

平成 22年 4月 21日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19051005

研究課題名（和文） 族クラスター系物質の物質探索

研究課題名（英文） Search for New Materials in Cluster Solids of Group III Elements

研究代表者

木村 薫（KIMURA KAORU）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：30169924

研究分野：材料物性学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：ナノ材料、クラスター、化学結合、準結晶、複雑構造固体

熱電変換材料、超伝導材料、高抵抗チップ材料

1. 研究計画の概要

本研究の目的は、これまで築いてきたユビキタス元素であるBとAlの正20面体クラスター固体の統一的描像をさらに進めつつ物質探索を行うことである。具体的には、下記の3つの方向から研究を行っている。

1) 正20面体の対称性が高いことから電子状態の縮重度が高くなり、フェルミ・エネルギーでの状態密度が高くなる可能性があり、これは超伝導にとって有利な状況で、超伝導転移温度 T_c の高い超伝導体を探索する。

2) 正20面体の対称性が周期性と共存できないことから、複雑構造固体となる。これは、ナノスケール（クラスターベース）の複合材料と考えられ、単純構造固体では共存できない物性を併せ持つ可能性がある。単純構造固体では共存しない低い熱伝導率 κ 、高い電気伝導率 σ 、大きなゼーベック係数 S を併せ持ち、大きな熱電性能指数 ($Z = S^2\sigma/\kappa$) を持つ可能性が予想され、新しい熱電変換材料を開発する。

3) 族のクラスターは、固体中でも、孤立クラスターとしても、正20面体以外の構造を持ち得るので、これらの物質開発も行う。

2. 研究の進捗状況

1) 新超伝導体の探索

自己補償固体の発見（雑誌論文）

β 菱面体晶ボロンに大量のMg、またはLiのドーピングに成功したが、金属転移も超伝導転移も起きなかった。 β ボロンでは、電子不足

と過剰のクラスターが、侵入型原子と原子空孔によってそれぞれ補償されており、ドーピングされた電子は、これら欠陥の消滅・生成により単体結晶としては唯一、自己補償されることが分かった。

新超伝導体の発見（論文投稿準備中）

で述べた自己補償は、ボロンの正20面体以外のクラスターの欠陥で起きていることから、正20面体クラスターのみで構成される α 菱面体晶ボロンへのLiドーピングを試みた。試料の一部が金属化し超伝導が発現した。

h-BNへのLiドーピングの成功（論文印刷中）

や で開発した高温での蒸気拡散法により、成功例の無かったh-BNへのLiドーピングに成功した。

2) 新熱電材料の開発

局所電子密度と電気伝導率の相関の発見（雑誌論文）

Al系正20面体クラスター固体の陽電子消滅率 λ と電気伝導率 σ を系統的に測定し、両者が比例する相関を発見した。Al系固体中の共有結合性が高くなると、伝導電子密度が低くなり（ σ は下がり）、陽電子消滅サイトである構造型原子空孔内の電子密度も低くなる（ λ も下がる）。

熱電変換材料の新設計指針の確立（雑誌論文）

新しく提案した熱電材料の設計指針（Weakly Bonded Rigid Heavy Clusters, WBRHC）により、Al系準結晶中のクラスター間の結合を弱めるための元素置換を行い、

無次元性能指数が約5倍向上し、0.26を得た。

Ga₂Ru 結晶の高熱電性能化の成功 (論文印刷中)

Ga₂Ru を放電プラズマ焼結法で結晶粒が小さく緻密な組織にすることで、無次元性能指数が 0.5 (773K) とすることに成功した。

3) その他

水素化ボロンクラスターの構造制御 (雑誌論文)

四重極イオントラップを使って、デカボランとジボランから作った水素化ボロンクラスターの水素数を制御することで、正 20 面体と平面クラスターを作ることに成功した。

ボロン系正 10 角形準結晶および近似結晶の発見 (雑誌論文)

B-Mg-Ru 系や B-Ti-Ru 系で、10 回対称非周期構造 (準結晶) や様々な新しい近似結晶を発見した。

3 . 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

(理由)

当初の計画であった新しい超伝導体の探索と新しい熱電材料の開発に成功しただけでなく、単体結晶で初めての自己補償、h-BN への Li ドープ、局所電子密度と電気伝導率の相関、水素化ボロンクラスターの構造制御、ボロン系正 10 角形準結晶、等、予想していなかった成果も多く得られている。

4 . 今後の研究の推進方策

これまでの研究で、多くの研究の種が得られたので、今後の 2 年間では、それらを発展させて行く。特に、新超伝導体と新熱電材料の特性向上に精力的に取り組む。

5 . 代表的な研究成果

(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 2 件)

H. Hyodo, S. Araake, S. Hosoi, K. Soga, Y. Sato, M. Terauchi and K. Kimura
Structure and electronic properties of Mg-doped β -rhombohedral boron constructed from icosahedral clusters
Physical Review B **77**, 024515-1-8 (2008).

Y. Takagiwa, J. T. Okada, K. Kimura, H. Kitahata, Y. Matsushita and I. Kanazawa
Structural vacancies in Al-Pd-Mn quasicrystal and its (1/1, 2/1)-AlPdMnSi approximant crystals positron lifetime studies

Philosophical Magazine **88**,1929-1934 (2008)

Y. Takagiwa , T. Kamimura , S. Hosoi , J. T. Okada and K. Kimura

Thermoelectric properties of polygrained icosahedral Al_{71-x}Ga_xPd₂₀Mn₉ (x=0, 2, 3, 4) quasicrystals

Journal of Applied Physics (査読有) **104**, 073721/1-4 (2008).

Y. Ohishi, K. Kimura, M. Yamaguchi, N. Uchida and T. Kanayama

Formation of hydrogenated boron clusters in an external quadrupole static attraction ion trap

The Journal of Chemical Physics **128**, 124304-1-7 (2008)

Y. Miyazaki, J. T. Okada, E. Abe and K. Kimura

HAADF-STEM study of B-Mg-Ru approximant crystals

Philosophical Magazine **88**, 1935-1940 (2008)

[学会発表](計 7 9 件)

[図書](計 2 件)

[その他]

受賞

1) 兵藤宏 (東京大学・木村研究室 D2)

第 1 回 Doyama Awards(2007 年 9 月 7 日)
"Mg-doping into boron icosahedral cluster solids, targeting high temperature superconductivity"