

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760625

研究課題名（和文） ボロン正 20 面体クラスター固体への新たな手法によるホール注入と超伝導発現の探求

研究課題名（英文） Hole doping in boron icosahedral cluster solids with unique method and development of new superconductors

研究代表者

兵藤 宏 (HYODO HIROSHI)

東京理科大学・基礎工学部・助教

研究者番号：30548863

研究成果の概要（和文）： Li ドープ β -B に対して 600 °C 以上の熱処理による Li デドープを行うことにより、Li ドープ β -B とは異なる構造を有する Li をデドープした β -B を作製できた。特に 600 °C の熱処理で作製した $\text{Li}_7\beta$ -B は侵入型サイトの B の脱離を保ったまま Li デドープに成功したことがわかった。これより、ホールドーピングに成功したと考えられる。また、V ドープ β -B への電気化学的 Li ドープを試みた結果、Li ドープにより V が脱離することがわかった。

研究成果の概要（英文）： Li-doped beta rhombohedral boron (β -B), which has different structure with Li-doped β -B, was synthesized by the heat treatment of Li-doped β -B at 600 and 800 °C. Especially, it was found that Li was successfully dedoped with keeping the removal of interstitial B for $\text{Li}_7\beta$ -B obtained by the heat treatment at 600 °C and the hole doping was indicated. It was also found that V removes by electrochemical Li doping into V doped β -B.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：デドープ、ボロン正 20 面体クラスター固体、電気化学、ホールドーピング

1. 研究開始当初の背景

単体の結晶を含め、ボロン系固体は B_{12} ボロン正 20 面体クラスターを構造の基本とするものが多く存在し、それらはボロン正 20 面体クラスター固体 (Boron Icosahedral Cluster Solids; B-ICSs) と呼ばれている。B-ICSs の代表格である β 菱面体晶ボロン (β -B) の構造を図 1 に示す。 β -B は 4 つの B_{12} クラスター (B_{48} クラスター) と B_{57} クラスターから構成されており、理想的には B_{105} と表わすことができるが、実際には多数の欠陥を有している。 B_{57} クラスター内の B13 サイトの占有率は 75% 程度であり (図 1. (b))、侵入型サイトである B16 サイトの占有率は 25% 程度である (図 1. (c))。さらに占有率 5-10%

程度の 4 つの侵入型サイトが存在している。 β -B にこのような大量の欠陥が存在している原因は、クラスターの電子の過不足を補うためである。 B_{48} クラスターは電子不足であり、それを補うために侵入型の B (B16 サイト) が存在している。一方、 B_{57} クラスターは電子過剰であり、それを補うために部分占有の B (B13 サイト) が存在している。バンド計算から、これらの欠陥はキャリアドーピングとほぼ同じ役割を果たしていることが示されている。

B-ICSs は多数の侵入型サイトを有するため、高濃度の他元素ドーピングが可能である。また、構成要素である B 正 20 面体クラスターの高い対称性に起因して特定の軌道が高

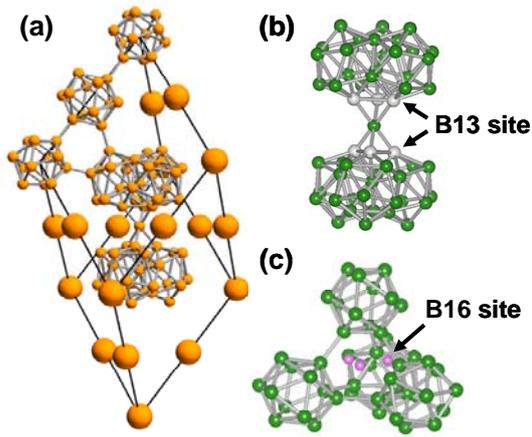


図 1. (a) β -B の結晶構造。大球は B_{12} クラスタを示している。(b) B_{57} クラスタの構造。(c) B_{48} クラスタの構造。小球は B の侵入型サイトを示している。

い縮重度を持つため、状態密度が高い領域が部分的に存在している。他元素ドーピングでキャリアを注入し、状態密度が高い領域にフェルミ準位を調節することができれば、フェルミ準位での状態密度が大きくなり、高い温度での超伝導が期待できる。最近、我々のグループでは、このスキームにより α 菱面体晶ボロンへの Li ドープにより新規超伝導体の作製に成功した。しかしながら、 β -B では他元素ドーピングによる超伝導の発現は報告されていない。

過去に報告された他元素ドーピング β -B に関する研究は、全て電子ドーピングに関するものであり、本研究が企図しているホールドーピングに成功した例はない。これは、他の固体で用いられている一般的なホール注入方法では B-ICSSs へのホールドーピングを実現できないからである。B よりも価数の少ない 1 価、2 価の他元素ドーピングは置換型ではなく侵入型でドーピングされるため、電子ドーピングになってしまう。また、グラファイトへのホールドーピングに用いられるヨウ素など電子供与性の高い物質は、サイズが大きいため B-ICSSs にドーピングすることができない。

β -B に Li をドーピングすると、電子過剰を補償するために B が脱離する自己補償が生じる。ここで、Li をドーピングし B を脱離させた後に Li をデドーピングすることができれば、過去の研究では成功したことがない β -B へのホールドーピングを行うことができると考えられる。ただし、 β -B 内の B が拡散した場合は、ドーピング前の β -B と同じ構造に戻るだけであるので、低温で B の拡散を防ぎ、Li だけを脱離させる必要がある。他の Li 化合物に対する Li のデドーピング方法はこれまでに様々な方法が検討されており、室温プロセスとして酸処理による方法、酸化剤を用いた方法、電気化学的手法、

高温プロセスとして熱処理を用いた方法が報告されている。特に電気化学的手法では、デドーピングだけでなく、ドーピングも行うことが可能である。室温で電気化学的に Li ドープを行うことで自己補償 (B の脱離) を防ぎ、キャリアをドーピングできる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、自己補償を利用した β -B へのユニークなホール注入方法を開発することと、新規高温超伝導材料の探索を行うことである。

3. 研究の方法

β -B 粉末を BN 坩堝に入れ、Li 片と共に Ar 雰囲気下でステンレス管に封入し、 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 24 時間の熱処理を行うことで Li をデドーピングする際の母材である $\text{Li}_{16}\beta\text{-B}$ を作製した。この $\text{Li}_{16}\beta\text{-B}$ に対して、酸 (HCl) 処理、酸化剤 (H_2O_2) 処理、電気化学的手法、熱処理の 4 種類の Li ドープを試みた。また、 β -B への電気化学的 Li ドーピングも試みた。電気化学的ドーピング/デドーピングの結果、 β -B、 $\text{Li}_{16}\beta\text{-B}$ は伝導性が悪すぎて電気化学的ドーピング/デドーピングが困難であることがわかった。そこで、伝導性に優れる V ドープ β -B への電気化学的 Li ドーピングを行なった。

得られた試料の Li 濃度を原子吸光分析より求め、粉末 XRD 測定、Rietveld 解析を用いて格子容積及び B、V の占有率を求めた。また SQUID 磁束計を用いて磁化率測定を行った。

4. 研究成果

$\text{Li}_{16}\beta\text{-B}$ に対して、HCl 処理、 H_2O_2 処理、熱処理を用いて Li デドーピングを試みた試料の Li 濃度を表 1 に示す。HCl 処理、 H_2O_2 処理、 $400, 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ での熱処理では、 $\text{Li}_{12}\beta\text{-B}$ (4 Li/cell) 程度までデドーピングが生じ、 $600, 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ の比較的高温での熱処理では、 $\text{Li}_7\beta\text{-B}$ (9 Li/cell) 程度までデドーピングが生じることがわかった。図 2(a) に各試料の Li 濃度と格子容積の関係を示す。Li ドープ試料では、格子容積と Li 濃度の間に比例関係があることが知られており、本研究で行った HCl 処理、 H_2O_2 処理、

表 1. Li デドーピングの結果

	Li conc. (/cell) Δ Li (/cell)	
Li- β -B	16 \pm 1	
HCl	12 \pm 1	- 4 \pm 2
H_2O_2	12 \pm 1	- 4 \pm 2
400 $^{\circ}\text{C}$	10 \pm 1	- 6 \pm 2
500 $^{\circ}\text{C}$	12 \pm 1	- 4 \pm 2
600 $^{\circ}\text{C}$	6 \pm 1	- 10 \pm 1
800 $^{\circ}\text{C}$	7 \pm 1	- 9 \pm 2

500°Cでの熱処理により作製した試料はこの比例関係に従っていた。一方、より多くのLiドーピングが生じた600、800°Cの熱処理で作製した試料では、格子容積が比例関係から外れていた。この結果から600°C以上の熱処理によるLiドーピングを行うことにより、Li-β-Bとは異なる構造を有するLiをドーピングしたβ-Bを作製できた。

図2(b)に各試料のLi濃度とB16サイトの占有率の関係を示す。純β-Bでの占有率は約25%であるのに対し、高濃度のLiをドーピングしたβ-Bでは占有率が0%になることが報告されている。HCl処理、H₂O₂処理、400~600°Cの熱処理によるLiドーピングでは、B16サイトが占有されることなくLi濃度が減少しているが、800°Cの熱処理によるLiドーピングでは占有率が約20%まで増大した。Liドーピングで作製したLi₁₂β-BのB16サイトの占有率は約3%であるため、HCl処理、H₂O₂処理、400、500°Cの熱処理によるLiドーピングでは、Liドーピングβ-Bとほぼ同様の構造の試料が得られたと考えられる。一方、Liドーピングにより作製したLi₇β-BのB16サイトの占有率は約10%であることから、600、800°Cの熱処理で作製したLi₇β-Bは、Liドーピングβ-Bとは異なる欠陥構造を有すると考えられる。特に600°Cの熱処理で作製したLi₇β-Bは侵入型サイトのBの脱離を保ったままLiドーピングに成功したことがわかった。これより、ホールドーピングに成功したと考えられる。しかしながら、この試料の磁化率測定の結果、超伝導転移は観測されなかった。

電気伝導性に優れるVドーピングβ-Bへの電気化学的Liドーピングを試みた結果、単位胞当たり約2個のLiドーピングに相当する格子容積の膨張が確認されたことから、電気化学的手法を用いてV-β-BにLiをドーピングできることがわかった。一方、通電によりVの占有率は約10%減少していた。図3に通電前後の試料のXRDパターンを示す。通電後の試料では、VB₂が存在することがわかった。これらのことから、LiドーピングによりV-β-Bの構造中からVが脱離したと考えられる。この現象はLiドーピングによりBが脱離する自己補償と非常に良く似た現象であり、脱離する元素がBからVに拡張されたという意味で、「拡張された自己補償」と解釈することができる。

ホールドーピングによりキャリアを注入することができたと考えられるが、超伝導は発現しなかった。これは試料中にLiがまだ残っており、キャリアドーピング量すなわちLiドーピング量が足りなかったからであると考えられる。今後の課題として、Liドーピング量を増加させる必要がある。熱処理時にLiゲッターを用いることにより、Liドーピング量を増やすことができると考えられる。また、得られた試料は

粉末試料であり、焼結によるBの拡散が予想されることから、電気伝導特性の測定には至

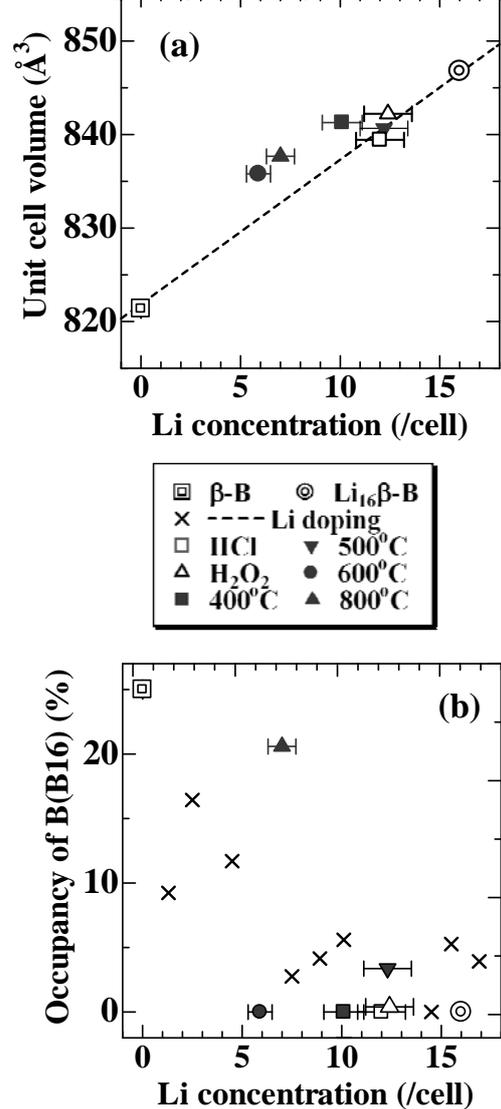


図2. Liドーピングβ-B, Liをデドーピングしたβ-BのLi濃度と(a)格子容積(b)B16サイトの占有率の関係

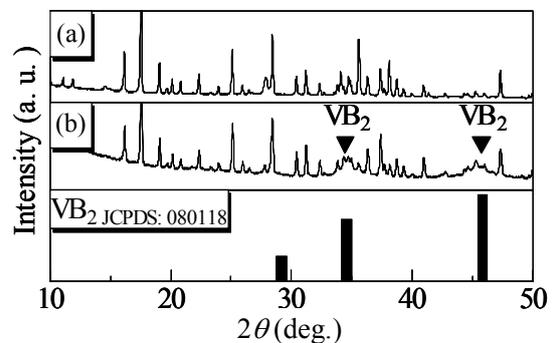


図3. 通電前後の試料のXRDパターン (a) 通電前の試料、(b) 通電後の試料

っていない。粉体電気伝導率測定セルを用いて試料の電気伝導率を測定し、ホールドープによる物性変化について今後検討する予定である。

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 2 件)

(1) H. Hyodo, A. Nezu, K. Soga and K. Kimura, 'Self-compensation property of β -rhombohedral boron doped with high Li concentration', Solid State Sciences 14 (2012) 1578-1583 (査読有) .

DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2012.01.026

(2) T. Nagatochi, H. Hyodo, A. Sumiyoshi, K. Soga, Y. Sato, M. Terauchi, F. Esaka, K. Kimura, 'Superconductivity in Li-doped alpha-rhombohedral boron', Physical Review B 83 (2011) 184507-1 - 184507-5 (査読有) .

DOI: 10.1103/PhysRevB.83.184507

[学会発表] (計 11 件)

(1) H. Hyodo, 'Self-compensation property and bonding conversion of V and Li or Mg co-doped β -rhombohedral boron', 17th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC17), Sendai, Japan, 2013 年 5 月 16 日.

(2) 井上翔太, V ドープ β 菱面体晶ボロンへの Li ドープによる自己補償, 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学東広島キャンパス、広島, 2013 年 3 月 27 日.

(3) 井上翔太, V ドープ β 菱面体晶ボロンへの Li ドープによる自己補償, 第 8 回日本ホウ素・ホウ化物研究会(JSBB), 東京都市大学世田谷キャンパス, 東京, 2012 年 12 月 15 日.

(4) K. Kimura, 'Self-compensation, Bonding-distribution and Thermoelectric Properties of B-based and Al-based Icosahedral and Decagonal Cluster Solids as Structurally Complex Materials', 2012 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, 2012 年 11 月 27 日.

(5) K. Kimura, 'Self-compensation and bonding-conversion in B-based and Al-based icosahedral cluster solids', Japan-France Joint Seminar 2012: Physics and Control of Clustering Solids, Awaji Yumebutai, Hyogo, Japan, 2012 年 11 月 7 日.

(6) H. Hyodo, 'Superconductivity in

Li-doped α -Rhombohedral Boron', Japan-France Joint Seminar 2012: Physics and Control of Clustering Solids, Awaji Yumebutai, Hyogo, Japan, 2012 年 11 月 6 日.

(7) H. Hyodo, 'Superconductivity and Self-Compensation in Metal Doped Boron Icosahedral Cluster Solids', Materials Science & Technology 2012 Conference & Exhibition (MS&T'12), 2012 年 10 月 8 日, Pittsburgh, USA. (招待講演)

(8) H. Hyodo, 'Superconductivity in Li-doped alpha-Rhombohedral Boron', 2012 MRS Spring Meeting & Exhibit, Moscone West Convention Center/ Marriott Marquis, San Francisco, USA, 2012 年 4 月 13 日.

(9) 兵藤宏, ボロン正 20 面体クラスター固体の自己補償 II, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山大学, 富山, 2011 年 9 月 22 日.

(10) K. Kimura, 'Self-Compensation and Bonding-Conversion in B-Based and Al-Based Icosahedral Cluster Solids', 17th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB2011), Istanbul, Turkey, 2011 年 9 月 15 日.

(11) H. Hyodo, 'Superconductivity in Li-doped α -Rhombohedral Boron', 17th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB2011), Istanbul, Turkey, 平成 23 年 9 月 12 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

兵藤 宏 (HYODO HIROSHI)

東京理科大学・基礎工学部・助教

研究者番号: 30548863

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし