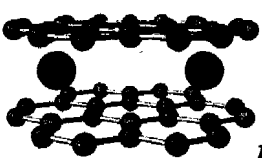
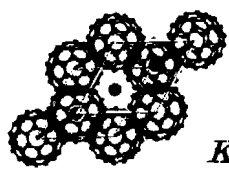
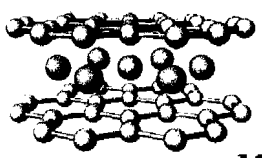



## 【背景と目的】

ボロン系固体には、 $B_{12}$  正 20 面体クラスターを構造の基本とするものが存在し、それらはボロン正 20 面体クラスター固体と呼ばれている(表 1 右下図)。このような固体はクラスターの高い正 20 面体対称性によって、電子のエネルギー準位の縮重度が高く、状態密度にピークが生じ易い。また、構造内に比較的大きな侵入型サイトを持ち、正 20 面体クラスター固体としての構造を保ったまま、他元素を数 at% ドープできる。 $C_{60}$  へのアルカリ金属ドーピングのように、ボロン正 20 面体クラスター固体に電子をドーピングすることで、フェルミ

表 1. カーボンとボロンからなる層状物質とクラスター固体の比較

	層状物質	クラスター固体
↑ カー ボ ン	$KC_8$ : $T_C \sim 0.1$ [K] $N(E_F) \sim 14$ [states/eV nm <sup>3</sup> ]  $KC_8$	$K_3C_{60}$ : $T_C \sim 20$ [K] $N(E_F) \sim 25$ [states/eV nm <sup>3</sup> ]  $K_3C_{60}$
↑ ボ ロ ン	$MgB_2$ : $T_C \sim 40$ [K] $N(E_F) \sim 24$ [states/eV nm <sup>3</sup> ]  $MgB_2$	$Li_xB_{12}$ : $N(E_F) \sim 39$ [states/eV nm <sup>3</sup> ] <sup>[1]</sup> $Mg_xB_{12}$ $T_C > 40$ [K]? $Mg_xB_{105}$  $Li_3B_{12}$

準位を状態密度の大きなところに調整することができれば、高い温度で超伝導転移が発現する可能性がある。炭素系固体では、層状構造をとる  $KC_8$  に比べ、正 20 面体対称性を持つ  $C_{60}$  に K をドーピングさせた  $K_3C_{60}$  は遥かに高い超伝導転移温度 ( $T_C$ ) を示す(表 1 上段)。これはクラスターの高い対称性に起因して、フェルミ準位での状態密度 ( $N(E_F)$ ) が大きくなったのが大きな原因の一つである。したがって、ボロン系固体の場合、 $KC_8$  と同様の層状構造をとる  $MgB_2$  よりも、ボロン正 20 面体クラスター固体に金属をドーピングしたものの方が、 $N(E_F)$  が大きくなり、さらに高い  $T_C$  を持つことが期待される。ボロン正 20 面体クラスター固体は、構成元素の B が軽元素であるためフォノンの振動数が高いこと、フェルミ準位が  $\sigma$  バンド内にあること、パイポーロン伝導が観測されるように電子格子相互作用が強い、といった高温での超伝導に有利な特徴を有している。

本研究室ではこれまでにボロン正 20 面体クラスター固体の代表格である  $\beta$  菱面体晶ボロン ( $\beta$ -B) に Li や Mg をドーピングした系について研究を行ってきた。その結果、 $\beta$ -B は  $B_{12}$  クラスターの電子不足により生じるギャップ内準位と  $\beta$ -B に特有の  $B_{28}$  クラスターが持つ欠陥に起因する局在状態のために金属転移や超伝導の発現は難しいということがわかった<sup>1,2</sup>。そこで、本研究ではこれらのない  $\alpha$  菱面体晶ボロン ( $\alpha$ -B) への Mg または Li ドーピングを試みた。 $\alpha$ -B への Li ドーピングについては第一原理計算から超伝導の発現が予測されている<sup>3</sup>。本研究室の過去の結果から、 $\beta$ -B において成功した蒸気拡散法では、 $\alpha$ -B の表面の極僅かにしか Mg や Li はドーピングされず、全体的にはドーピングされないことが分かっている。また、Li ドーピング  $\alpha$ -B において、磁化率測定の結果から超伝導の兆候が観測されたが、超伝導相の体積分率が 0.02% と非常に小さく、再現性も得られなかったため、超伝導が Li ドーピング  $\alpha$ -B によるものかどうか分からなかった<sup>4</sup>。そこで、 $\alpha$ -B に大量に Mg や Li をドーピングするために、ドーピング方法を改善した。これまでは、アモルファスボロン (am-B) を特定の温度で熱処理し、結晶化させることで作製した  $\alpha$ -B に、蒸気拡散法を用いて Mg や Li をドーピングしていたところを変更して、本研究では、予め am-B に蒸気拡散法を用いて Mg や Li をドーピングし、それを結晶化させることによって Mg または Li がドーピングされた  $\alpha$ -B の作製を試みた。本研究は、 $B_{12}$  クラスターのみからなる  $\alpha$ -B に Mg または Li を大量にドーピングした場合の構造や物性について検討し、新規高温超伝導体を探索することを目的とする。

## 【実験方法】

am-B 粉末 (4N, submicron) と Mg 顆粒 (3Nup, 1-5 mm)、または Li チップ (3N, 2-5 mm) を BN スペーサーで仕切り BN 坩堝に入れて石英管に真空封入し、これを 800°C で 10 時間保持することで、蒸気拡散法による am-B への Mg または Li ドーピングを行った。これまでの研究から、 $\alpha$ -B は am-B を Ar 雰囲気、1200°C において 10 時間熱処理することにより得られることが分かっている。そこで、Mg や Li をドーピングした am-B 粉末を BN 坩堝に入れ Ar 雰囲気石英管に封入し、

これを 1190°C~1300°Cの温度で 1~100 時間保持して熱処理を行った。Li ドープにおいては、封入に用いていた石英管が Li と反応し、Li の十分なドープや試料の結晶化が妨げられていることが示唆されたので、石英管の代わりに旋盤加工により作製したステンレス管に試料を入れ、Ar 雰囲気下でアーク溶接をすることにより、試料の封入を行った。このとき、Li ドープ条件は 1000°C~1250°C×1~100 時間で、Mg のときとは異なり、Li ドープと熱処理を同時に行った。また、 $\beta$ -B において、ステンレス管に封入することで石英管を用いていたときよりも大量の Li がドープできるということが分かったので、石英管では  $\alpha$ -B の表面の極僅かにしかドープされなかった、直接  $\alpha$ -B に Li をドープすることも試みた。

得られた試料については粉末 X 線回折を行い、生成した結晶相の評価を行った。結晶化した試料については Rietveld 解析を行い、格子定数、ドープサイトとその占有率を求めた。また、SQUID 磁束計を用いて 2K~100K の温度範囲で 100e での零磁場冷却(ZFC)と磁場中冷却(FC)の磁化率を測定し、超伝導の確認を行った。さらに Mg をドープした試料については electron energy-loss spectroscopy (EELS)を測定し、伝導帯の状態密度の評価を行った。

## 【結果と考察】

### 1. Mg ドープ $\alpha$ -B

Mg をドープした  $\alpha$ -B を熱処理したところ、大半の試料はほとんど結晶化しなかったが、Mg をドープしたいくつかの試料において未知の回折ピークが観測された。これを Mg がドープされた  $\alpha$ -B の構造で Rietveld 解析を行った結果を図1に示す。この解析によっても当てはまらない未知の不純物相のピークを含むため、

残差二乗和  $R_{wp}$  が 15.84 と比較的大きな値をとったが、Mg がドープされた  $\alpha$ -B の構造から計算されるピークと観測されたピークとは良く一致していた。図2に  $\alpha$ -B の構造とドープサイトを示す。 $\alpha$ -B 中には  $O$ ,  $T_d$ ,  $int$  の3種類のドープサイトが存在するが、本解析において観測されたピークと一致したものの構造は、 $int$  サイトのみに 46% Mg がドープされた構造であり、格子定数は六方晶格子において  $a = 5.638(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.126(3) \text{ \AA}$  であった。また、試料の格子定数の伸び率は  $\Delta a/a_0 = 15 \text{ [\%]}$ ,  $\Delta c/c_0 = -3.5 \text{ [\%]}$  と、他の  $\alpha$ -B 型構造の物質と同程度の膨張比であった。以上から、作製した試料は未知の不純物相を含むが、 $int$  サイトに Mg がドープされた  $\alpha$ -B である可能性が高く、過去の結果とは異なり  $\alpha$ -B に Mg を大量にドープすることができたと考えられる。Gunji らによる計算によると、Li は  $int$  サイトを占有した場合は不安定であるという結果であったが、これは Li が  $int$  サイトを占有した結果 Li と B の軌道混成が起こったため、Mg の場合は Li とは逆に混成が構造の安定化につながったために、 $int$  サイトを占有しているのだと考えられる

図3に Mg ドープ  $\alpha$ -B、過去の Mg ドープ  $\alpha$ -B、ノンドープの  $\alpha$ -B の EELS 測定の結果を示す。Mg ドープ  $\alpha$ -B において、伝導帯の状態密度の形状の変化が観測されたが、これは混成の効果であると考えられる。図中の縦と横の矢印はそれぞれフェルミエッジとケミカルシフトを表している。これらはドープされた Mg から  $\alpha$ -B への大量の電子ドープを示唆しており、Mg ドープ  $\alpha$ -B は金属転移を示しているかもしれない。しかし、この試料の磁化率を測定した結果、超伝導は確認できなかった。第一原理計算による超伝導予測は Li が  $O$ ,  $T_d$  サイトを占有し、リジッドバンド的

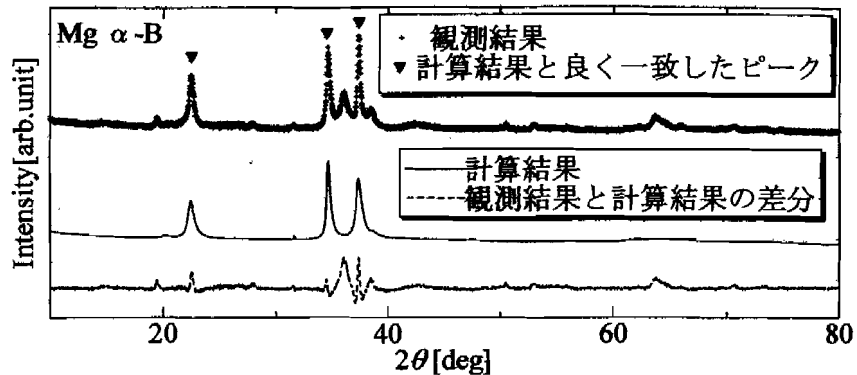


図 1. 作製した試料の Rietveld 解析の結果。作製した試料は  $int$  サイトのみに 46% Mg がドープされた  $\alpha$ -B であった。  
( $a = 5.638(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.126(3) \text{ \AA}$ ,  $R_{wp} = 15.84$ )

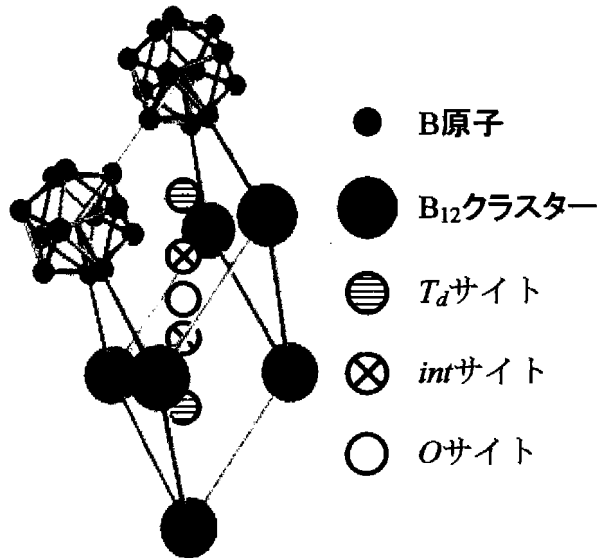


図 2.  $\alpha$ -B の構造とドープサイト

に電子をドーピングしたときであることを考慮すると<sup>3</sup>、今回作製した試料において超伝導が発現しなかったのはMgが $int$ サイトを占有したために混成が起き、電子状態に変化が生じたからだと考えられる。この結果を考慮すると、 $O$ 、 $Ta$ サイトを占有すると予測されているLiドーピングが、超伝導に有望であると考えられる。

## 2. Liドーピング $\alpha$ -B

ステンレス管を用いて $\alpha$ -BにLiドーピングを行った結果、石英管を用いていたときと同様、Liドーピングを行っても、 $\alpha$ -BのXRDパターンにはピークシフトさえも観測されなかった。これより、ステンレス管を用いてもLiは $\alpha$ -B全体にはドーピングされないということがわかった。この試料の磁化率を測定した結果、ZFCにおいて、図4のような磁化率の落ち込みが観測された。これが不純物相の強磁性成分の履歴によるものか、超伝導によるものかは、磁化の磁場依存性等の測定で明らかにする必要がある。超伝導であった場合でも、試料の超伝導相の体積分率は約0.01%であり、過去のLiドーピング $\alpha$ -Bと同様、試料のごく一部である。これが超伝導だとすると、最近のgraphite-sulfur compositesのように、孤立したislandの超伝導の可能性はある<sup>5</sup>。また、 $am$ -BにLiドーピングを行うことで、新たな結晶相が得られた可能性があるが、Liは軽元素であるため、XRDパターンから結晶構造を決定することが難しく、今後の課題である。

### 【まとめ】

蒸気拡散法を用いて $am$ -BにMgをドーピングし、それを熱処理することでMgドーピング $\alpha$ -Bを作製することに成功したが、超伝導の発現には至らなかった。Mgドーピング $\alpha$ -Bで超伝導が発現しなかったのはMgが $int$ サイトを占有しているからであると考えられる。 $\alpha$ -Bにステンレス管を用いてLiドーピングを行った結果、Liドーピング $\alpha$ -Bにおいて、超伝導の可能性が示唆された。

### 【参考文献】

- [1] H. Matsuda, T. Nakayama, K. Kimura, Y. Murakami, H. Suematsu, M. Kobayashi and I. Higashi: Phys. Rev. B 52, 6102 (1995).
- [2] 荒明聡、東大・院・新領域、修士論文 (2004)
- [3] S. Gunji and H. Kamimura, Phys. Rev. B 54, 13665 (1996).
- [4] K. Soga, A. Oguri, S. Araake, M. Terauchi, A. Fujiwara and K. Kimura, J. Solid State Chem. 177, 498 (2004).
- [5] R. R. da Silva, J. H. S. Torrese and Y. Kopelevich, Phys. Rev. Lett. 87, 147001 (2001).

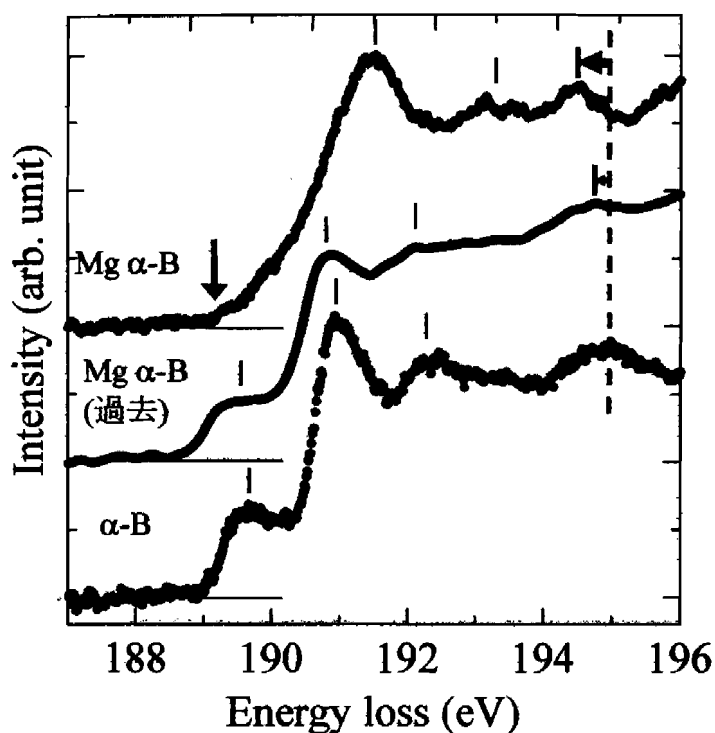


図3. Mgドーピング $\alpha$ -B、過去のMgドーピング $\alpha$ -B、ノンドーピングの $\alpha$ -BのEELS測定の結果。縦と横の矢印はそれぞれフェルミエッジとケミカルシフトを表している。

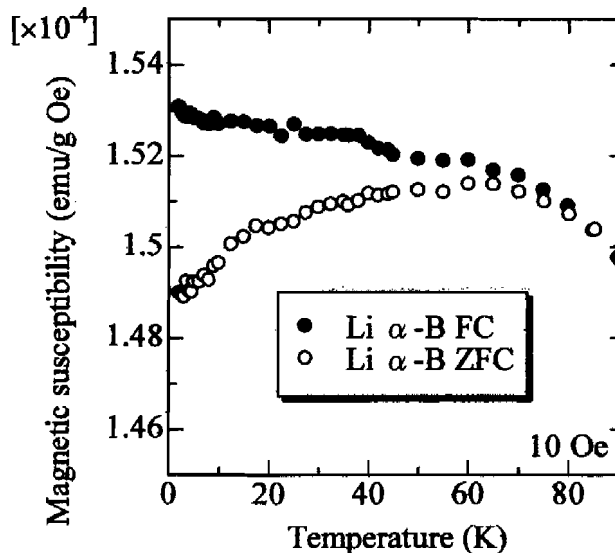


図4. Liドーピング $\alpha$ -Bの磁化率の測定結果