

平成22年 3月 18日現在

研究種目:基盤研究(C)

研究期間:2007 ~ 2009

課題番号:19540380

研究課題名(和文)

高圧ボロン超伝導体の構造的な研究

研究課題名(英文)

Structural study of superconductive boron under high pressure

研究代表者

森 嘉久(MORI YOSHIHISA)

岡山理科大学・理学部・准教授

研究者番号:00258211

研究成果の概要(和文): $\alpha$ ボロンおよび $B_4C$ の高圧X線回折実験を放射光施設であるSPring-8やPFにて行った。その圧力領域は $\alpha$ ボロンが超伝導体になる圧力を超える200GPaである。解析としては、リートベルト法による微細構造変化とDV-X $\alpha$ 法による電子構造の変化で、結晶および電子構造の変化と超伝導現象との相関に知見を与えることができた。一方、LHDAC技術により $\alpha$ ボロンの高温高圧合成にも成功した。

研究成果の概要(英文):The X-ray diffraction studies of  $\alpha$ -boron and  $B_4C$  under high-pressure beyond 200 GPa were carried out by using the synchrotron radiation source at SPring-8 or Photon Factory. The data were analyzed by the Rietveld method to determine the crystal structure including the atomic position and by the DV-X $\alpha$  method to determine the electronic structure under pressure. We obtained the relation between the crystal and/or electronic structure and the superconductivity. On the other hand,  $\alpha$ -boron was sintered under pressure at high temperature by the technique of laser heated diamond anvil cell.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野:数物系科学

科研費の分科・細目:物理学・物性II

キーワード:分子性固体、有機導体、超伝導、高圧

## 1. 研究開始当初の背景

超伝導をはじめとする電気伝導現象の物性は、その結晶構造の次元性に非常に敏感である。例えばCarbonの場合、 $KC_8$ のグラファイト

トインタカレーション層状物質における超伝導転移温度の $T_c$ は0.1Kと非常に低いが、 $K_3C_{60}$ のクラスター固体になるとその転移温度 $T_c$ は20Kと飛躍的に向上する。同様にボロ

ンの場合を考えてみると、層状物質に対応するのが $MgB_2$ であり、その転移温度 $T_c$ は40KとCarbonのクラスター固体よりも高い超伝導転移温度を示す。その原因としては、一般論として軽い原子の方が高い $T_c$ を出しやすいこと。つまり軽いほうがフォノン振動数が高く、電子フォノン相互作用が強いと期待できるからであろう。そうなってくると、ボロンのクラスター固体 $Mg_xB_{12}$ 、 $Mg_xB_{105}$ になれば、さらなる転移温度の向上が期待される。ボロンは、単体（あるいはホウ素主体の化合物）では、二十面体ベースのナノ構造を基本構造とした半導体である点で、 $MgB_2$ に代表される六方晶金属とは全く異なる種類の物質群であり、非常に多くの結晶多形が存在している。

このホウ素主体の化合物は半導体ということもあり、超伝導物質としてはこれまでほとんど注目されていなかったが、ここに豊富な超伝導物質の鉱脈が隠されている可能性が高いと考えられる。ボロンの出発点が半導体であるためにそのままでは超伝導にはならないが、近年の高圧発生およびその測定技術の発展により高圧下で超伝導を見つけることが可能になった。圧力下での実験をする場合、超伝導転移温度 $T_c$ を決めるキャリア濃度を圧力で自由に制御できるという長所があるので、超伝導の研究には非常に強力な武器となる。実際、米国カーネギー研究所のグループが、175GPaの圧力下において $B_{105}$ クラスターの $\beta$ ボロンが超伝導体になることを報告した。さらに $\beta$ ボロンに対する高圧X線回折実験も行なわれ、100GPaでアモルファス化することが報告されたが、超伝導状態における結晶構造は未だ明らかにはなっていない。ボロンは軽元素であるためX線の回折強度が非常に弱く実験は困難であるが、放射光等の強力な光を利用して早急に構造を決定する必要があった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、ボロンの高圧下における超伝導の発生起源を構造の側面から明らかにすることである。特にクラスターの形状に着目し、その次元性と伝導現象の変化や超伝導発生の相関を明らかにする。また、ボロン単体だけでなく金属ドーブしたボロン主体の化合物に対する構造を比較することで、より高い転移温度を有する超伝導体を探求することも目指す。

$\beta$ ボロン $B_{105}$ は、20面体クラスターが単位格子中8個程度存在するため、その構造は非常に複雑で解析は非常に困難である。一方、 $\alpha$

ボロン( $\alpha$ - $B_{12}$ )は単位格子の中に1つの20面体クラスターがあるだけなので、構造がいたってシンプルである。従って、クラスターの圧力変化と超伝導性を明らかにするには、まず $\alpha$ ボロンを調べた方がよい。 $\alpha$ ボロンに関しては、160GPaにおける金属化と、270GPaにおけるbct構造への構造転移を予想する理論の報告や、200GPaあたりでアモルファス化するという理論の計算結果があるが、実験的な報告はほとんどない。

我々は、本研究課題の予備実験として $\alpha$ ボロンの高圧X線回折実験を100GPaまでの圧力領域でSPring-8にて行い、回折線をリートベルト解析し、求めた高圧下での原子位置をもとにクラスターの形状を決めた。その結果0GPaおよび70GPaで予想されるクラスター構造を比較するとクラスターの形状が圧力により球形からキュービック状に変形した。この傾向を金属化が理論予測されている160GPaの圧力までさらに伸ばしてみると、クラスターが崩壊し二次元的な構造へと変化していくと予想される。このように高圧下での結晶構造の次元性を明らかにし、その結果と電気伝導の実験結果と比較することで、結晶構造の次元性と電気伝導度の向上、もしくは超伝導転移温度の向上へとつながる糸口が見つかる可能性が高いと考えられる。高圧下での電気伝導の実験を阪大の清水教授グループが平行に行っており、彼らと連絡を密に取りながら超伝導機構と構造の解明を目指していく。これまで得られた高圧X線回折の実験はあくまでも予備実験であり、その測定精度や圧力発生の問題が残っている。本研究課題で、それらの問題点を克服して是非ともアモルファス化が予測されている200GPa以上の超高压領域で高精度の実験を行いたいと考えている。

## 3. 研究の方法

本研究課題の実験は、研究代表者とその大学院生で行う。役割分担は研究代表者が研究総括および実験の主導者で、大学院生は放射光実験における実験補助および解析を担当する。試料に関しては10年以上にわたりホウ素およびその化合物の合成研究を行っている東大物性研新領域の木村研究室より入手する。初年度の研究計画としては、 $\alpha$ ボロンと $\beta$ ボロンに関して超高压X線回折実験を行う。目標圧力は金属化が予測されている圧力以上の200GPa。圧力を考慮すればダイヤモンドの先端径は50~75ミクロン、試料サイズは20ミクロン程度になる。2種類の実験を終了させるにはマシンタイムを考慮すると1

年程度は要すると考えられる。

2年目はボロンカーバイトおよびアモルファスボロンに関しても超高圧X線回折実験を行う。目標圧力は同じく200GPaで、前年度の実験結果と比較しながら高圧下における構造変化の試料依存性を調べる。

3年目は、前年度までに行ってきたボロンの試料に対して金属ドーブしたボロンの試料を準備し、同様の高圧X線回折実験を行う。物質を高圧環境条件下におくと、その物質の結晶構造が変わるだけでなく電子構造も大きく変化し、例えば半導体-金属転移などの電子構造変化を起こす。金属的な挙動を調べるには電気伝導を直接測定する方法がある。また良質な $\alpha$ ボロンを入手するためにレーザーヒーティングダイヤモンドアンビルセルによる高温高圧合成にも取り組む。それらの実験結果を比較しながら、結晶構造と電気伝導の相関に関するメカニズムを解明していく。

#### 4. 研究成果

$\alpha$ ボロンの高圧X線回折実験を第三世代放射光施設であるSPring-8にて行い、その圧力領域は200GPaを超えた。 $\alpha$ ボロンの圧力誘起超伝導転移は、常に情報を交換している阪大のグループにより160GPa辺りで起こることが報告された。すなわち、我々の行ったX線回折の実験結果は、超伝導転移圧力を大きく超えており、その構造を明らかにすることは、ボロンの圧力誘起金属化や超伝導転移に伴う結晶構造の変化を明らかにすることになる。リートベルト解析による解析の結果、格子定数 $a$ 、 $c$ 共に圧力に対して減少していき40GPaを境に減少率が小さくなっていることが分かった。つまり、金属化や超伝導転移とは大きく異なった圧力領域で構造的な変化が生じていることになる。原子位置の圧力変化を詳細に調べることにより、ボロンの特徴である20面体クラスターの圧力変化を調べることが出来る。20面体クラスターは圧力により40GPaまでは等方的に収縮するが、それを超えた辺りから異方的に縮む。その結果として格子定数の圧縮率に変化を及ぼされることが分かった。圧力印加により当初はクラスター間が変化することになるが、40GPaを境にクラスターの形状を変化させることにより圧力を吸収していることになる。

構造変化の詳細を解析するとともに電子構造の変化を調べるべくDV-X $\alpha$ 法による解析も行い、20面体クラスターの断面の電子密度分布の解析結果から以下のようなことが明らかとなった。 $a$ 軸、 $c$ 軸共に40GPa付近

までクラスター間が縮まり、40GPa付近からクラスター間の減少率は緩やかになり、同時に20面体クラスターが縮み始める。よって、 $\alpha$ ボロンは圧力に対し初めはクラスター間が詰まり、その後40GPa付近で20面体クラスターが縮み始め、このことが原因で40GPa付近で格子が縮まりにくくなっているのではないかということが推測される。20面体クラスター内部では、40GPa付近からequatorial atoms間の共有結合が弱くなることで、中心付近に位置していたequatorial atomsは $c$ 軸方向に対し上下に広がっていく。また、equatorial atoms とpolar atoms 間の共有結合は40GPa以降加圧と共に強くなり電子密度は高くなる。よって、equatorial atoms間の共有結合に使われていた電子が上下のpolar atoms との共有結合に使われるようになり、結果として20面体クラスターの形状が変形したと考えられる。以上のことより、equatorial atoms 間の上下への移動により20面体クラスターの電子は上下に集まり20面体クラスターは中心から上下に分かれた2つの層状のようになることが推測され、この層状のような振る舞いが圧力誘起金属化や超伝導転移の引き金となっていることが考えられる。

一方、ボロンカーバイトはボロン同様にボロンの20面体クラスターにより形成される物質であるが、そのボロンカーバイトの超高圧X線回折実験により、 $\alpha$ ボロンの場合とは大きく異なる圧力依存性の結果を示した。つまり、 $c/a$ 比は圧力印加によりその圧力係数の符号が反転した。その原因を探るべくリートベルト解析によって原子座標を求め、そこからボロンクラスター間とボロンクラスター内の圧力依存性を求めた結果、 $\alpha$ ボロンと $B_4C$ ではボロンクラスターの圧力下における振る舞いに違いが生じ、その結果として $c/a$ 比の圧力変化が正反対を示すことが明らかとなった。

良質な $\alpha$ ボロンをDACを用いたレーザーヒーティング(LHDAC)技術により高温高圧合成を試みる研究では、55GPa、3000Kまでの圧力温度領域においていくつかの実験が行われ、その一部に $\alpha$ ボロンが合成されたことを確認した。研究当初は、断熱材としてMgOを用いていたが、MgOと試料との化合物も合成されたので、断熱材をArガスに変えて実験を行った。その実験結果にはMgOと試料と化合物によるXRDピークは消失し、 $\alpha$ ボロンが高温高圧合成されていることが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ①M. Imai, A. Sato, T. Aoyagi, T. Kimura, Y.Mori, Crystal structure and energy gap of  $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$  ( $x=0.20$  and  $0.41$ ), *Intermetallics*, 査読有, 18, 2010, pp.548-552
- ②Y.Mori, (他5名), The local structure of  $\alpha$ - $FeSi_2$  under high pressure, *phys. stat. Sol. (b)*, 査読有, 246,2009, pp.541-543
- ③T.Nishii, T.Mizuno, Y.Mori, (他3名), X-ray study of amorphous phase of  $BaSi_2$  under high-pressure, *phys. stat. sol.(b)*, 査読有, 244, 2007, pp.270-273
- ④Y.Mori (他 8 名), Pressure-induced Phase Transition of Co-doped ZnO, *phys. stat. sol. (b)*, 査読有, 244,2007, pp.234-238

[学会発表] (計 14 件)

- ①藤井竜也, 江尻昌平, 廣川裕規, 森嘉久,  $\alpha$ ボロンの高温高压合成の可能性II, 日本物理学会, 2010/03/22, 岡山市
- ②藤井竜也, 江尻昌平, 廣川裕規, 森嘉久(他2名),  $B_4C$  における高圧下での微細構造変化(2), 日本物理学会, 2010/03/22, 岡山市
- ③T.Fujii, Y.Mori (他2名), X-ray diffraction study of  $B_4C$  under high pressure, 22nd Int. Association for the Advancement of High Pres. Sci. And Tech., 2009/07/28, Tokyo(Japan)
- ④藤井竜也, 南慶典, 森嘉久 (他2名),  $B_4C$  における高圧下での微細構造変化, 日本物理学会, 2009/03/30, 東京都
- ⑤森嘉久(他5名),  $B_4C$  の高圧X線回折実験, 日本高圧力学会,2008/11/13, 姫路市
- ⑥藤井竜也, 南慶典, 中野弘子, 古賀久美子, 志田謙嗣, 長山周平, 廣澤美樹, 村上一成, 森嘉久 (他3名),  $\alpha$ -Boronの高温高压合成の可能性, 日本高圧力学会,2008/11/13, 姫路市
- ⑦森嘉久 (他2名), 高圧下における $B_4C$ の結晶構造, 日本物理学会, 2008/09/22, 盛岡市
- ⑧藤井竜也, 南慶典, 森嘉久 (他3名),  $\alpha$ ボロンの高温高压合成の可能性(2), 日本物理学会2008/09/22, 盛岡市
- ⑨ Y.Fujii, T.Fujii, Y.Mori (他 2 名), Charge density of  $\alpha$ -Boron under high pressure, 16th Int. Symp. on Boron, Borides and Related Mater., 2008/09/09, Matsue (Japan)
- ⑩Y.Mori (他4名), X-ray diffraction study of  $\alpha$ -

Boron up to 200 GPa, 13th Int. Conf. on High Pres. Semiconductor Physics, 2008/07/24, Fortaleza(Brazil)

- ⑪藤井穰, 藤井暁, 中野弘子, 藤井竜也, 森嘉久 (他4名),  $\alpha$ -Boron におけるクラスター構造と電子密度の圧力変化, 日本物理学会, 2008/03/26, 東大阪市
- ⑫藤井竜也, 中野弘子, 藤井暁, 藤井穰, 森嘉久 (他3名),  $\alpha$ -Boron の高温高压合成の可能性, 日本物理学会, 2008/03/26, 東大阪市
- ⑬藤井穰, 藤井暁, 中野弘子, 森嘉久 (他3名),  $\alpha$ -Boron の高圧下における20面体クラスタの構造変化2, 日本高圧力学会, 2007/11/21, 倉吉
- ⑭ Y.Fujii, Y.Mori (他 5 名), X-ray diffraction study of  $\alpha$ -Boron up to 106 GPa, 21st Int. Association for the Advancement of High Pres. Sci. And Tech., 2007/07/19, Catania(Italy)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 移動式の簡易高圧環境観察装置

発明者: 森 嘉久

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願2009-192698

出願年月日: 2009年8月24日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

森 嘉久 (MORI YOSHIHISA)

岡山理科大学・理学部・准教授

研究者番号: 00258211

(2)研究分担者

( )

研究者番号:

(3)連携研究者

( )

研究者番号: