

二十面体構造ホウ素による超伝導探索

Superconductivity research on icosahedron-based boron crystals

白井光雲

Koun Shirai

大阪大学産業科学研究所

ISIR, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047

ホウ素結晶は二十面体構造をベースとした半導体である。その硬さゆえ、もしこの物質を金属化できたなら高転移温度の超伝導が出現すると予想されている（ボロンで 50 K 以上、ボロンカーバイトで 35K の予測がある）。最大の極限は、硬い半導体の常として金属化が非常に困難なことである。この困難性は高压技術を使うことにより部分的に克服された。Eremets らによる β 相における高压（160 GPa）での超伝導の発見がそうである。しかし β 相の構造は極めて複雑で、今でも超伝導転移が起きた後の構造さえわかっていない。

我々はこの問題に対して、ホウ素結晶の相図の計算 [1]より、 α 相が高压で安定であることに注目し、実験グループと共同で α 相での超伝導探索を行った。その結果、 α 相の高压での超伝導が発見された[2]。これは単に超伝導を示す物質が一つ増えただけではない。 α 相を題材に選んだお陰で、物理の解明は大きく進んだ。金属化の機構は、相転移を伴わない直接的なバンドオーバーラップによるものであること。他の半導体と違って構造転移を伴わない金属化は、二十面体の flexibility によるものであること。さらに電気抵抗の圧力依存性にしばしば現われるくびれの解釈は、構造転移を示すものではなくバンドの bowing によるものであることを解明した[3,4]。

一方で、高压を使わずに超伝導を出すべく、ボロンへのドーピングを研究した[5]。15年以上も前に α 相へのLiドーピングが理論予測されていたが、実験的には非常に困難でつい最近木村グループにより成功したばかりである[6]。なぜこのように困難であったのか、どのサイトに入るのか、どれくらいはいるのか、という疑問を理論的に明らかにした[5]。それに基づき、現在の α 相へのLiドーピング量は数 0.1 at %程度であり、これを $B_{12}Li$ の組成にまで増やせば、 T_c の向上が望めることを示唆した。しかし形成エネルギーの評価により熱力学的にはLiドーピング量はそれ以上に増やせない。それを実現するためには高压ドーピングが有望であることを提案している[5]。

以上の研究を通じて、基本的な問題として、なぜこのようにボロン系の物質ではドーピングが困難なのかということを理論的に明らかにした[7]。また現在、Liドーピングした α 相の T_c の理論予測を行っている。

- /1/ A. Masago, *et al.*, Phys. Rev. B **73** (2006) 104102; K. Shirai, *et al.*, Phys. Status Solidi (b) **244** (2007) 303. /2/ K. Shimizu, *et al.*, Physica C **470**, S631 (2010). /3/ K. Shirai, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, (2009) 084714. /4/ K. Shirai, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, (2011) 084601. /5/ H. Dekura, *et al.*, Phys. Rev. B **84**, (2011) 094117. /6/ T. Nagatochi, *et al.*, Phys. Rev. B **83**, (2011) 184507. /7/ K. Shirai and N. Uemura, submitted to Solid State Sci.