

## ボロンナノベルト、Mg ドープボロンナノベルトの精密構造解析

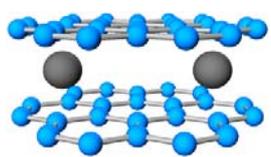
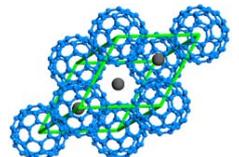
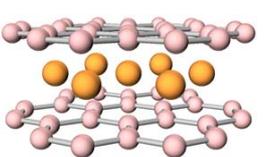
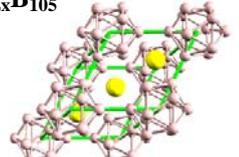
課題番号:2007B1659, 利用ビームライン: BL02B2

兵藤 宏 (東京大学 新領域創成科学研究科 博士課程3年)

### 1. 背景

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 (B-ICSs) と呼ばれている (表 1 右下図)。このような固体は構造内に比較的大きな侵入型サイトを持ち、構造を保ったまま数 at% の他元素ドープが可能である。また、これら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なり、状態密度にピークが生じ易い。これより、B-ICS に電子をドープすることで、フェルミ準位を状態密度のピークに調整することができれば、高い温度で超伝導が発現する可能性

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	$KC_8 : T_C \sim 0.1 [K]$ $N(E_F) \sim 14 [\text{states}/\text{eV nm}^3]$ $\omega \sim 170 [\text{cm}^{-1}]$ 	$K_3C_{60} : T_C \sim 20 [K]$ $N(E_F) \sim 25 [\text{states}/\text{eV nm}^3]$ $\omega \sim 500 - 1400 [\text{cm}^{-1}]$ 
ボロン	$MgB_2 : T_C \sim 40 [K]$ $N(E_F) \sim 24 [\text{states}/\text{eV nm}^3]$ $\omega \sim 600 [\text{cm}^{-1}]$ 	$Li_xB_{12} :$ $N(E_F) \sim 39 [\text{states}/\text{eV nm}^3]$ $\omega \sim 500 - 1200 [\text{cm}^{-1}]$ $Mg_xB_{12} \quad T_C > 40 [K]?$ $Mg_xB_{105}$ 

がある[1]。B-ICSs は、高いフォノン振動数、 $MgB_2$  に匹敵する強い電子格子相互作用を有しており、表 1 の炭素系固体との類推から、 $MgB_2$  よりも、B-ICS に金属をドープしたもののほうが、 $N(E_F)$  が大きくなり、さらに高い  $T_c$  を持つことが期待されている。我々は、B-ICSs に Li や Mg をドープすることにより、高い温度で超伝導転移を示す物質を探索すると共に、その構造と物性の関係を解明することを目的として実験を行っている。

我々のグループが作製に成功したボロンナノベルト (BNB) は  $\alpha$  正方晶構造をとっており、単位胞中に 4 個の  $B_{12}$  正 20 面体クラスターを持つ B-ICS である[2]。BNB はバルクの  $\alpha$  正方晶ボロン ( $\alpha$ -t-B) とは構造が異なると考えられている。バルクの  $\alpha$ -t-B は微量の C や N といった不純物がなければ、安定に存在することができないが[3,4]、BNB は不純物なしで  $\alpha$  正方晶構造をとっている。しかし、BNB は少量であり、また結晶子サイズが小さいため、実験室系の XRD では、ピーク強度が非常に弱く、このような細かい構造の違いを議論することができていない。また、Mg ドープ BNB については、電気抵抗が 3 桁程度低下していることからドープに成功していることは確認されているが、同様の理由で Mg のドープサイト、占有率に関する正確な情報は得られていない[5]。本研究の目的は、SPRING-8 の高輝度軌道放射光を用いて BNB, Mg ドープ BNB の精密構造解析を行うことで、BNB のバルクの  $\alpha$ -t-B との構造の違いを解明すること、及び Mg ドープ BNB の Mg のドープサイトとその占有率を決定することである。

## 2. 実験方法

BNBはパルスレーザーアブレーション法により作製した。Mg ドープはBNBをBN坩堝に入れ、Mg 粉末とともにステンレス管に封入し、800°Cで10時間の熱処理を行うことで行った。

BNB, Mg ドープ BNB をリンデマンガラスキャピラリーに封入し、BL02B2にてXRDデータを所得した。イメージングプレートと大型デバイセラーを用いたBL02B2の標準的なレイアウトで測定を行い、測定波長は0.8Å、測定2θ範囲は4°~75°とし、室温で測定を行った。露光時間はBNB, Mg ドープ BNB それぞれに対して、4時間30分、8時間30分とした。

## 3. 結果と考察

### A. ボロンナノベルト

図1に取得したBNBのXRDデータと、今の時点でのRietveld解析の結果を示す。SPRING-8で取得したデータとしては非常に強度の弱いデータであるが、実験室のXRDで得られたものに対して20倍程度のピーク強度が得られた。

バルク体の $\alpha$ -t-Bの構造はHoardらによって、4個の $B_{12}$ クラスターとそれらをつなぐ位置(2bサイト)にB原子が存在する、 $B_{50}$ のモデルが提案されたが[3]、Willらの調査によって2bサイトにBでなくCまたはNが存在し、さらに2a, 8h, 8iの3つの侵入型サイトに10%程度Bが存在する $B_{50}C_2$ または $B_{50}N_2$ に修正された[4]。 $\alpha$ -t-Bの侵入型サイトの座標を表2に、 $\alpha$ -t-Bの構造を図2に示す。一方、BNBの構造は、CやNといった不純物を持たないことからHoardらの $B_{50}$ であることが予測されている。ナノ構造になることで表面エネルギーの利得が大きくなり、バルク体では不安定な $B_{50}$ の構造が安定化することが速水らによって示されている[6]。これより、BNBのRietveld解析にあたって、Hoardらの $B_{50}$ の構造モデルを採用した。また、高角はBNBの弱いピークが切れ目なく続くため、ピークとキャピラリーによるBGを分離することが困難であったので、暫定的にBGのみを確実に除去できた4-40°の角度範囲で解析を行った。

BGが高いため $R_{WP}$ は小さくなったが、 $R_I$ は10%と大きく、良好なフィッティングが得られなかった。そこで、表2に示した侵入型サイトにBを加えて解析を行った。その結果、 $R_{WP} = 1.00\%$ 、 $R_I = 7.53\%$ という結果が得られた。まだ十分低いとはいえないが、より正確な構造が得られた。各サイトの占有率を表2に示す。Leeらの計算結果から2bサイトと2cサイトを占有した構造が安定であることが示されていたが[7]、Rietveld解析の結果、2cサイトにはBは存在しておらず、2c, 2dサイトの周辺に位置する8h, 8iサイトと2aサイトにわずかにBが存在していた。これより、BNBの構造は $B_{50}$ ではなく、バルク体の $\alpha$ -t-Bの構造であるWillらの構造とほとんど同じ、 $B_{52}$  ( $B_{48}B_2B_2$ )であることが明らかになった。

$\alpha$ -t-Bが理想的な $B_{50}$ ではなく、侵入型でBもしくはCがドープされたような構造をとっている原因は $B_{12}$ クラスターの電子不足であると考えられる。第一原理計算から、Hoardらの $B_{50}$ は電子が不足しており、Valence bandに10個のホールが存在する金属

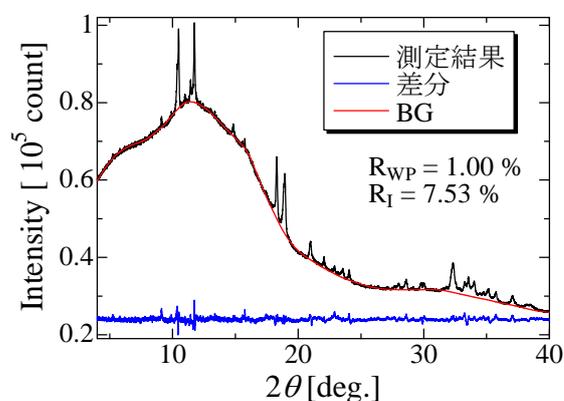


図1. BNBのXRDパターンとRietveld解析の結果。

表 2.  $\alpha$ -t-B の侵入型サイトとそれぞれの構造での占有率と BNB, Mg ドープ BNB の Rietveld 解析の結果。表記がないものは B の占有率を表している。Hoard らの構造は Will らによってバルク体では安定に存在しないことが示されている。Lee らは 8h, 8i サイトについての計算は行っていない。

サイト	占有率 (%)					
	Hoard et al. [3]	Will et al. [4]	解析結果 (BNB)	Lee et al. (計算) [7]	Adash et al. [14]	解析結果 (Mg BNB)
2a	0	13	<b>11 (2)</b>	0	100 (Mg)	<b>65 (4) (Mg)</b>
2b	100	91 (C)	<b>93 (3)</b>	100 (C)	100 (C)	<b>100</b>
2c	0	0	<b>0</b>	100	0	<b>7 (2) (Mg)</b>
2d	0	0	<b>0</b>	0	100 (Mg)	<b>79 (3) (Mg)</b>
8h	0	11	<b>2 (2)</b>	-	0	<b>0</b>
8i	0	10	<b>24 (2)</b>	-	0	<b>0</b>
組成	$B_{50}$ ( $B_{48}B_2$ )	$B_{49.9}C_{1.8}$ ( $B_{48}C_{1.8}B_{1.9}$ )	<b><math>B_{52.2}</math></b> <b>(<math>B_{48}B_{1.8}B_{2.4}</math>)</b>	$B_{50}C_2$ ( $B_{48}C_2B_2$ )	$Mg_4B_{48}C_2$	<b><math>Mg_3B_{50}</math></b> <b>(<math>Mg_3B_{48}B_2</math>)</b>

であることが示されている[8]。そして、この電子不足を補うかのように、侵入型で B や C がドーピングされたような構造 ( $B_{50}C_2$ ,  $B_{52.2}$ ) をとっている。実際に、欠陥導入 (侵入型の B) のためか、バルクでもナノベルトでも  $\alpha$ -t-B は局在準位間の伝導である可変領域ホッピング伝導を示している[9]。これとほぼ同様の描像は同じ B-ICSs である  $\beta$ -B でも知られている。理想的な  $B_{105}$  の構造では電子不足により 5 個のホールが存在し、金属であることが予測されているが[10]、欠陥の存在により実際の組成は  $B_{106.5}$  であり、電気物性は可変領域ホッピング伝導を示す[11]。このように、欠陥導入により半導体になり、電子エネルギーの利得を得る現象は金属ドーピング  $\beta$ -B でも示唆されており、大きな侵入型サイトを持ち、欠陥導入による構造エネルギーの損失が小さい B-ICSs の特徴であると考えられる[12]。

侵入型の B は対称性の高い 2c, 2d サイトではなく、その近辺に存在する対称性の低い 8h, 8i サイトに位置していたが、このような占有を行うことで系のエネルギーを低下させることができる

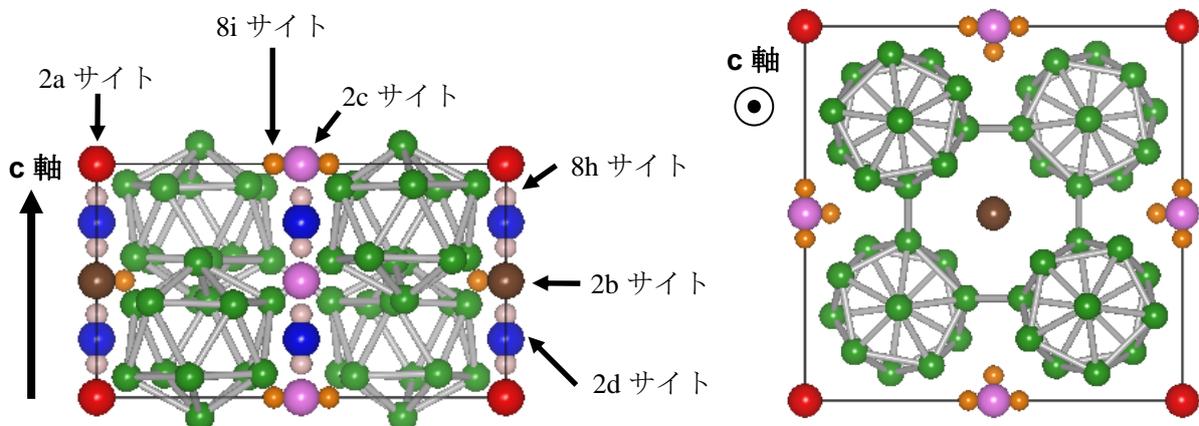


図 1.  $\alpha$ -t-B の構造。大きな球は対称性の高いサイトを小さな球は対称性の低い侵入型サイトを、中間の大きさの球は  $B_{12}$  クラスタを示している。

のだと考えられる。これと同様の現象は  $\beta$ -B でも観測されている [10]。

速水らが示した Hoard らの  $B_{50}$  の安定領域は実際のナノワイヤーのサイズよりもはるかに小さく、彼らは BNB は準安定構造だと述べているが [6]、欠陥を導入することで凝集エネルギーに利得が生じ、BNB のサイズまで  $\alpha$  正方晶構造が安定化する可能性がある。

表 3. Rietveld 解析から得られた BNB, Mg ドープ BNB の格子定数。

試料名	組成	格子定数 (Å)	
		a	C
BNB	$B_{48}B_{1.8}B_{2.4}$	8.8079 (5)	5.0465 (4)
BNB (TEM) [2]	-	8.84	5.00
Will et al. [4]	$B_{48}C_{1.8}B_{1.9}$	8.753 (4)	5.093(15)
速水ら (計算) [6]	$B_{48}B_2$	8.81	5.01
Mg ドープ BNB	$Mg_3B_{48}B_2$	9.074 (2)	5.1015 (13)
Adash et al. [14]	$Mg_4B_{48}C_2$	8.9391 (13)	5.0745 (10)

Rietveld 解析から得られた BNB の格子定数と様々な構造の  $\alpha$ -t-B の格子定数を表 4 に示す。TEM の電子線回折図形から得られた格子定数と異なる結果が得られたが、今回の結果の方が精度が高く、信頼性が高いと考えられる。構造は Will らとほとんど同じだったが、格子定数は Will らよりも a 軸が 0.62 % 大きく、c 軸が 0.92 % 小さいという結果になった。B が C になることで a 軸の格子定数が縮み、c 軸の格子定数が伸びる傾向があることから [6]、この違いの原因は C の有無であると考えられる。XRD の強度比からでは 2b サイトを占有している原子が B なのか C なのかを判断することは困難であったが、格子定数の違いから、BNB は C を含まないことが明らかになった。

今回の結果は角度範囲を  $4-40^\circ$  に絞った解析であり、 $R_I$  が 7.5 % と大きいため、侵入型サイトの B の正確な占有率を求められていない可能性がある。今後は  $4-74^\circ$  の角度で精密な解析を行い、各サイトの占有率を精度良く求める予定である。また、我々のグループが得意にしている MEM 解析を行うことで、他のサイトへの占有の可能性についての検討を行う予定である。

## B. Mg ドープボロンナノベルト

BNB 同様、高角は BG の正確な除去が困難だったので、暫定的に  $4-40^\circ$  で解析を行った。また、不純物として  $MgB_2$  と  $MgO$  が存在していたので、これらの 3 相解析を行った。MD 計算から、BNB 中の Mg のドープサイトは 2a, 2d サイトである [13]。BNB の Rietveld 解析から得られた構造に、この 2 つのサイトを仮定して Rietveld 解析を行ったが、 $R_I$  が 15% 程度までしか低下せず、良好なフィッティングが得られなかった。最近、Adash らによって、バルクの Mg ドープ  $\alpha$ -t-B の構造解析が報告された [14]。 $B_{12}$  クラスターの構造骨格は変化していないが、Mg ドープによる空間群の変化が示されていたので、Adash らの構造モデルを用いて Rietveld 解析をやり直した。その結果、 $R_{WP} = 1.67\%$ ,  $R_I = 5.92\%$  という結果が得られた。図 3 に取得した Mg ドープ BNB の XRD データと、今の時点での Rietveld 解析の結果を、表 3, 表 4 に得られた占有率、格子定数をそれぞれ示す。

格子定数は Adash らの  $Mg_4B_{48}C_2$  よりも a 軸が 1.51 %、c 軸が 0.53 % 大きくなったが、Mg の占有率は Adash らよりも低く、単位胞あたり 1 個 Mg が少ない  $Mg_3B_{48}B_2$  の組成となった。格子定数が Adash らの値よりも大きく出ている原因は、今回の解析では仮定していないサイトを Mg が占有しているためかもしれない。a 軸、c 軸の格子定数の伸び率のずれは BNB とバルク体の  $\alpha$ -t-B の関係と同じで、C の有無の効果だと考えられる。

Mg ドープにより 8h, 8i サイトは空になっていた。8h サイトの B の脱離は近傍の 2d サイトを Mg が占有することにより B が押し出されたのだと考えられるが、2c サイトはほとんど Mg が占有していないにもかかわらず、近傍の 8i サイトの B が脱離していた。BNB の項で述べたように、侵入型の B の役割は電子不足の解消であるので、大量の Mg ドープにより電子が十分に供給され、侵入型の B が存在している必要性がなくなったのだと考えられる。同様の現象が  $\beta$ -B への Mg ドープにおいて観測されている。

BNB の構造解析同様、BG の設定がまだ荒く角度範囲も狭いので今後はより精密な解析を行い、各サイトの占有率を精度良く求めるとともに、他のサイトの占有の可能性を探る予定である。

#### 4. まとめ

BL02B2にて取得した BNB, Mg ドープ BNB の XRD データに対して Rietveld 解析を行うことで、BNB の構造がこれまで予測されていた理想的な  $B_{50}$  ではなく、侵入型サイトにも B が存在するバルク体の  $\alpha$ -t-B とほとんど同じ構造 ( $B_{48}B_{1.8}B_{2.4}$ ) であることが明らかになった。Mg ドープ BNB の組成は  $Mg_3B_{48}B_2$  であったが、バルク体の  $Mg_4B_{48}C_2$  よりも大きな格子定数が得られていることから、今回の解析では仮定していないサイトを Mg が占有しており、より高濃度の Mg ドープに成功している可能性がある。また、Mg ドープにより BNB に存在していた侵入型の B が脱離していた。

今後はさらに解析を進め、各サイトの占有率をより精度良く求める予定である。

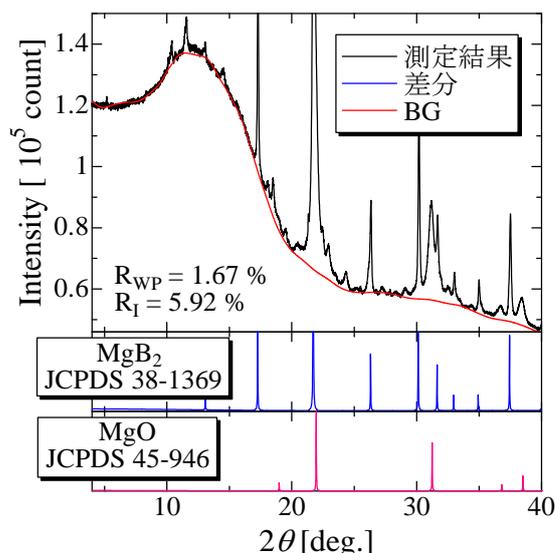


図 3. Mg ドープ BNB の XRD パターンと Rietveld 解析の結果。不純物として、 $MgB_2$  と  $MgO$  が含まれている。

- [1] S. Gunji and H. Kamimura, Phys. Rev. B **54**, 13665 (1996).
- [2] Z. Wang *et al.*, Chem. Phys. Lett. **368**, 663 (2003).
- [3] J. L. Hoard, R. E. Hughes and D. E. Sands, J. Am. Chem. Soc. **80**, 4507 (1958).
- [4] G. Will and K.H. Kossobutzki, J. Less-Common Met. **47**, 33 (1976).
- [5] K. Kirihara *et al.*, J. Solid State Chem. **179**, 2799 (2006).
- [6] W. Hayami and S. Otani, J. Phys. Chem. C **111**, 688 (2007).
- [7] S. Lee, D. M. Bylander, S. W. Kim and L. Kleinman, Phys. Rev. B **45**, 3248 (1992).
- [8] D. Li, Y. N. Xu and W. Y. Ching, Phys. Rev. B **45**, 5895 (1992).
- [9] K. Kirihara, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **86**, 212101 (2005)
- [10] D. L. V. K. Prasad, M. M. Balakrishnarajan, and E. D. Jemmis, Phys. Rev. B **72**, 195102 (2005).
- [11] ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎と応用, シーエムシー出版
- [12] H. Hyodo *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 024515 (2008).
- [13] W. Hayami, private communication.
- [14] V. Adasch *et al.*, J. Solid State Chem. **179**, 2150 (2006).