



量子物理学・ナノサイエンス第 236 回セミナー

ホウ素クラスターとクラスター固体・液体： 結合転換、自己補償、超伝導と 半導体準結晶の探索

講師：木村 薫 教授

東京大学 大学院新領域創成科学研究科

日程：7月9日(月) 15:00- 16:00- **【時間変更】**

場所：本館 2 階 284B 物理学系輪講室

単体で多様な結晶構造と物性を示すホウ素の研究の第一人者である木村先生に最近の研究展開につきましてご講演をお願いいたしました。ご来聴を歓迎いたします。

連絡教員 物理学系 斎藤 晋 (内線 2070)

ホウ素 (B) は、3 価であるにも拘らず、単体は共有結合を作り半導体となる。この結合は 3 中心結合であり、正 20 面体クラスター (B_{12}) が固体の構造単位となる。ところが、孤立クラスターでは、三角格子の準平面構造が安定となり、水素化によってダンダリングバンドを終端できると、「 π 結合- σ 結合転換」を起こして正 20 面体クラスター ($B_{12}H_{12}$) が安定になる。これは、同じ 13 族で同じ 3 価のアルミニウム (Al) や 14 族で典型的な共有結合を作るシリコン (Si) が、水素化によって「金属結合-共有結合転換」を起こすことと対照的である。この違いは、内殻 p 軌道の有無によると考えられる。

固体中では、Al の正 20 面体クラスター (Al_{12}) が中心原子の有無によって「金属結合-共有結合転換」を起こすのに対して、 B_{12} の中心は狭すぎて原子を挿入することができないため、クラスター間の空隙に他元素原子を挿入することによって「金属結合-共有結合転換」を起こす。

B の単体には、少なくとも 4 種類の多形が存在する。最も安定な β 菱面体晶は、電子不足クラスターである B_{48} (4 個の B_{12}) と電子過剰クラスターである B_{57} (3 個の B_{12} が面を共有したクラスターが 2 個) から構成されるが、 B_{48} の空隙には侵入型原子が電子を供給し、 B_{57} では原子空孔が電子を奪っている。つまり、2 種類のドナーと 2 種類のアクセプターが、それぞれ補償し合っている、「自己補償結晶」である。この結晶に、Li や Mg を挿入して電子ドープしようとする、最初は侵入型原子が抜けて補償し、さらには新に原子空孔が生じて補償してしまう。単体の結晶で「自己補償」を起こすのは B が唯一であろう。

正 20 面体は、結晶で最も対称性が高い立方晶の約 2.5 倍高い対称性を持っている。そのため電子状態の縮重度が大きく状態密度の高いエネルギー領域が生じ、同じ対称性を持つ C_{60} の結晶では、同じアルカリ金属の挿入によりフェルミエネルギーを状態密度の高いところに調整して、グラファイトより遥かに高い「超伝導」の臨界温度 (T_c) が実現している。しかし、上述の β 菱面体晶や α 正方晶は「自己補償」によって電子ドープできない。一方、 B_{12} には決して原子空孔は生じないので、 B_{12} だけで構成される α 菱面体晶ボロンには「自己補償」が生ぜず、高い T_c が期待できる。ただ、Li や Mg の拡散経路が狭いため、大量の挿入ができず低い T_c に留まっている。大量挿入できる β 菱面体晶に Li や Mg を挿入し、 γ 立方晶に変態する高圧高温にすることで、大量挿入した α 菱面体晶の創製と高い T_c を目指している。また、六方晶 BN への Li ドープにも成功し、超伝導を目指している。

正 20 面体の対称性は結晶の周期と共存できないため、単体の 4 つの結晶構造は、単位胞中に 12、26、50、105 個の理想サイトと、後二者は侵入型サイトを持つ複雑で多様性のある構造を作る。 Al_{12} などの同じ正 20 面体クラスターを構造単位とする「準結晶」は、1984 年の最初の報告から 27 年間に 100 種類以上の物質で見つかり、結晶やアモルファスと並ぶ固体構造の概念として確立して、2011 年にノーベル賞に輝いた。ところが、原子サイズの準周期を持つ「準結晶」には、金属しか見つかっておらず、「半導体準結晶」や絶縁体準結晶が存在するかどうかは、固体物理学の基本的な問題の一つになっている。さらに、「半導体準結晶」は、高性能熱電材料としても期待できる。B-Ru-Ti 系の液体急冷により、B 系で初めての準結晶を発見したが、B 濃度が 40at.% に留まっていたため、半導体になっていない。一方、液体 B には液体 Si に比べて遥かに多くの共有結合が存在すること、過冷却液体 B 中には B_{12} の部分クラスターが成長することを見出し、過冷却液体 B の急冷により、準安定相として「半導体準結晶」となるはずの準結晶 B を探索している。