

ボロン系アモルファス固体への遷移金属ドーピングによる結合転換と 高抵抗チップ材料の開発に関する研究

The bonding conversion of metal-doped amorphous boron and the development of a high-resistive chip

田辺 健治^a, 矢田部 純^a, 高際 良樹^a, 細井 慎^{a,d},
岡田 純平^{a,c}, 宇留賀 朋哉^b, 木村 薫^a
Kenji Tanabe^a, Jun Yatabe^a, Yoshiki Takagiwa^a, Shizuka Hosoi^{a,d},
Junpei Okada^{a,c}, Tomoya Uruga^b, Kaoru Kimura^a

^a 東京大学, ^b 財高輝度光科学研究センター,
^c 現所属: 独立行政法人 宇宙航空研究開発機構, ^d 現所属: (株)ソニー
^aThe University of Tokyo, ^bJASRI,
^cpresent affiliation: JAXA, ^dpresent affiliation: Sony Corporation

我々は、V 添加アモルファスボロンが低濃度で金属転移することなどを観測しており、金属添加アモルファスボロンは、各種金属元素を添加したアモルファスシリコンと異なった電子物性を示す可能性がある。金属添加アモルファスボロンを高比抵抗で温度依存性の小さい新規の高抵抗チップ材料としての応用が期待される材料と考え、その電子物性と局所構造の解明を目指している。今回、Zr を添加したアモルファスボロンに対し、XAFS を用いた局所構造測定を行った。

キーワード: アモルファス物質、XANES、EXAFS

【背景と研究目的】

Al 系準結晶や B 系固体は局所構造として正 20 面体構造を持ち (正 20 面体クラスター固体)、三中心の共有結合を形成したり、骨格構造の変化なしに結合性が転換したりするなど、その結合性に興味深い性質を多数有している[1,2,3]。これら独特な構造・結合性の帰結として、正 20 面体クラスター固体は金属と半導体の中間的な性質を持ち、今後熱電材料・高抵抗チップ材料等への応用が期待されている。

これまでに我々はアモルファスボロンに金属元素を添加した際の電気伝導の系統的な変化を測定してきた。その結果、電気伝導率が金属的な温度依存性に転換する臨界濃度が、Zr を添加した場合は多くの遷移金属添加アモルファスシリコン[4]と同様に 10at.%程度であるのに対し、V の場合は 3at.%程度と非常に小さいという特異な挙動を観測した。この挙動がアモルファスボロンの局所構造である正 20 面体クラスターの特異な結合性に起因する可能性があると考え、動径分布測定など局所構造に対する知見を得るべく実験を行ってきている。しかしアモルファスボロンは、結晶の周期性を持たないために X 線回折、MEM/Rietveld 法などによる構造、結合の評価は困難である。

今回、Zr を添加したアモルファスボロンに対して、SPring-8 を用いた XAFS 測定により局所構

造を調べ、V を添加したアモルファスボロンの局所構造との比較を行うことにより、正 20 面体構造と金属—非金属転移の臨界濃度との関係について考察を深めることを目的とした。

金属添加アモルファスボロンに対しては、ボロン単体が常温で高い比抵抗を持つことなどから、高抵抗チップ材料としての応用を期待している。図 1 に各種抵抗材料の比抵抗(ρ)とその温度依存性 (TCR : Temperature Coefficient of Resistance) の分布を示す。V 添加アモルファスボロンにおいて、未だ目標値 ($10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$, $\text{TCR} \sim \pm 50\text{ppm}$) には達していないが、近い値が見られている。今回の実験の結果は、金属添加アモルファスボロンの構造、化学状態を明らかにし、新規の高抵抗チップ材料の探索へとつなげるために重要な情報であると考えられる。

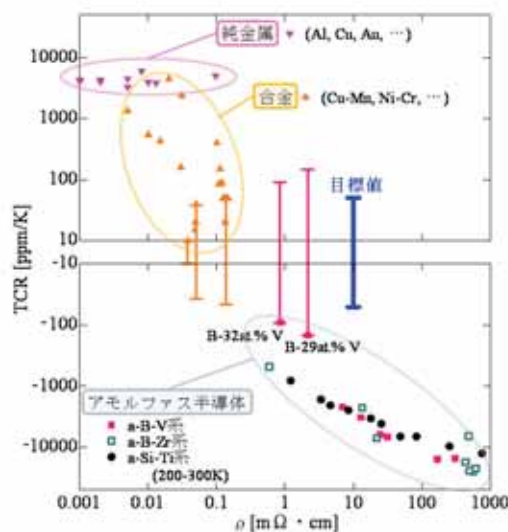


図 1. 各種抵抗材料の比抵抗とその温度依存性

【実験】

実験は BL14B2 ビームラインにおいて、イオンチェンバーを用いた標準的な透過法の実験レイアウトで XAFS 測定を行った。分光器結晶は Si (111)面であった。測定試料は、電子ビーム蒸着法を用いて作成した B-Zr 系アモルファス試料 (Zr=2.8, 6.7, 11, 34 at.%) と、結晶 β -B に Zr をドーピングした試料である。これらの試料粉末 (約 10~50mg) を透過法による XAFS 測定に適した濃度になるように BN 粉末 (約 180mg) と混合し、厚さ約 1mm、直径 10mm のペレット状に成型し XAFS 測定を行った。標準試料として ZrB_2 , ZrO_2 の試薬粉末を同様にペレット状に成型したものと Zr 箔も測定した。従って測定吸収端は、Zr-K 端 ($\sim 18.0\text{keV}$) であった。

【結果および考察】

測定した各試料の吸収係数は、EXAFS の解析のための前処理として、Zr-K 吸収端に関与しない成分 (吸収端前から続く滑らかな吸収係数の変化) を直線で Fit しバックグラウンドとして除去、さらに吸収端後の吸収係数最大の点 (main peak) を基準点として規格化を行った。図 2 に今回測定した各 Zr 系試料の規格化吸収係数を示す。

EXAFS 振動の解析に関しては、図 2 に示した規格化吸収係数から、AutoBK アルゴリズムを用いて Background を除去し、EXAFS 振動を抽出している。図 3 に得られた EXAFS 振動のデータを示す。アモルファス相の試料に関しては原子配置の乱雑さのためか EXAFS 振動の強度が弱くなっているのが見て取れる。現在、定量的な議論を行うため、FEFF を用いたカーブフィッティングを試みている。標準試料 (Zr 箔、ZrB₂) に対する EXAFS 振動の解析では、未だ解析途中であり更なる検討が必要ではあるものの、既知の結晶構造と矛盾のない、妥当な局所構造を示す結果が得られていると考えている。

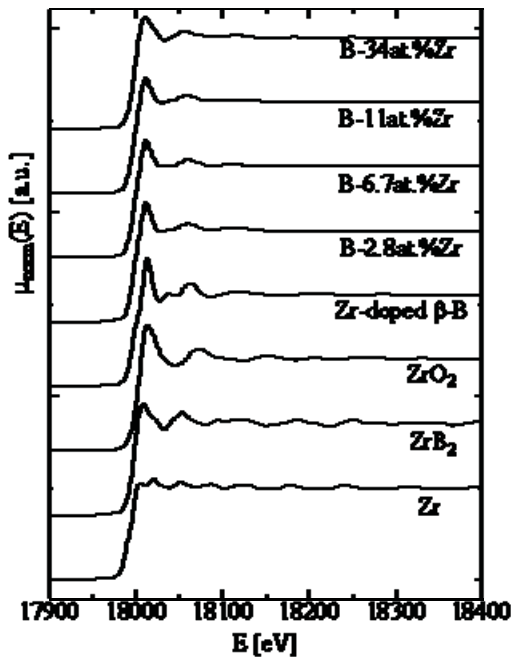


図 2. 規格化吸収係数

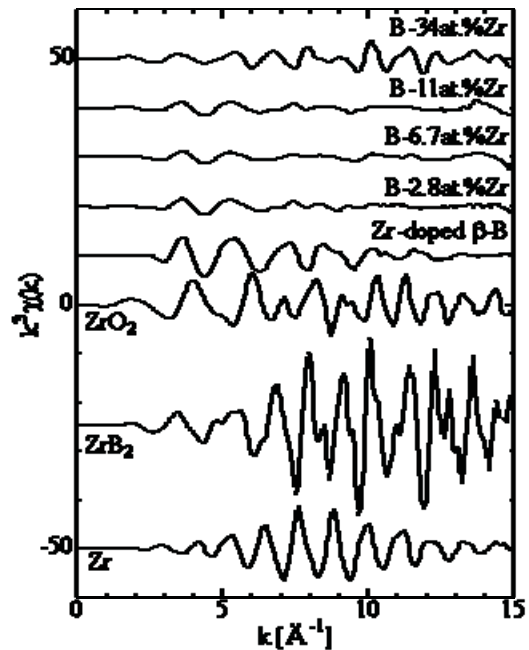


図 3. EXAFS 振動

【今後の課題】

今後アモルファスの試料に対して Zr 原子周りの局所構造の解析を進め、B-Zr 系アモルファスにおける電気伝導率変化と局所構造との関連について考察を深める予定である。B-V 系アモルファスとの局所構造の比較を行い、金属—非金属転移の臨界濃度の違いなど、電子状態とその局所構造との関連を議論・考察を行いたいと考えている。

【参考文献】

- [1] T. Nakayama, J. Shimizu and K. Kimura, J. Solid State Chem. 154 (2000) 13-19
- [2] M. Fujimori, T. Nakata, T. Nakayama, E. Nishibori, K. Kimura, M. Takata and M. Sakata, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 4452
- [3] Shizuka Hosoi, Hongki Kim, Tomohiro Nagata, Kazuhiro Kiriara, Kohei Soga, Kaoru Kimura, Kenichi Kato and Masaki Takata, J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 044602
- [4] U. Mizutani, T. Ishizuka and T. Fukunaga, J. Phys. Condens. Matter, 9 (1997) 5333