

機関番号： 82401
 研究種目： 研究活動スタート支援
 研究期間： 2009～2010
 課題番号： 21860093
 研究課題名（和文）
 導電性 σ 結合の3次元ネットワーク化による強結合フォノン超伝導材料の開発
 研究課題名（英文）
 Search for strongly coupled phonon superconductors by formation of
 three-dimensional networks of conductive σ -bonds
 研究代表者
 桂 ゆかり (KATSURA YUKARI)
 独立行政法人理化学研究所・高木磁性研究室・基礎科学特別研究員
 研究者番号： 00553760

研究成果の概要（和文）：

本研究では、 σ 共有結合バンドが導電性をもつ3次元ネットワーク物質に着目し、新規超伝導体の探索を行った。このような物質として着目した KB_6 では超伝導は観測できなかったものの、第一原理電子状態計算からは、高濃度ホールドーピングによって超伝導化できる可能性を指摘した。また、3次元導電性共有結合ネットワークを持つ新規化合物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{Ge}_4$ の合成に成功し、これが Co-Ge 共有結合の3次元ネットワークをもつ常磁性体であることを見出した。このほか、鉄砒化物超伝導体類似の電子構造をもつ物質として、仮想化合物 MgFeGe 、 LiCoGe における超伝導の発現を予測した。

研究成果の概要（英文）：

We searched for novel superconductors in compounds with three-dimensional conductive covalent networks. Although no superconductivity was observed so far, KB_6 is one of such compounds, and heavy hole-doping was suggested to be a possible way for superconductivity. We discovered a novel paramagnetic compound $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{Ge}_4$, with three-dimensional network of Co-Ge covalent bonds. From broad investigation of electronic structures, we designed hypothetical compounds MgFeGe and LiCoGe to reproduce electronic structures of Fe pnictide superconductors.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2009年度 | 1,080,000 | 324,000 | 1,404,000 |
| 2010年度 | 980,000 | 294,000 | 1,274,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 2,060,000 | 618,000 | 2,678,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：超伝導, 新物質探索, ホウ化物

1. 研究開始当初の背景

低温で電気抵抗がゼロとなり、さまざまな量子現象を示す超伝導材料は、次世代コンピュータ、医療機器、強力電磁石、核融合炉など多様な応用が期待されているが、既存超伝導材料の性能の限界により、現状では応用分野が限られている。そんな中、そのブレークスルーにつながる高特性新規超伝導材料の発見が強く望まれている。

共有結合は、隣同士の原子で電子を共有し、閉核に近い電子状態を形成する化学結合である。この共有結合には、電子密度分布に明確な特徴があり、原子と原子を結ぶ直線上など、原子核のない空間領域に電子が集中している。金属結合やイオン結合では、このような空間領域に電子が集中することはない。

原子と原子を結ぶ直線上に形成する共有結合を σ 結合、原子面を挟んで波動関数の符号が変わる共有結合を π 結合とよび、それらが形成するバンドを σ バンド、 π バンドと呼ぶ。 π 結合(π バンド)では電子が比較的非局在化していて金属結合に近いのに対し、 σ 結合(σ バンド)では電子は強く局在している点の特徴である。

通常、 σ バンドは π バンドよりエネルギーが低いため、バンド内のすべての状態が電子に占有されており、導電性を示さない。ところが、2001年に発見され、約40 Kという高い超伝導転移温度 T_c をもつ MgB_2 ^[1]では、この σ バンドが完全には占有されていない。

MgB_2 は、Fig. 1のようにBがグラファイト状の共有結合ハニカム格子ネットワークを形成し、その層間に Mg^{2+} イオンが存在する。BはB'となっており、グラファイトと同じく、Cと同じ電子配置をとる。

MgB_2 では、 Mg^{2+} による π バンドの安定化により、 σ バンドと π バンドのエネルギー差が非常に小さい。このため、 π バンドのみならず σ バンドも導電性を示す、珍しい電子構造が実現している。キャリア濃度も高く、電気伝導率は白金並みと、共有結合化合物としては驚くべき高さである。

このような伝導電子が、 σ 結合由来の棒状の狭い空間領域に局在している点が、 MgB_2 の最大の特徴である^[2]。格子振動(フォノン)により原子が動くと、伝導電子のエネルギーが大きく揺さぶられ、強い電子-フォノン相互作用が起こる。電子-フォノン相互作用は、最も普遍的な超伝導の原動力である。

MgB_2 の超伝導の発見以後、その類縁物質における新規超伝導体探索が広く行われた。その多くは、 MgB_2 の結晶構造を模倣した物質群であり、 $CaAlSi$ (7.7 K)^[3]や CaC_6 ($T_c = 12$ K)^[4]など、いくつかのハニカム格子を持つ新規超伝導体が見つかっている。しかし、こ

れらは超伝導に関与しているフォノンの種類が異なる。その原因は、伝導電子が σ バンドではなく、その上の π -dバンドに存在するためである。結晶構造が同じでも、電子構造が違えば別物の超伝導である。しかし MgB_2 と同じ結晶構造で、 σ バンドが導電性を示す物質も、見つかっていない。

それならば、結晶構造ではなく、電子構造を模倣した物質で超伝導体を探すという手段も提案できるのではなかろうか。結晶構造が違って、 σ バンドが高い導電性を示すという物質において、何らかのフォノンと伝導電子の強い相互作用があれば、高い T_c の超伝導が発現する可能性は十分にある。

しかし、 MgB_2 のような二次元共有結合ネットワークにおいては広く新規超伝導材料の探索が行われてきたのに対し、三次元の共有結合ネットワーク構造はそれほど注目されてこなかった。だが、三次元的な対称性の高い結晶構造は、バンドの縮退により高いキャリア濃度が実現し、高い T_c を示す可能性がある。さらに、超伝導材料の磁場中応用を考慮すると、 MgB_2 などのような二次元的物質は結晶粒の配向がないと、臨界電流などのパラメータが低くなる傾向があり、性能を出し切ることが難しいという懸念もある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、 σ バンドに導電性を持たせることにより、強い電子-フォノン相互作用を持つ物質の設計を試みた。これにより、 MgB_2 に匹敵する高い T_c の新規超伝導材料を探索し、既存超伝導材料の壁を越える、優れた材料を発見することを目標とした。また、探索の過程において、導電性 σ 結合を持つ物質群における電子構造傾向を理解し、それを応用して新規超伝導体探索につなげることを試みた。

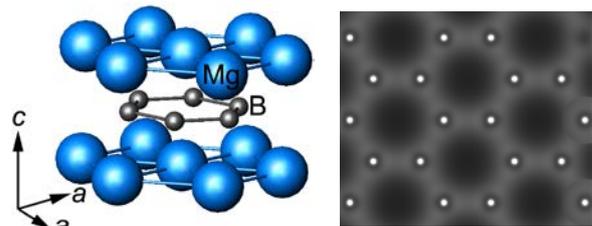


Fig.1. MgB_2 の結晶構造と、第一原理電子状態計算^{[5][6]}によるBハニカム格子の電荷密度分布。

3. 研究の方法

本研究では、二つの方法で導電性 σ 結合ネットワークをもつ物質を設計し、それに基づいて新規超伝導体の探索を行った。

第一の方法は、ホウ素を利用する方法である。ホウ素は、内殻電子による原子核電荷の遮蔽が弱いいため、イオン結合や金属結合よりも、共有結合を形成しやすい。しかし、価電子数が3個しかない

ため、化合物によっては閉殻構造とならず、 σ バンドにも導電性が発現することがある。

第二の方法は、遷移金属の d 軌道のつくる共有結合を利用する方法である。共有結合性は、構成元素の電気陰性度の近いほど高くなる。このため、たとえば Fe, Co などの鉄族元素は、Si, Ge などの非金属元素と共有結合を形成しやすい。さらに、 d 軌道には多くの状態が存在するため、組成と電子数の組合せによっては、 σ バンドにも導電性が持たせやすいという利点もある。

第一の方法における対象物質として、6 ホウ化カリウム KB_6 ^{[7][8]} を選択した。これは、ホウ素が Fig.2 に示す立方晶の三次元共有結合ネットワークを形成している物質で、電子不足系のホウ化物としては、 MgB_2 に次いで金属/ホウ素比が大きい物質である。しかし、K の高い反応性と揮発性に起因し、合成が非常に困難である。

第二の方法における対象物質としては、Fe, Co, Ni などの鉄族元素と、B, Si, Ge などの非金属元素を含む 3 次元共有結合ネットワーク物質を選択した。これらの元素を、さまざまな組成比でアルカリ土類金属や希土類金属と反応させ、生成した化合物の結晶構造解析と物性評価を行った。

このほかに、近年注目されている鉄ニクタイト超伝導材料に関連して、 ThCr_2Si_2 構造および CeFeSi 構造の導電性 σ 結合ネットワーク化合物の性質を調べた。鉄ニクタイト系の超伝導機構は、電子-フォノン相互作用よりも、フェルミ面の形状に起因した、スピン密度波などによる電子系の超伝導である可能性が広く支持されている。しかし、その伝導電子は、Fe, Co などの遷移金属と As, P などの非金属元素が形成する、2 次元および 3 次元の導電性共有結合ネットワークに存在する。このため、本研究で得られた知見を生かして、鉄ニクタイト系類縁物質における新規超伝導材料探索が行える可能性が期待できた。

これらの化合物の共有結合性は、As や P を Si や Ge に置換することで上昇する。そこで、さまざまな ThCr_2Si_2 型化合物および CeFeSi 型化合物に対して、第一原理電子状態計算^{[5][6]}からフェルミ面の形状を比較し、超伝導相に類似した電子構造を持つ物質の設計および合成を試みた。

4. 研究成果

(1) KB_6 における超伝導化可能性の検討

WIEN2k ^[5] と XCrySDen ^[6] を用いた第一原理電子状態計算からは、 KB_6 では 3 つの結合性 σ バンドに伝導電子(ホール)の存在が示唆された。しかし、これらはいずれも B 八面体クラスタ内のバンドであり、クラスタ間 σ 結合は非導電性と考えられた。これより、 KB_6 における σ 結合ネットワークは、クラスタからク

ラスタへのホッピング伝導を必要とすることが考えられた。 Γ 点を中心に 2 枚の球状のフェルミ面と、1 枚の開いたフェルミ面が予測された。ここでホールドープを行うと、R 点付近に新たな球状のフェルミ面が 2 枚出現し、単位格子当たり 0.4 個のホールドープにより、強いネスティングが起これることを見出した。これをうまく利用すれば KB_6 を超伝導化できる可能性も期待できる。

KB_6 試料は、金属管中に K 金属と B 粉末を溶接密閉し、Ar を充填した石英管中で 900-950°C, 96 h の焼成を行って作製した。出発組成によって、K サイトの充填率を 84%~98% に制御することができ、充填率の増加に伴って色は青色~黒色~赤紫色と変化した。この変化の原因は未解明である。

室温における透過型電子顕微鏡観察では、電荷密度波などの長距離秩序は観測できなかった。

試料の電気抵抗率は、100 K 付近でゆるやかな極大を迎える温度依存性を示した。と解釈できる傾向を示した。磁化率測定からは、弱い常磁性が観測された。いずれも、キャリアの平均自由行程の短い、dirty な金属であるとの描像を支持しており、少なくとも KB_6 は MgB_2 のような優れた導電性 σ 結合ネットワークではないと考えられた。いずれの試料においても 1.8 K 以上の測定では、超伝導は観測できなかった。だが今後、均一な K 欠損の導入などにより高品質なホールドープ試料を作製できれば、ネスティングによる超伝導の発現も期待できる。

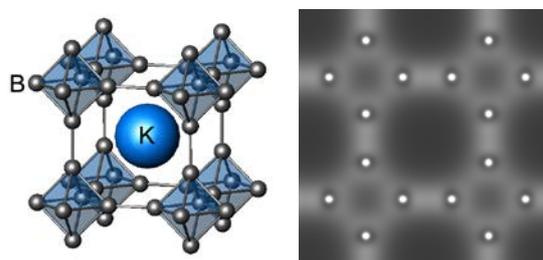


Fig.2. KB_6 の結晶構造と、第一原理電子状態計算^{[5][6]}による B ネットワークの電荷密度分布。

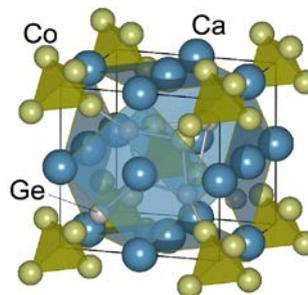


Fig.3. 新規化合物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{Ge}_4$ の結晶構造。

(2) 新規化合物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{Ge}_4$ の合成と物性評価

本研究の過程において発見した新規化合物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{Ge}_4$ の結晶構造を Fig.3 に示す^[9]。空間群 $I\bar{d}3m$ の立方晶であり、 Co_4 正四面体クラスタが Ge を介して 3 次元ネットワーク構造を形成してい

る。Co-Ge-Co 結合は共有結合性が強く、第一原理電子状態計算からも導電性共有結合ネットワークの存在が示唆された。磁化測定からは、常磁性的が観測されており、Co の磁性が消失していることがわかった。しかし、1.8 K 以上においては超伝導は観測できなかった。

(3) 第一原理電子状態計算による鉄ニクタイト超伝導体の類縁超伝導体の探索

これまでに見つかっている鉄ニクタイト超伝導体^[10]では共通して、理論・実験の双方から、円筒状のネスティングしたフェルミ面の存在が示唆されている^[11]。そこで、第一原理電子状態計算^{[5][6]}を利用して、そのような電子構造が実現する可能性のある化合物を探索し、新規超伝導材料の設計を試みた。

計算は ThCr_2Si_2 型構造 AM_2X_2 ($A = \text{K, Sr, Ba, Y, La}$; $M = \text{Fe, Co}$; $X = \text{Si, Ge, As}$)、および CeFeSi 型構造 AMX ($A = \text{Li, Na, Mg, Ca, Sc, Y, La}$; $M = \text{Fe, Co}$; $X = \text{Si, Ge, As}$) について行った。

まず、2つの超伝導相 KFe_2As_2 と LiFeAs の結晶構造パラメータを利用して、各元素を別元素で全置換した架空の結晶の電子構造を計算して、原子種の違いが M $d-d$ バンドの形状に与える影響を調べた。続いて、その元素の組合せにおける実際の結晶構造パラメータを用いて電子構造を計算し、原子種が結晶構造に与える影響と、その電子構造への影響を評価した。

KFe_2As_2 の $\text{As} \rightarrow \text{Si, Ge}$ 置換、 $\text{Fe} \rightarrow \text{Co, Ru}$ 置換では、超伝導を担う M $d-d$ バンドと、その下の M $d-Xp$ バンドとの重なりが大きくなったため、 M $d-d$ バンド下部の構造が乱れたものの、上部には大きな影響はなかった。だが、実際の結晶構造パラメータで計算すると、 Si, Ge 置換の場合には c 軸の著しい短縮によって、 M $d-d$ バンドの形状が大きく変化してしまった。これは、共有結合性の増加により、 MX_4 四面体の中心角が、イオン結合性由来の正四面体角 109° から、 sp^2 混成由来の 120° に変化した影響と考えられた。一方、 K サイトの Y, La 置換では、 M $d-d$ バンドとその上の A $d-d$ バンドが混成し、ネスティングしたフェルミ面が完全に崩れてしまうため、 A サイトはアルカリ金属またはアルカリ土類金属でなければならないことがわかった。

LiFeAs の $\text{As} \rightarrow \text{Si, Ge}$ 置換、 $\text{Fe} \rightarrow \text{Co, Ru}$ 置換でも同様の傾向が見られたが、 A サイトはアルカリ土類金属でもフェルミ面が崩れてしまうことがわかり、アルカリ金属または Mg でなければならないことがわかった。 CeFeSi 構造では、 MX_4 四面体の中心角は A サイトのイオン半径に依存して柔軟に変化する傾向があり、既知化合物 MgCoGe において、ほぼ四面体角に近くなることがわかった。ここから、この化合物の元素置換で得られる仮想化

合物 MgFeGe , LiCoGe において、超伝導相同様のフェルミ面のネスティングが起こることが示唆された。

このようなネスティングは超伝導以外にも、SDW による絶縁化など別の不安定性につながるため、これだけでは超伝導の発現を確認することはできない。しかし、超伝導を示すためには少なくともネスティングしたフェルミ面が必要であると考え、これら 2 化合物では超伝導化の可能性が有意に高いことは言え、今後の合成と物性評価に期待する。

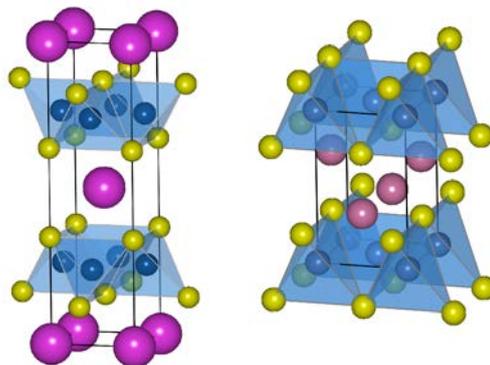


Fig.4. ThCr_2Si_2 構造(左)と CeFeSi 構造(右)

- [1] J. Nagamatsu *et al.*, *Nature* **410** (2001) 63.
- [2] J. Kortus *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 20.
- [3] M. Imai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 1019.
- [4] T. E. Weller *et al.*, *Nature Phys.* **1** (2005) 39.
- [5] P. Blaha *et al.*, *WIEN2k*, Vienna University of Technology.
- [6] A. Kokalj, *XCrySDen*, *Comp. Mater. Sci.*, **28** (2003) 155.
- [7] R. Naslain *et al.*, *Comp. Ren. Acad. Sci. Ser. C*, **263** (1966) 484.
- [8] A. Ammar *et al.*, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 4974.
- [9] K. Momma *et al.*, *VESTA*, *J. Appl. Crystallogr.*, **41** (2008) 653.
- [10] Y. Kamihara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.
- [11] K. Ishida *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 062001.

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 3 件)

- ① Yukari Katsura, Hidenori Takagi, *Physica C*: **472** (2010) S633-S634. (査読有)
- ② Shinya Sato, Hiraku Ogino, Naoto Kawaguchi, Yukari Katsura, Kohji Kishio, Jun-ichi Shimoyama, Hisashi Kotegawa, Hideki Tou, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 045001. (査読有)
- ③ Hiraku Ogino, Yukari Katsura, Shigeru Horii, Kohji Kishio, Jun-ichi Shimoyama, *Supercond. Sc. Technol.* **22** (2009) 085001. (査読有)

〔学会発表〕(計2件)

① 桂 ゆかり, 高木 英典, "FeSi層, FeGe層を含む新規鉄系超伝導体の設計と探索", 日本物理学会第65回年次大会, 岡山大学 (2010年3月21日)

② Yukari Katsura, Ayako Yamamoto, Hiraku Ogino, Shigeru Horii, Jun-ichi Shimoyama, Kohji Kishio, Hidenori Takagi, "On the possibility of MgB₂-like superconductivity in potassium hexaboride", 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX) Tokyo Japan (2009年9月11日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桂 ゆかり (KATSURA YUKARI)

独立行政法人理化学研究所・高木磁性研究室・基礎科学特別研究員

00553760

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者