β -菱面体ボロン結晶における 赤外分光スペクトルの同位体組成依存性[†]

野木 直行^{*††} 田中 知^{*} 野田 哲二^{**}

^{*}東京大学大学院システム量子工学専攻

^{**}金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 9 (1999), pp. 1157-1160
Papers from JIM Spring Meeting (1999)

Isotopic Composition Dependence on Infrared Reflectance Spectra of β -Rhombohedral Boron Crystals

Naoyuki Nogi^{*††}, Satoru Tanaka^{*} and Tetsuji Noda^{**}

^{*}Department of Quantum Engineering and Systems Science, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

^{**}National Research Institute for Metals, Tsukuba 305-0047

We have measured infrared-reflectance spectra at room temperature of isotopically (^{10}B or ^{11}B) enriched, blended (42 at% ^{10}B and 58 at% ^{11}B) and natural (19.8 at% ^{10}B and 80.2 at% ^{11}B) β -rhombohedral boron. For the A_{2u} and E_u modes of ^{10}B , ^{11}B and natural boron which were observed with light polarization parallel or perpendicular to the c -axis, the mode frequency ω of each symmetry changed with the classical harmonic approximation.

The mode frequency of inter- or several intra- icosahedral modes of an isotopically mixed crystal was lower than expected frequency from the harmonic model. It is possible that isotopic disorder-induced frequency shifts, which is an anharmonic effect, is obtained by using isotope-modified samples.

(Received April 26, 1999; In Final Form August 24, 1999)

Keywords: phonons, isotope effect, β -rhombohedral boron, infrared reflectance spectra, A_{2u} -mode, E_u -mode, isotopic disorder, anisotropy

I. 緒 言

結晶中の同位体組成比を変えることによって、主に格子振動、すなわちフォノン周波数の相違に起因する同位体効果が現れる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。例えば天然のゲルマニウム単結晶中には異なる安定同位体が数種類含まれているが、これらのどれか1種類を高濃縮することにより、熱伝導度が上昇する報告がなされている⁽⁴⁾。さらに、同位体組成比を変えた材料では、格子振動の周波数が、平均同位体質量に依存するのみでなく、単位胞中の同位体種が、どのサイトを占有するかによって生じる同位体無秩序(isotopic disorder)にも影響されうるといふ報告も存在する⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾。

これまでに我々は、軽元素であり、自然界においては2種類の同位体(^{10}B : 19.8%, ^{11}B : 80.2%)のみからなるボロン固体結晶の格子振動に及ぼす同位体効果に注目をし、これらの同位体比を調整した β -菱面体晶相ボロンの単結晶育成を

行ってきた⁽¹⁰⁾。 β - B_{105} ($R\bar{3}m$)の光学フォノン(optical mode)に関して、群論にもとづく分類では、波数ベクトル: $k=0$ で許される既約表現は以下のようなものである⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾。

$$\Gamma_{k=0} = 31A_{2u} + 52E_u + 31A_{1g} + 51E_g$$

ここで、 A_{2u} と E_u はそれぞれ赤外活性モードであり A_{1g} と E_g はラマン活性モードである。

ボロン結晶については、少なくとも3種類の多形が存在することが知られており⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾、その中で、最も安定な構造とされているのは β - B_{105} である⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾。単位胞を六方晶で表すと $a=1.0944$ nm, $c=2.3811$ nmである。ボロン結晶の単位胞中には、副格子としての正二十面体クラスタ構造が含まれており、クラスタはその内外で全て共有結合により結ばれている特徴がある。

これまで、もうひとつの代表的な多形である α -菱面体晶相(α - B_{12})と、 β - B_{105} 結晶による赤外、ラマン分光研究が存在し、光学モードの測定が行われてきた⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

しかしながら同位体濃縮あるいは混合結晶を用いた β - B_{105} の格子振動の研究はなされておらず、我々は今回、 ^{10}B 濃縮、 ^{11}B 濃縮、天然同位体組成並びに混合結晶の4種類の単結晶試料を用いて、赤外反射分光を行い、得られた赤外活性

[†] 1999年3月31日日本金属学会春季大会において発表

^{††} 東京大学大学院生(Graduate Student, The University of Tokyo)

なモードの周波数の、同位体組成にともなうずれの原因を探ること、および各モードから得られた β -B₁₀₅ の結合力に関する知見を得ることを目的とした。

II. 実験手法

浮遊帯域溶融により、4種類の同位体組成比を変えた β -B₁₀₅ の単結晶を準備した⁽¹⁰⁾。得られた結晶の同位体組成比は、それぞれ、¹⁰B 濃縮 (¹⁰B: 93.2 at%, ¹¹B: 6.4 at%), ¹¹B 濃縮 (¹¹B: 99.0 at%, ¹⁰B: 1.0 at%), 天然同位体組成 (¹⁰B: 19.8 at%, ¹¹B: 80.2 at%) および同位体混合 (¹⁰B: 41.6 at%, ¹¹B: 58.4 at%) である。前述の単結晶ロッドから、X線ラウエ法によって、2種類の面方位(10 $\bar{1}$ 0)および(0001)を有する試料を切り出した。切り出された試料サイズは、それぞれ(10 $\bar{1}$ 0)に対して、直径約10 mm、厚さ約1.5 mmの円盤状、(0001)面は約7 mm×10 mmの角型状である。試料の片面は鏡面研磨されている。赤外反射分光はフーリエ変換赤外分光器(JIR-7000)を用いて、室温で行われた。測定波数領域は約400~1400 cm⁻¹であり、分解能は2 cm⁻¹である。アルミニウム或いは金蒸着膜を参照信号に使用した。

III. 結果と考察

Fig. 1 は ¹⁰B 濃縮, ¹¹B 濃縮, 天然 B 並びに混合 (¹⁰B: 42%) の4種類の β -B₁₀₅ 結晶の赤外反射スペクトルである。スペクトルは、六方晶における c 軸に平行および垂直な2種類の偏光, すなわち光電場ベクトル $E_{||}$ および $E_{\perp}$ によるものである。 $E_{||}$ には赤外活性モードの A_{2u} が, $E_{\perp}$ には E_u モードが対応する。同位体組成の相違に伴い、周波数シフトがみられた。

今回得られた赤外反射スペクトルは、文献(11)における、古典的解析による天然 β -B₁₀₅ の赤外活性なフォノン分散関係にしたがって、ピークの帰属を行った。

Fig. 2 は質量数の平方根の逆数すなわち $1/\sqrt{M}$ に対する波数: $k(=\omega/2\pi c)$ の実験値との関係である。

一般に古典調和振動子モデルでは、角周波数: ω は以下のように表される。

$$\omega(=2\pi ck) = \sqrt{K/M} \quad (1)$$

ここで k , K および M はそれぞれ波数, 結合力定数および質点の質量, さらに c は光速である。式(1)にもとづくにおいて、力定数: K が一定, すなわち結合力定数が同位体質量に依存しない場合, 格子振動は調和振動的であることを示す。¹¹B の波数(実験値)を基点とした場合, ¹⁰B 濃縮結晶のフォノン周波数の実験値は, 調和近似から予想される

$$\omega(^{10}\text{B}) = \omega_{\text{exp.eri.}}(^{11}\text{B}) \cdot \sqrt{M(^{11}\text{B})/M(^{10}\text{B})} = 1.049 \cdot \omega_{\text{exp.eri.}}(^{11}\text{B})$$

に一致し, また同様に, 天然の β -B₁₀₅ 結晶(¹⁰B: 19.8%)の波数も, この¹¹Bの波数と¹⁰Bの波数を両端にとった直線上に存在した。したがって, 天然 β -B₁₀₅ 結晶: 同位体組成(¹⁰B: 19.8%および¹¹B: 80.2%)においては, 格子振動は調

Fig. 1 Infrared-reflectance spectra of β -rhombohedral boron with an isotopic composition modified. Light polarization is parallel (a) or perpendicular (b) to the c -axis.

和的であり, 周波数のずれの原因も平均同位体質量数のみに依存しているといえ, それ以外の影響はほとんどないといえる。これより天然同位体組成比においては, ¹⁰B(19.8%)は, ¹¹B(80.2%)に対して, むしろ不純物的であると解釈できる。

一方, 同位体混合結晶(42 at% ¹⁰B+58 at% ¹¹B)における波数について, 特に, 1230 cm⁻¹ 付近の単一 B 原子による振動(A_{2u} モード), 並びに単位胞中の副格子である正二十面体間のモードである, 420~480 cm⁻¹ の振動(A_{2u} , E_u 両モード)は調和的でないことを示した。また E_u モードにおいて, 正二十面体間の振動ほどではないが, 正二十面体内の振動も低波数側に下がる傾向が見られた。これらのことは調和近似が成り立たないことを示しており, 同位体混合結晶(42 at% ¹⁰B)においては, 周波数のずれの原因は同位体質量数の相違に加え, 何らかの非調和効果が影響したものと判断できる。これに関連し Ge 同位体の混合単結晶による実験報告が存在する⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。それによれば, 調和的でなくなる原因には, 単位胞中で, 同位体種のサイトの占め方によって, 置換型の不規則である同位体不規則(isotopic disorder)の効果

Fig. 2 Mode frequency of the A_{2u} (a) and E_u (b) vs. the inverse square root of the mass number of B: $1/\sqrt{M}$. The dotted lines represent the frequency change following the harmonic approximation.

が現れることによるとされる。本研究において用いた B 原子は軽元素であり $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} \sim 10\%$ と相対質量差が大きく、2 種類の同位体の、サイトの占め方が、この非調和的な格子振動の一因に寄与しているといえる。

また、共有結合された正二十面体間において、この非調和効果が顕著であることは、ボロンクラスタ固体に特有な同位体効果である可能性もある。しかし、このことに関しては、さらに詳細なスペクトルの検討、或いは他の同位体混合結晶を用いて再現性をみるのが重要である。

次に、式(1)を用いると結合力定数は、 $K = -2M^2\omega(d\omega/dM)$ で表される。これを用いて $\beta\text{-B}_{105}$ の赤外活性モードである A_{2u} , E_u から、結合力の異方性について言及する。

特に、 $\beta\text{-B}_{105}$ の単位胞中の正二十面体内の振動を表すモード ($650 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) については、 B_{12} (準) 分子の振動である F_{1u} モードが光励起され、それによって作られた励起子バンドが分裂すること (ダビドフ分裂) によってそれぞれ 8 本の

A_{2u} と E_u モードが生じることによるとされる⁽¹²⁾。したがって、Fig. 2 の A_{2u} と E_u における $650 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ のモードは、このダビドフ分裂によって、 β -菱面体ボロンのユニットセル中のサブユニット二十面体の格子振動が、 c 軸 (六方晶系表示) に対し、それぞれ平行および垂直方向に分裂の結果生じたモードであると解釈でき、分裂後に生じた 8 本ずつの A_{2u} と E_u モードに対応する Fig. 2 中の $\omega - (1/\sqrt{M})$ プロットそれぞれの傾きの比較の結果、結合力定数はわずかに異方的であるという結論に達した。興味深いことに、 $\beta\text{-B}_{105}$ の測定温度 $3 \sim 300 \text{ K}$ における熱伝導度: κ もまた異方的であるとの報告があり⁽²⁰⁾、その大きさは $1.1 \leq (\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}) \leq 1.3$ である。 $\beta\text{-B}_{105}$ の正二十面体内の振動を表すモード ($650 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) から得られた結合力定数の異方性は、この熱伝導度の異方性とも関連があるものと考えられる。一方、二十面体間の振動を表す 650 cm^{-1} 以下の振動モードにおいてはほぼ等しかった。

IV. ま と め

^{10}B 濃縮 (^{10}B : 93.2%, ^{11}B : 6.4%), ^{11}B 濃縮 (^{11}B : 99.0%, ^{10}B : 1.0%), 天然同位体組成 (^{10}B : 19.8%, ^{11}B : 80.2%) および同位体混合 (^{10}B : 41.6%, ^{11}B : 58.4%) の 4 種類の同位体組成比を変えた $\beta\text{-B}_{105}$ の単結晶による赤外反射スペクトルを室温で測定した。その結果、同位体混合結晶を除いた 3 種類の試料の赤外活性 A_{2u} , E_u 両モードは B 原子の質量数の平方根の逆数に比例、すなわち調和近似が成り立った。同位体混合結晶においては、非調和的なモードが存在し、これについては 2 種類の同位体のユニットセル中のサイト占有の仕方が影響しているといえる。さらに正二十面体内の振動を表すモード ($650 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) より得られた結合力定数の比較から、 $\beta\text{-B}_{105}$ の結合力はわずかではあるが等方的でないと考えられる。

文 献

- (1) E. E. Haller: J. Appl. Phys., **77**(1995), 2857-2878.
- (2) 野田哲二: 金属, **7**(1993), 32-37.
- (3) 野田哲二, 鈴木 裕, 野木直行: ふえらむ, **3**(1998), 581-588.
- (4) M. Asen-Palmer, K. Bartkowski, E. Gmelin, M. Cardona, A. P. Zhernov, A. V. Inyuskin, A. Taldenkov, V. I. Ozhogin, K. Itoh and E. E. Haller: Phys. Rev., **B56**(1997), 9431-9447.
- (5) H. D. Fuchs, C. H. Grein, M. Cardona, W. L. Hansen, K. Itoh and E. E. Haller: Solid State Commun., **82**(1992), 225-228.
- (6) J. M. Zhang, M. Giebler, A. Goebel, T. Ruf, M. Cardona, E. E. Haller and K. Itoh: Phys. Rev., **B57**(1998), 1348-1718.
- (7) H. D. Fuchs, C. H. Grein, M. Bauer and M. Cardona: Phys. Rev., **B45**(1992), 4065-4070.
- (8) P. H. Etchegoin, H. D. Fuchs, J. Weber, M. Cardona, L. Pintschovious, N. Pyka, K. Itoh and E. E. Haller: Phys. Rev., **B48**(1993), 12661-12671.
- (9) H. D. Fuchs, C. Grein, H. C. Thomsen, M. Cardona, W. L. Hansen, E. E. Haller and K. Itoh: Phys. Rev., **B43**(1991), 4835-4852.
- (10) N. Nogi, T. Hirano, K. Honda, S. Tanaka and T. Noda: J. Surf. Anal., **4**(1998), 280-283.

- (11) H. Binnenbruck and H. Werheit: *Z. Naturforsch.*, **34a**(1979), 787-798.
- (12) H. Binnenbruck and H. Werheit: *J. Less-Comm. Met.*, **47**(1976), 91-95.
- (13) H. Werheit and H. Haupt: 10th Int. Sym. of Boron, Borides and Related Compounds, Ed. by D. Emin, T. L. Aselage, A. C. Switendick, B. Morosin and C. L. Beckel, American Institute of Physics, (1991), 355-359.
- (14) W. Richter, A. Hausen and H. Binnenbruck: *Phys. Stat. Sol.*, (**b**) **60**(1973), 461-465.
- (15) B. F. Decker and J. S. Kasper: *Acta Cryst.*, **12**(1959), 503-506.
- (16) B. Callmer: *Acta Cryst.*, **B33**(1977), 1951-1954.
- (17) P. Runow: *J. Mat. Sci.*, **7**(1972), 499-511.
- (18) W. Richter and K. Ploog: *Phys. Stat. Sol.*, (**b**) **68**(1975), 201-205.
- (19) W. Richter, W. Weber and K. Ploog: *J. Less-Comm. Met.*, **47**(1976), 85-90.
- (20) G. A. Slack, D. W. Oliver and F. H. Horn: *Phys. Rev.*, **B4**(1971), 1714-1719.