

Title	硼素化合物の面白さ-CaB ₆ やMgB ₂ の電子状態から-
Author(s)	播磨, 尚朝
Citation	大阪大学低温センターだより. 2007, 115, p. 11-16
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9388
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

硼素化合物の面白さ — CaB₆や MgB₂の電子状態から —

産業科学研究所 播磨 尚朝 (内線8537)

E-mail : harima @sanken.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

約40 Kという高い(?)超伝導転移温度を持つ MgB₂が秋光純氏(青山学院大)のグループにより発見され、世間を賑やかさせている。^[1]この系と高温弱強磁性(転移温度は約770 K)を示す CaB₂C₂系に対して秋光氏が物理学会誌に文を寄せている。^[2]この両方の硼素化合物について書けとの事であるが、どちらも高温に転移温度を持つ系であり、低温センターだよりにはあまりふさわしくないかも知れない。

秋光氏はこの2つの化合物は同じ根から生じている物質のように思えてならない、と書いている。両者は硼素(と炭素)から構成される面を持つ層状の化合物であり、面間にアルカリ土類金属を含む点で共通している。違いは面内に炭素を含むかどうかという点と Ca と Mg の違いである。筆者はこの1年位の間にこれらの電子構造の計算に関わったので、その責任(?)において、両者の電子構造について時間を追って見ていくことにする。

2. CaB₆から CaB₂C₂へ

事の起こりは、CaB₆に少量の La をドーピングした系が600 K程度の高い強磁性転移温度を持ち、非常に小さな飽和磁気モーメントしか示さないと報告された事に起因する。^[3]報告された強磁性は、通常磁気モーメントを持たない原子の組み合わせであり、しかも高い転移温度にもかかわらず小さな飽和磁気モーメントしか持たないので、これまでの強磁性の概念があてはまらない。この強磁性の機構は、最初は、低密度電子ガスの問題として議論されたが、すぐに CaB₆の持つバンド構造の特異性に起因しているのではないかという指摘がなされた。^[4]そこで、似た様なバンド構造を持つ物質においても同じ様な高温弱強磁性が観測されるか否かが機構の解明に大きな指針を与えるだろうと言うことが容易に考えられる。しかし、後で示すように、CaB₆のフェルミ準位近傍のバンド構造は特異であり、容易に「似た様なバンド構造」を持つ物質はありそうもなかった。以上が1999年の暮れから2000年の始めの頃の背景である。

CaB₆のバンド構造計算は古くから行われている。^[5,6]図1にそのバンド構造を示す。フェルミ準位近傍では、X点と呼ばれる点で価電子帯の最上部と伝導帯の最下部とがわずかに重なっている。この重なりを局所密度近似を用いた計算で定量的に見積ることは難しく、実際、バンドの重なりはなく0.8 eV程度のギャップが開くと報告もある。^[7]定量的な面はさておき、この物質のバンド構造の特徴は価電子帯の最上部と伝導帯の最下部とが、それぞれ $t_{2g}(xy)$ と $t_{2u}(z(x^2-y^2))$ と異なる対称性に属している

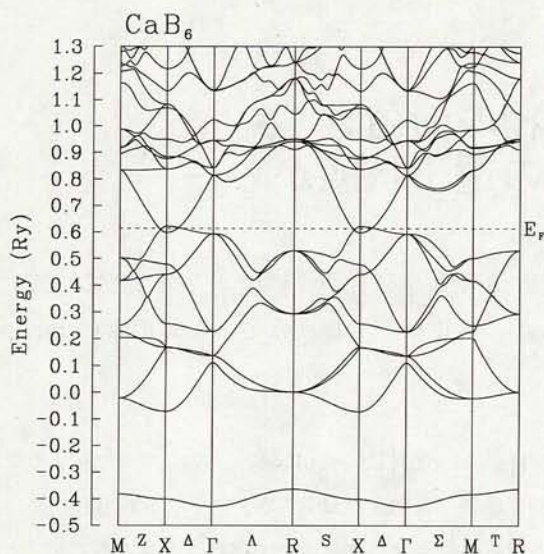


図1 CaB₆のバンド構造。単純立方格子のX点において対称性の異なるバンドがわずかに重なっている。立方対称性を反映してX点は3つある。E_Fで示したフェルミ準位まで電子が詰まっている。

除き、残りのBの半分をCに置き換えた形になっている。(正確にはB間の距離がC間の距離より短く、正方形が少し歪み菱形になっている)実は、CaB₆の価電子帯の最上部と伝導帯の最下部は6つのB原子のうち同一面内の4つの原子のp軌道だけが使われている。(正確には、伝導帯の軌道はCaのd(x²-y²)電子とX点近傍で強く結合しているためにエネルギーが大きく下がっている)面が3つあることがX点が3つあることに対応している。CaB₂C₂はもともとB₆のうち2つが欠けており、フェルミ準位近傍の状態はZ点(立方晶のX点に対応す

ということである。対称性が異なれば、混成の行列要素は存在しない。

そんな中で関西大学の物理学会(2000年春)で知り合った鈴木和也氏(横浜国大)のグループとLaB₂C₂のフェルミ面の解析を行う事になった。ここで鈴木氏にLaB₂C₂とLaB₆の結晶構造の類似性に関する指摘を受けたが、その事はあまり気にも留めずにLaB₂C₂のフェルミ面の解析を行っていた。しかし、よく見ると、このLaB₂C₂の主要なフェルミ面がLaB₆のそれと非常によく似ている事に気がついた。(筆者は以前LaB₆のフェルミ面に関して研究した経緯がある。¹⁸⁾当然の事ながら、CaB₆とCaB₂C₂も、ある意味で非常によく似ている。図2に結晶構造を示すが、CaB₂C₂のB-C層は、B₆-八面体の上下のBを取り

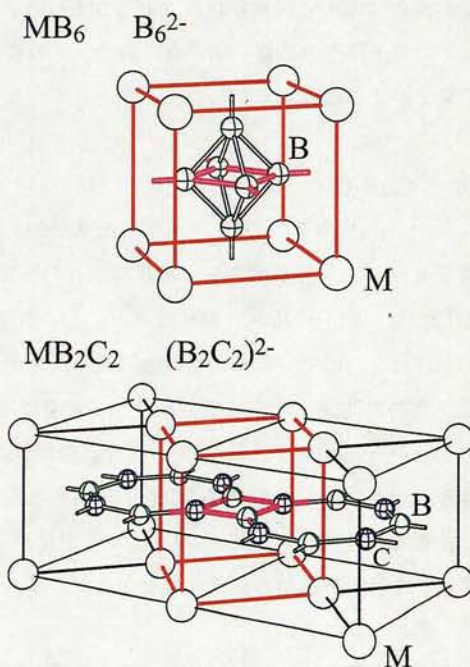


図2 MB₆とMB₂C₂の結晶構造。MB₂C₂は層の積み重ねがB-C-B(空間群I4/mcm)かB-B-B(C-C-C)(P4/mbm)の2種類の可能性があり、Mが3個の場合はP4/mbmである事が知られているが、CaB₂C₂の場合は最終的には決定していない。いずれにしろ、B-Cが四員環と八員環を作り、大きい八員環の上下にM原子が存在する。

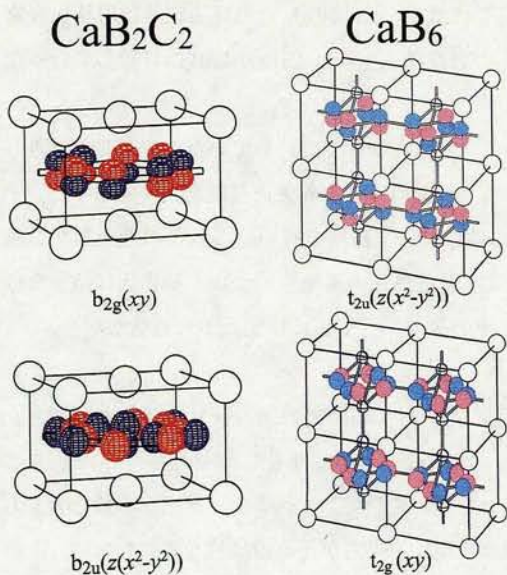


図3 CaB₂C₂ (左) と CaB₆ (右) の伝導帯の最下部の軌道(上)と価電子帯の最上部の軌道(下)の模式図。それぞれの位置でのp軌道を符号の違いを色で区別して描いている。CaB₂C₂ではΓ点の軌道を描いており、c軸方向(図の上下方向)の積層によってZ点での軌道が変わる。xy面内の結晶軸が45度異なることに注意されたい。

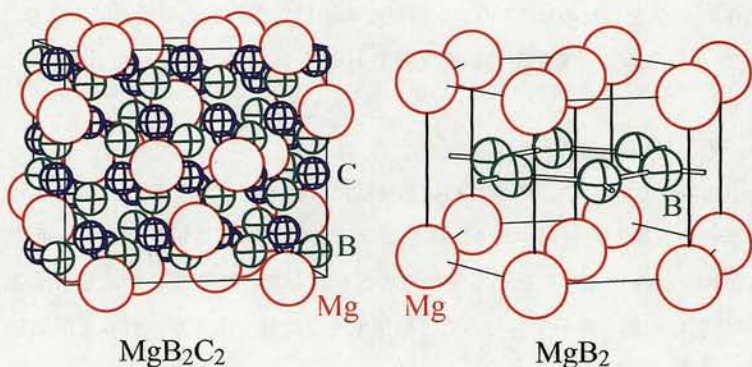


図4 MgB₂C₂ (左) と MgB₂ (右) の結晶構造。MgB₂C₂は層の上部から見た図である。MgB₂C₂では互い違いに位置するBとCがほぼ蜂の巣格子を組んでおり、層間のMgの数はMgB₂の半分である。図の直方格子の単位胞に8分子(40個)の原子が含まれる。

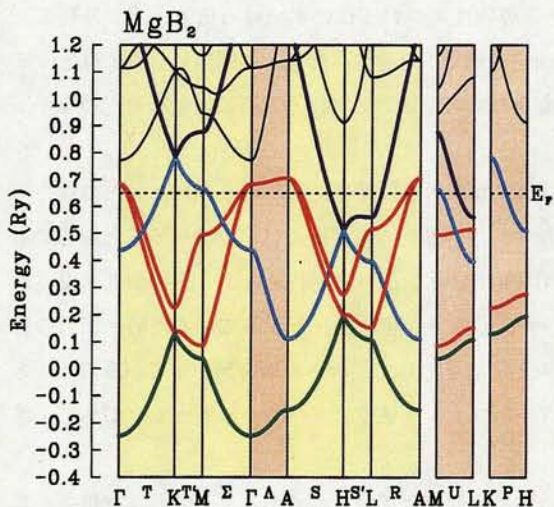


図5 MgB₂のバンド構造。緑色がBの面内結合sバンド、赤色がBの面内結合pバンド(σバンド)、空色がBの面間結合pバンド、青色がBの面間反結合pバンドである。空色と青色のpバンドはp_z軌道でありπバンドとも呼ばれる。Δ軸U軸P軸がc軸方向であり、これらの軸で分散を持たないバンドが2次元である。MgB₂はπバンドの強い3次元性のために2次元なσバンドのフェルミ面が現われた、と考えることができる。

る)で同じような軌道からなっている。この様子を図3に示す。CaB₆のX点の電子状態は層状化合物として考えることが出来る訳である。もっとも、以上の考察は、当初はLaB₆とLaB₂C₂に対して行ったものである。

そこで「CaB₂C₂でも高温弱強磁性が出るかもしれない」とほうぼうで口にしていたのであるが、誰もまともには聞いてくれない。初めにまともに話を聞いてくれたのは倉本義夫氏(東北大)であった。その後、倉本氏は自分なりにB₆系とB₂C₂系の物性の類似性について考察を行い(これらの希土類化合物はどちらも4重極秩序を示すものが多い)、CaB₂C₂の高温弱強磁性の可能性について秋光氏に語った様である。倉本氏に話したのが6月中旬位であったが、その後の7月下旬に秋光氏から電話があり、「この話は他の人には絶対にするな」との要請があった。

新潟大学での物理学会(2000年秋)においてシンポジウム「CaB₆系の強磁性-研究の現状と問題点」が開催され、秋光氏がCaB₂C₂の強磁性について紹介した。CaB₂C₂は約770 Kに転移点を持ち、CaB₆とよく似た強磁性特性を示す。人を黙らせておいて晴舞台では率先してしゃべるのが秋光氏の持ち味である。理論家の下手な予想よりは実験事実を示した方がはるかに説得力があるのは言うまでもない。直前になって暴露するという情報を仕入れた筆者はあわててCaB₂C₂のバンド構造を計算して、シンポジウムで紹介した。実は倉本氏にCaB₂C₂の話をしたのは、このシンポジウムの打ち合わせの電話の時であり、打ち合わせの時に蒔いた種がシンポジウム会場で見事に咲いた訳である。

3. CaB₂C₂からMgB₂C₂、そしてMgB₂へ

文献ではMgB₂C₂という物質が知られている。^[9]この物質の結晶構造は、図4に示すように、CaB₂C₂とは異なり、BとCがほぼ蜂の巣格子を組んだ層の中にMgが位置する。同じ層状物質とはいえ、面内のBとCから構成される構造が異なるのでCaB₂C₂との電子構造の類似性は期待できないが、電子構造への興味はある。この構造は単位胞に40個の原子を含むので、結構厄介な計算であるが、計算を開始していた。

そんな20世紀も終わりに近いクリスマスに秋光氏から「内緒で明日まで計算してほしい物がある」という電話があった。^[10]MgB₂である。この物質の超伝導特性については、本誌に石田憲二氏(基礎工)の真面目な解説もあるのでここでは述べないが、当初は秋光氏自身もこれほどの騒ぎになるとは思っていなかったようである。筆者も図5のバンド構造を計算した時にはそれほど真剣には考察を行わなかった。

実はMgB₂の電子構造は、グラファイトとの強い類似性がある。図4に示したように、面内の蜂の巣構造が同じであり、Mgが2個の電子をB層に供給すれば、面内の電子配置はグラファイトと同じである。MgB₂がグラファイトと異なるのは、c軸方向に伸びているp_z軌道が作るπバンドの面間の混成が大きく、またMgイオンの影響でp_xp_yバンドに比べてp_z軌道が相対的に下がっているため、面内の結合軌道である2次元的なσバンドがフェルミ準位の上に顔を出して、ホール面を形作っていることである。MgB₂C₂の場合は、p_z軌道の混成の効果が大きく、フェルミ準位にエネルギーギャップが生じ半導体になる。^[11]

さて、CaB₂C₂とMgB₂という2つの層状化合物の電子状態は似ているのであろうか?バンド構造を見

る限り似ている様には見えない。しかし、図3のCaB₂C₂の2つの軌道は、MgB₂のπバンドとσバンドに対応していると考えることが出来る。CaB₂C₂ではこれらの軌道が、同じk点で同程度のエネルギーを持つが、MgB₂では異なったk点で同じエネルギーを持っている。面内を向いた軌道と面に垂直な軌道、この2つの軌道の絡み合いが興味ある物性を提供してくれていることは共通していると考えてよさそうである。

4. おわりに—今後の発展に期待して—

実は、文献9にはMgB₂C₂の結晶構造が他の多くの化合物の構造と比較されている。最初に登場している化合物はMgB₂であり、参考文献は1971年とある。少なくとも30年の間、40 K以下での抵抗が測定されなかったのであろう。文献9には、他にもLiBC、UB₂C、ScB₂C₂、TbB₂Cという面内の構造が異なる層状化合物との構造の比較が行われている。はたして、これらの化合物の物性は十分知られているのであろうか。

炭素はダイヤモンド、グラファイトだけでなく、C₆₀やナノチューブなど多くの構造を持つことが知られており、物性も多様である。一方、金属硼化物としては、MB₂やMB₆の他にもMB₄やMB₁₂などが知られている。この様に見ると、硼素は金属イオンの大きさや炭素などとの組み合わせで、多様な幾何学的配置を産み出す素材の様に思える。多様な幾何学的配置は、多様な物性を産み出す可能性を秘めている。実際、LiBC、MgB₂C₂、CaB₂C₂は金属イオンから面内の硼素へ電子が移る点は同じであるにもかかわらず、金属イオンの大きさに応じて硼素と炭素の作る構造が、蜂の巣、歪んだ蜂の巣、四員環と八員環の組み合わせ、と変化している。これは、グラファイトの炭素が硼素に置換され結合が延びて、さらに金属イオンを収容するために配置を変えていると考えられる。硼素を含む化合物は、金属イオンとの組み合わせで炭素単体よりはるかに多様な構造と新しい物性を持つことを期待しよう。さらに、お隣のBeはMBe₁₃という化合物が知られており、Be-C系ではもっと大きな金属イオンを収容する面白い化合物を作れないかと考えてしまうが、これは物作りをした事がないシロウト考えなのであろうか。今後も新しい物性を示す硼素化合物がぞくぞくと発見されることを期待しつつ、本稿を終わらせたい。

なお、本稿で紹介したCaB₂C₂の強磁性は文献12に、LaB₂C₂のフェルミ面に関しては、実験が文献13に、理論は文献14として出版される予定である。

最後に、忙しくも楽しい生活を送るきっかけを与えてくれた秋光氏、理論屋の言うことなど信用できるかと言いつつ試料を作り実験をしてくれた秋光氏、あきれたような声を出しながらCaB₂C₂の話聞いてくれた倉本氏、LaB₂C₂に注意を向けさせてくれたばかりでなく多くの文献を教えてくれた鈴木氏と鈴木研究室の綿貫竜太氏、LaB₂C₂の電子構造の共同研究者であり本原稿の執筆を助めてくれた白井正文氏(基礎工)、以上の方々には特に感謝しております。また、CaB₂C₂の強磁性の可能性に関しては、佐藤憲昭氏(名古屋大)と河野浩氏(基礎工)の助言も大変参考になりました。CaB₆については渡辺真仁氏(東大)にもお世話になっています。さらに、MgB₂に関しては、石田氏をはじめとした多くの方にいろいろと教えていただいています。感謝しております。秋光氏からはその後もいろいろと「内証の依頼」がありますが、それはまだ秘密です。今後の研究の進展に期待して下さい。

参考文献

- [1] J. Nagamatsu et al.: Nature **410** (2001) 63.
- [2] 秋光純：日本物理学会誌 **56** (2001) 267.
- [3] D. P. Young et al.: Nature **397**, (1999) 412.
- [4] M. E. Zhitomirsky, T. M. Rice, V. I. Anisimov: Nature **402** (1999) 251.
- [5] A. Hasegawa, A. Yanase: J. Phys. C: Solid State Phys. **12** (1979) 5431 .
- [6] S. Massida, A. Continenza, T. M. de Pascale, R. Monnier: Z. Phys. **B 83** (1997) 102.
- [7] H.J. Tromp et al., cond-mat/0011109, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 16401.
- [8] H. Harima, O. Sakai, T. Kasuya and A. Yanase: Solid State Commun. **66** (1988) 603.
- [9] M. Worle and R. Nesper: J. Alloys and Compounds **216** (1994) 75.
- [10] 「物が何か教えてくれないと明日までとは約束できません」「約束しないと教えられない」と押し問答があった。
- [11] ただし、ホールをドープすると2次元的な σ バンドのフェルミ面が現われるので、超伝導を示すという予想がある。
- [12] J. Akimitsu et al.: Science へ投稿済み.
- [13] R. Watanuki, T. Terashima and K. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn へ投稿準備中.
- [14] H. Harima and M. Shirai: J. Phys. Soc. Jpn へ投稿準備中.