

新規機能性金属ホウ化物の探索及びその構造と物性

東京大学・工学系研究科応用化学専攻・荻野 拓
東京大学・工学系研究科応用化学専攻・桂 ゆかり
東北大学・金属材料研究所・杉山 和正

1. はじめに

金属ホウ化物は高い電気伝導性をもち、ホウ素 B の振動によって高いフォノン周波数と強い電子-フォノン相互作用が実現するため、BCS 理論から高い超伝導転移温度が期待できる物質群である。

金属ホウ化物は高い構造多様性を示すため、新規ホウ化物を探索することにより、 MgB_2 を上回る優れた超伝導材料が発見出来る可能性がある。特に、アルカリ土類金属を含む 3 元系金属ホウ化物では、高い構造多様性が期待できるにもかかわらず、報告された物質数が少ない。そこで本研究では Ca-Co-B 、 Ca-Ru-B の 3 元系において新規ホウ化物を探索した。発見した 2 種類の物質について粉末/単結晶 X 線回折法と透過型電子顕微鏡観察により、結晶構造を解明した。また、これらの電気抵抗と磁化特性から、これらの物質の基礎物性を評価した。

2. 研究経過

固相反応法によって合成した遷移金属ホウ化物(CoB , RuB)粉末と金属 Ca を Nb 管中に密閉し、石英管に真空封入して 1100°C , 48-196 h の熱処理によって新規 3 元系ホウ化物 Ca-Co-B 、 Ca-Ru-B を合成した。

これらの粉末 X 線回折パターンの Rietveld 解析と、透過型電子顕微鏡観察から得られた電子回折像、透過電子像から結晶構造を決定した。また、電気抵抗率測定と磁化測定により物性評価を行った。

3. 研究成果

Ca-Co-B 系においてみつかった新規ホウ化物は、針状の結晶を形成しており、1 次元的結晶構造をもつことが確認できた。また TEM 観察からは、Fig. 2 の電子回折像において超周期構造に起因するサテライトスポットが観察され、1 次元的な結晶構造をもつ物質であることが判明した。これらの知見をもとに XRD パターンの解析を試み、この物質が、Fig.1 に示すような $\text{Gd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 型構造をもつ 1 次元チャンネル型ホウ化物 $\text{Ca}_{1+x}\text{Co}_4\text{B}_4$ であることを突き止めた。 a 軸長は 6.992 \AA であり、Ca 格子の c 軸長は $\sim 3.5 \text{ \AA}$ と、 CoB チャンネル格子の c 軸長 3.861 \AA に比較して短く、これが incommensurate 構造を形成していることがわかった。これは、 $\text{Gd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 型ホウ化物において、Gd サイトに 2 価金属が入った初めての報告である。

作製した $\text{Ca}_{1+x}\text{Co}_4\text{B}_4$ バルクの磁場中電気抵抗率測定からは、温度の低下に伴う抵抗率の低下が確認でき、 $\text{Ca}_{1+x}\text{Co}_4\text{B}_4$ が金属であることが確認できた。これは、 $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ の抵抗率と比べて $1/10$ 以下である。また、 100 K 以下の低温において、正の磁気抵抗が観測された。 2 K , 5 T における抵抗率は 2 K , 0 T の抵抗率の約 1.4 倍と、金属にしてはかなり高い磁気抵抗である。このような磁気抵抗は $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ では観測されなかった。 1 T における磁化率は非常に小さく、 $\text{Ca}_{1+x}\text{Co}_4\text{B}_4$ は常磁性体であると考えられた。

この物質は超伝導は示さなかったが、金属的電気伝導を示す常磁性物質であることがわかり、低温 (2 K , 5 T) において $+40\%$ という大きな磁気抵抗を示すことを見出した。

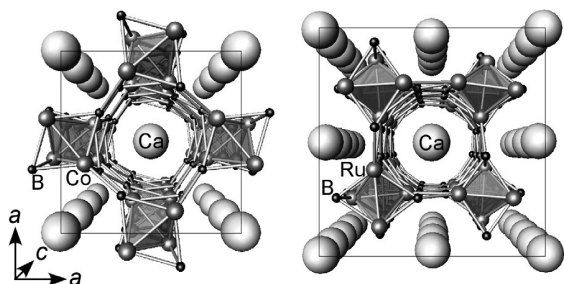
Ca-Ru-B 系においてみつかった新規ホウ化物も同様に針状の結晶を形成しており、Fig.3 の透過型電子顕微鏡観察から、これが同様に incommensurate 構造をもつチャンネル型ホウ化物であることを見出した。

粉末および単結晶 X 線回折法による構造解析から、この物質が $\text{Pr}_{1+x}\text{Re}_4\text{B}_4$ ($\text{Pr}_7(\text{Re}_4\text{B}_4)_6$) 型化合物の Re_4B_4 副格子と同構造をとることがわかった。これは、 $\text{Gd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 構造の $\sqrt{2}$ 倍の a 軸長をもつ $\text{Pr}_{1+x}\text{Re}_4\text{B}_4$ 型ホウ化物 $\text{Ca}_{1+x}\text{Ru}_4\text{B}_4$ であり、空間群 $P4/nmm$, $a = 10.448 \text{ \AA}$, $c_{\text{Ru}} = 4.144 \text{ \AA}$ の正方晶である。 $\text{Ca}_{1+x}\text{Co}_4\text{B}_4$ ではチャンネルが 2 回対称性を持つのに対し、 $\text{Ca}_{1+x}\text{Ru}_4\text{B}_4$ ではらせん対称 (4_1 , 4_3) となっている。

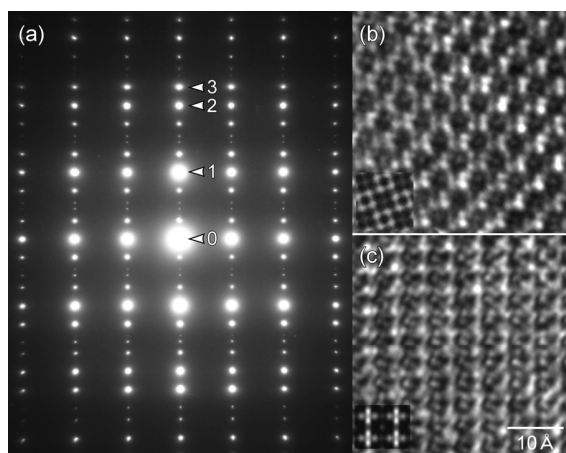
$\text{Ca}_{1+x}\text{Ru}_4\text{B}_4$ バルクの電気抵抗率の温度依存性より、これが低い電気抵抗率をもつ金属であることが示唆された。上に凸のカーブを描いており、 $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ と類似の挙動が見られるが、抵抗率は $\text{La}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ の $1/10$ 以下である。磁化率の温度依存性からは、非常に低い磁化率が得られたことから、この物質も常磁性であることがわかった。

4. まとめ

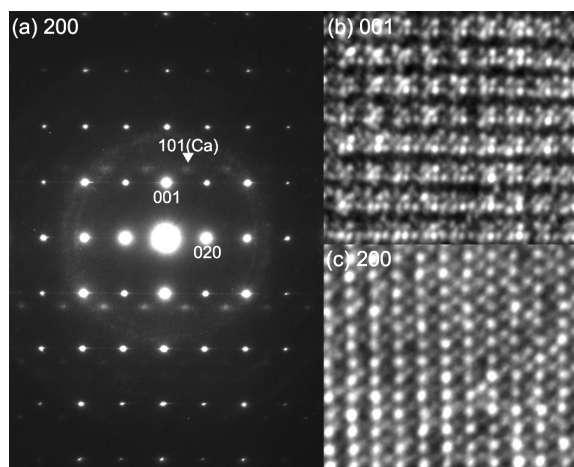
新規三元系ホウ化物 $\text{Ca}_{1+\delta}\text{Co}_4\text{B}_4$ 及び $\text{Ca}_{1+\delta}\text{Ru}_4\text{B}_4$ を発見した。これらの物質は一次元チャンネル型構造の Ca 副格子を有しており、このような構造を有する物質としては初めて二価金属の一次元チャンネルを有する化合物である。また $\text{Ca}_{1+\delta}\text{Ru}_4\text{B}_4$ は $\text{Pr}_{1+\delta}\text{Re}_4\text{B}_4$ と同一構造を有する初めての物質である。TEM 像及び電子回折像からもそれぞれ結晶構造に対応した結果が得られ、電子回折のスポットからそれぞれ *incommensurate* 構造を有することを確認した。試料はいずれも金属的伝導を示し、常磁性物質であることがわかった。



FigureCaption Fig. 1 Crystal structures of $\text{Ca}_{1+\delta}\text{Co}_4\text{B}_4$ and $\text{Ca}_{1+\delta}\text{Ru}_4\text{B}_4$.



FigureCaption Fig. 2 Electron diffraction pattern of CaCo_4B_4 from [110] direction. The diffraction spots marked with 0, 1, 2 and 3 correspond to 000, 001 and 002 reflections from CoB sublattice, and 002 reflection from Ca sublattice, respectively. (b)(c) Bright field TEM images from [001] and [110] directions with simulated images for commensurate CaCo_4B_4 .



FigureCaption Fig. 3 Electron diffraction pattern from [110] direction. of $\text{Ca}_{1+\delta}\text{Ru}_4\text{B}_4$ (b)(c) Bright field TEM images from [001] and [110] directions.