

論文の内容の要旨

論文題目 新規ホウ化物超伝導体の電子構造設計と探索

氏名 桂 ゆかり

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、次世代の社会を支える基礎材料として実用化が進められているが、臨界温度(T_c)の低さや材料の均質性などがネックとなっており、新規超伝導体の発見によるブレイクスルーが望まれている。 T_c の記録の大幅な更新などのブレイクスルーは、新しい結晶構造をもつ超伝導体の発見とともに起こっており、新規物質の創製による超伝導体の探索が求められている。

格子振動 (フォノン)は超伝導現象の起源のひとつであり、BCS 理論からは、フォノン周波数 ω_0 、フェルミ面の電子密度 $N(E_F)$, 電子-フォノン相互作用定数 V が高いほど T_c の上昇が期待できる。しかし、経験則のみからではこれらのパラメータの予測は困難である。

最近、コンピュータの高速化と計算コードの進歩により高精度な電子状態計算が可能となり、これを生かした新規超伝導体の探索が可能となった。電子構造の予測には原子座標が不可欠であり、合成できていない物質の結晶構造の予測には、その物質系特有の化学的理解が必要となるなど、新規超伝導体の探索には多角的な視点が必要である。

金属ホウ化物はホウ素間の共有結合や3中心2電子結合、金属-ホウ素共有結合など多彩な結合様式を持つため、構造自由度が高く、新規化合物の発見が期待できる物質群である。また、ホウ素の小さな質量は高い ω_0 を実現しやすい上、ホウ素は金属の性質と非金属の性質を併せ持つため、高い $N(E_F)$, V を持つ共有結合ネットワークが形成しやすい。そこで本研究では、電子状態計算、試料合成、結晶構造解析を融合した多角的視点に立ち、新規ホウ化物超伝導体の探索を行った。

第1章では、本研究の背景について解説を試みた。まず、固体電子論と電子状態計算手法にして、多くのイラストレーションを利用して直感的な説明を試みた。続いて、BCS 超伝導体について、さまざまな超伝導体の電子構造を同一の計算手法で比較し、高い T_c をもつ超伝導体の特徴をとらえることを試みた。最近の特徴として、共有結合性の強い物質において高い T_c をもつ超伝導体が発見されており、本研究における指針として、共有結合性に着目した新規超伝導体の探索指針を打ち出した。特に、2001年に発見された MgB_2 は、金属系超伝導体最高の40 Kという T_c をもち、Bのハニカム状共有結合ネットワークが超伝導を担っていることがわかっており、これを出発点として新規超伝導体の設計が期待できる。また、 MgB_2 と同じ電子構造の物質として、 ZnB_2 , LiB_2 の合成可能性についても議論した。

第 2 章では、金属ホウ化物の結晶構造や合成方法に関して体系的な理解を得るため、これまでに報告された数百種類の 2 元系・3 元系金属ホウ化物の結晶構造や電子構造について、部分構造への分類、合成と微細組織観察、第一原理計算による電子構造解析を通して体系化を試みた。

まず、金属ホウ化物が boron-rich ホウ化物($MB_x; x \geq 2$)と、metal-rich ホウ化物($x \leq 2$)に分類できることを見出した。

Boron-rich ホウ化物は 1-3 族元素など還元力の強い元素が形成する $x \geq 2$ のホウ化物であり、三中心二電子結合の破壊による metal into boron 反応によって生成する。Boron-rich ホウ化物では強固なホウ素の共有結合ネットワークがまず存在し、ネットワーク内のケージ構造のサイズが、収容可能なイオンの種類を決定している。

Metal-rich ホウ化物は 4-10 族元素など開殻の d 軌道をもつ遷移金属が形成する $x \leq 2$ のホウ化物であり、 $M-B$, $B-B$ 共有結合による boron into metal 反応によって生成する。結晶構造は、 M_6B 三角柱、 M_4B 三角錐などの単位構造クラスターに分解して考えることができ、これらの結合によって、ジグザグ鎖やハニカム格子など金属ホウ化物独特の共有結合ネットワークが説明できる

希土類元素(RE)、アルカリ土類元素(AE)などの還元性の強い元素と、4-10 族遷移金属 M を含む 3 元系ホウ化物では、頂点欠損 M_6B 三角柱クラスターの導入により、複雑な構造のほとんどを説明できる。このとき、 $M-B$ 共有結合ネットワークの強固なケージの中に、 RE , AE がイオンの存在する電子構造が考えられ、その生成反応は、”metal into boride”反応と解釈できる。

AlB_2 型構造を 2 種の共通構造とみなす見解や、電気陰性度を用いた考察は本研究が初めてであり、金属ホウ化物の化学的性質をこれまでになく体系的に説明することに成功し、第一原理計算から、その正当性を示すことにも成功している。

さらに、ホウ素のフォノンを利用した超伝導体の実現には、ホウ素含有量が多く、対称性の高い結晶構造の実現、3 元系ホウ化物では E_F が $M d - B p$ 結合性バンドに存在することが有効であると考察した。

第 3 章では、 MgB_2 の電子構造の改善による MgB_2 の T_c の改善を目指した。前章のホウ化物生成機構の考察より、 Mg サイトの置換が可能な元素は metal into boron 反応を行う必要があり、かつ反応中に液相や気相となるか、液相の金属 Mg に溶解する必要がある。また電子状態計算から格子定数の伸長が T_c の上昇に有効と予測できた。そこで、これらを満たす元素として希土類元素 $RE=La \sim Lu$ の酸化物を添加して MgB_2 を合成した。

格子定数および T_c の変化から、 MgB_2 の Mg サイトに希土類元素というかなり大きな元素が置換することを証明する結果が得られ、 MgB_2 の物質科学に関する常識を覆す結果が得られた。 T_c は予想に反して低下しており、原因として、電子ドーピングによる $N(E_F)$ の低下、磁性による対破壊、結晶構造の歪みによる $\sigma-\pi$ バンド間散乱が格子定数伸長の効果を打ち消したことが考えられる。Yb 添加試料において観測された顕著な T_c の低下は、小さなイオン半径による高い置換率と、磁性による対破壊の相乗効果と解釈できる。また T_c の低下幅が Tb-Er において小さかったことは、 RE 置換量がイオ

ン半径のみならず、 REB_x 副生成物の安定性にも依存することを示唆している。以上より、 RE 添加 MgB_2 バルクの T_c の支配因子は、 RE^{3+} のイオン半径、 REB_x 不純物の安定性、 RE^{3+} の磁性であると結論した。これは、 MgB_2 の他元素置換研究における画期的な成果であり、 RE 以外の元素置換の考察にも適用できる有用な指針である。

第 4 章では、 MgB_2 類似の電子構造が予想される物質の設計・合成によって、 MgB_2 類似の超伝導発現機構をもつ物質を探索した。 CaB_6 型構造ホウ化物 KB_6 は、 MgB_2 と同様に B の共有結合ネットワークにホールをもつが、理論と大きく矛盾して絶縁体的挙動や特異な磁化特性が報告されている物質である。

凍結フォノン存在下における KB_6 の第一原理電子状態計算から KB_6 の絶縁化機構の解明を試みたが、 KB_6 の絶縁化を示唆する結果は得られなかった。また、 KB_6 の超伝導化を期待して、ホールドープ系 $K_{1-x}B_6$ ($x=0.02-0.16$) の合成、電子ドープ系 $Ba_{1-x}K_xB_6$ ($x < 0.15$) の合成に成功したが、これらの試料はいずれも絶縁体的挙動を示した。TEM 観察からは、粒界の酸化被膜が絶縁化の原因である可能性が示唆され、本質的な挙動ではないと考えられた。 KB_6 は MgB_2 以外で B の共有結合ネットワークにキャリアをもつ唯一の物質であり、さらなる高品質化と詳細な物性評価により、共有結合性と超伝導の関係について新たな知見が得られると期待できる。

第 5 章では、これまでに知られていない新規構造をもつ超伝導体を探索するため、多元系金属ホウ化物に着目して新規物質探索を行った。独自に開発した、元素の族番号と結晶構造の数を示す「新規超伝導体探索マップ」を利用し、 $RE = Y, La-Lu, AE = Ca, Sr, Ba, M = Fe, Co, Ru$ の組合せにおいて、新規 3 元系ホウ化物超伝導体の探索を行った。

まず既知 $ThCr_2Si_2$ 型ホウ化物として $YCo_2B_2, LaCo_2B_2$ の合成に成功したが、これらは $N(E_F)$ が低く超伝導を示さなかった。 $N(E_F)$ の高さが期待できる価電子不足組成では、対称性が低下して $Gd_{1+\delta}Fe_4B_4$ 構造となった。このうち $La_{1+\delta}Fe_4B_4$ は不定比 La 組成や c 軸方向にイントリンジックな電子散乱機構をもつ特異な物質であることがわかった。

また、 $Ca-Co-B, Sr-Co-B, Ca-Ru-B, Sr-Ru-B, Ba-Ru-B$ 系において、新規 3 元系金属ホウ化物の発見に成功した。このうち $Ca_{1+\delta}Co_4B_4$ は $Gd_{1+\delta}Fe_4B_4$ 型構造新規ホウ化物、 $Ca_{1+\delta}Ru_4B_4$ は $Pr_7(Re_4B_4)_6$ 構造新規ホウ化物である。いずれも不整合構造をもつ 1 次元チャンネル構造ホウ化物であり、 E_F が状態密度の谷にある場合は整合構造、それより E_F が低い場合は不整合構造による対称性の低下が起り、超伝導の発現には不利となってしまうことを見出した。

このように超伝導の発現には、対称性の低下を受け入れにくい強固な格子と高い $N(E_F)$ の両立が必要であると考えられた。ホウ化物の構造多様性は、このような物質のデザインが可能であることを暗示しており、本研究で得られた金属ホウ化物に関する膨大な知見から、さらなる新規構造および新規電子構造を開拓すれば、新規超伝導体の発見が強く期待できる。