

研究課題名 多ホウ化物の物性の解明と新規な挿入化合物の創製の研究

所属研究機関名 独立行政法人物質・材料研究機構 物質研究所

研究者氏名 森 孝雄

## 1. 研究計画の概要

### 研究の趣旨・目的

従来より科学技術の発展のために新規の機能性材料の研究・探索が盛んに行われており、その中の大きな分野としてのクラスター化合物においては、 $C_{60}$  フラーレン等炭素ベースの化合物を中心に探索が進められて来ている。これとは対照的に、周期律表で炭素の隣に位置するホウ素を含む化合物は主にその構造的な性質を中心に研究が進められて来ており、新規な機能性材料を与える広大なポテンシャルが十分に開拓されていないのが現状である。

そこで当研究は  $B_{12}$  正二十面体クラスターを含む新しい構造をした  $YB_4Si_{12}$  多ホウ化物を中心に物性の解明を行い、また、ホウ素を多く含んだ格子や層状構造の中に原子を挿入したような新規な挿入化合物の創製を行い、大きな観点から、機能性素子への応用につながる非酸化物無機材料科学の進展を目指すものである。

### 研究計画の概要

研究計画としては、まずはじめに、多ホウ化物の物性の解明においては、上記の  $B_{12}$  正二十面体クラスターを含む新しい構造をした  $YB_4Si_{12}$  多ホウ化物クラスター固体について物性の総合的な解明とそれを基にした新規な物質・機能の開発を行うこと。具体的には、構造からの考察より磁性の発現を期待して、Y原子を例えば磁性原子に系統的な置換する操作を行い、多くの物性に臨界的にきく構成元素の半径をパラメータとして系統的に制御し、同時に半導体輸送現象測定装置を用いた物性測定からの能動的フィードバックを通して、多ホウ化物の機能（磁性）の開発を目指す。また、他のホウ素クラスター多ホウ化物を新たに合成・探索を行い、物性解明を進めると同時に、（磁性、電気的、光学的性質の）物性測定からの能動的フィードバックを通して最適化合物を探る試みをする。一方で、ホウ素を多く含んだ格子や層状構造の中に原子を挿入したような新規な挿入化合物の創製を行うにあたって、ホウ素クラスター多ホウ化物に遷移金属の原子の挿入を試みる一方で、炭素系においては非常に研究が盛んに行われているグラファイト層間化合物のように、ホウ素を層状に含み、金属原子等をはさんだような層状挿入化合物の探索も新たに行う。

研究計画の詳細報告

(単位：百万円)

研究項目	所要経費					
	10年度	11年度	12年度	13年度	14年度	合計
1. 多ホウ化物の物性の解明に関する研究						
(1) REB <sub>50</sub> 化合物についての研究	←10.5→	4.2	1.0	1.0	0.8	17.5
(2) REB <sub>50</sub> 関連の B <sub>12</sub> 正二十面体化合物の磁性についての探索実験		←0.5→	1.0	←2.6→	←3.0→	7.1
(3) CaB <sub>6</sub> やCaB <sub>2</sub> C <sub>2</sub> における新規な高温強磁性の検証実験				←0.5→	←0.5→	1.0
(4) 多ホウ化物における近赤外発光を見出すための探索実験			←5.0→	←3.6→	←1.0→	9.6
2. 新規な挿入化合物の創製に関する研究						
(1) 新規な[BC] GIC に関する実験	←1.7→	0.6				2.3
(2) YB <sub>66</sub> 系列化合物に遷移金属を挿入する実験						
所要経費(合計) (管理費を含む)	12.2	11.5	7.6	8.3	5.3	44.9

## 研究成果の概要

### 研究成果の概要

多ホウ化物の物性の解明において、 $\text{YB}_{41}\text{Si}_{1.2}$ 多ホウ化物クラスター固体と同じ構造した $\text{TbB}_{30}$ において多ホウ化物における初めての磁気転移を発見し、「多ホウ化物の磁性」というのはそれまで存在しなかった新たな分野であったので、独自の解析により、ホウ素のクラスター化合物において、 $\text{B}_{12}$ 正二十面体が磁氣的相互作用の新しい担い手に成り得ること、つまり、ホウ素クラスターが化合物に機能を与えていることを見出した。この新しい発見に基づいて、研究を進展させた結果、関連した $\text{B}_{12}$ 正二十面体多ホウ化物の合成・探索をおこない、 $\text{REB}_{26}$ 、 $\text{GdB}_{18}\text{Si}_5$ 、 $\text{REB}_{22}\text{C}_2\text{N}$ 、 $\text{REB}_{17}\text{CN}$ 、 $\text{REB}_{28.5}\text{C}_4$ において、さまざまな磁性現象を発見した。それは、長距離秩序相からスピングラス現象に至るまでの多彩な磁性現象であり、これらの現象が全てホウ素クラスターが骨子を形成する中で実現しており、 $\text{B}_{12}$ 正二十面体が新規な磁氣的相互作用媒体として見出され大変興味深い。

また、「ホウ素化合物の新規な磁性」ということで他の興味深い話題として $\text{CaB}_6$ や $\text{CaB}_2\text{C}_2$ のホウ素系化合物における新規な高温強磁性がNatureやScience誌で報告されて世間で大変注目を集めていたけれども、当該候補者は当初この現象を説明する理論の整合性に疑問を感じ、戦略を立てて研究を進めた結果、高温強磁性がintrinsicな現象ではなく不純物効果に起因した現象であることを証明した。

一方で、新規な挿入化合物の創製の研究においては、 $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$ が、学問的にも応用面においても価値の高い物質群である新種のグラファイト層間化合物(GIC)と位置づけることができることを明らかにした。これは世界で初めてのホウ素と炭素の混合面[BC]を持つGICの発見である。

### 波及効果、発展方向、改善点等

多ホウ化物の物性の解明に関する研究において、 $\text{TbB}_{30}$ 化合物においてを初めとするさまざまな磁気転移現象の発見における波及効果としては、非常に盛んに研究されている炭素ベースの $\text{C}_{60}$ フラーレンなどのクラスター化合物だけでなく、ホウ素ベースの $\text{REB}_{30}$ などの $\text{B}_{12}$ 正二十面体クラスターを含む多ホウ化物においても興味深い現象が観測されるということを示したことで、こうしたホウ素ベースのクラスター化合物についても研究活動が高まること。

また、発展方向としては、 $\text{REB}_{30}$ などにおいて多ホウ化物での初めての磁気転移が観測されたわけであるが(そもそも何故こうした磁性スピンの整列した磁気転移について関心が持たれるかという、現代日常生活と密接にかかわっているコンピュータのハードディスク等の磁性媒体はそもそも磁性スピンの整列した配列が情報を貯蔵する元となっているからである)この系においては、 $\text{B}_{12}$ 正二十面体クラスターを介した磁氣的な相互作用が有効に働いて転移が現れることを可能にしている。そこで、このメカニズムについて解明し、また上手に制御することで、 $\text{B}_{12}$ 正二十面体クラスターを介した磁氣的な素子の開発にもつながるポテンシャルを有している。

改善点としては、 $\text{REB}_{41}\text{Si}_{1.0}$ の更に良質な単結晶を育成して、異方性などの性質について調べて、転移についての理解を深めること。また、 $\text{CaB}_6$ や $\text{CaB}_2\text{C}_2$ のホウ素系化合物における新規な高温強磁性が実は本質的な現象ではないということを示明できた成果の波及効果は、それらの現象が世界中で非常に注目されていただけに、極めて大きい。また、不純物のcharacterizationが全ての研究において如何に重要であるか、改めて業界に示すことができた。今後の発展方向としては、高温強磁性が本物でないことが分かったけれども、 $\text{CaB}_6$ は半導体として興味深い側面をまだ有していると考えられ、得られた純度の高い試料合成のテクニックや知見を活かしてさらに新たな方向での研究を進めたい。

新規な挿入化合物の創製の波及効果と発展方向については、グラファイト層間化合物(GIC)は1970年代から精力的に研究されて、現在に至るまで千種類以上の化合物についての研究が行われてきている。GICの研究が世界的に行われる背景

に、ステージングなど新規な現象を与える系として学術的に魅力的であるだけでなく、応用面においても、新しい電池素材などとしても高い価値を有していることが挙げられる。

我々は、新しい化合物  $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$  が、構造上においても、幾つかの物理学的な性質においても GIC と類似しており、新種の GIC と見なせることを明らかにした。試料の作成方法が従来のグラファイト層間化合物の作成法と全く異なる点や、グラファイト構造をした面が炭素のみでなく、炭素とホウ素の混合面であることより、この研究が、新しい系列の層間化合物群の端緒となる可能性がある。

また、この新物質は、非常に珍しいグラファイト構造をした炭素とホウ素の混合面を持つ。グラファイト的な炭素とホウ素の混合面が注目される理由としては、新種のフラーレンやダイヤモンド型試料の原料と成り得ること、また、分子磁性体として、大きなスピンを持ち得る可能性があり、磁性素子としての応用可能性があることなどが挙げられる。今後は、この化合物から炭素とホウ素の混合面の安定な単離過程などについて調べていくことも重要であると思われる。

一方で、ミクロな観点から、特徴的なホウ素と炭素の混合面が“乱れ”を含有していることが示唆された。このことは、この物質の2次元の乱れた物質系としての学術的な興味もあることを示し、また、現状の化合物が理想的な炭素とホウ素の構成比で混合面を形成していない可能性も指す。

本研究で用いた層間化合物の新たな生成方法を用い、新種の層間化合物群の開発を目指す。具体的には、グラファイト的な面間の  $\text{Sc}_2\text{C}$  と異なる原子群のものの生成、また、単離したグラファイト的なホウ素と炭素の混合面に、アルカリ金属 Li などの挿入を試みる。グラファイト的なホウ素と炭素の混合面の現在の混合比では、ミクロな“乱れ”が存在することを我々は明らかにした。そこで、他の構成比のホウ素と炭素の混合面の試料の合成の可能性も探って行きたい。

## 研究成果の公表等の状況

### (1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	1件	5件	15件	21件
国際	35件	1件	15件	51件
合計	36件	6件	30件	72件

### (2) 特許等出願件数

3件 (うち国内3件、国外0件)

### (3) 受賞等

1件 (うち国内1件、国外0件) 1. 森孝雄:「科学技術庁長官表彰(業績表彰第2号)」,2000.5.19

### (4) 主な原著論文による発表の内訳

#### 国外誌

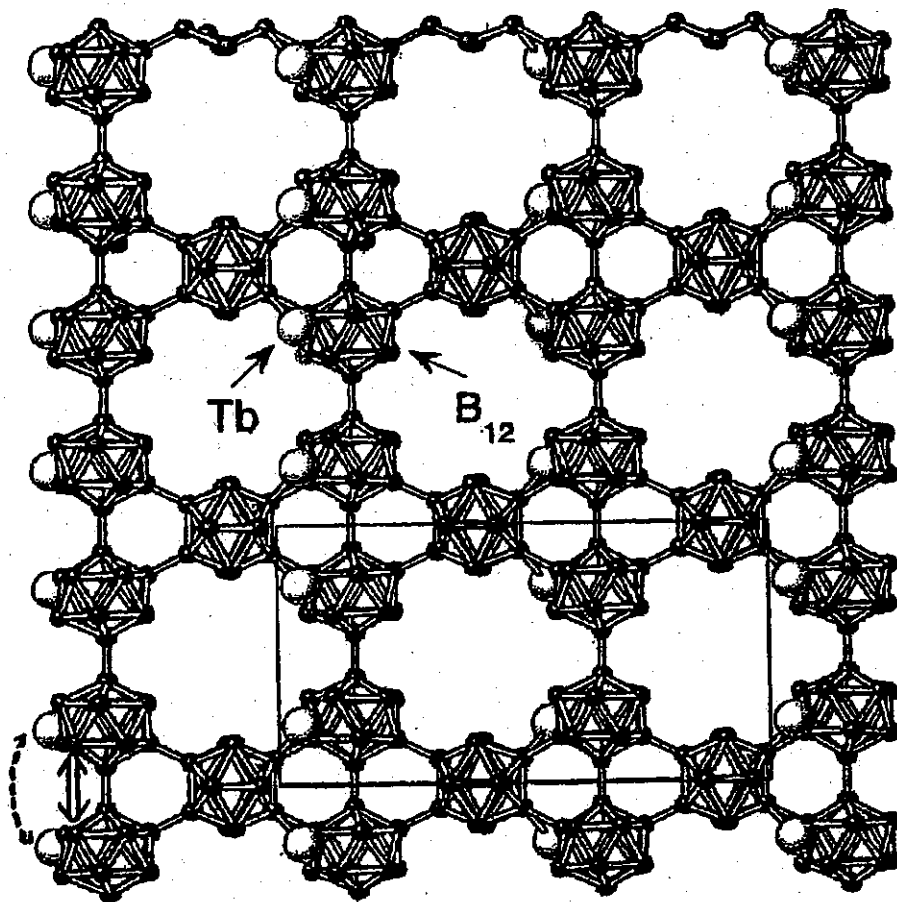
1. T. Mori and T. Tanaka:「Magnetic Properties of Terbium  $B_{12}$  Icosahedral Boron-Rich Compounds」,Journal of the Physical Society of Japan **68** 2033-2039 (1999).
2. T. Mori and T. Tanaka:「Magnetic Transitions in  $B_{12}$  Icosahedral Boron-Rich Compounds  $TbB_{50}$  and  $TbB_{41}Si_{1.2}$ : Lattice Constant Dependence of the Transition」, Journal of Alloys and Compounds **288** 32-35 (1999).
3. T. Mori and T. Tanaka:「Observation of a Magnetic Transition in the Higher Boride Compound  $REB_{50}$  (RE=Tb, Dy)」, Physica **B 284** 1383-1384 (2000).
4. T. Mori, Y. Shi and T. Tanaka:「Physical Properties of a Novel Layered Compound; Scandium Boron Carbide  $Sc_2B_{1.1}C_{3.2}$ 」, Molecular Crystals and Liquid Crystals **340** 83-88 (2000).
5. T. Mori and T. Tanaka:「Magnetic Transitions in  $B_{12}$  Icosahedral Cluster Compounds  $REB_{50}$  (RE=Tb, Dy, Ho, Er)」,Journal of the Physical Society of Japan **69** 579-585 (2000).
6. T. Mori and T. Tanaka:「Specific Heat of Antiferromagnetic-like  $TbB_{41}Si_{1.2}$ , a  $B_{12}$  Icosahedral Boron-Rich Compound」, Journal of Solid State Chemistry **154** 223-228 (2000).
7. T. Mori, M. Tansho, Y. Onoda, Y. Shi, T. Tanaka:「Transport and NMR Study of a New Scandium Boron Carbide Compound  $Sc_2B_{1.1}C_{3.2}$  with a Boron and Carbon Mixed Graphite-like Layer」, Phys. Rev. **B62** 7587-7592 (2000).
8. T. Mori, Y. Shi and T. Tanaka:「Physical Properties of a Novel Compound of Rare-Earth Boron Carbide,  $Sc_3B_{0.75}C_3$ 」, Journal of Alloys and Compounds **308** 115-120 (2000).
9. T. Mori, T. Tanaka, S.A. Gorovikov, and S.L. Molodtsov:「Magnetic Properties of Gadolinium Intercalated Graphite; Gd-GIC」, Journal of the Physical Society of Japan **69** 3051-3054 (2000).
10. T. Mori and T. Tanaka:「Magnetic and Transport Properties of Single Crystal  $TbB_{44}Si_{0.7}$ , a  $B_{12}$  Cluster Compound」, IEEE Trans. Mag. **37** pp. 2144-2177 (2001).
11. T. Mori, F. Zhang, and T. Tanaka:「Synthesis and Magnetic Properties of Binary Boride  $REB_{25}$  Compounds」, Journal of Physics: Condensed Matter **13**, pp. L423-L430 (2001).
12. T. Mori and T. Tanaka:「Realization of the  $YB_{50}$  Structure Type in the Gadolinium Borides」, Materials Research Bulletin **36** 2463-2470 (2001).
13. T. Mori:「Investigation of Superconductivity in  $BeB_2$  Synthesized by the Solid State Reaction Method」, Journal of Materials Science Letters **20** 1857-1858 (2001).
14. T. Mori, T. Tanaka, H. Kitazawa, H. Abe, N. Tsujii, and G. Kido:「High Field Magnetization of  $B_{12}$  Icosahedral Borides」, Physica **B312-313** pp. 870-871 (2002).

15. T. Mori and T. Tanaka: 'Single Crystal Growth and Physical Properties of Boron-rich Ytterbium Borosilicide', *Journal of Alloys and Compounds* **348** pp. 203-207 (2003).
17. T. Mori: 'Investigation of Superconductivity in Isoelectronic and Related Compounds of  $MgB_2$ ', *Journal of the Physical Society of Japan* **71** Suppl. pp. 323-325 (2002).
18. T. Mori and S. Otani: 'Magnetism of  $CaB_2C_2$ ', *Journal of the Physical Society of Japan* **71** pp. 1789-1790 (2002).
19. T. Mori, T. Tanaka, and P. Rogl: 'Structure and Properties of Quaternary Actinoid Boron Carbides  $U_2ScB_6C_3$ ,  $Th_2ScB_6C_3$ ', *Journal of Nuclear Science and Technology Suppl.* **3** pp.122-125 (2002).
20. T. Mori and S. Otani: 'Ferromagnetism in Lanthanum Doped  $CaB_6$ : Is it Intrinsic?', *Solid State Communications* **123** pp. 287-290 (2002).
21. T. Mori and A. Leithe-Jasper: 'Spin Glass Behavior in Rhombohedral  $B_{12}$  Cluster Compounds', *Physical Review B* **66** pp. 214419 1-6 (2002)
22. T. Mori and F. Zhang: 'Low Temperature Magnetism of the Compound  $GdB_{18}Si_5$ ', *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** pp. 11831-11836 (2002).
23. T. Mori and A. Leithe-Jasper: 'Magnetism of the Trigonal  $B_{12}$  Cluster Compound  $REB_{17}CN$  ( $RE=Er, Ho$ )', *Journal of Applied Physics* **93** pp. 7664-7666 (2003).
24. T. Mori, F. Zhang, and A. Leithe-Jasper: 'Physical Properties of Layered Homologous RE-B-C(N) Compounds', *Journal of Solid State Chemistry* in press.
25. T. Tanaka, Y. Shi, T. Mori, and A. Leithe-Jasper: 'Effect of Transition Metal Doping in  $YB_{66}$ ', *Journal of Solid State Chemistry* **154** 54-60 (2000).
26. F. Zhang, F. Xu, A. Leithe-Jasper, T. Mori, T. Tanaka, A. Sato, P. Salamakha, and Y. Bando: 'Novel Rare Earth Boron-Rich Solids', *Journal of Solid State Chemistry* **159** 174-180 (2001).
27. W. J. Zhang, M. Tansho, S. Matsumoto, T. Mori: ' $^{11}B$  and  $^{10}B$  Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Studies of Cubic Boron Nitride Films', *Journal of Applied Physics* **89** 1734-1737 (2001).
28. F. Zhang, F. Xu, A. Leithe-Jasper, T. Mori, T. Tanaka, J. Xu, T. Sato, Y. Bando, Y. Matsui: 'Homologous Phases Built by Boron Clusters and their Vibrational Properties', *Inorganic Chemistry* **40** 6948-6951 (2001).
29. S. Otani and T. Mori: 'Flux Growth and Magnetic Properties of  $CaB_6$  Crystals', *Journal of the Physical Society of Japan* **71** 1791-1792 (2002).
30. S. Okada, K. Kudou, T. Mori, K. Iizumi, T. Shishido, T. Tanaka, P. Rogl: 'REMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (RE=Y, Tb, Dy, Ho) Single Crystals Grown From Lead Flux and Magnetic Properties', *Jap. J. Appl. Phys.* **41** L555-L558 (2002).

(5) 主要雑誌への研究成果発表

Journal	Impact Factor
Physical Review B	3.1
Inorganic Chemistry	3.5
Journal of Applied Physics	2.1
J. of the Physical Society of Japan	2.0
J. Phys.: Condensed Matter	1.8
Journal of Solid State Chemistry	1.6
Solid State Communications	1.5
Jap. J. of Appl. Phys.	1.3
Mol. Cryst. and Liq. Cryst.	1.1
Journal of Alloys and Compounds	1.0
IEEE Trans. Mag.	1.0
Materials Research Bulletin	0.8
Physica B	0.7

**最大の目標：**当研究で発見された新しい磁気媒介体の $B_{12}$ 正二十面体が作用するメカニズムを解明し、応用可能性も探ること。



$B_{12}$  クラスターが  
Tb-Tb 間の磁気的な  
相互作用（結び付き）  
を介す役割を果たしている

$B_{12}$  正二十面体クラスターを介した磁気的な  
素子の実用開発を目指す