯のトップに相当する36番目の軌道からの遷移と、(b)内因性アクセプターバンドに相当する37番目からの遷移。 $z$ 軸は六方晶の $c$ 軸と一致させてある。

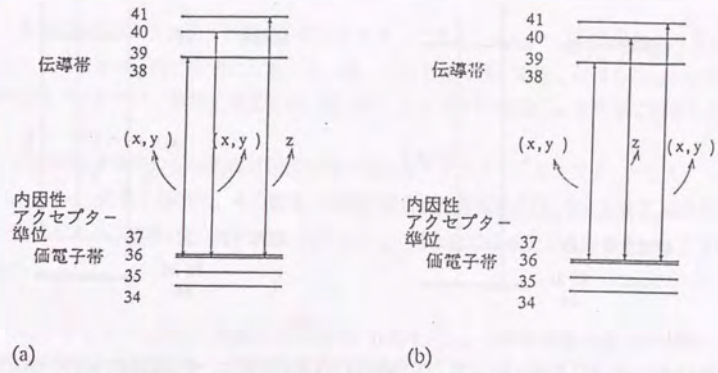


Fig.3.22  $\beta$ -B結晶中のedge-centerの $B_{12}$ に対して双極子行列要素計算して求められた光学遷移の異方性。(a)価電子帯のトップに相当する36番目の軌道からの遷移と、(b)内因性アクセプターバンドに相当する37番目からの遷移。 $z$ 軸は六方晶の $c$ 軸と一致させてある。

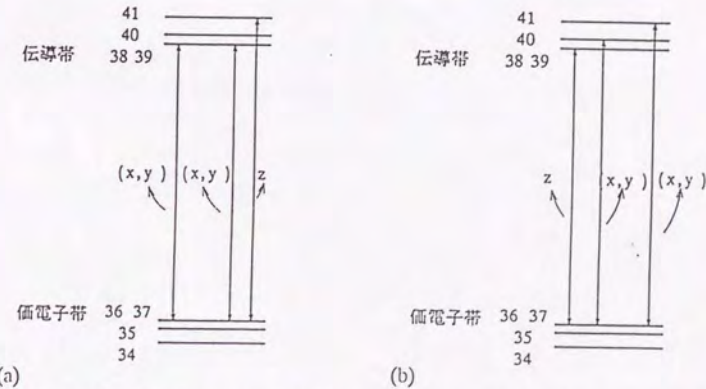


Fig.3.23  $B_4C$ 結晶中の $B_{12}$ に対して双極子行列要素計算し、その結果から求められた光学遷移の異方性。(a)36番目の軌道からの遷移と、(b)価電子帯のトップに相当する37番目の軌道からの遷移。 $z$ 軸は六方晶の $c$ 軸と一致させてある。

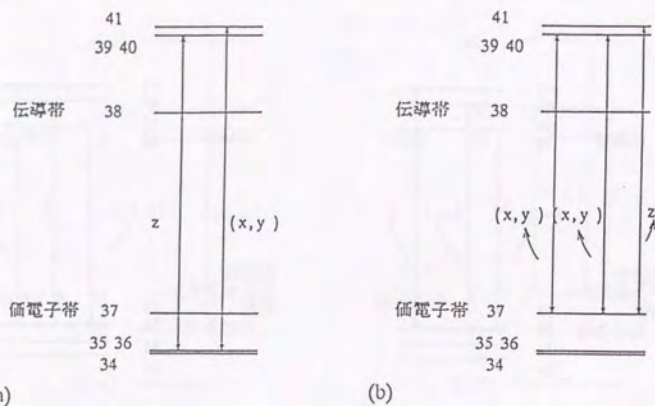


Fig.3.24  $B_6P$  結晶中の  $B_{12}$  に対して双極子行列要素計算し、その結果から求められた光学遷移の異方性. (a) 3 6 番目の軌道からの遷移と、(b) 価電子帯のトップに相当する 3 7 番目からの遷移.  $z$  軸は六方晶の  $c$  軸と一致させてある.

### 3. 4 まとめ

本章で述べた研究の結果をまとめると以下のようになる。

- (1)  $B_{12}$  正20面体クラスターは電子不足クラスターであり、Jahn-Teller効果により歪むことによりエネルギー的に安定になる。その際、もともと4重に縮退したHOMOが分裂して内因性アクセプター準位を形成する。以上のことを分子軌道法による計算で確認した。
- (2) 正20面体対称性の部分群の対称性を持つ歪みをクラスターに与えて  $B_{12}$  クラスターの Jahn-Teller効果を調べた。その結果、実際に存在する菱面体晶  $D_{3d}$  や立方晶  $T_h$  の対称性では安定になるが、実際には存在しない五方晶  $D_{5d}$  の対称性では不安定になるということが明らかになった。
- (3)  $B_{12}$  クラスターに対して双極子行列要素の計算を行い、光学的遷移の異方性を調べた。その結果、異なる歪みを持つ二種類の  $B_{12}$  が存在する  $\beta$ -B の場合には、各々が異なる異方性を示し、その結果全体としては異方性が小さくなるが、一種類の  $B_{12}$  で構成される  $\alpha$ -B では  $B_{12}$  異方性と同じ異方性を示すことが期待された。これは既報の光吸収の実験データと良く一致しており、結晶の光学的性質を  $B_{12}$  クラスターと関連させて理解することができた。

## 第4章 試料の作製及びそのキャラクタライゼイション

### 4.1 はじめに

本研究において測定に使用した主な試料は、電子ビーム蒸着により作製したボロン系アモルファス薄膜 ( $a\text{-B}$ ,  $B_4C$ ,  $B_{13}P_2$ ) とフローティングゾーン法により作製したボロン系結晶 ( $\beta\text{-B}$ ,  $B_4C$ ,  $YB_{66}$ ) である。純度 5 N の  $\beta\text{-B}$  は Eagle-Pitcher 製のものを前日本大学の宇野良清先生から提供して頂いたものであり、 $YB_{66}$  は科学技術庁無機材質研究所の田中高穂氏が作製されたものを提供して頂いたものである。本章では、これらの試料の作製方法及びキャラクタライゼイションについて記述する。

### 4.2 ボロン系アモルファス薄膜の作製とキャラクタライゼイション

主に光学吸収端スペクトルの測定に用いる試料としてボロン、 $B_4C$ 、 $B_{13}P_2$  および  $As_2S_3$  のアモルファス薄膜を電子ビーム蒸着により作製した。また、 $AlB_{12}$ 、 $YB_{66}$  のアモルファス薄膜の作製を試みた。装置としては高真空電子ビーム蒸着装置 (ULBAC EBS-10A) を使用した。装置の概略図を Fig. 4.1 に示す。

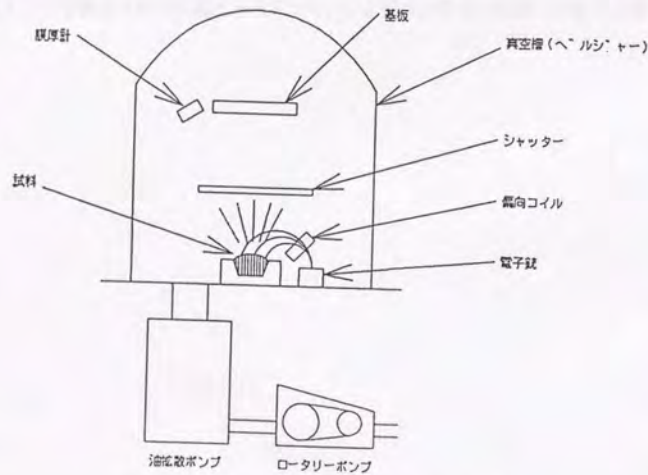


Fig. 4.1 電子ビーム蒸着装置の概略図。

原料としてはバルク及び粉末の結晶  $\beta\text{-B}$  (純度 99.9%),  $B_4C$  (99%),  $B_{13}P_2$  (99.

5%),  $AlB_{12}$ ,  $As_2S_3$  (99.999%) を用いた。 $YB_{66}$  については  $\beta\text{-B}$  と  $YB_6$  の粉末をこの組成になるように秤量し、混合したものを出発原料とした。光学測定用の試料は、膜厚を水晶振動子の膜厚計でモニターしながら、石英基板上に  $2\sim 10\text{\AA}/\text{sec}$  の蒸着速度で、膜厚が  $100\sim 10\text{k}\text{\AA}$  の目標の膜厚まで蒸着した。蒸着時の基板温度は  $200\sim 250^\circ\text{C}$ 、最高到達真空度は約  $2\times 10^{-6}\text{Torr}$  であった。アモルファス薄膜の膜厚は、吸収スペクトルをできるだけ広いエネルギー範囲で測定するために、上記の範囲で変化させたものを作製した。また試料のキャラクタライゼイション用にスライドガラスに蒸着したものを作製した。

作製した試料のキャラクタライゼイションとしては、X線マイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer: EPMA) および ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) により組成の分析を行い、粉末 X線回折測定により膜の構造を調べた。

Table 5.1 蒸着膜の組成の ESCA 及び EPMA による分析結果

系	出発原料 (at.%)	蒸着膜	
		EPMA (at.%)	ESCA (at.%)
B-C	80-20	81-19	84-16
B-P	87-13	83-17	87-13
B-Y	98-2	100-0	

組成分析を EPMA および ESCA により行った結果を Table 4.1 に示す。B-C および B-P では電子ビーム蒸着により出発原料とほぼ同じ組成のアモルファス薄膜が作製できたことがわかる。しかし、 $AlB_{12}$  の場合はほとんど Al の膜になってしまい、 $YB_{66}$  の場合には  $\beta\text{-B}$  の膜になってしまった。一般に  $As_2S_3$  のような典型的なアモルファス半導体においては蒸着の際に原子 1 個 1 個がバラバラに蒸着されるのではなく、化合物のクラスターとして蒸着されていることが知られている。このような場合には、膜の組成が出発原料の組成からほとんどずれることはない。 $a\text{-B}_4C$ 、 $a\text{-B}_{13}P_2$  がこれに該当し、 $B_{12}$  クラスターやそれと強い共有結合で結合した C や P がクラスターの状態で蒸着されたと考えられる。 $AlB_{12}$  の場合に、Al と B との結合が金属的であり強くない、各原子がバラバラの状態に蒸着され、しかも Al の蒸気圧が B のそれよりも高いため、Al が先に蒸着されたと考えられる。 $YB_{66}$  では Y の蒸気圧は B より高いが、蒸着後に残った原料の X線回折の測定から  $YB_{66}$  と  $YB_6$  であることが

わかり、量の少ないY原子がBのより大きなクラスターの中に取り込まれてしまったものと、 $B_{12}$ クラスター等のB原子だけのクラスターが存在し、後者のみが蒸着された可能性がある。

粉末X線回折の測定には、強力X線回折装置（マックサイエンス社製 MXP-18）を使用した。試料はスライドガラスからはがした後、珪藻の乳鉢で細かくすり潰して粉末にした後、石英の単結晶基板の無反射試料板にエタノールで付着させて測定し、アモルファスであるかどうかを確認した。測定はCu管球で、管電圧50kV、管電流250mAに設定して行った。使用したスリットはR.S.:0.6mm, D.S.:0.6deg, S.S.:0.6degとし、さらにスキャン速度は1deg/minとした。測定は、試料とバックグラウンドとしての無反射試料板のみについても行い、データ演算を行ってバックグラウンドを除去した。

Fig.4.2(a), (b)に原料として用いた $\beta$ -B,  $B_4C$ ,  $B_{13}P_2$ の粉末および $\alpha$ -B、蒸着により作製したアモルファス薄膜のX線回折パターンを示す。これらに見られるピーク位置は同じ組成の結晶の強いピークの集団と対応しているが、ボロン系の薄膜のX線回折パターンに見られるピークは $a$ - $As_2S_3$ のそれと同程度にブロードであり、これらがアモルファスであることがわかる。また、 $a$ -BについてはX線回折パターンは既報文献13)に示されたものと一致した。 $a$ -BのX線回折パターンは原料の $\beta$ -Bよりもむしろ $\alpha$ -Bに近い。これは $a$ -Bが $B_{12}$ クラスターの単純なパッキングによってできていることを示唆している。図中にB-BとAs-Sの原子間距離に等しい面間隔に相当する $2\theta$ の位置を示してあり、それより低角側に存在するピークは、アモルファスの構造中に中距離の秩序が存在することを示唆している。実際、結晶の $As_2S_3$ で $2\theta$ での層間距離に相当する $15^\circ$ 付近のピークは $a$ - $As_2S_3$ にも見られ、アモルファス中にも層状構造が存在することを意味していると考えられてきた。 $a$ -B、 $a$ - $B_4C$ と $a$ - $B_{13}P_2$ とは、異なる中距離秩序が存在することが考えられる。

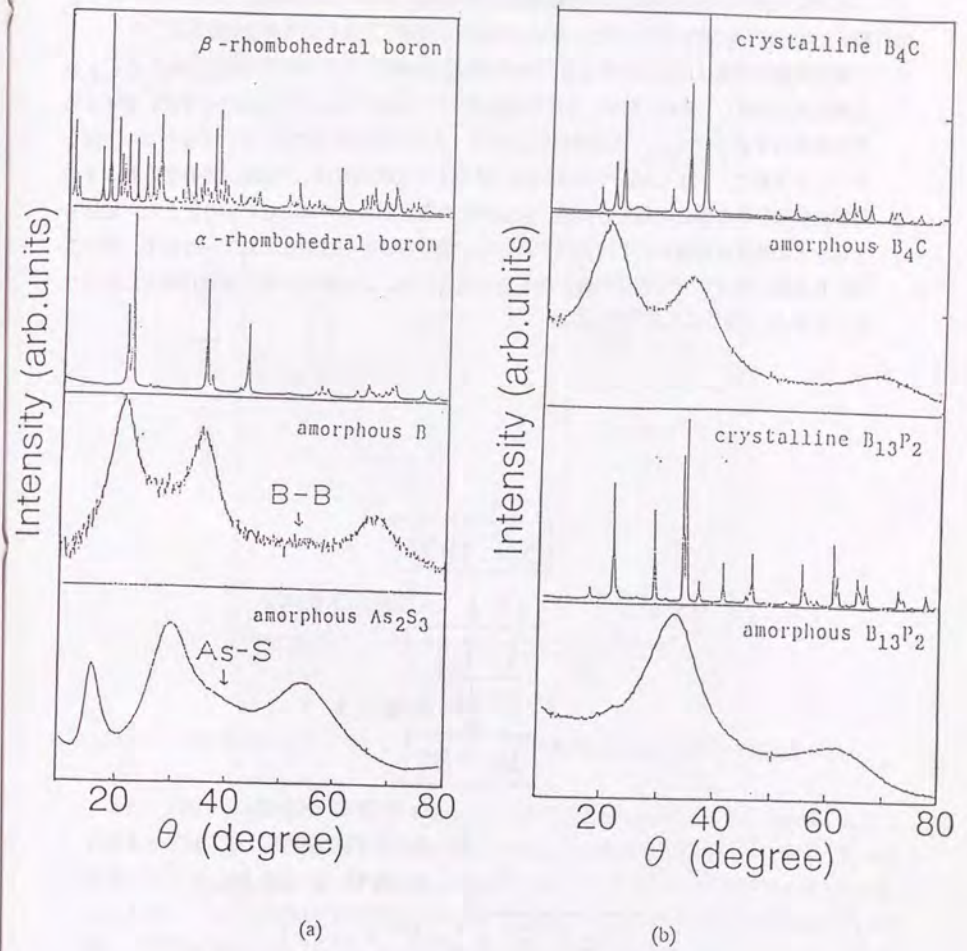


Fig.4.2 (a)原料の $\beta$ -B粉末、 $\alpha$ -B（参考）、 $a$ -Bおよび $a$ - $As_2S_3$ の蒸着膜のX線回折パターン、及び  
 (b)原料の $B_4C$ 、 $B_{13}P_2$ 粉末と $a$ - $B_4C$ 、 $a$ - $B_{13}P_2$ の蒸着膜のX線回折パターン。

#### 4. 3 B<sub>4</sub>C単結晶の作製とキャラクタライゼーション

ボロン・カーバイド (B<sub>4</sub>C) の単結晶を赤外線加熱単結晶作製装置 (NECニチデン社製: SS50-X) を使用して、フローティングゾーン (FZ) 法により作製を試みた。

試料作製の手順はFig.4.3に示した。まず、粒径1 $\mu$ m程度のB<sub>4</sub>C粉末 (純度99%) 約4 gを洗剤で良く洗浄した風船に詰め、冷間静水圧プレス (Cold Isostatic Press: CIP) で4 tの荷重をかけて直径約5mm、長さ約110mmのロッド状の圧粉体を作製した。できたロッドはシリコニット炉で、250 $^{\circ}$ C/hourで1500 $^{\circ}$ Cまで昇温して20時間保持して焼結体を作製した。その際雰囲気は試料の酸化を抑えるため、99.999%の高純度Arガスで封じ切りとした。焼結したロッドの密度は理論密度の約70%であった。焼結体の表面は酸化されていたので、後の工程に移る前に紙ヤスリで表面の酸化物を削り落とした。この酸化物をX線回折測定にかけたところB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることが判明した。

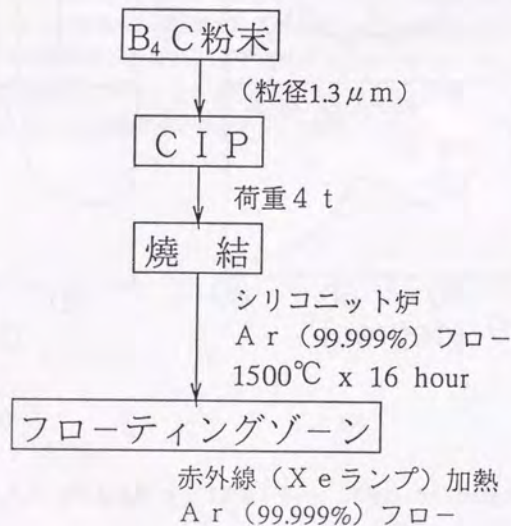


Fig.4.3 単結晶B<sub>4</sub>Cの作製の手順を示すフローチャート

赤外線加熱単結晶作製装置の光源としてはXeランプを使用して加熱して試料を作製した。密度は約2.53g/cm<sup>3</sup>であり、ほぼ理論密度に等しかった。試料の先端部を切断、W-C-Cの超硬合金でつぶして粉末X線回折測定により相の同定を行った。原料粉末および作製した試料のX線回折パターンをFig.4.4に示す。測定は内標準のSiを混ぜたものに対して行ったため、Siのピークが観測された。

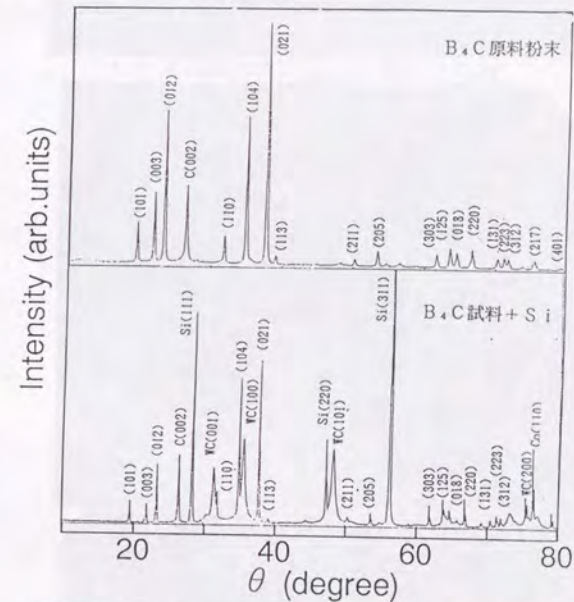


Fig.4.4 原料粉末およびフローティングゾーン法で作製したB<sub>4</sub>Cの粉末X線回折パターン。

また、試料を2mmの厚さの円盤状に切断し、切断面を粒径1 $\mu$ mのダイヤモンドペーストで研磨して鏡面に仕上げ、光学顕微鏡で組織観察を行った。組織写真をFig.4.5に示す。単一の組織ではなく、60 $^{\circ}$ もしくは120 $^{\circ}$ 双晶境界が観察された。これは六方品の双晶境界であると考えられる。この円盤状の試料のX線ラウエ法による測定を40kV、20mAの条件で透過では1時間、反射では2時間行い、約1mmのビーム径の範囲内に双晶を含んでいることがわかった。また、背面反射Laue図形を解析用のGreningerチャートを使用して解析した結果、切断面は六方品のc軸に対して約12 $^{\circ}$ ずれていることがわかった。Fig.4.6に透過および反射のLaue写真を示す。

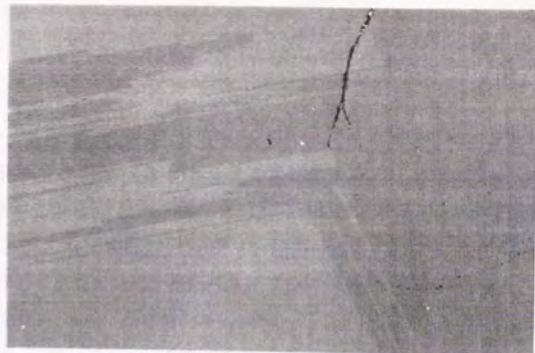
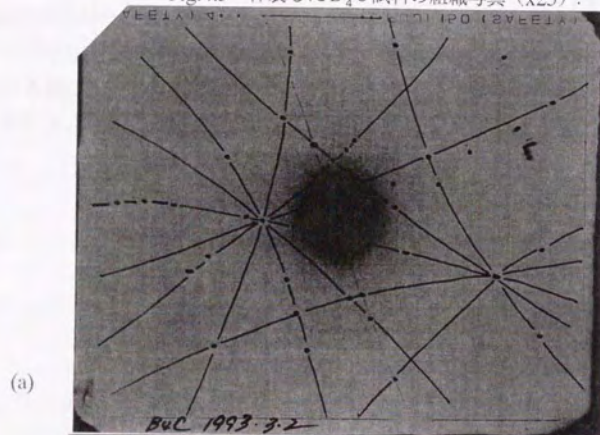
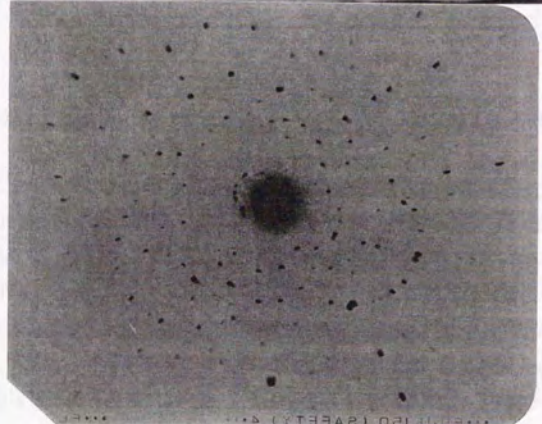


Fig.4.5 作製した $B_4C$ 試料の組織写真 (x25).



(a)



(b)

Fig.4.6 作製した $B_4C$ 試料の(a)透過及び(b)反射Laue図形.

提供して頂いた $\beta$ -Bの単結晶については、FZ法で作製し、純度が5Nと高純度であること以外は不明である。

同じく提供して頂いた $YB_{66}$ の作製方法を説明する。<sup>63,64)</sup>イットリア ( $Y_2O_3$ ) とBを  
 $Y_2O_3 + 135B \rightarrow 2YB_{66} + 3BO \uparrow$   
 の反応式に従って反応させて生成した $YB_{66}$ の粉末をステンレスのボールミルで $\sim 10\mu m$ に粉砕し、酸で洗った後熱間静水圧加工 (Hot Isostatic Press: HIP) でロッドにした、Fig.4.7に示した高周波加熱間接加熱装置でHe雰囲気でのFZ法によりFig.4.8に示す直径約11mmの良質な単結晶を作製した。

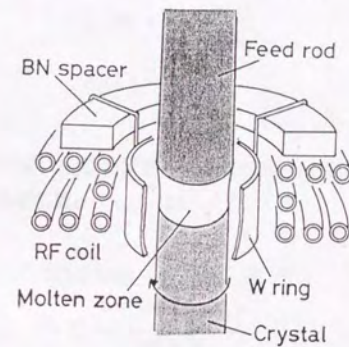


Fig.4.7 単結晶作製用の高周波加熱間接装置.



Fig.4.8  $YB_{66}$ 単結晶試料.

#### 4. 4 まとめ

本章の結果は以下のようにまとめられる。

- (1) 電子ビーム蒸着によりボロン系アモルファスとして、 $a-B$ 、 $a-B_4C$ および $a-B_{13}P_2$ の薄膜が出発原料とほぼ同じ組成で作製することができた。X線回折測定によりその構造を調べたところ、 $a-B_{13}P_2$ ではB-B原子間距離に相当する角度より低角側のピークが大きく異なり中距離秩序が違う可能性がある。
- (2) フローティングゾーン法により $B_4C$ 単結晶の作製を試み、単結晶は得られなかったが双晶を含む比較的大きく光学的測定に適した結晶試料を得ることができた。

## 第5章 正20面体ボロン系固体の光学吸収端スペクトル

### 5. 1. はじめに

本章では、ボロン系アモルファス薄膜を主として、結晶の $\beta-B$ についても光学吸収端スペクトルの測定を行った。さらに両者の温度依存性を測定してその違い明らかにした。

#### 5. 1. 1. 結晶の半導体のバンド間遷移<sup>65)</sup>

結晶の半導体の伝導帯および価電子帯が自由電子的であると仮定する。

$$\begin{aligned} E_c(k) &= E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \\ E_v(k) &= -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} \end{aligned} \quad (5.1)$$

バンド間遷移には(a)直接許容、(b)直接禁制、(c)間接許容、(d)間接禁制の4種類がある。直接許容遷移の場合には吸収係数 $\alpha(\hbar\omega)$ は、

$$\begin{aligned} \alpha(\hbar\omega)\hbar\omega &= A_1 \cdot (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \\ A_1 &\equiv \frac{6e^2(2m_e)^{3/2} \langle p^2 \rangle_{cv}}{\epsilon m^2 c^2 \hbar^3} \end{aligned} \quad (5.2.a)$$

と表される。

直接禁制遷移の場合も同様に書くと、

$$\begin{aligned} \alpha(\hbar\omega)\hbar\omega &= A_2 \cdot (\hbar\omega - E_g)^{3/2} \\ A_2 &\equiv \frac{e^2 \omega_{cv} (2m_e)^{3/2} f'}{3\epsilon m^2 c^2 \hbar^4 \omega^2} \end{aligned} \quad (5.2.b)$$

と書ける。ここで $f'$ は $0 \leq f' < 1$ の定数である。

間接遷移はFig.5.1に示すように始状態と終状態の波数ベクトル $k$ が異なり、その差に相当するフォノンの仲介により遷移が起こる。

間接許容遷移の場合は

$$\alpha(\hbar\omega)\hbar\omega = \frac{A_1 \cdot (\hbar\omega + \hbar\omega_s - E_g)^2}{e^{\hbar\omega_s/k_B T} - 1} + \frac{B_1 \cdot e^{\hbar\omega_s/k_B T} (\hbar\omega - \hbar\omega_s - E_g)^2}{e^{\hbar\omega_s/k_B T} - 1} \quad (5.2.c)$$

間接禁制遷移の場合には、



$$\alpha(\hbar\omega)\cdot\hbar\omega = \frac{A_1 \cdot (\hbar\omega + \hbar\omega_s - E_g)^3}{e^{\hbar\omega/E_s} - 1} + \frac{B_1 \cdot e^{\hbar\omega/k_s T} (\hbar\omega - \hbar\omega_s - E_g)^3}{e^{\hbar\omega/k_s T} - 1} \quad (5.2.d)$$

と表せる。(5.2.c), (5.2.d)の両式の右辺第1項はフォノンの吸収を、第2項はフォンの放出を伴う遷移を表す。

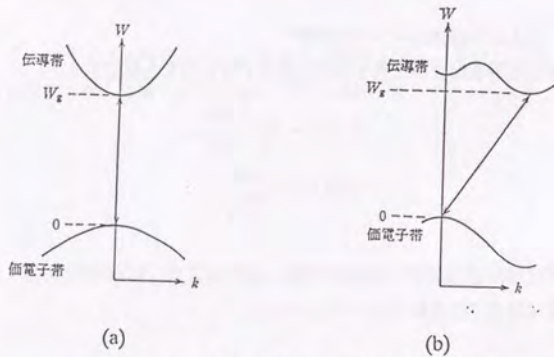


Fig.5.1 半導体の(a)直接遷移と(b)間接遷移。

### 5. 1. 2 アモルファス半導体の光学吸収端スペクトル<sup>52,66,67)</sup>

アモルファス半導体では結晶に見られる長距離秩序は存在せず、結晶の場合に定義されるバンド構造は厳密には成り立たない。このように乱れた構造のアモルファス半導体のバンドモデルはMottらによって議論されており、その状態密度は価電子帯および伝導帯の高密度領域では結晶の場合と同様に放物線的であるとされている。

$$\begin{aligned} D_v(E) &\sim (E_v - E)^{1/2} \\ D_c(E) &\sim (E - E_c)^{1/2} \end{aligned} \quad (5.3)$$

$E_c$ ,  $E_v$ は伝導帯および価電子帯の仮想的なバンド端である。

アモルファス半導体の光学吸収端スペクトルは、Fig.5.2に示す3つの領域に分けられる。領域Aは吸収係数 $\alpha$ が $\alpha > 10^3 \text{ cm}^{-1}$ の領域で、結晶のバンド間遷移に相当する。領域Bは吸収係数が $1 < \alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ で吸収係数は指数関数的で

$$\alpha(\hbar\omega) \sim \exp(\hbar\omega/E_c) \quad (5.4)$$

と表される。 $E_c$ は物質によらない定数である。この領域はUrbach領域と呼ばれ、構造の乱れ

を反映している。最後に、 $\alpha < 1$ の領域は欠陥および不純物に影響される領域と考えられている。本論文の対象としては領域Aのバンド間遷移に相当するスペクトルであるので、これについて以下で詳細に述べることにする。

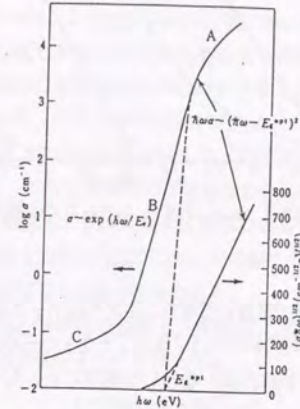


Fig.6.2 アモルファス半導体の基礎吸収端スペクトル

アモルファス半導体では構造の不規則性のために $k$ の選択則が成り立たない。従って、吸収係数は、伝導帯と価電子帯の結合状態密度にバンド間遷移確率を掛けたものとして求められる。

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{mc\omega n} p^2 W \int D_v(E) D_c(E + \hbar\omega) dE \quad (5.5)$$

式(5.5)に式(5.3)を代入して

$$\begin{aligned} \alpha(\hbar\omega)\cdot\hbar\omega &= A \cdot (\hbar\omega - E_{opt})^n \quad (n=2) \\ E_{opt} &= E_c + E_v \end{aligned} \quad (5.6)$$

を得る。ここで、 $E_{opt}$ は光学的バンドギャップとよばれる。実際に多くのアモルファス半導体で式(5.6)に従う光吸収スペクトルが観測されている (Fig.5.3)。

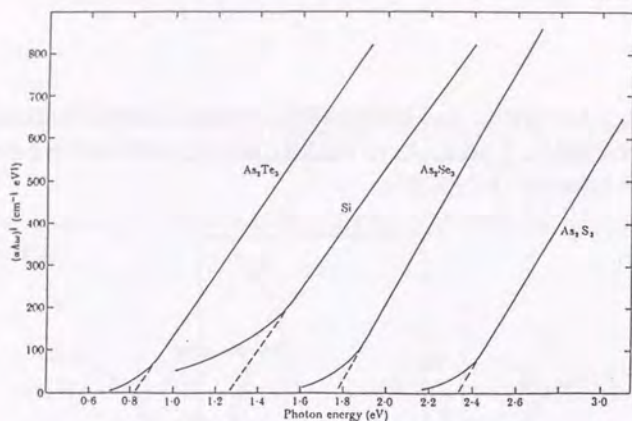
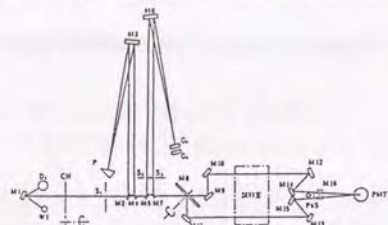


Fig.5.3  $h\nu$ に対する  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ の測定曲線

### 5. 2 実験方法

石英基板に電子ビーム蒸着で蒸着したボロン系アモルファス薄膜 (a-B, B<sub>4</sub>C, B<sub>13</sub>P<sub>2</sub>) と a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, および純度 5 N の結晶の β-B と Si ウェハの光学吸収端スペクトルを自記分光光度計 U-3410 (日立製作所製) を用いて測定した。U-3410 の光学系を Fig.5.4 に示す。



- |                |                                  |
|----------------|----------------------------------|
| M1 : 凹面鏡       | M13 : 平面鏡                        |
| M2 : フロイダル鏡    | M14 : フロイダル鏡                     |
| M3 : 凹面鏡       | M15 : フロイダル鏡                     |
| M4 : 平面鏡       | M16 : フロイダル鏡                     |
| M5 : 平面鏡       | P : プリズム                         |
| M6 : 凹面鏡       | S1 : 第1分光器スリット                   |
| M7 : シランテラコラ鏡  | S2 : 第2分光器入射スリット                 |
| M8 : 凹面鏡       | S3 : 第2分光器出射スリット                 |
| CH : ノンコンチューブ  | PMT : 紫外可視用検出管 (R928)            |
| M9 : シランテラコラ鏡  | PaS : 定波用透過板                     |
| M10 : 平面鏡      | G1 : 準直回折格子 1440本/mm (190~850nm) |
| M11 : シランテラコラ鏡 | G2 : 準直回折格子 600本/mm (800~2600nm) |
| M12 : 平面鏡      |                                  |

Fig.5.4 自記分光光度計 U-3410 の光学系

アモルファス薄膜は、a-Bについては1500Å, 5000Å, 14000Åの3種類、a-B<sub>4</sub>Cについては2000Å, 6000Åの2種類、a-B<sub>13</sub>P<sub>2</sub>では1000Å, 3000Åの2種類で、レファレンスのa-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>では1500Å, 2500Å, 8000Åの3種類というように各試料について数種類のものを用意し、広いエネルギー範囲で測定ができるようにした。

実際の測定では、サンプル側、レファレンス側ともに5mm×5mmの穴の開いたアルミ箔でマスクをし、まずサンプル側に蒸着してない石英基板を置き、ベースラインの測定をした。次に、サンプル側に石英基板に蒸着した試料にマスクをしたものを置いて測定を行った。波長範囲190nm~2600nmで、スキャン速度は120nm/min.(190nm~800nm), 240nm/min.(800nm~2600nm)、レスポンスはMEDIUMとした。測定データは0.5nm間隔でPC9801に転送した後述する解析を行った。吸収スペクトルの温度依存性を測定する場合には、クライオスタット(OxfordCF1204d)を使用し、低温の場合は液体窒素を使って約80Kまで、高温についてはヒーターで500K付近まで加熱して測定した。その際クライオスタットの窓は、低温では石英、高温ではサファイアのガラスのものを使用した。

解析方法について説明する。参照光の強度 I<sub>0</sub>、試料透過光の強度 I、試料の膜厚 d、反射率 R とすると、吸収係数 α は次式のように定義される。

$$I = I_0(1-R)\exp(-\alpha d) \quad (5.7)$$

従って、吸光度 (absorbance : ABS) は、

$$\begin{aligned} ABS &= \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \\ &= \alpha d \log_{10}e + C \quad (C = -\log_{10}(1-R)) \end{aligned} \quad (5.8)$$

と表される。パソコンに転送されるデータは吸光度でありこれより吸収係数を求めるためには、膜厚と反射率を含む項が必要である。そこで次に膜厚 d、定数 C の決め方を述べる。

膜厚の測定は蒸着時に水晶振動子を用いて行ったが、これは後で示す吸収スペクトルの干渉縞を用いて測定した値の約1.4倍であった。そのズレの原因として水晶振動子の蒸着源からの距離が基板からよりも長いことや蒸着時の水晶振動子の温度上昇、以前に蒸着した物質による固有振動数の変化等が考えられ、その補正をすることにより正しい値を求めることも可能であるが容易ではない。従って、簡単で比較的精度の高い干渉縞から求める方法により、アモルファス薄膜試料の膜厚を決定した。以下、その方法を具体的に述べる。

光の波長と膜厚が同程度の場合には吸収スペクトルには Fig.6.4 に示すような干渉縞が現れる。吸光度の極大・極小は屈折率 n を用いて

$$2nd = (m_1 + \frac{1}{2})\lambda_1 \rightarrow \text{maximum} \quad (5.9)$$

$$2nd = m_1\lambda_2 \rightarrow \text{minimum}$$

となる。したがって、隣合う極値、例えばの極大・極小となる波長 ( $\lambda_2 < \lambda_1$ ) がわかれば、

$$m_1 = \frac{\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (5.10)$$

$$d = \frac{m_1 \lambda_1}{2n} \quad (5.11)$$

と求められる。定数Cは近似的に

$$C = ABS(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}) \quad (5.12)$$

と与えられる。このようにして膜厚d、定数Cを決定した後、(5.8)式によって吸収係数 $\alpha$ が得られる。ここで屈折率nの値としてa-Bについては3.30、a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>については2.45を用いた。これまでの議論で反射率を定数として扱ってきたが、実際には後に第7章で示すように反射率も波長(エネルギー)依存性を示す。しかし、その変化は例えばa-Bでは25-33%の10%以内であり、吸収の変化 $\sim 10^4$ に比べると無視できる程度なので、事実上定数として扱って問題ない。

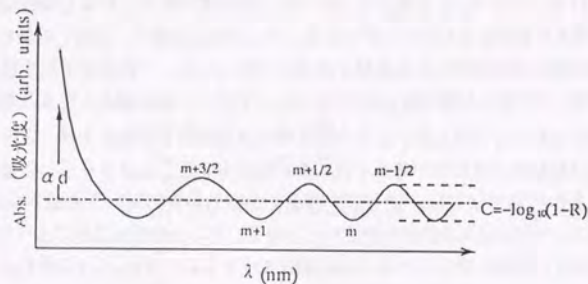


Fig.5.5 光吸収スペクトルに現れる干渉縞からの膜厚の決定法

結晶の5Nのβ-Bはマルチワイヤー・ソーで切断したバルクを機械研磨により100 $\mu$ m程度

の厚さに鏡面研磨した後、K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]溶液でエッチングをして化学研磨した。その結果、最終的にマイクロメーターで測定した厚さは約60 $\mu$ mであった。従って厚さの測定の誤差は2%以内であり、吸収係数の変化量に比べると無視できる程度である。Siウエハーについても同様の処理を行った。

### 5.3 正20面体ボロン系固体の光学吸収端スペクトル

B、B<sub>4</sub>C、B<sub>13</sub>P<sub>2</sub>及びAs<sub>2</sub>S<sub>3</sub>のアモルファス薄膜の光学吸収端スペクトルをFig.5.6に示す。a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>は典型的なアモルファス半導体であり、比較のために測定した。Fig.5.6(a)は(5.6)式に従って $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ を $\hbar\omega$ に対してプロットしたものであり、典型的なアモルファス半導体として知られるa-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>では直線によく乗っていることがわかる。しかし、ボロン系アモルファス薄膜では、それと比べるとあまりよく乗っていない。次に縦軸を $(\alpha\hbar\omega)^{1/3}$ に変えてプロットしたものをFig.5.6(b)に示す。今度はボロン系アモルファスでは直線に非常によく乗っているのに対し、a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>では直線に乗らないことがわかる。即ち、ボロン系固体では(5.6)式で指数n=3とした式が成立する。このようにn=3が成立する物質としては他に、a-Si:Hや多元系のカルコゲナイドガラスの構造が複雑であると考えられる物質が知られている。<sup>52-68)</sup>

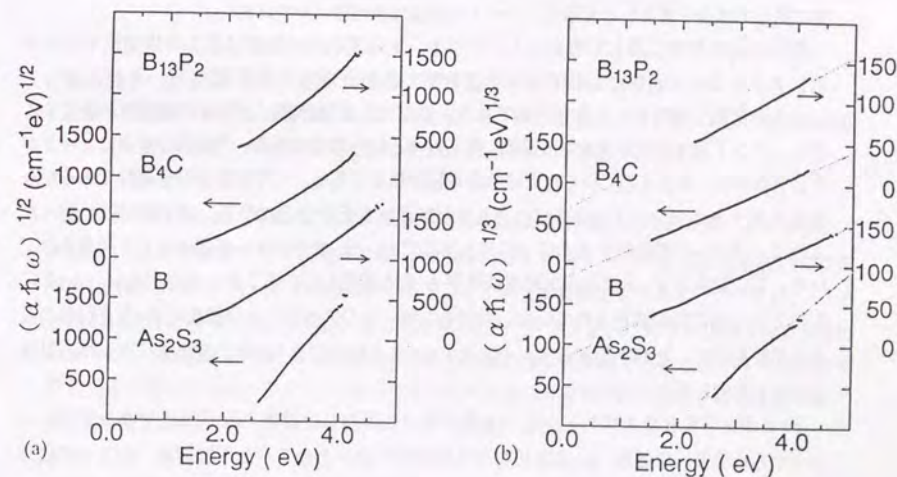


Fig.5.6 ボロン系アモルファス薄膜 (a-B、a-B<sub>4</sub>C、a-B<sub>13</sub>P<sub>2</sub>) および参照用のAs<sub>2</sub>S<sub>3</sub>を(5.6)式で(a)n=2、(b)n=3として直線フィッティングしたもの。

次に、ボロン系固体でなぜ  $n=3$  となるか、その原因をを考えることにする。まず、多くのアモルファス半導体で式(5.6)が成立しているが、その導出はDavisとMott<sup>23)</sup>により以下の3つの仮定に基づいて行われている。

- (a) 遷移の行列要素が対象とする光のエネルギー領域で一定である。
- (b) バンド端近傍での価電子帯および伝導帯の状態密度が、放物線的な分布をしていること。
- (c)  $k$ の選択則が緩和されている。

従って、 $n=3$ となる原因としては上の3つの仮定のうち少なくとも1つが正しくないことが考えられる。

(a)の仮定に関しては観測している範囲があまり広くないので正しいと考えられる。

(b)の仮定に関しては、価電子帯および伝導帯の状態密度  $D_v$ 、 $D_c$ がそれぞれ、

$$\begin{aligned} D_v(E) &\sim (E_v - E)^s \\ D_c(E) &\sim (E - E_c)^p \end{aligned} \quad (5.13)$$

と表される時、(5.6)式の指数  $n$  は  $n = s + p + 1$  となる。従って、放物線的な状態密度 ( $s = p = 1/2$ ) をもつ場合には  $n = 2$  となる。もし状態密度が線形 ( $s = p = 1$ ) であれば、 $n = 3$  が得られる。実際に、前述の a-Si:H で  $n = 3$  となる原因をこの状態密度の線形性であるとする報告もあるが、他の実験的な根拠に基づいているわけではない。特に、(c)の仮定に関しては全く言及しておらず、 $n = 3$ の原因は未だ明らかではない。

最後の(c)の仮定に関して考えることにする。 $k$ の選択則の起源は結晶の周期性であるが、もしアモルファス固体においても  $k$ の選択則の破れが完全でないならば、それによって  $n = 3$ の原因を説明することも可能である。実際に、理論計算により  $k$ の選択則が成立するのは、バンド端付近のエネルギー領域に限られるという報告がある。<sup>69)</sup>結晶の場合に  $n = 3$ が成立するのは、式(5.2.d)で示した間接禁制遷移の場合である。この場合は間接遷移であるから、吸収スペクトルがフォノンの介在による温度依存性を示すことになる。第2章で既に述べたように、ボロンの構造はアモルファスでも結晶でも、 $B_{12}$ クラスターを基本として構成されている。特に結晶の  $\beta$ -Bはその短距離秩序が a-Bと類似していることもあり、もし、a-Bにおいて  $k$ の選択則が緩和されていないのであれば、そのスペクトルは結晶の  $\beta$ -Bと同様の温度依存性を示すことが予想される。そこで、a-Bと結晶の  $\beta$ -Bの光吸収スペクトルの温度依存性を測定した。

$\beta$ -Bの光学吸収端スペクトルは、(a)深い準位に関連した遷移、(b)内因性アクセプターバンドから伝導帯への遷移、(c)価電子帯から伝導帯へのいわゆるバンド間遷移、の3つの成分に分解できることが知られている。<sup>23)</sup>また、 $\beta$ -Bでは特に低温において(a)に関連した深い準位の占有率、従って、その吸収スペクトルが準安定状態に達するまでに、光を遮断した状態で200-300min.かかることが実験的に明らかにされている。(b)や(c)の成分のバンド

ギャップも時間的に変化する。しかし、本実験では各温度での測定は準安定状態に達する前に行っている。室温において観測した  $\beta$ -Bの光学吸収端スペクトルとそれを成分分解したものをFig.5.7に示す。

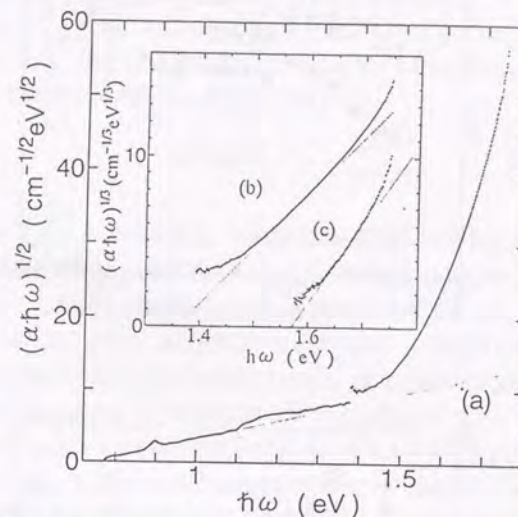


Fig.5.7  $\beta$ -Bの光学吸収端スペクトルおよびそれを成分分解したスペクトル。

- (a)深い準位から伝導帯への遷移 ( $n = 2$ )、(b)内因性アクセプターバンドから伝導帯への遷移 ( $n = 3$ )、(c)価電子帯から伝導帯への遷移 ( $n = 3$ )、

図の縦軸は  $(\alpha h \omega)^{1/2}$  の形式にしている。成分(b)は成分(c)に比べてエネルギー的に小さいことから、(c)よりも a-Bの吸収端スペクトルと関連が深いと考えられる。実際にFig.5.7では成分(b)を解析すると、 $n = 3$ で直線によく乗ることから間接禁制遷移であると考えられ、a-Bと同じ結果になっている。さらに、第3章で示した  $B_{12}$ クラスターに対する双極子行列要素の計算から、内因性アクセプターバンドと伝導帯の間の遷移は禁制であることが予想され、実験結果と一致している。そこでa-Bと吸収スペクトルの温度依存性の比較を成分(b)について行った。

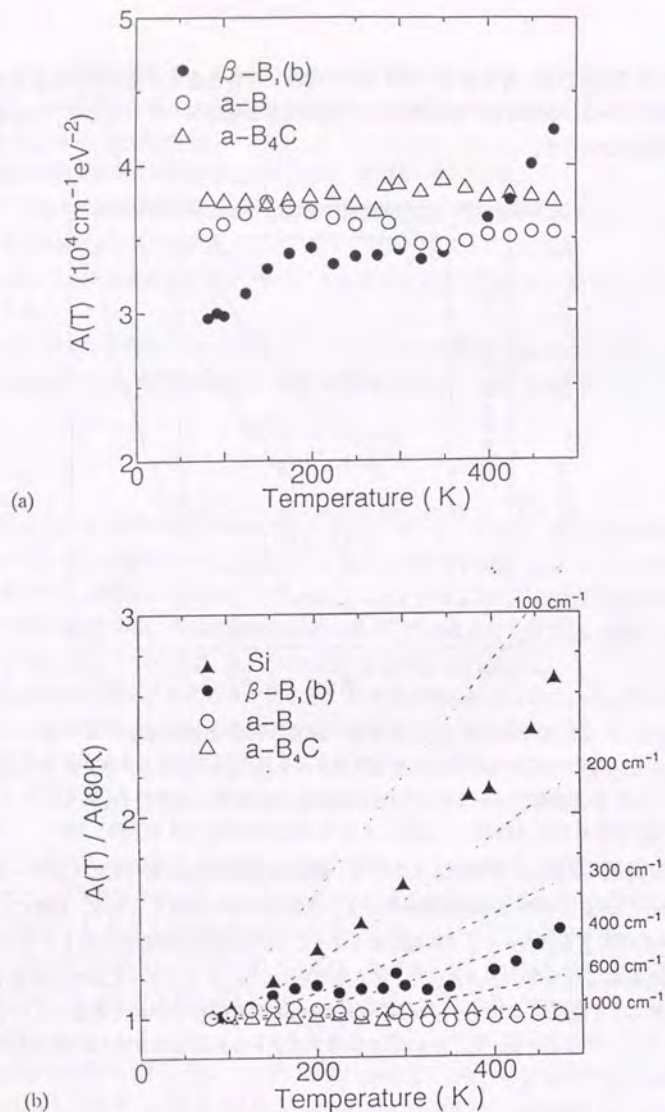


Fig.5.8 (5.6)式で  $n=3$  とした時の(a)係数  $A$  の温度依存性と(b)係数  $A$  を  $80\text{K}$  の値で規格化した  $A(T)/A(80\text{K})$  の温度依存性

Fig.5.8(a)は式(5.6)で  $n=3$  とした時の係数  $A$ 、即ち、Fig.5.6(b)およびFig.5.7の直線の傾きの3乗の温度依存性を  $\text{a-B}$ 、 $\text{a-B}_4\text{C}$  と  $\beta\text{-B}$  の成分(b)について示したものである。係数  $A$  の大きさは  $\text{a-B}$  と  $\beta\text{-B}$  で同程度であるが、その温度依存性は明らかに異なっており、 $\text{a-B}$  と  $\text{a-B}_4\text{C}$  の場合には系統的な温度依存性はあまり見られない。 $\text{a-Si:H}$  でも同様に温度依存性をほとんど示さないことが報告されている。<sup>70)</sup>式(5.2.d)において第2項はフォノンの放出を示しており、測定した温度範囲ではこちらの項が支配的である。従って結晶の場合には係数  $A$  は理論的には次式のように近似的に表される。

$$\alpha(\hbar\omega)\hbar\omega = A_0 \cdot \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (5.14)$$

$\text{a-B}$ 、 $\text{a-B}_4\text{C}$ 、 $\beta\text{-B}$  の成分(b)、代表的な間接遷移型の半導体である  $\text{Si}$  について係数  $A(T)$  の温度依存性を  $80\text{K}$  の値で規格化したものをFig.5.8(b)に示す。式(5.14)にフォノンのエネルギーとして適当な値を代入して得られる曲線も併せて示した。これによると  $\text{Si}$  では(5.14)式に従うような明確な温度依存性が見られ、 $180 \text{ cm}^{-1}$  程度のエネルギーのフォノンが関与していると考えられる。 $\beta\text{-B}$  の温度依存性は、測定自体が準安定状態では行われていないこともあり、 $\text{Si}$  の場合ほど単純ではないが、 $400\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$  のフォノンが関与していると考えられる。Ramanスペクトルでそれとほぼ等しいエネルギーのフォノンが観測されている。<sup>71)</sup>一方、 $\text{a-B}$  や  $\text{a-B}_4\text{C}$  では明らかに温度依存性がそれとは異なり、 $k$  の選択則が残っている可能性は否定される。従って、 $n=3$  となる原因としては仮定(b)に関連した、「状態密度の線形性」のみが考えられる。

Table 5.1は式(5.6)で  $n=2$ 、 $n=3$  として解析した時の  $A$  の値とバンドギャップをいくつかのアモルファス半導体について示したものである。破線の上側に  $n=2$  となる物質に対してであり、破線より下は  $n=3$  で良く合う物質である。後者については  $n=2$  で解析した場合の値も示した。これを見てわかるように、 $n=3$  となる物質は  $A$  の値が小さく、スペクトルがブロードになっている。また、これらの物質は構造がかなり複雑であると考えられているものである。

アモルファス半導体の電子構造の特徴は、伝導帯および価電子帯がギャップ内に裾を引いていることである。式(5.6)で  $n=2$  として表される吸収はこの裾の外側の放物線的な状態密度をもつ領域間の遷移である。Table 5.1に挙げられた  $n=3$  となる物質には同じ組成の結晶相が存在せず、電子構造も通常の結晶に見られる放物線的な状態密度から大きくずれ、線形になっていると考えられる。特に、ボロン系固体では結晶においても  $\text{B}_{12}$  クラスタが構成するかなり複雑な原子構造と、 $\text{B}_{12}$  クラスタに起因する内因性のアクセプターバンドが存在するという複雑な電子構造をしている。従ってアモルファスの場合には、さらに複雑な電子構造となり、Fig.5.9に示すように状態密度が線形になっていると考えられる。

Table 5.1 アモルファス半導体の  $n=2$  と  $n=3$  でフィッティングしたときの係数  $A$  と光学ギャップ  $E_{opt}$ . 破線より上は  $n=2$  で、破線より下は  $n=3$  で良く合うもの。後者については  $n=2$  とした解析も行った。

	ref. no.	n=2		n=3	
		$A \times 10^{-5}$ [ $\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$ ]	$E_g$ [eV]	$A \times 10^{-4}$ [ $\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-2}$ ]	$E_g$ [eV]
a-As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	52	7.2	2.32		
a-As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	*	7.3	2.32	( 14	1.57 )
a-As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	52	7.7	1.76		
a-As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	52	5.6	0.83		
a-Si	52	5.1	1.26		
<hr/>					
a-Si:H no.2	68	( 0.55	1.60 )	3.2	1.35
a-Si:H no.3	68	( 1.1	1.92 )	5.7	1.63
a-Gc <sub>15</sub> Te <sub>81</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	52			0.61	0.77
a-Si <sub>11</sub> Ge <sub>11</sub> As <sub>35</sub> P <sub>3</sub> Te <sub>40</sub>	52			0.56	0.88
a-Gc <sub>16</sub> As <sub>35</sub> Te <sub>28</sub> S <sub>21</sub>	52			0.42	1.00
a-B	50	0.86	0.71		
a-B	51	2.6	1.44		
a-B	*	( 1.9	1.00 )	3.2	0.51
a-B <sub>4</sub> C	*	( 1.9	1.47 )	3.3	0.56
a-B <sub>13</sub> P <sub>2</sub>	*	( 3.6	1.80 )	6.8	0.97

\* present work

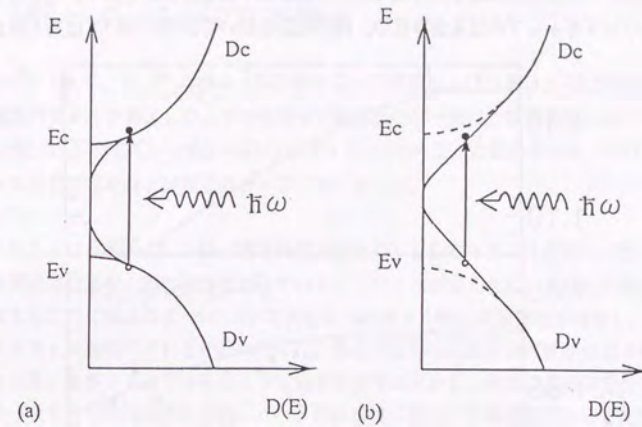


Fig.5.9 アモルファス半導体のバンド端の状態密度の模式図。(a)構造が単純で放物線的な状態密度を持つ場合、(b)構造がかなり複雑で線形の状態密度を持つ場合。

最後に a-B,  $\beta$ -B の 2 つの成分 (b), (c) および Si の 光学的バンドギャップ  $E_{opt}$  の温度依存性を Fig.5.10 に示す。データは次式に従ってフィッティングを行った。<sup>72)</sup>

$$E_{opt} = E_{opt}(0) - S \langle \hbar\omega_{ph} \rangle \cdot \left( \coth\left(\frac{\langle \hbar\omega_{ph} \rangle}{2k_B T}\right) - 1 \right) \quad (5.15)$$

ここで  $E_{opt}(0)$  は 0K におけるバンドギャップ、 $S$  は無次元のカップリング・コンスタント、 $\langle \hbar\omega_{ph} \rangle$  は平均のフォノンのエネルギーをそれぞれ表す。(5.15)式は、原子の位置が熱的に揺らぐことにより生じる構造の乱れによるバンドギャップの変化を表しており、そこに現れる  $\hbar\omega_{ph}$  は熱的な乱れを示すものである。これに対し、 $\hbar\omega_s$  は間接遷移を仲介するフォノンを示し、価電子帯のトップと伝導帯の底の  $k$  空間での差に相当する。 $\langle \hbar\omega_{ph} \rangle$  の大きさは Si では  $139 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\beta$ -B の成分 (b) は  $353 \text{ cm}^{-1}$ 、(c) では  $158 \text{ cm}^{-1}$ 。 $\beta$ -B の  $E_{opt}$  の値は文献値よりも大きかったが、これは測定が準安定状態に達する前に行われたことが主な原因と考えられる。ボロン系固体のバンドギャップは結晶とアモルファスとは、特に単体のボロンでは  $1 \text{ eV}$  近くも違っている。このように結晶とアモルファスでバンドギャップが大きく異なるという現象は GaP で知られている。その原因は、Ga-Ga、P-P の誤った結合が生じたことによるものであると考えられている。<sup>72)</sup>しかし、単体のボロンではこの考え方では説明できず、

$B_{12}$ クラスターの存在に起因する特異な原子および電子構造が反映されていると考えられる。  
a-Bのバンドギャップの温度依存性の、異常な振る舞いの原因については良く分からない。

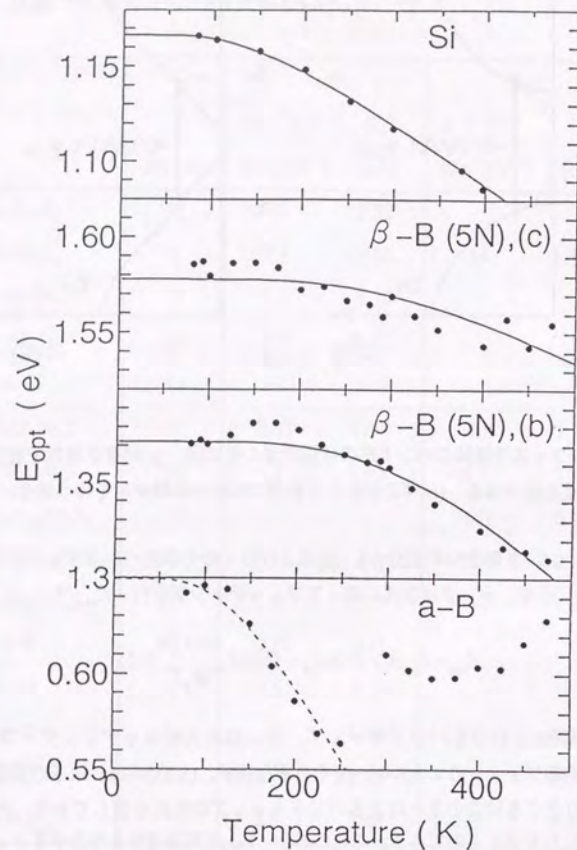


Fig.5.10 Si,  $\beta$ -Bの成分(b), (c), a-Bの光学的ギャップの温度依存性. それぞれ(5.15)式に従って $\langle \hbar\omega_{ph} \rangle = 139 \text{ cm}^{-1}, 158 \text{ cm}^{-1}, 353 \text{ cm}^{-1}, 135 \text{ cm}^{-1}$ としてフィッティングした.

#### 5. 4 まとめ

本章で明らかになったことを以下にまとめる。

- (1) a-B,  $B_4C$ ,  $B_{13}P_2$ のボロン系アモルファス薄膜および結晶の $\beta$ -Bの半導体の光学吸収端スペクトルを測定した。アモルファス半導体では一般に、吸収係数 $\alpha$ は光子のエネルギー $\hbar\omega$ に対して、 $\alpha\hbar\omega = A(\hbar\omega - E)^n$ , ( $n=2$ )と表わされる。ボロン系アモルファス薄膜ではそれとは異なり $n=3$ で良く合った。
- (2)  $n=3$ となる原因としては、状態密度が線形であること、または選択則が残っていて結晶の間接禁制遷移と同じ状況になっていることの2つが考えられ、それらを実験的に明らかにするために結晶の $\beta$ -Bについて光吸収スペクトルの温度依存性を測定し、ボロン系アモルファス薄膜のそれと比較を行った。結晶では明確な温度依存性が観測されたが、ボロン系アモルファスではそのような温度依存性は示さず、両者の温度依存性は異なることから後者の可能性は否定され、 $n=3$ の起源は状態密度の線形性であると結論した。

## 第6章 正20面体ボロン系固体の反射スペクトル

### 6.1 はじめに

反射スペクトルは測定自体が比較的簡便であることもあり、SiやGeに代表されるIV族の元素半導体、III-V族のGaAsに代表される化合物半導体などの、s p<sup>3</sup>混成軌道により結合して正四面体配位の構造をもつ半導体を中心に古くからその測定が行われてきた。また測定されたスペクトルとバンド計算の結果を基にして求められたスペクトルとの照合も行われてきた。また反射スペクトルはそれ自体からも情報が得られるが、十分に広いエネルギー範囲に渡って測定することができれば、後で述べるKramers-Kronig変換により種々の光学定数を求めることができ、吸収スペクトルの測定が困難な試料や高エネルギー側の吸収スペクトルを計算から求めることができる。

SiおよびGaAsの反射スペクトルを、0~25eVの範囲で測定した結果と、それから求められる誘電関数 $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ をFig.6.1に示す。<sup>73)</sup>これらの反射スペクトルには構造が見られるが、その構造は誘電関数の虚部 $\epsilon_2$ と良く対応していることがわかる。

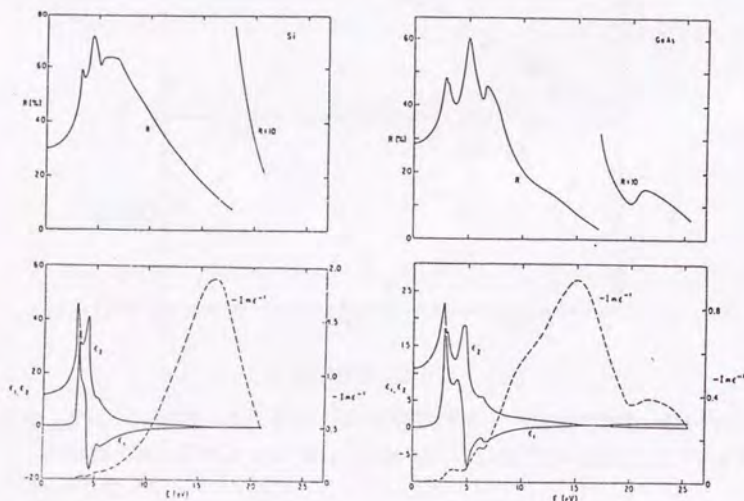


Fig.6.1 Si及びGaAsの反射スペクトルと誘電関数

誘電関数の虚部 $\epsilon_2$ は、

$$\begin{aligned} \epsilon_2(\omega) &= 4\pi^2 \frac{2}{(2\pi)^3} \int \langle i | er | j \rangle^2 \delta[E_{cv} - \hbar\omega] d^3k \\ &\approx 4\pi^2 \langle i | er | j \rangle^2 \cdot J_{cv} \end{aligned} \quad (6.1)$$

と表される。J<sub>cv</sub>は結合状態密度で次式のようになる。

$$J_{cv} = \frac{1}{4\pi^2} \int_{S(E)} \frac{dS}{|\nabla_k E_{cv}(k)|} \quad (6.2)$$

ここで、(6.2)式の積分内の分母が

$$|\nabla_k E_{cv}(k)| = |\nabla_k (E_c(k) - E_v(k))| = 0 \quad (6.3)$$

となる、Van Hove特異点に於いて $\epsilon_2$ に構造が現れる。

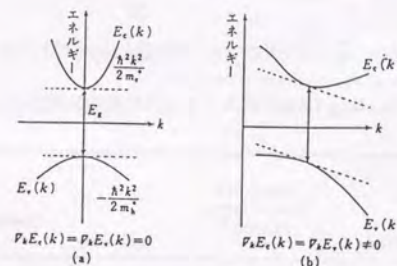


Fig.6.2 バンド構造における特異点 (Van Hove特異点)

反射スペクトルの構造は、Fig.6.3に示すように、バンド構造のVan Hove特異点で同定されている (Table 6.1)。<sup>74)</sup>Fig.6.4に示すように、s p<sup>3</sup>混成軌道により結合して正四面体配位の構造をもつネットワーク半導体の反射スペクトルは、元素の種類による違いもあるが、基本的には非常に良く似ている。このことは半導体の反射スペクトルの構造がバンド構造の特異点によって決まると同時に、局所的な結合を反映していることを示唆している。Fig.6.5に示したC<sub>60</sub>クラスター半導体の反射スペクトルの構造は、C<sub>60</sub>サッカーボール・クラスターの分子軌道準位間の遷移として同定されており、クラスターの構造と反射スペクトルとの関連がより明らかになっている。<sup>75,76)</sup>

そこで本章では正20面体ボロン系固体の反射スペクトルを測定し、吸収スペクトルの測定が困難な高エネルギーの領域の電子構造について知見を得ることを主要な目的とする。



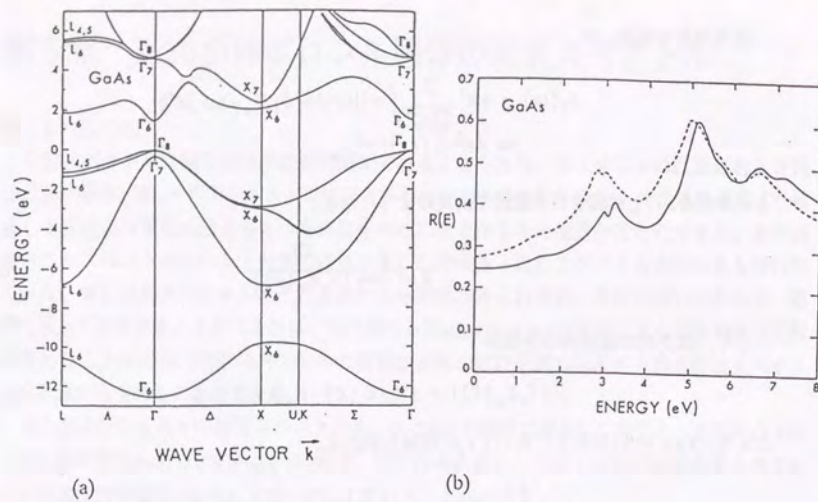


Fig.6.3 GaAsの(a)バンド構造と(b)反射スペクトル

Table 6.1 Fig.7.3の反射スペクトルの構造の特異点との対応

GaAs Reflectivity structure (eV)		Associated critical points, location in zone	Symmetry	Critical-point energy (eV)
Theory	Experiment			
3.03	3.02	$L\Gamma_5-L\Gamma_1$ (0.5, 0.5, 0.5)	$M_1$	3.03
3.25	3.25	$L\Gamma_1-L\Gamma_1$	$M_1$	3.25
4.55	4.44	$\Delta\Gamma_1-\Delta\Gamma_1$ (0.1, 0.0, 0.0)	$M_1$	4.54
4.70	4.64	$\Delta\Gamma_1-\Delta\Gamma_1$		4.70
5.13	5.11	Plateau near (0.75, 0.25, 0.25)	...	5.07
5.59	5.64	$X\Gamma_1-X\Gamma_1$ (1.0, 0.0, 0.0)	$M_0$	5.28
		$X\Gamma_1-X\Gamma_1$		
5.84	5.91	$\Delta\Gamma_1-\Delta\Gamma_1$ (0.55, 0.0, 0.0)	$M_1$	5.76
6.7	6.6*	$L\Gamma_3-L\Gamma_3$	$M_1$	6.67
		$L\Gamma_3-L\Gamma_3$		6.74

\* From Ref. 30.

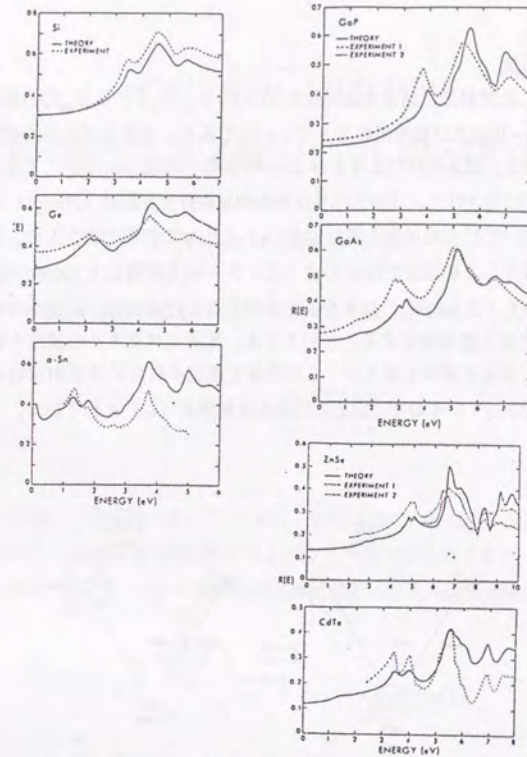


Fig.6.4 正四面体配位の構造を持つ半導体の反射スペクトル

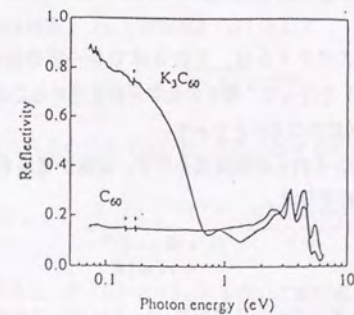


Fig.6.5  $C_{60}$  クラスタ-半導体の反射スペクトル

## 6. 2 実験方法

測定に使用した試料は、結晶では純度5Nの $\beta$ -B,  $B_4C$ ,  $YB_{66}$ の円盤状の試料、石英基板に蒸着したa-Bおよび参照用のSiウェハ-である。反射スペクトルは試料表面の状態により影響を受ける。結晶の試料は厚さ1-2mmのものを粒径 $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで機械研磨して鏡面に仕上げた。反射スペクトルの測定は分光光度計(Hitachi U4000)を使用し、積分反射球を用いて $5^\circ$ 正反射率の絶対値を0.47-6.2eVの範囲で測定した。正反射測定の光学系をFig.6.6に示す。この装置では(a)のようにミラー $M_2$ を配置して100%の補正をした後、 $M_2$ の位置に置き換え、さらに $M_3$ の向きを回転させることによって、試料からの反射光を参照試料を用いることなく直接測定することができる。反射スペクトルの議論を行う場合に、通常は反射率として垂直反射率を扱うが、この装置で測定された $5^\circ$ 正反射率は垂直反射率とほぼ等しいことがわかっているので、以下では垂直反射率 $R(\omega)$ として扱う。

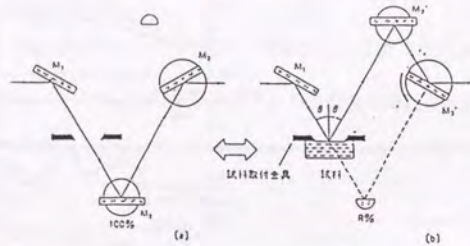


Fig.6.6  $5^\circ$ 正反射率の測定のための光学系

測定で得られた反射スペクトルは、それ自体でも一応の解釈はできるが、Kramers-Kronig変換(K-K変換)を行って、種々の光学定数を求めることにより議論がされる。そこで光学定数の定義とK-K変換の方法とを示す。

まず、主要な光学定数とそれらの関係式を示す。物質が電場 $E$ の中に置かれたとき極化 $P$ を生じる。このとき電束密度 $D$ は、

$$\begin{aligned} D &= E + 4\pi P \\ &= \epsilon(\omega)E \end{aligned} \quad (6.4)$$

と表される。ここで(6.4)式で現れた誘電関数 $\epsilon(\omega)$ についてその $k$ 依存性、即ち空間分散は簡単のため無視する。この誘電関数を用いて複素屈折率 $n(\omega)$ 、従って屈折率 $n(\omega)$ および消衰係数 $\kappa(\omega)$ は、

$$n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)} = n(\omega) - i\kappa(\omega) \quad (6.5)$$

と表される。誘電関数の実部 $\epsilon_1(\omega)$ と虚部 $\epsilon_2(\omega)$ とは、これらを使って

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= n(\omega)^2 - \kappa(\omega)^2 \\ \epsilon_2(\omega) &= 2n(\omega)\kappa(\omega) \end{aligned} \quad (6.6)$$

と書くことができる。実際に測定される反射率 $R(\omega)$ は、屈折率 $n(\omega)$ と消衰係数 $\kappa(\omega)$ とを用いて、

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (6.7)$$

と表される。

次に、K-K変換について述べる。<sup>65,77)</sup>一般に、誘電関数のような応答関数 $F(\omega)$ が周波数依存性を持つ場合、(a)複素平面内の実軸および上半平面で解析的であり、且つ、(b) $\omega \rightarrow \infty$ で有限の値をとるならば、 $F(\omega)$ の実部と虚部は独立ではなく、次式の関係式を満たしていなければならない。

$$P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{F(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' = i\pi[F(\infty) - F(\omega)] \quad (6.8)$$

ここで、 $P$ はCauchyの主値を表す。(a)の条件は因果律を意味しており、(b)は高い周波数では応答が一定値に近づくことを意味している。誘電関数 $\epsilon(\omega)$ はこれらの条件を満たしている。

反射率に関しては振幅反射率 $r(\omega)$ は位相 $\theta(\omega)$ として

$$r(\omega) = \sqrt{R(\omega)} e^{-i\theta(\omega)} \quad (6.9)$$

と表される。実際に測定されるのは $R(\omega)$ で、それに対するKramers-Kronigの関係式

$$\theta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\omega_1 + \omega}{\omega_1 - \omega} \right| \frac{d \ln [R(\omega_1)]}{d\omega_1} d\omega_1 \quad (6.10)$$

により位相 $\theta(\omega)$ が得られる。 $R(\omega)$ と $\theta(\omega)$ を用いて屈折率 $n(\omega)$ と消衰係数 $\kappa(\omega)$ は、

$$n(\omega) = \frac{1-R(\omega)}{1+R(\omega)-2\sqrt{R(\omega)}\cos\theta(\omega)} \quad (6.11)$$

$$\kappa(\omega) = \frac{2\sqrt{R(\omega)}\sin(-\theta(\omega))}{1+R(\omega)-2\sqrt{R(\omega)}\cos\theta(\omega)}$$

と表される。さらにこれらを(7.6)式に代入して、反射スペクトルから誘電関数を求めることができる。(6.10)式で積分範囲が0から無限大になっているが、実際の測定ではそのようなことは不可能であるから、測定域外の波長範囲について適当な関数で外挿する。(6.6)式の積分される項は2つの部分の積になっているが、前の部分は主として $\omega$ が $\omega_1$ と近いところで効いてくる項であり、後の部分は $R(\omega)$ が急激な変化を示す場合に効いてくる項である。従って外挿する関数としては、観測されたスペクトルと滑らかに接続し、緩やかに減少する関数を採用する。半導体では一般に、紫外域において強い吸収が起こり、反射スペクトルは減衰する。経験的には可視域から十分離れた紫外域では、反射スペクトルは $\omega$ の $-m$ 乗の形で近似できることが多い。そこで高エネルギー側はこのような関数で外挿した。また、低エネルギー側については2次曲線で外挿をした。

以上の様にして求めた光学定数を用いて吸収係数 $\alpha(\omega)$ は次式に従って求めることができる。

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa(\omega) = \frac{\omega}{cn(\omega)} \epsilon_2(\omega) \quad (6.12)$$

しかし、K-K変換で求めた光学定数は一般に光学吸収端の近傍では精度が低いことが知られており、実際に測定された光学吸収端スペクトルとの比較や吸収端近傍のエネルギーの領域での議論には適当でない。

### 6. 3 結果および考察

#### 6. 3. 1 反射スペクトル

菱面体晶である5Nの $\beta$ -B、 $B_4C$ 、立方晶の $YB_{66}$ および参照用のSiの反射スペクトルを0.5-6.0eVの範囲で測定した結果をFig.6.7に示す。まず、Siの反射スペクトルはFig.6.1に示した既報のものと同じであり、測定が正しく行われていることが確かめられた。Siおよび他の正四面体構造を持つ半導体の反射率が0-6eVの範囲では絶対値が30%以上であり、また30-60%の範囲内で大きく変化しているのに対し、正20面体ボロン系固体の反射スペクトルは $\beta$ -B、 $B_4C$ 、 $YB_{66}$ のいずれの場合も測定した0.5-6eVの範囲ではいずれも絶対値は20-30%に収まり、変化量も小さい。また、4-5eVにかなりブロードなピークが観測されたが、Siに見られるような3eVや4.5eV付近に見られる鋭いピークは観測されなかった。

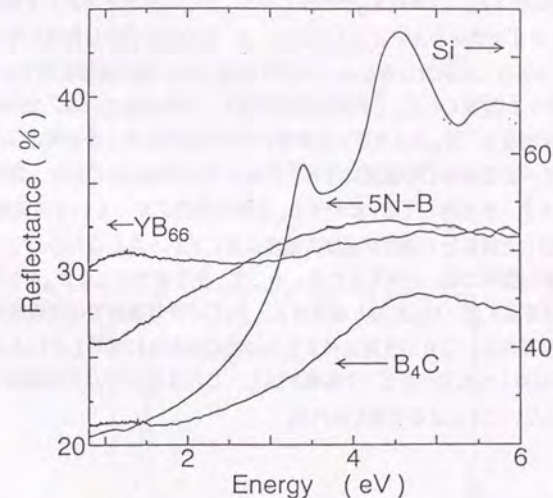


Fig.6.7 菱面体晶である5Nの $\beta$ -B、 $B_4C$ 、立方晶の $YB_{66}$ 及び参照用のSiの反射ベクトル

反射スペクトルの構造がバンド構造のVan Hove特異点に起因するものであることから、正20面体ボロン系固体には共通してこのエネルギーに特異点があると考えられる。s p<sup>3</sup>混成軌道により結合した正四面体配位の半導体では、Fig.6.4に示したように反射スペクトルに原子の違いによる変化が見られるものの、全体としては良く似た形状をしていること、また、分子性固体であるC<sub>60</sub>クラスター半導体の反射スペクトルのピークがC<sub>60</sub>クラスターの分子軌道間の遷移として同定されることから、反射スペクトルには局所的な原子構造に基づく電子構

造が反映されていると考えられる。従って、 $B_{12}$ クラスターが共有結合で結合した正20面体ボロン系固体で、結晶系が異なるにも関わらず共通して観測された4-5eV付近のブロードなピークは $B_{12}$ クラスターに起因したものであると考えられる。また、白井ら<sup>78)</sup>によると $B_{12}$ クラスターで構成されるa-Bの反射スペクトルの測定を行い、それから求められた誘電関数の虚部 $\epsilon_2(\omega)$ には5eV付近にピークを持ち、やはり $B_{12}$ クラスターに起因すると考えられることをつけ加えておく。

正20面体ボロン系固体で反射スペクトルのピークがSiのピークと比較してブロードである理由を考える。 $\beta$ -Bの場合にはvertexとedge-centerの2種類の $B_{12}$ クラスターが存在しており、それらの $B_{12}$ クラスターは価電子帯と伝導帯両方にエネルギーの若干異なる分子軌道準位を形成することになる。従って反射スペクトルにも各クラスター内のバンド間の遷移として比較的近い位置にピークが出現する可能性が考えられる。 $YB_{66}$ の場合も $B_{12}$ クラスター1個の周囲に5回軸方向に12個の $B_{12}$ が結合して $B_{156}$ クラスターを形成しており、中心の $B_{12}$ と周囲の $B_{12}$ との2種類が存在することになり、 $\beta$ -Bの場合と同じ状況になっていると考えられる。 $B_4C$ の場合には状況は異なる。 $B_4C$ の結晶ではC濃度高濃度側では $B_{12}$ クラスターは大部分がBとCが置換した $B_{11}C$ の形で存在することが知られている。実際の試料では組成に若干の揺らぎがあり、 $B_{12}$ クラスターもわずかながら存在することも考えられる。また、正20面体クラスターの歪みはCの濃度によって異なることが知られており、異なる歪みを持つ正20面体クラスターが共存して $\beta$ -Bや $YB_{66}$ と同じ状況になっている可能性も考えられるが、本研究で測定した試料はC濃度がほぼ高濃度限界に近いと考えられるので、上で述べたことが原因である可能性は低いと考えられる。そこで、第3章で示した $B_{12}$ クラスターの分子軌道準位間の遷移を表す図(Fig.3.23)を見ると、 $B_4C$ の許容遷移では比較的エネルギーの近い遷移が複数個存在し、これが反射スペクトルの幅の広がりに関与していると考えられる。また $B_4C$ では他の2つに比べてピークの幅が狭く、これは $B_4C$ では正20面体クラスターが1種類しか存在しないことによると考えられる。

### 6. 3. 2 反射スペクトルのKramers-Kronig解析

反射スペクトルに対してKramers-Kronig変換を行い、6. 2で述べた方法に従って正20面体ボロン系固体の誘電関数を求めた。その際、元のスペクトルに対して滑らかな関数で外挿を行った。高エネルギー側は $-\omega^{-2}$ で、低エネルギー側は2次曲線で外挿した。

まず $\beta$ -Bの屈折率と消衰係数、および誘電関数をFig.6.8, 6.9に示す。図中の曲線で黒い線で描かれている範囲は反射スペクトルを実際に測定したエネルギー範囲であり、薄い線で描かれた範囲は外挿をした範囲の誘電関数を表している。

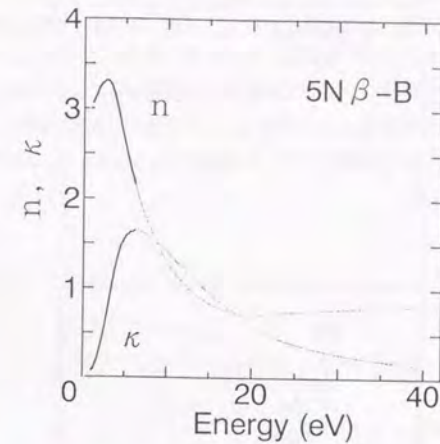


Fig.6.8  $\beta$ -Bの屈折率と消衰係数

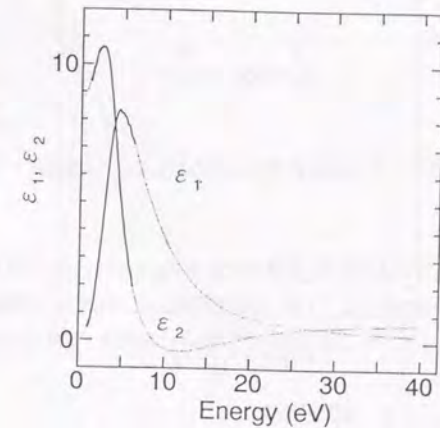


Fig.6.9  $\beta$ -Bの誘電関数

$\beta$ -Bでは既にSidorinら<sup>53)</sup>により0.2~40eVの広いエネルギー範囲で測定した報告があり、それによると本研究で測定したエネルギー範囲より高エネルギーにいくつか構造がある。これらの構造と関連した構造が光学定数にも見られるが、本実験で測定したエネルギー範囲内の挙動は類似している。また、屈折率 $n$ の値は他の測定により得られた値と一致している。<sup>50)</sup>従って、0.7~6.0eVの範囲については定性的には議論することは可能であると考えられる。(6.12)式に従って求めた吸収係数 $\alpha(\omega)$ をFig.6.10に示すが、(b)の実験値とはかなりずれている。このずれの原因は、測定範囲外にピークが存在することと、K-K変換が吸収端付近では精度が良くないことによる。

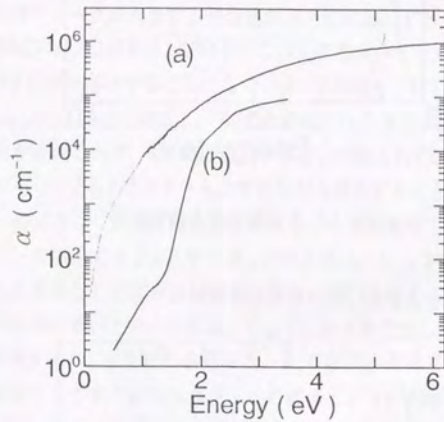


Fig.6.10 Bの吸収スペクトル(a)反射率から求めたものと(b)実測値 (Werheitらによる)

同様にして求めた $B_4C$ および $YB_{66}$ の光学定数をFig.6.11~Fig.6.14に示す。 $B_4C$ の吸収係数に3eV付近に肩が見られること、 $YB_{66}$ の消衰係数が低エネルギーから鋭く立ち上がっていること等の特徴が見られる他は、定性的には $\beta$ -Bの場合とあまり違いは見られない。

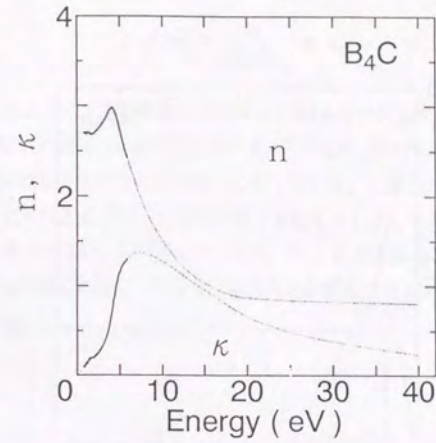


Fig.6.11  $B_4C$ の屈折率と消衰係数

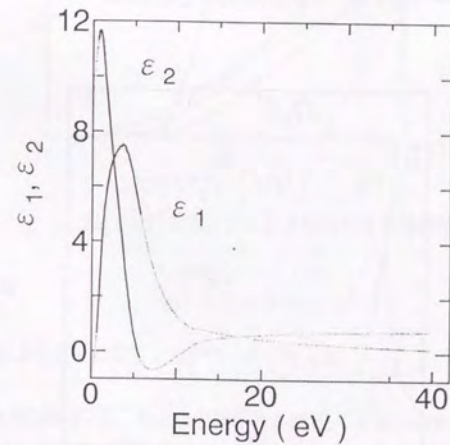


Fig.6.12  $B_4C$ の誘電関数

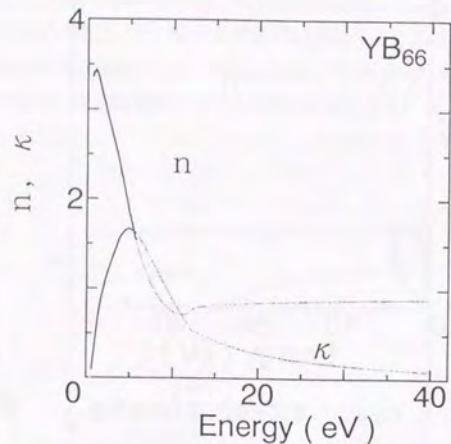


Fig.6.13 YB<sub>66</sub>の屈折率と消衰係数

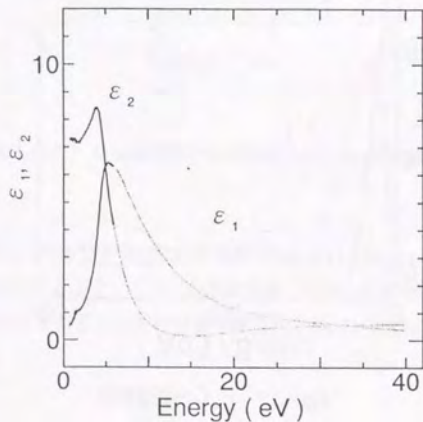


Fig.6.14 YB<sub>66</sub>の誘電関数

光学遷移に関連した有効電荷数 $N_{eff}$ は次式に従って求められる。

$$N_{eff}(\omega) = \frac{m}{2\pi^2 e^2} \int_0^\omega \omega_1 \epsilon_2(\omega_1) d\omega_1 \quad (6.13)$$

Fig.6.15に示したように、価電子数が4のSiでは10eVで $N_{eff}$ がほぼ4となっており、良く一致している。前出のSidorinらの報告では、 $\beta$ -Bでは $N_{eff}$ はエネルギーの上昇とともに増加し、40eVでその値は価電子数の3にほぼ等しくなっている。しかし、本研究の正20面体ボロン系固体ではYB<sub>66</sub>以外は既にボロンの価電子数3を超えてしまっさらに上昇傾向が見られ価電子数との一致は見られない。菱面体晶の $\beta$ -B、B<sub>4</sub>Cと立方晶のYB<sub>66</sub>では測定範囲内の6eV以下で $N_{eff}$ の増加の傾きが異なっており、結晶系との関連がある可能性がある。

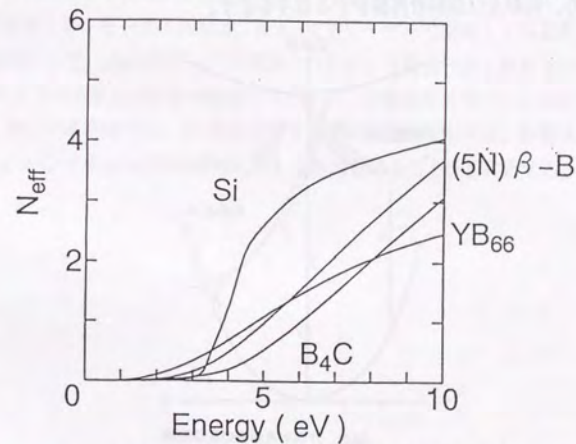


Fig.6.15 式(6.13)により求めた有効電荷数 $N_{eff}$

#### 6.4 まとめ

本章の研究により以下に示すことが明らかになった。

- 単体で菱面体晶の $\beta$ -B、化合物で菱面体晶のB<sub>4</sub>Cさらに化合物で立方晶のYB<sub>66</sub>の正20面体ボロン系固体の反射スペクトルを0.7~6.0eVの範囲で測定した結果、4.5eV付近にブロードなピークを持つなだらかなスペクトルが観測された。他の半導体の反射スペクトルと比較することにより、このピークはこれらの物質に共通の構造であるB<sub>12</sub>正20面体クラスターに起因するものであると考えられる。

## 第7章 $\beta$ -菱面体晶ボロンのフォトルミネッセンス スペクトル

### 7.1 はじめに

ルミネッセンスは、種々の方法により電子が励起されてきた電子と正孔の対が再結合する際に、光を放出する現象である。再結合過程には、この輻射再結合過程 (radiative recombination process) と電子と正孔が光を放出せずに再結合する非輻射過程 (non-radiative recombination process) がある。電子の励起に光を用いる場合にフォトルミネッセンス (PL) と呼ぶ。Fig.7.1に、バンド間遷移による光の吸収により生成された電子が捕獲中心に捕まり、輻射及び非輻射再結合の様子を示す。

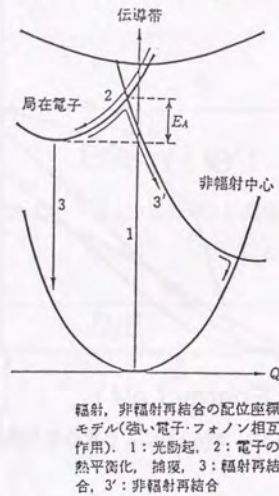


Fig.7.1 輻射及び非輻射再結合過程の配位座標モデル

ルミネッセンス強度  $I_L$  は、これら2つの過程の競合で決まり、一般に次式のように表される。

$$I_L = \frac{n}{\tau_r} = \frac{I_E}{1 + \tau_r/\tau_{nr}} \quad (7.1)$$

ここで  $I_E$  は励起光強度、 $\tau_r$ 、 $\tau_{nr}$  はそれぞれ輻射再結合寿命、非輻射再結合寿命を表す。非輻射再結合過程が熱活性化型であるとする、その確率、即ち、寿命の逆数は、

$$\frac{1}{\tau_{nr}} = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (7.2)$$

と表される。 $\nu$  は頻度 ( $\sim 10^{13} \text{sec}^{-1}$ )、 $E$  は無輻射遷移の活性化エネルギーを表す。

結晶半導体のルミネッセンスは、バンド間遷移、自由励起子再結合、結合励起子再結合、ドナー・アクセプター再結合等の輻射再結合により起こる。バンド間遷移では励起光としてはバンドギャップより大きなエネルギーの光を用いるが、観測されるスペクトルは吸収スペクトルよりも低エネルギー側にシフトしたものになる。

アモルファス半導体では、局在 (または結合) 励起子再結合ならびに捕獲電子-正孔再結合によるルミネッセンスが観測されている。

$\beta$ -B では光吸収や光伝導の測定からギャップ内の準位について知見が得られている。単結晶  $\beta$ -B のルミネッセンスの測定は、He-Ne レーザーで励起して写真乾板上に記録して得られた結果として 1.55 eV のピークが観測されたという報告<sup>43)</sup> が 1 件あるのみである。従って、PL スペクトルの温度依存性や励起スペクトル、時間減衰スペクトル等の測定は報告されていない。そこで本実験では、 $\beta$ -B および  $\alpha$ -B 等の正 20 面体ボロン系固体の PL スペクトルを測定し、バンドギャップ内の準位に関して知見を得ることを目的とする。

## 7. 2 フォトルミネセンスの測定方法<sup>79)</sup>

PLスペクトル測定のための実験装置の構成をFig.7.2に示す。励起光源としては、エキシマレーザー (Lambda Physik EMG50) の308nmで励起した色素レーザー、または、それより強力なNd:YAGレーザー (Continuum Surelite) の第2高調波 (532nm) で励起した色素レーザー (Continuum ND60) のパルス光源を使用した。励起光の波長 (エネルギー) の範囲は、539nm (2.30eV) から783nm (1.65eV) までである。試料からの発光は、励起光の散乱レーザー光をIR85またはGaAsのフィルターで除去した後、22cm-モノクロメーター (SPEX 1680B) で分光し、0.7eVから1.5eVの赤外域で高感度のGe-検出器 (North Coast EO-817L, EO-817P) を内蔵のアンプごと液体窒素で冷却して検出した。そしてPL信号はデジタルオシロスコープ (Philips PM3340) を通し、ボックスカー積分器 (NF Electronic Instruments BX531) で積分および平均化を行った後、パーソナル・コンピューターに落とし、解析等の処理を行った。

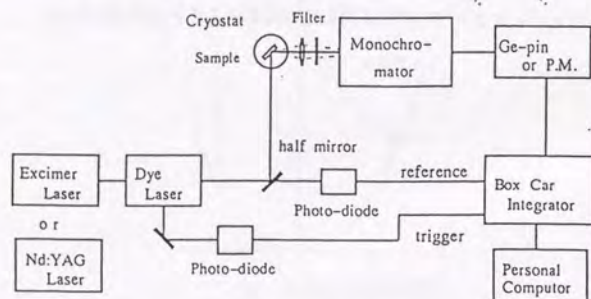


Fig.7.2 PLスペクトルの測定システム

測定した試料は、純度3Nおよび5Nの結晶の $\beta$ -B、 $B_4C$ 、 $YB_{66}$ と $\alpha$ -Bである。これらの試料は、クライオスタット (Oxford CF1204d) および光学用デュワーを使用することにより、液体 $N_2$ 温度や液体He温度 (約4K) まで冷却して測定を行った。温度依存性の測定にはクライオスタットと温度調節器 (Oxford ITC4) を使用した。

## 7. 3 結果および考察

液体He温度で測定した純度5Nの単結晶 $\beta$ -BのPLスペクトルおよびその励起スペクトルをFig.7.3に示す。

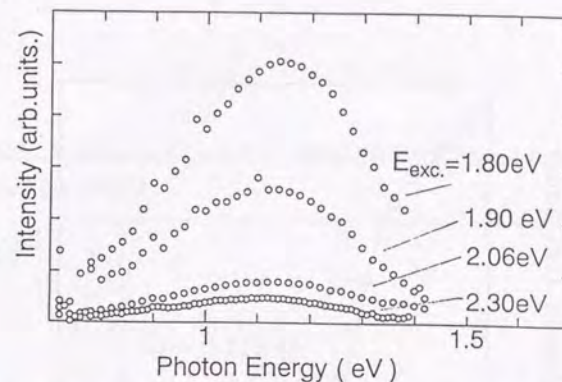


Fig.7.3 液体He温度で測定した、単結晶 $\beta$ -BのPLスペクトルとその励起エネルギー依存性

観測されたスペクトルのピークは約1.14eVであり、これはFig.2.10の最も浅い電子捕獲準位から内因性アクセプター準位への遷移に相当する。ガウス関数でフィッティングしたときの幅は0.23eVであり、これは励起エネルギーにより変化しなかった。このスペクトルの特徴は、結晶であるにもかかわらずスペクトルがブロードであることと、励起エネルギーが高くなるに従って、発光強度が減少していることである。このようなブロードなスペクトルはアモルファス半導体において見られるものであり、 $\beta$ -Bの場合には、単位胞内に含まれる原子の数が105個と多く、且つ構造が複雑であるという点でアモルファス半導体と状況が類似しており、欠陥密度が高く異なる環境の蛍光中心が存在すると考えられることや、伝導帯の下に複数の準位が存在していることが原因で結晶でありながらアモルファスのようにブロードなスペクトルが観測されたと考えられる。後者については2つの理由が考えられる。1つは通常のアモルファス半導体の場合と同じく、高いエネルギーで励起された場合には電子または正孔が拡がった状態を移動して、非発光の再結合中心に捕獲され易いために発光強度が低下するためである。もう1つは、光の侵入深さとの関係で、高エネルギーの光は吸収係数が大きいために、ほとんどが表面付近で吸収されてしまう。結晶の表面付近には一般に欠陥が多く、それらが非発光の再結合中心として働くことである。



PLスペクトルの温度依存性を液体He温度から室温まで測定した。励起光のエネルギーは1.58eV (783nm)とした。積分したPL強度の温度依存性をFig.7.4に示す。付近で著しく減少し、150Kから室温の間では殆ど変化していないことがわかる。

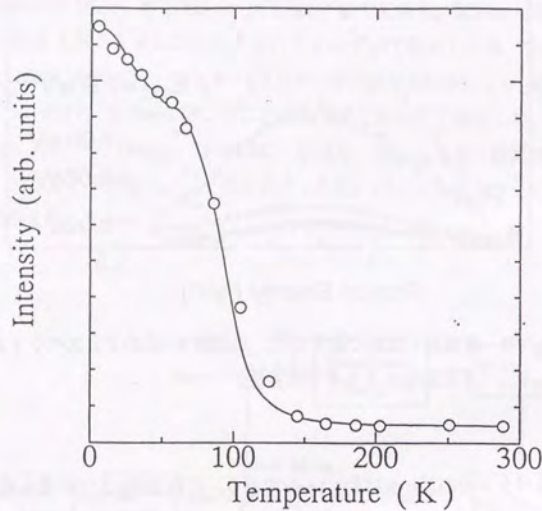


Fig.7.4 積分したPL強度の温度依存性

PL強度は輻射および無輻射再結合過程の競合により決まり、今、無輻射過程が熱活性化型であると考えて、式(7.2)を式(7.1)に代入すると、

$$I_L = \frac{I_E}{1 + \tau_r \nu \exp(-\frac{E}{k_B T})} + I_P \quad (7.3)$$

となる。ただし散乱レーザー光などの迷光  $I_p$ がある場合にはそれを差し引いて考えなければならず、その場合は次式のようになる。

$$I_L = \frac{I_E}{1 + \tau_r \nu \exp(-\frac{E}{k_B T})} + I_P \quad (7.4)$$

さらに、

$$\ln\left(\frac{I_E}{I_L - I_P} - 1\right) = \ln(\tau_r \nu) - \frac{E}{k_B T} \quad (7.5)$$

のように変形してArrheniusプロットにより無輻射遷移の活性化エネルギーを求めた。Fig.7.5にArrheniusプロットを示す。

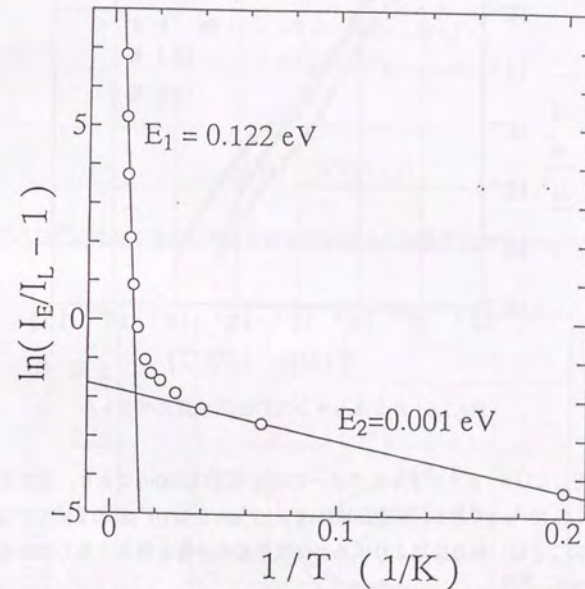


Fig.7.5 Fig.7.4のデータを(7.5)式に従ってArrheniusプロットしたもの

実際にデータの解析を行う際に、 $I_p$ および $I_E$ の値としては、それぞれ室温付近の強度  $I_L(290K)$ と0Kまで外挿した  $I_L(0)$ から迷光  $I_p$ を差し引いた値を採用した。Fig.7.5には少なくとも2つの成分が存在することがわかる。ここでは2成分存在するとして解析を行った。その結果、活性化エネルギーが  $E_1=0.122eV$ の成分と  $E_2=0.001eV$ の成分が存在するとし

て解析できた。また、 $\tau, \nu$ の値は各々 $1.3 \times 10^8$ ,  $1.7 \times 10^{-1}$ であった。この活性化エネルギー $E_1$ の値は最も浅い電子捕獲準位から伝導帯への電子の離脱、または、内因性アクセプター準位から価電子帯へのホールの離脱の過程のエネルギーに相当している。しかし、内因性アクセプター準位にはもともと相当数のホールが存在していると考えられるので、PL強度への寄与は前者の方が大きい。従って、主として伝導帯への電子の離脱の過程と考えられる。

ルミネッセンスの時間減衰スペクトルとその温度依存性をFig.7.6に示す。

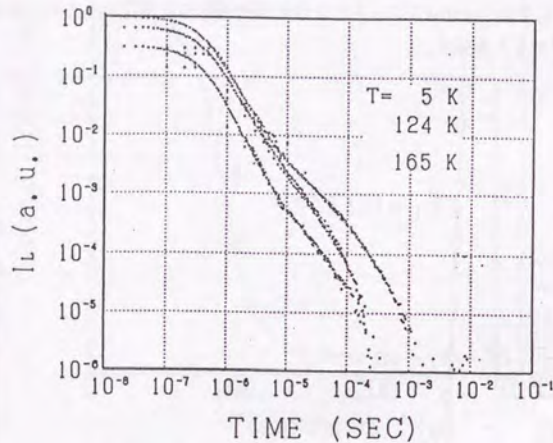


Fig.7.6 ルミネッセンスの時間減衰スペクトル

測定に使用したGe-pinディテクターの応答速度は200nsであり、測定系全体の時定数もほぼ同じく $2 \times 10^{-7}$ secである。減衰曲線には $5 \times 10^{-7}$ secと $5 \times 10^{-5}$ secの2成分が存在することがわかる。このことは、減衰曲線より求めた減衰速度の分布を見ると良くわかる。以下その導出方法を述べる。<sup>7,7)</sup>

PL強度 $I(t)$ が単純に指数関数的に減衰する場合を考える。

$$I(t) = \nu \exp(-\nu t) N \quad (7.6)$$

ここで $N$ は最初に励起された中心の数、 $\nu$ はルミネッセンスの減衰速度を表す。 $\nu$ が連続的な分布をしている場合には、

$$I(t) = \int N(\nu) [\nu \exp(-\nu t)] d\nu \quad (7.7)$$

と表される。関数 $\nu \exp(-\nu t)$ は、 $\nu = t^{-1}$ にピークを持ち、その幅および大きさも $t^{-1}$ に比例する

という特徴を持った関数である。従って、 $N(\nu)$ がそれに比べて緩やかに変化するとすると、式(7.7)より、

$$I(t) \sim N(\nu) / t^2 \quad (7.8)$$

ここで $\nu = t^{-1}$ である。さらに、

$$N'(\ln \nu) d \ln \nu = N(\nu) d\nu \quad (7.9)$$

で定義される関数 $N'(\ln \nu)$ を導入すると、

$$\begin{aligned} N(\nu) &= N'(\ln \nu) [d \ln \nu / d \nu] \\ &= t N'(\ln \nu) d\nu \end{aligned} \quad (7.10)$$

であるから、

$$t I(t) \sim N'(\ln(\nu)) \quad (7.11)$$

を得る。(7.11)式に従って求めた再結合寿命の分布とその温度依存性をFig.7.7に示す。

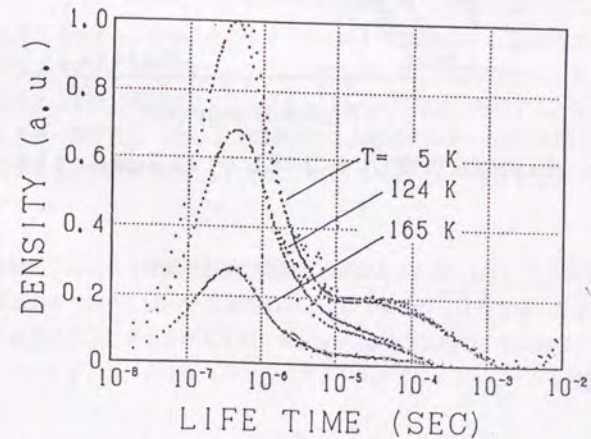


Fig.7.7 時間減衰スペクトルから求めた再結合寿命の分布とその温度依存性

Fig.7.7を見ると明らかに、 $5 \times 10^{-7}$ secの速い成分と $5 \times 10^{-5}$ secの遅い成分の2成分が存在することがわかる。その温度依存性とPL強度の温度変化とから、温度の上昇に伴い遅い成分の方が先に減少し、活性化エネルギー $E=0.001$ eVの成分に対応すると考えられる。また、速い成分は、活性化エネルギー $E=0.122$ eVの成分に対応すると考えられる。

Nd:YAGレーザーで励起した色素レーザーを励起光源として、励起エネルギーを1.72eVから1.80eVまでの範囲で変化させたときのPLスペクトルの励起エネルギー依存性を液体N<sub>2</sub>温度で測定した (Fig.7.8)。パワーメーターを使用して測定した励起光強度は、10%以下の測定誤差を含んでいると考えられるので、1.77eVより低エネルギー側についてはどこで最大になっているか、正確にはわからない。液体He温度で測定した1.80eV~2.30eVと合わせて作成した励起スペクトルをFig.7.9に示す。

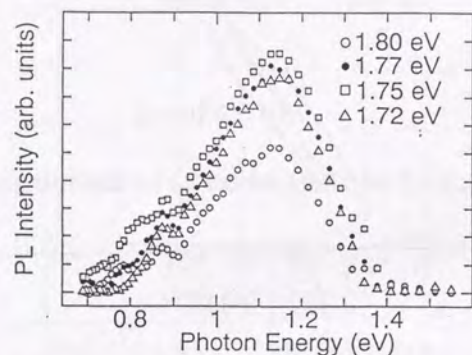


Fig.7.8 液体窒素温度で測定した $\beta$ -BのPLスペクトルと励起エネルギー依存性

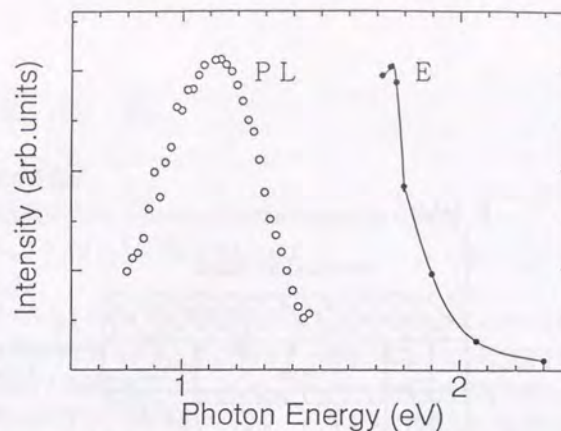


Fig.7.9  $\beta$ -Bのフォトルミネッセンススペクトル (PL) と励起スペクトル (E)

#### 7.4 まとめ

本章で述べた結果をまとめると以下ようになる。また、Werheitらのバンドモデル中に図示したものをFig.7.10に示す。

- (1)  $\beta$ -Bのフォトルミネッセンススペクトルの測定を行い、観測されたスペクトルをGaussianでフィッティングするとピークのエネルギーは1.14eVで、幅が0.23eVとなるブロードなスペクトルが観測された。これは最も浅い電子捕獲準位から、B<sub>12</sub>クラスターが歪むことによって生じた内因性アクセプターバンドへの遷移に相当する。スペクトルの励起エネルギー依存性は、1.56~2.30の範囲では励起エネルギーが高くなるにしたがって強度が減少するという傾向が見られたが、スペクトルのピーク位置や形状には変化が見られなかった。
- (2) 温度依存性の測定から無輻射遷移に複数の過程があると考えられ、その主要な成分は活性化エネルギーが約0.12eVと求められた。このエネルギーは最も浅い電子捕獲準位からの電子の離脱の過程であると考えられ、Werheitらが光誘起吸収の測定結果に基づいて作成したバンドのモデルで、ルミネッセンススペクトルのブロードなピークを説明することができた。
- (3) 時間減衰スペクトルとその温度依存性を測定し、発光中心の寿命に2成分あることが観測された。温度依存性の測定結果に見られる強度の変化から、速い成分 ( $\sim 5 \times 10^{-7}$ sec) は活性化エネルギーが0.12eVの成分と対応していることがわかった。

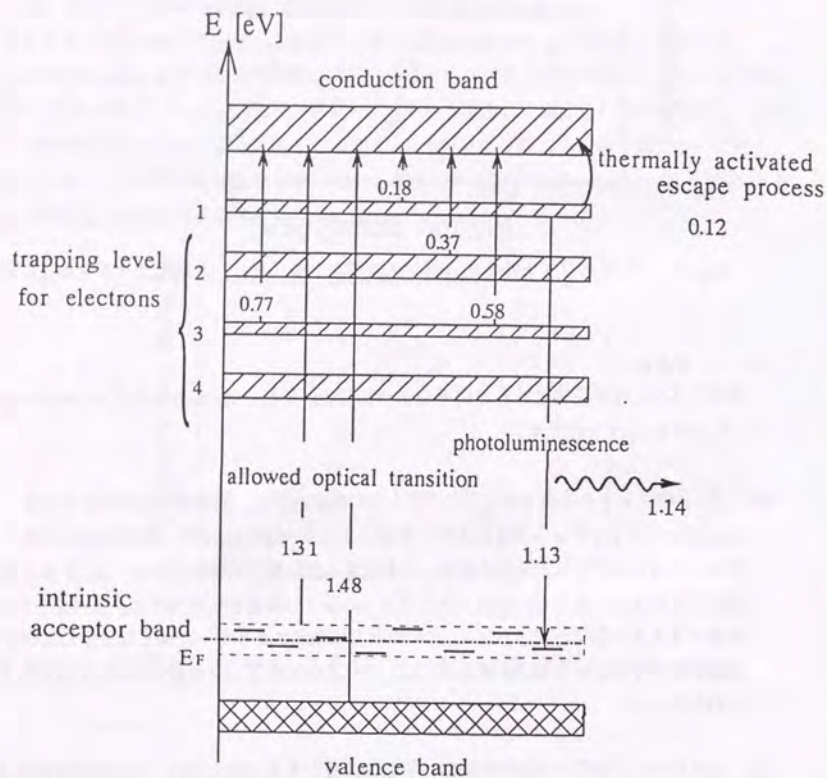


Fig.7.10  $\beta$ -Bのバンド構造のモデルとPLスペクトルのピークエネルギー、及び電子の熱離脱過程のエネルギーとの対応

## 第8章 総括

本研究の目的は、

- (1) 正20面体ボロン系固体の光学的性質の特徴を明らかにし、
- (2)  $B_{12}$ クラスターとの関連を明らかにする

ことである。

本研究では以下に示す方法で研究を行い、上記の目的に対して以下の知見を得た。正20面体ボロン系固体を構成する、 $B_{12}$ クラスターの電子構造と光学的性質を明らかにするために、非経験的な分子軌道法を用いて、 $B_{12}H_{12}$ クラスターの電子状態を計算した。光学的性質の特徴を明らかにするための実験としては、 $\alpha$ -Bおよび結晶の $\beta$ -Bの光学吸収端スペクトルの測定、種々のボロン系固体の反射スペクトルの測定、 $\beta$ -Bのフォトルミネッセンススペクトルの測定を行った。これらの方法により得られた知見を列挙する。

第3章では、まず $B_{12}$ 正20面体クラスターの電子構造について、非経験的分子軌道法のプログラムで計算を行い、 $B_{12}$ クラスターの歪みの原因がJahn-Teller効果であること、およびその結果、4重に縮退したHOMOから遊離した内因性のアクセプター準位が生じることを確認した。さらに、正20面体対称性 $I_h$ の部分群を考慮してその最大部分群である立方晶 $T_h$ 、菱面体晶 $D_{3d}$ および五方晶 $D_{5d}$ の対称性を持つ歪みを $B_{12}$ クラスターに与えて分子軌道計算を行い、エネルギー的な安定性を調べて、 $B_{12}$ クラスターが、 $T_h$ と $D_{3d}$ の対称性では安定に、 $D_{5d}$ では不安定になることを明らかにした。

さらに、実際に存在する結晶の $B_{12}$ クラスターの原子位置にボロン原子を配置し、分子軌道計算を行い計算により求められた分子軌道に対し、光学的遷移の確率を表す双極子行列要素を計算して、 $B_{12}$ クラスターでの光学的吸収の異方性を議論した。1種類の $B_{12}$ クラスターで構成される $\alpha$ -Bでは、c軸に関して吸収に異方性があるが、2種類の $B_{12}$ クラスターで構成される $\beta$ -Bでは、異方性が小さいと予想されることが分かった。この結果は既報の実験データと良く一致しており、光吸収スペクトルを $B_{12}$ クラスターに基づいて理解できることを示した。また、実験データは無いが、 $B_4C$ 、 $B_{13}P_3$ についても同様の計算を行った結果、これらの物質は $\alpha$ -Bとは異なる異方性を示すと考えられることを示した。

第5章では、 $\alpha$ -B、 $B_4C$ 、 $B_{13}P_3$ のボロン系アモルファス薄膜および結晶の $\beta$ -Bの半導体の光学吸収端スペクトルを測定した。アモルファス半導体では一般に、吸収係数 $\alpha$ はフォトンエネルギー $\hbar\omega$ に対して、 $\alpha\hbar\omega = A(\hbar\omega - E)^n$ 、( $n=2$ )と表わされる。ボロン系アモルファス薄膜ではそれとは異なり $n=3$ で良く合った。多元系のカルコゲナイドガラスや $a-Si:H$ のように構造がかなり複雑であると考えられるアモルファス半導体においてこれと同じ振る舞いが観測されている。 $n=3$ となる原因としては、状態密度が線形であること、

れ、それらを検討した。 $\beta$ -Bのバンド端の吸収スペクトルは内因性アクセプターバンドおよび価電子帯から伝導帯への遷移によるものであり、実験から前者は間接禁制遷移であると考えられ、また、それと対応する $B_{12}$ クラスターの分子軌道準位間の遷移に対する双極子行列要素の計算では、前者が禁制遷移、後者が許容遷移であるという結果を得た。従って、 $B_{12}$ で構成されるボロン系アモルファスの光学吸収端スペクトルは内因性アクセプターバンドから伝導帯への間接禁制遷移と関連があり、 $n=3$ の原因としても $k$ の選択則が破れずに結晶の間接禁制遷移が残っている可能性が考えられる。このことを実験的に明らかにするために結晶の $\beta$ -Bについて光吸収スペクトルの温度依存性を測定し、ボロン系アモルファス薄膜のそれと比較を行った。結晶では明確な温度依存性が観測されたが、ボロン系アモルファスではそのような温度依存性は示さず、両者の温度依存性は異なることがわかった。従って後者の可能性は否定され、 $n=3$ の起源は状態密度の線形性であると結論した。

第6章では、 $\beta$ -B、 $B_4C$ 、 $YB_{60}$ および $\alpha$ -Bの反射スペクトルの測定を0.7~6.0の範囲で行い、吸収端から約6eVの高エネルギー側までの電子構造を調べた。各結晶の反射スペクトルの測定では4.5eVにブロードなピークを持ち、なだらかに変化するスペクトルが共通して観測した。一般に半導体の反射スペクトルのピークはバンド構造における結合状態密度の特異点、即ちVan Hove特異点に起因するものであること、また局所的な構造が似ているIV族やIII-V族さらにはII-VI族の反射スペクトルの形状が類似していることや、 $C_{60}$ ではクラスターの分子軌道間遷移に相当するピークが観測されていることから、観測されたブロードなピークはこれらの正20面体ボロン系固体に共通の構造である $B_{12}$ クラスターの電子構造に関連したものと結論した。

第7章では $\beta$ -Bのフォトルミネッセンススペクトルの測定を行い、Gaussianでフィッティングしてピークのエネルギーは1.14eVで、幅が0.23eVとなるブロードなスペクトルが観測された。これは最も浅い電子捕獲準位から、 $B_{12}$ クラスターが歪むことによって生じた内因性アクセプターバンドへの遷移に相当する。スペクトルの励起エネルギー依存性は、1.56~2.30eVの範囲では、励起エネルギーが高くなるにしたがって強度が減少するという傾向が見られたが、スペクトルのピーク位置や形状には変化が見られなかった。温度依存性の測定から無輻射遷移に複数の過程があると考えられ、その主要な成分は活性化エネルギーが約0.12eVと求められた。このエネルギーは最も浅い電子捕獲準位からの電子の離脱の過程であると考えられ、Werheitらが光誘起吸収の測定結果に基づいて作成したバンドのモデルで、ルミネッセンススペクトルのブロードなピークを説明することができた。時間減衰スペクトルとその温度依存性を測定し、発光中心の寿命に2成分あることが観測された。温度依存性の測定結果に見られる強度の変化から、速い成分( $\sim 5 \times 10^{-7}$  sec)は活性化エネルギーが0.12eVの成分と対応していることがわかった。

本研究では、正20面体ボロン系固体が、共通して $B_{12}$ クラスターで構成されていることから、

本研究では、正20面体ボロン系固体が、共通して $B_{12}$ クラスターで構成されていることから、その電子構造さらには物性に $B_{12}$ の性質が反映されるであろうという視点から、 $B_{12}$ クラスターの電子構造を分子軌道法により計算し、種々の正20面体ボロン系固体の物性(光学吸収端スペクトル、反射スペクトル、フォトルミネッセンススペクトル)の測定を行った。 $B_{12}$ がJahn-Teller効果で歪むことにより生じた、内因性のアクセプターバンドが関与した吸収及び発光スペクトルや、 $B_{12}$ クラスターの電子構造に起因する反射スペクトルを観測した。その結果、正20面体クラスター $B_{12}$ が光物性に重要な役割を演じていることを明らかにした。また、光物性には、結晶でありながらアモルファス半導体に類似した特徴と、それとは異なる特徴の両者があることを明らかにした。

正20面体ボロン系固体は他の半導体であれば初期の頃に行われている測定が行われていないなど、その研究はあまり進んでいるとは言えない。正20面体ボロン系固体の研究を行う上で実験でネックとなっているのは試料の作製である。単体のBに話を限っても、通常得られる $\beta$ -Bは構造が非常に複雑であり、また入手が容易なものの純度は3Nで、純度5Nのものは実際は殆ど入手不可能である。単体で構造が簡単な $\alpha$ -Bの場合にはその作製が困難であり、実際の方法としてもフラックス法によるために、作製される単結晶試料はサイズや純度の面で物性測定に適しているとは言えない。バンド計算の方からは、 $\alpha$ -Bでは構造が簡単であり計算も容易であることから、勢力的に行われてはいるが、前述の通り実験データが必ずしも十分ではなく、実験との対応に難点がある。 $\beta$ -Bの場合には逆に実験データは比較的豊富であるが、構造が複雑なためにバンド計算が行われていない。代表的な化合物の $B_4C$ のように、バンドギャップが実験で求めたものと計算から求めたものとの差が2eV以上になってしまうものもある。

半導体では応用上の可能性が見つかることで研究が盛んになり、試料の質も向上していくことから、何か興味深い物性を発見あるいは発現させて、応用への可能性を示すことができれば、研究が飛躍的に発展する可能性がある。ボロン系半導体でも近年、 $B_4C$ の高温熱電半導体としての研究や、高温半導体としての研究、放射光軟X線分光結晶としての $YB_{60}$ 単結晶の開発など、応用に関連した研究も行われるようになってきた。また正20面体クラスターが存在することから、半導体準結晶を探索する試みや、 $C_{60}$ との関連から金属をドーピングして超伝導を発現させようとするなど意欲的な試みもなされている。また最近前出の $C_{60}$ 等のクラスター半導体が注目され始めており、ボロン系半導体もその関連物質として考えられる。このようにまだ研究対象としては未開発であり、新しい展開も期待できることから、今後の更なる発展があることが期待される。

参考文献

- 1) V.I.Matkovich (ed.): *Boron and Refractory Borides*, Springer-Verlag(1977).
- 2) 東以和美, 小林雅義: 理研シンポジウム「準結晶の構造とその周辺」(1987),27.
- 3) I.Higashi: *Boron-rich Solids*(AIP Conf. Proc. 140), ed. D.Emin, T.Aselage, C.L.Beckel, I.A.Howard and C.Wood (AIP, New York, 1986)p.1.
- 4) Karl A.Schwetz and P.Karduck: *J. Less-Common Met.* 175(1991)1-11.
- 5) U.Kuhlmann and H.Werheit: *J. Alloys Comp.* 189(1992)249-258.
- 6) D.R.Tallant, T.L.Aselage, A.N.Campbell, and D.Emin: *Phys. Rev. B* 40(1989)5649.
- 7) D.Emin: *Phys. Rev. B* 38(1988)6041.
- 8) H.Matsuda, T.Nakayama, K.Kimura, H.Ino, Y.Murakami, H.Sucmats, M.Kobayashi and H.Higashi: submitted to *Phys. Rev. B*.
- 9) I.Higashi: in ref. 3), p.224.
- 10) U.Kuhlmann, H.Werheit and T.Dose: *J. Alloys Comp.* 186(1992)187.
- 11) O.A.Golikova, M.M.Kazanin and V.V.Kutasov: Proc. 11th Int. Sympo. Boron, Borides and Related Compounds, Tsukuba(Japan), 1993, JJAP Series 10(1994)54.
- 12) S.M.Rickards and J.S.Kasper: *Acta Cryst. Sect. B* 25(1969)237.
- 13) M.Kobayashi: *J. Mater. Sci.* 23(1988)4392.
- 14) M.Kobayashi, I.Higashi, T.Oyama, N.Kanckama, M.Takami and K.Shirai: in ref. 11), p.25.
- 15) H.C.Longuet-Higgins and M.de V.Roberts: *Proc. Roy. Soc. A* 230(1955)110.
- 16) G.Bambakidis and R.P.Wagner: *J. Phys. Chem. Solids* 42(1981)1023.
- 17) M.van Schlfgaarde and W.A.Harrison: *J. Phys. Chem. Solids* 46(1985)1093.
- 18) T.A.Green, A.C.Switendick and D.Emin: *J. Chem. Phys.* 89(1988)6815.
- 19) A.C.Switendick: *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* (Kluwer, Netherlands, 1992)Vol.1, p.683.
- 20) K.Shirai and H.Nakamatsu: in ref. 11), p.70.
- 21) D.Emin: *Physics Today* Jan.(1987)55; *パリティ* 2(1987)No.10,10.
- 22) H.Werheit: *Prog. Crystal Growth and Charact.*, ed. V.N.Gurin(Pergamon, Great Britain, 1988)Vol.16, p.179.
- 23) H.Werheit: *The Physics and chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides*, ed. R.Freer(Kluwer, Dordrecht, 1990)p.706.
- 24) D.R.Armstrong, J.Bolland, P.G.Perkins, G.Will and A.Kirfel: *Acta. Cryst.* B39(1983)324.
- 25) T.Hatakeyama: *Dr.Thesis* (Univ. of Tokyo, 1989).
- 26) S.Lec, D.Bylander and L.Kleinman: *Phys. Rev. B* 42(1990)1316.

- 27) D.Bylander, L.Kleinman and S.Lee: Phys. Rev. B 42(1990)1394.
- 28) D.Bylander and L.Kleinman: Phys. Rev. B 43(1991)1487.
- 29) S.Lee, S.W.Kim, D.Bylander and L.Kleinman: Phys. Rev. B 44(1991)3550.
- 30) I.Morrison, D.Bylander and L.Kleinman: Phys. Rev. B 45(1992)1533.
- 31) F.H.Horn, E.A.Taft and D.W.Oliver: *Boron*, ed. G.K.Gaule(Plenum Press, New York, 1965) Vol.2, p.231.
- 32) H.Werheit, U.Kulmann, N.E.Solov'ev, G.P.Tsiskarishviri and G.Tsagareishvili: *Boron-rich Solids*(AIP Conf. Proc. 231), ed. D.Emin, T.Aselage, A.C.Switendick, B.Morosin and C.L.Beckel (AIP, New York, 1990)p.350.
- 33) H.Werheit, M.Laux, U.Kuhlmann and R.Telle: Phys. Stat. Sol. (b) 172(1992)K81.
- 34) G.A.Samara, H.L.Tardy, E.L.Venturini, T.L.Aselagr and D.Emin: Phys. Rev. B 48(1993) 1468.
- 35) G.A.Slack, T.F.McNelly and E.A.Taft: J. Phys. Chem. Solids 44(1983)1009.
- 36) S.Gunji, H.Kamimura and T.Nakayama: J. Phys. Soc. Jpn. 62(1993)2408.
- 37) D.W.Bullett: in ref. 23), p.513.
- 38) H.Werheit, M.Laux and U.Kuhlmann: Phys. Stat. Sol. (b) 176(1993)415.
- 39) R.Franz and H.Werheit: Europhys. Letters 9(1989)145.
- 40) R.Franz and H.Werheit: in ref. 32), p.29.
- 41) H.Werheit, A.Hausen and H.Binnebruck: Phys. Stat.Sol. (b) 51(1972)115.
- 42) M.Birnbaum and T.L.Stocker: Proc. 2nd Int. Sympo. Boron, Prepr., Properties and Appl., Paris, 1964, p.225.
- 43) K.K.Sidorin, M.G.Karin, V.N.Bobrikov, A.I.Shelykh, G.V.Tsagareishviri, D.L.Gaburiniya, G.G.Tavazde and M.M.Korsukova: J. Less-Common Met. 82(1981)297.
- 44) E.Sobchak and K.Persy: Phys. Scr. 22(1980)88.
- 45) O.A.Golikova, N.Amandzhanov, M.M.Kazanin, G.M.Klimashin and V.V.Kutasov: Phys. Stat. Sol. (a) 121(1990)579.
- 46) D.W.Bullett: in ref. 11), p.31.
- 47) U.Kuhlmann, H.Werheit, Jorg Hassdenteyfel and T.Takao: in ref. 11), p.82.
- 48) G.A.Slack, D.W.Oliver, G.D.Brower and J.D.Young: J. Phys. Chem. Solids 38(1977)45.
- 49) K.Moorjani and C.Feldman: in ref.1) (1977)p.582.
- 50) K.Moorjani and C.Feldman: Solid State Commun. 6(1968)473.
- 51) N.Morita and A.Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 14(1975)825.
- 52) N.F.Mott and E.A.Davis: *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*(Clarendon Press, Oxford, 1979)2nd ed., Chap.6, p.290.
- 53) A.A.Berezin, O.A.Golikova, M.M.Kazanin, T.Khomidov, D.N.Mirlin, A.V.Petrov, A.S.Umarov and V.K.Zaitsev: J. Non-Cryst. Solids 16(1984)237.
- 54) in ref. 51), p.273.
- 55) J.I.Pankove and W.V.Hough: J. Appl. Phys. 9(1979)6018.
- 55) 藤永茂: 分子軌道法, 岩波書店(1980).
- 56) 米沢貞次郎, 永田親義, 今村詮, 加藤博, 諸熊啓治: 量子化学入門(上, 下), 化学同人(1983).
- 57) 藤永茂: 分子軌道法入門, 講談社(1990).
- 58) A.Szabo and N.S.Ostlund (大野, 阪井, 望月訳): 新しい量子化学(上), 東京大学出版会(1987).
- 59) N.Kosugi: program GSCF3, Library Prigram, The Computer Centre, the University of Tokyo(1985).
- 60) H.A.Jahn and E.Teller: Proc. Roy. Soc. A161(1937)220.
- 61) 大岩正芳: 群論と分子, 化学同人(1969).
- 62) G. バーンズ著, 中村輝太郎, 沢田昭勝共訳: 物性物理学のための群論入門, 培風館(1983).
- 63) Y.Kamimura, T.Tanaka, S.Otani, Y.Ishizawa, Z.U.Rek and J.Wong: J. Crystal Growth 128(1993)429.
- 64) T.Tanaka, Y.Ishizawa, J.Wong, Z.U.Rek, M.Rowen, F.Schafers and B.L.Muller: in ref. 11) ,110.
- 65) 工藤恵栄: 光物性の基礎(改訂2版), オーム社(1990).
- 66) 菊池誠監修, 田中一宣編著: アモルファス半導体の基礎, オーム社(1982).
- 67) 堂山昌男, 山本良一編: アモルファス材料, 東大出版会(1985).
- 68) R.H.Klazes, M.H.L.M. Van Den Broek, J.Bezemer and S.Radelaar: Philos. Mag. B 45(1982)377.
- 69) S.Abe and T.Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn. 50(1981)2185.
- 70) G.D.Cody, T.Tiedje, B.Abeles, B.Brooks and Y.Goldstein: Phys. Rev. Lett. 47(1981)1480.
- 71) W.Ritcher, A.Hausen and H.Binnenbruck: Phys. Status Solidi (b) 60(1973)461.
- 72) K.P.O'Donnell and X.Chen: Appl. Phys. Lett. 58(1991)2924.
- 73) H.R.Philipp and H.Ehrenreich: *Semiconductors and Semimetals*(R.K.Willardson and A.C.Beer, eds.), Vol.3.p.111.
- 74) James R. Chelikowsky and Marvin L. Cohen: Phys. Rev. B 14(1976)556.
- 75) Y.Iwasa, K.Tanaka, T.Yasuda, T.Koda and S.Koda: Phys. Rev. Lett. 69(1992)2284.

- 76) T.Pichler, M.Matus, J.Kurti and H.Kuzmany: Solid State Commun. 81(1992)859.  
77) 楠田孝司: 光物性物理学, 朝倉書店(1991).  
78) K.Sirai and S.Gonda: J. Phys. Chem. Solids 53(1992)1081.  
79) T.Tada and T.Ninomiya: Solid State Commun. 71(1989)247.  
80) T.Tada: *Dr.Thesis* (Univ. of Tokyo, 1990).

## 謝辞

本論文は材料物性研究室(井野研)において、井野博満教授、木村薫助教授の御指導のもとで平成2年4月以降行った約5年間の研究の結果をまとめたものです。本論文の作製に当たり、以下の方々にお世話になりました。

井野博満教授には研究に対して全般的なアドバイスを頂きました。また研究室輪講等において学問的なことのみならず、抽象的ですが研究者としての物事の捉え方・考え方というものを教えて頂きました。研究室の温かく自由かつアカデミックな雰囲気の中で充実した修士および博士課程の5年間を過ごすことができました。

木村薫助教授には本論文のテーマを与えて頂きました。実際に研究を進めていく過程では、一緒に実験をして頂いた他、装置の使い方や実験データの解析法に始まって固体物理学の基本的な事項に至るまで、実に多くのことを教えて頂きました。また、先生について研究に対する姿勢・態度を学べたことは非常に貴重な経験でした。

山下英明技官にはEPMA,ESCAによる組成分析をして頂いたほか、事務的なことでもお世話になりました。

理学部物理学科の旧二宮研の多田哲也助手(現通産省産業領域融合研究所)にはルミネッセンスの実験で非常にお世話になりました。また旧二宮研の他の方々にも実験等で伺ったときにお世話になりました。

セラミック材料研究室の山本剛久助手には、 $B_4C$ の試料の作製、及びそのキャラクタライゼーションの実験で、非常にお世話になりました。特に試料の作製に関して初歩的なことから、貴重な時間を割いて教えて頂き感謝しております。

材料物性研究室の崔判圭氏(現住友金属)には研究室の環境を非常に楽しいものにして下さいました。研究室で楽しい日々を過ごすことが出来ました。

早稲田篤氏(現筑波大助手)には準結晶について教えて頂いただけでなく、崔氏同様研究室で快適に過ごせる環境を作って頂いたり、博士課程での様々なアドバイスを頂く等本当にいろいろとお世話になりました。

D2の松田弘文氏には良い意味で刺激され、啓発されることや実験等で助けられることが多々ありました。電気物性等についても教えて頂きました。

D1の武田雅敏氏は、私がM2の時分に一緒に研究をしてきて、実験の多くを手伝ってもらいました。博士課程に進んでから、テーマは異なりましたが、ごく初歩的なことでも丁寧に教えてもらい感謝しています。D1安達弘通氏はテーマが異なることもあり、実験等で接する機会は多くありませんでしたが、彼のものごとを深く考える姿勢は参考になりました。

M2の中山高博、田村隆治、南本肇、M1の藤森正成、田畑卓三、吉池彰吾の各氏にも協力して頂きました。卒論生の古川昭夫(現ソニー)、同じく射場久善(現香川研M2)、室祐司の各氏には、実際に実験や解析を行う際に協力して頂きました。

最後になりましたが、この5年間私を支えてくれた両親、友人達に感謝の言葉を述べて筆を置きたいと思います。



## 謝辞

本論文は材料物性研究室（井野研）において、井野博満教授、木村薫助教授の御指導のもとで平成2年4月以降行った約5年間の研究の結果をまとめたものです。本論文の作製に当たり、以下の方々にお世話になりました。

井野博満教授には研究に対して全般的なアドバイスを頂きました。また研究室輪講等において学問的なことのみならず、抽象的ですが研究者としての物事の捉え方・考え方というものを教えて頂きました。研究室の温かく自由かつアカデミックな雰囲気の中で充実した修士および博士課程の5年間を過ごすことができました。

木村薫助教授には本論文のテーマを与えて頂きました。実際に研究を進めていく過程では、一緒に実験をして頂いた他、装置の使い方や実験データの解析法に始まって固体物理学の基本的な事項に至るまで、実に多くのことを教えて頂きました。また、先生について研究に対する姿勢・態度を学べたことは非常に貴重な経験でした。

山下英明技官にはEPMA, ESCAによる組成分析をして頂いたほか、事務的なことでもお世話になりました。

理学部物理学科の旧二宮研の多田哲也助手（現通産省産業領域融合研究所）にはルミネッセンスの実験で非常にお世話になりました。また旧二宮研の他の方々にも実験等で伺ったときにお世話になりました。

セラミック材料研究室の山本剛久助手には、 $B_4C$ の試料の作製、及びそのキャラクタライゼーションの実験で、非常にお世話になりました。特に試料の作製に関して初歩的なことから、貴重な時間を割いて教えて頂き感謝しております。

材料物性研究室の崔判圭氏（現住友金属）には研究室の環境を非常に楽しいものにして下さいました。研究室で楽しい日々を過ごすことが出来ました。

早稲田篤氏（現筑波大助手）には準結晶について教えて頂いただけでなく、崔氏同様研究室で快適に過ごせる環境を作って頂いたり、博士課程での様々なアドバイスを頂く等本当にいろいろとお世話になりました。

D2の松田弘文氏には良い意味で刺激され、啓発されることや実験等で助けられることが多々ありました。電気物性等についても教えて頂きました。

D1の武田雅敏氏は、私がM2の時分に一緒に研究をしてきて、実験の多くを手伝ってもらいました。博士課程に進んでから、テーマは異なりましたが、ごく初歩的なことでも丁寧に教えてもらい感謝しています。D1安達弘通氏はテーマが異なることもあり、実験等で接する機会は多くありませんでしたが、彼のものごとを深く考える姿勢は参考になりました。

M2の中山高博、田村隆治、南本肇、M1の藤森正成、田畑卓三、吉池彰吾の各氏にも協力して頂きました。卒論生の古川昭夫（現ソニー）、同じく射場久善（現香川研M2）、室祐司の各氏には、実際に実験や解析を行う際に協力して頂きました。

最後になりましたが、この5年間私を支えてくれた両親、友人達に感謝の言葉を述べて筆を置きたいと思います。

卒論製本  
ヤマザキ  
☎ (03) 3958-1681