



Title	Research on Superconductivity in $\alpha$ -boron
Author(s)	出倉, 春彦
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/58035">https://hdl.handle.net/11094/58035</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	出 倉 春 彦
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 3 5 5 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 22 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科物理学専攻
学 位 論 文 名	Research on Superconductivity in $\alpha$ -boron ( $\alpha$ ホウ素の超伝導に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 赤 井 久 純 (副査) 教 授 小 川 哲 生 教 授 野 末 泰 夫 教 授 田 島 節 子 准教授 白 井 光 雲

## 論 文 内 容 の 要 旨

Hard materials are considered as candidates for high  $T_c$  superconductor. However, many of hard materials are semiconductors, and hence do not exhibit superconductivity. Metallization by some means is required. Boron crystals belong to this category; many efforts have been examined to achieve metallization. In this paper, I have studied theoretically the metallization of  $\alpha$ -boron by two different strategies. The one is use of heavy doping and the other is use of high pressure. In both cases, accurate predictions for the electronic structures are required, for which an approach of the materials design by first-principles calculations provides an extremely efficient method.

For the doping strategy, I have examined many dopant impurities through evaluation of the formation energy. The formation energy of impurity atom has been evaluated by modeling a structure as one impurity atom is inserted in the primitive unit cell of  $\alpha$ -boron. In most cases, O site is the most stable site. It is found that Li is the best candidate in terms of both the formation energy and the electronic property of rigid band shift. Unfortunately, even though the formation energy of Li is the smallest among those elements so far calculated, the formation energy is still positive, so that heavily doping, which is desirable for superconductivity research, is difficult. In order to overcome this difficulty, we have devised an efficient method to use high pressure. The formation energy is decreased as pressure increases, and eventually becomes negative around 5 GPa. This suggests that doping of Li at pressures higher than 5 GPa is easy.

The above consideration is based on the simplest structural model for the impurity system. When larger supercells are used, further complications arise. Even though our conclusion that O site is the most stable site does not change, there are many impurity configurations whose energy is close to that of O site. This suggests occurrence of disorder in Li position at finite temperatures. The present phonon calculations show that a simple structure of  $\text{LiB}_{12}$  for which Li is located at O site is dynamically unstable, because of presence of imaginary frequencies. Whether this shows absolute instability of the simple structure  $\text{LiB}_{12}$  or some structural modifications such as commensurate structures is not clear at present. Recent discovery of

superconductivity for Li-doped  $\alpha$ -boron by experimentalists urges us to further study in this system.

For the second approach, a recent experiment shows that  $\alpha$ -boron undergoes superconductivity transition (about 5 K) at pressure around 160 GPa. High-pressure experiment shows that the crystal structure of  $\alpha$ -boron remains up to 200 GPa. Hence, the metallization must be due to the band overlap within the same structure, which is a rare case for semiconductors. The present calculation shows that the gap closure occurs at 130 GPa. This is consistent with the above experiment. The metallization mechanism is discussed based on the pressure dependence of the band structure. Even for the metallic phase, phonon calculations show that there is no softening, so that the crystal is stable, contrary to the case in Li-doped structure.

The electron-phonon coupling  $\lambda$  has been calculated. For the present case, it is noted that both of the electron and hole bands appear for the Fermi surface, which are far from isotropic. It is found that the effective coupling in the superconductivity comes from electrons.

## 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は、半導体をベースとする超伝導を目指した材料開発の理論研究である。固い半導体であるホウ素結晶は、適当な濃度のキャリアが導入できれば高い転移温度の超伝導材料として期待できる。問題はどうかって十分な濃度のキャリアを導入できるかである。本研究は主に  $\alpha$ -ホウ素をターゲットに、不純物ドーピングによる方法、および高圧による金属化という二つの方法を理論から探索したものである。

ドーピング法に関しては、Li が状態密度および形成エネルギーの点で最適な不純物であることを示している。そして Li がドーピングされたときの構造変化およびラマンスペクトルの変化を捉えている。実験的に微量の Li を検出することは困難であるので、このような理論予測は、実験家へ有用な予測を提供するものである。またそれだけでなく、実験では Li ドーピングは成功していないが、どうやったら高濃度ドーピングが実現できるかを提案している点で注目に値する。その方法として、高圧を利用したドーピングを提案しているが、高圧で Li 不純物の形成エネルギーが下がってゆくことを発見し、それが主に固体の固さに依るものであることを示している。

高圧を使った金属化については、実験家との共同研究を行い、 $\alpha$ -ホウ素が 200 GPa まで安定であり、元の結晶構造を保ったまま 160 GPa で金属化すること、およびその金属化の機構を明らかにしている。それが主にホウ素の三中心結合が補強されたことに起因することを明らかにした。超伝導転移温度の計算に関しては、またこの系の計算は計算規模が非常に大きく、本格的な転移温度計算はまだ報告されていない。この問題に対しても挑戦し、フランスとの共同研究により電子-格子相互作用の大きさを見積るところまで達成しているのは評価できる。低密度のキャリア、換言すると小さなフェルミ面の超伝導転移温度の計算は非常に大変というばかりでなく、超伝導機構としても最近注目されてきており、この研究がその方面での進展にも寄与するものである。

よって、本論分は、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。